

## Rohstoffe

# Wege zur optimalen Nutzung von Biomasse

Die Nutzung von Biomasse als ständig nachwachsende Energie- und Rohstoffquelle ist weltweit vor allem in den hochindustrialisierten Ländern wieder aktuell geworden. Es gibt kaum eine ernstzunehmende Diskussion über die Bewältigung der Energieprobleme unserer Zukunft, in der nicht auch der Biomasse ein mehr oder weniger bedeutsamer Platz eingeräumt wird. Auch diese Blätter widmeten diesem Thema bereits einige Seiten<sup>1,2)</sup>.

Die „Ölkrise“ von 1973 und die darauf folgenden Entwicklungen auf dem Energiemarkt haben diese Renaissance der Beschäftigung mit Biomasse genauso hervorgerufen wie sie der Kohlechemie wieder Aufschwung gegeben haben. Vor allem in Nordamerika wurden auf zahlreichen Kongressen<sup>3)</sup> die Möglichkeiten der Biomasseverwertung diskutiert und in erster Linie zunächst einmal der Stand des Wissens erarbeitet.

In Europa ging man weniger enthusiastisch an dieses Problem heran. Schließlich besitzt Europa auf diesem Gebiet umfangreiche und langjährige Erfahrungen, wengleich diese nicht immer unter erfreulichen Umständen erworben wurden. Immer in Krisenzeiten wurde auf die Biomasse zurückgegriffen. Holzvergaser, Holzzucker oder gar „Biosyn-Wurst“, ein ehemals angeblich beliebter Brotaufstrich, sind vielen Menschen noch in Erinnerung. Ausgehend von diesen Erfahrungen kann man sicherlich das verallgemeinern, was der Altmeister der Holzchemie W. Sandermann für den speziellen Fall der Holzverzuckerung 1963 ausführte:

„Anlaß zur Sorge gibt die wirtschaftliche Seite der Holzverzuckerung. Die bisherige Erfahrung hat gezeigt, daß eine solche Veredelung nur in Krisenzeiten (Krieg, autarke Wirtschaft, Devisenknappheit usw.), nicht aber in einer freien Wirtschaft lebensfähig ist“<sup>4)</sup>.

Wie dem auch sei, dem Chemiker ist wieder einmal die Aufgabe gestellt, aus der Biomasse etwas Nützliches zu machen. Anzumerken wäre allerdings auch, daß die Position vertreten werden kann, daß langfristig überhaupt keine andere Alternative erkenn-

bar ist, als lediglich das als organische Kohlenstoffquelle zu nutzen, was jährlich durch Photosynthese neu ergänzt wird.

Wir begannen etwa 1975, an dieser Aufgabe zu arbeiten. Es ist vielleicht interessant zu erwähnen, weshalb wir relativ frühzeitig dieses Thema aufgreifen konnten. Wir arbeiteten an der gerade ein Jahr vorher gegründeten Universität Oldenburg. Die materiellen Bedingungen waren zunächst katastrophal. Wir mußten die wenigen zur Verfügung stehenden Mittel konzentrieren, um überhaupt mit der Forschung beginnen zu können. Vor allem aber wollten wir versuchen, über die Fächergrenzen hinaus und von Anfang an mit Studenten an einem aktuellen, gesellschaftlich wichtigen Thema zu arbeiten. Die Diskussionen mit Physikern und Biologen mündeten schließlich in ein Projekt „Alternative Technologien der Energie- und Rohstoffnutzung“. Die Physiker begannen, sich mit der Nutzung der Sonnen- und Windenergie zu beschäftigen. Aus dieser Arbeit ist das Konzept eines sogenannten „EnergieLABS“ erwachsen, ein Labor, in dem praktisch und ausschließlich mit alternativen Energiequellen gearbeitet wird und vor allem einmal wissenschaftlich exakt die Möglichkeiten ihrer praktischen Nutzung in unserer Region untersucht werden soll. Das Richtfest dieses „EnergieLABS“ mit Gesamtinvestitionen von über zwei Millionen DM wurde kürzlich begangen.

Wir Chemiker stellten uns die Untersuchung der chemischen Nutzung von Biomasse wie Holz, Torf, Stroh u. a. zur Aufgabe. Wir wollen Wege finden, Biomasse als im Prinzip unerschöpfliche Energie- und Rohstoffquelle vollständig und optimal zu nutzen. Dieses Konzept soll am Beispiel des Holzes erläutert werden.

### Holz = hochorganisierte Materie

Die Natur macht sich ziemlich viel Mühe, das Holz aufzubauen und dabei die Materie zu organisieren, so daß die Menschen diese hochorganisierte Materie auf möglichst hoher Organisationsstufe zur Produktion not-

*Die Arbeitsgruppe an der jungen Universität Oldenburg, die hier über ihre Ergebnisse berichtet, wurde, wie kurz gemeldet, vor kurzem mit dem Océ-van-der-Grinten-Preis 1981 ausgezeichnet.*

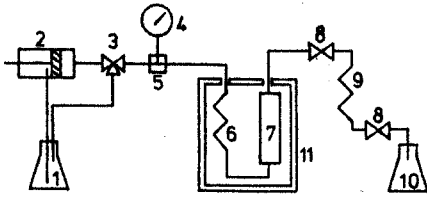
wendiger Güter nutzen sollten.

Unter diesem Gesichtspunkt sind das Verbrennen zur Gewinnung von Wärme, das Vergasen zu Synthesegas oder auch das Verflüssigen zu Ethanol Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse, die zu bestimmten Zeiten – siehe oben – durchaus interessant sein können, die aber sicherlich nicht optimal sind. Auf diesen Punkt wies auch K. H. Büchel<sup>2)</sup> in seinem Leitartikel in dieser Zeitschrift hin. Seiner Meinung nach liegen die Chancen der Biomasse mehr auf der Rohstoff- als auf der Energieseite. „Die direkte Nutzung von Naturstoffen wie Zucker, Stärke, Ligninen etc. durch chemische Modifizierung zu Spezialprodukten ist eine interessante Möglichkeit.“ Dieser Einschätzung stimmen wir zu, wobei wir es natürlich auch als Aufgabe der Chemie ansehen, ausgehend von Biomasse Wege zu möglicherweise neuen Schlüsselchemikalien für die chemische Industrie aufzuzeigen.

Unsere Aufgabe besteht also darin, z. B. Holz zunächst einmal in seine drei Hauptbestandteile zu zerlegen. Diese sollten dabei in einer Form anfallen, die für eine weitere Nutzung optimal ist. Auf dieser Ebene ist die Zellstoffindustrie angesiedelt, die aber bekanntlich nur einen Bestandteil des Holzes – die Cellulose – nutzt und den Rest – wenn überhaupt – in Wärme überführt. Die dabei auftretenden Umweltprobleme sind hinlänglich bekannt.

Ein Verfahren, das nach unseren ersten Untersuchungen die oben skizzierten Anforderungen erfüllt, ist die Extraktion des Holzes in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor (HP-HT-Reaktor) mit einfachen Lösungsmitteln, gegebenenfalls im überkritischen Zustand.

Der HP-HT-Reaktor (Abbildung 1 und 2) ist im Labormaßstab aus einfachen, kommerziell erhältlichen Bauteilen ohne großen

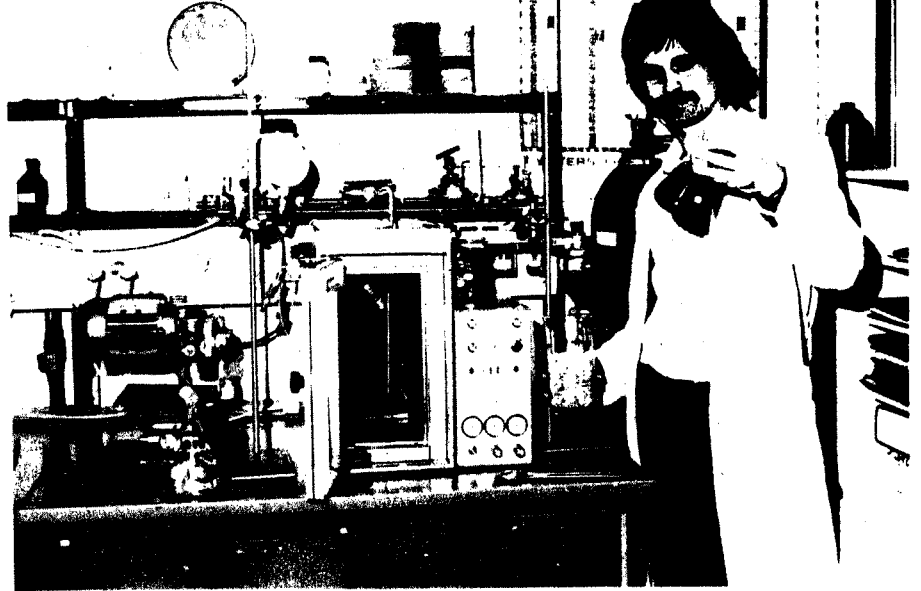


Oben:

Abb. 1. Schematischer Aufbau der HP-HT-Apparatur. 1 Lösungsmittelvorratsgefäß, 2 Hochdruckpumpe bis 500 bar, 3 Überdruckventil, 4 Manometer, 5 T-Stück, 6 und 9 Wärmetauscher, 7 Reaktor, 10 Auffanggefäß, 11 Ofen.

Rechts:

Abb. 2. HP-HT-Apparatur im Labormaßstab (im Bild Dipl.-Chem. B. Brönstrup).



Aufwand aufzubauen. Die Biomasse, z. B. Holzspäne, wird in ein Stahlrohr gefüllt, das einen Druck von einigen hundert bar aushält. Das Rohr kann durch einen Ofen auf die notwendige Temperatur aufgeheizt werden und wird dabei von einem Lösungsmittel durchströmt, das mit einer Hochdruckpumpe gepumpt wird. Der notwendige Druck kann mit einem Zweistufenventil eingestellt werden. Dieses stellt folgende Merkmale:

- Es können bei der Extraktion hohe Temperaturen angewendet werden.
  - Das Lösungsmittel kann immer über dem kritischen Druck gehalten werden, so daß stets eine hohe Dichte und damit zugleich ein guter Wärmeübergang gewährleistet ist. Hinzu kommt, daß überkritische Lösungsmittel eine hohe Penetrationsfähigkeit besitzen, so daß der Aufwand für die Zerkleinerung der Biomasse gering gehalten werden kann.
  - Der Energieaufwand kann relativ gering gehalten werden, da kaum Volumarbeit zu leisten ist.
  - Die extrahierten Produkte werden durch das Strömungssystem schnell aus der heißen Zone entfernt, so daß ein weitergehender Abbau und Sekundärreaktionen verhindert werden können.
  - Falls der Abbau eines Polymeren beabsichtigt wird, kann er je nach Wahl des Lösungsmittels solvolytisch, thermisch oder durch eine Kombination beider Abbauprozesse erfolgen.
  - Die Arbeitsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit) sind leicht zu variieren.
- Wir setzten dieses Verfahren zum Abbau verschiedener Formen von Biomasse ein. Die Ergebnisse sind von großem Interesse, zeigen sie doch, daß Biomasse mit dieser Methode nach den jeweiligen Erfordernissen gezielt zu behandeln bzw. abzubauen ist. Birkenholz<sup>5)</sup> kann mit Gemischen von Ethanol/Wasser bei 250 °C innerhalb einer Stunde ganz unterschiedlich abgebaut werden (Abbildung 3). Setzt man ein Gemisch von

40 Vol.-% Wasser und 60 Vol.-% Ethanol ein, dann wird das Birkenholz praktisch vollständig delignifiziert. Ebenso geht die Hemicellulose vollständig in Lösung. Zurück bleibt Cellulose, die einen Kristallinitätsgrad besitzt, der üblichem Zellstoff entspricht. Der Ligningehalt ist äußerst niedrig (ca. 2 %). Allerdings hat die erhaltene Cellulose einen relativ niedrigen Polymerisationsgrad von DP = 350, was auf einen teilweisen Abbau der Cellulose hinweist, wenngleich die Ausbeuten der Theorie entsprechen und die Fasern optisch intakt erscheinen (Abbildung 4 und 5). Damit könnte die so erhaltene Cellulose für chemische Zwecke und weniger als Zellstoff interessant erscheinen.

Kleinert<sup>6)</sup> schlug bereits vor 50 Jahren Ethanol/Wasser-Gemische zur Delignifizierung von Holz für die Zellstoffgewinnung vor. Trotz seiner intensiven Bemühungen konnte sich seine Methode bisher nicht durchsetzen, wird aber in jüngster Zeit auch wieder von anderen Arbeitsgruppen intensiv untersucht<sup>7)</sup>.

Das Lignin läßt sich durch Einspritzen der Extraktlösung in Wasser leicht als hellbraunes, amorphes Pulver gewinnen. Die gewonnenen Ligninpräparate sind z. B. in Aceton, weitgehend löslich und besitzen ein mittleres Molekulargewicht von lediglich ca. 940. Das Lignin wird bei der Extraktion also teilweise abgebaut. Die analytischen Daten weisen darauf hin, daß im Ligningerüst keine wesentlichen Veränderungen eintreten. Es ist zu erwarten, daß diese Ligninpräparate sehr aktiv sind und als Phenolkomponente in Polyurethanen und Phenoplasten Verwendung finden können. Darüber hinaus kann das gewonnene Ligninpräparat einer normalen Vakuumdestillation unterworfen werden. Dabei erhält man 58 % flüchtiges Pyrolysat. Dieses

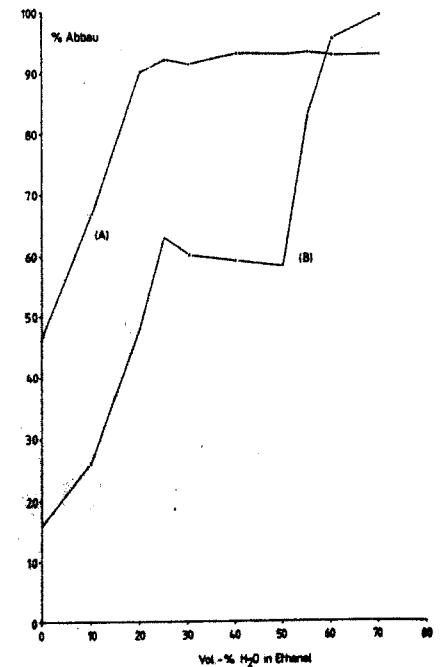


Abb. 3. Abhängigkeit des Abbaus von Birkenholz vom Ethanol/Wasser-Verhältnis unter Standardreaktionsbedingungen (Holzmenge 3 g, Lösungsmitteldurchsatz 1 ml · min<sup>-1</sup>, Versuchsdauer 1 h bei 100 bar, T = 250 °C). Kurve A - Abnahme des Lignins - zeigt, daß ab 20 Vol.-% Wassergehalt Lignin praktisch vollständig aus dem Birkenholz extrahiert wird. Kurve B - Abnahme der Gesamtkohlenhydrate (ca. 40 % Cellulose und 60 % Hemicellulosen) - zeigt, daß zwischen 25 und 50 Vol.-% Wassergehalt lediglich der Hemicelluloseanteil des Holzes abgebaut wird. Cellulose wird ab Wassergehalten von 60 % angegriffen.

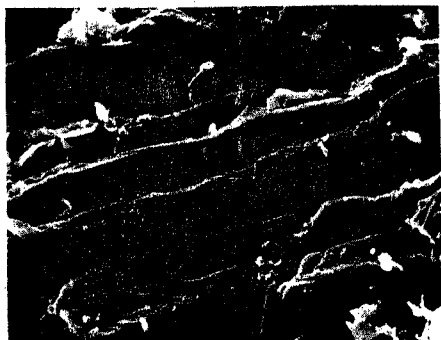


Abb. 4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme unbehandelter Birkenholzspäne.

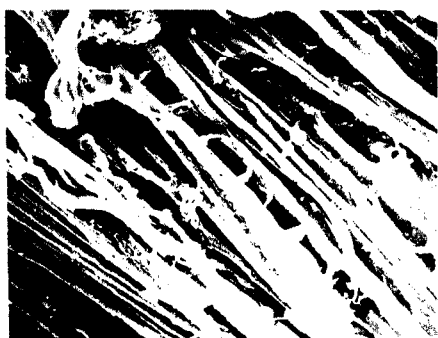


Abb. 5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des nach einstündigem Abbau von Birkenholz mit Ethanol/Wasser (60:40) bei 250 °C verbliebenen Rückstands.

Pyrolysat besteht aus 60 % monomeren und 40 % dimeren Phenolen. Diese Phenolausbeute ist im Vergleich zu allen anderen bekannten Verfahren außerordentlich hoch.

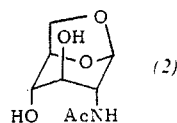
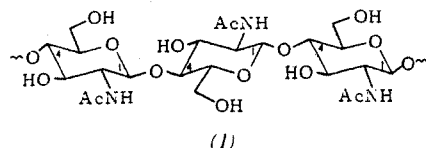
Die Hemicellulosen und deren Abbauprodukte verbleiben in der wäßrigen Lösung. Sie können auf Xylose oder Xylit aufgearbeitet werden oder als Substrat für Mikroorganismen von Interesse sein. Es sei darauf hingewiesen, daß sich die Hemicellulosen auch separat vor der Delignifizierung bei ca. 180 °C mit Wasser als Extraktionsmittel (Vorhydrolyse) gewinnen lassen.

Verwendet man beim Abbau von Birkenholz Ethanol: Wasser-Gemische von 3:7 (Abbildung 3), dann wird das Holz innerhalb kurzer Zeit vollständig aufgelöst. Mit diesem Gemisch ist natürlich auch Cellulose selbst quantitativ im wesentlichen zu einem Gemisch aus monomeren Zuckern (Glucose, Anhydroglucose und Ethylglucoside) abzubauen. Die Ausbeute an monomeren Zuckern, von denen ein erheblicher Teil vergoren werden kann, beträgt unter geeigneten Bedingungen ca. 70 % der eingesetzten Cellulose. Hinzu kommen 10 bis 15 % Hydroxymethylfurfural neben nicht identifizierten Produkten.

Cellulose kann auch bei Verwendung von Aceton als Extraktionsmittel sehr weitgehend abgebaut werden. Als Hauptprodukt des Abbaus erhält man dabei Lävoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose, ca. 40 % Ausbeute), das als Ausgangspunkt für chemische Synthesen von Interesse ist<sup>11)</sup>.

## Andere Biomasse

Auch Chitin (1), ein weiterer weitverbreiteter Bestandteil der Biomasse – man denke nur an den Krill der antarktischen Meere – kann in der HP-HT-Apparatur mit Aceton praktisch vollständig abgebaut werden<sup>8)</sup>. Dabei kann ein für die Synthese physiologisch wirksamer Oligosaccharide bedeutsamer Aminosucker, die 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- $\beta$ -D-glucopyranose (2) auf einfache Weise gewonnen werden.



Dieses Beispiel demonstriert sehr gut einen besonderen Vorteil unserer Methode beim thermischen Abbau von Polymeren. Bei allen gängigen Pyrolyseverfahren können prinzipiell nur flüchtige Produkte gewonnen werden. Deshalb wird bei einer normalen Vakuumpyrolyse von Chitin der genannte Anhydrozucker nicht gefunden, da durch Esterpyrolyse Acetamid abgespalten wird. Bei unserer Methode wird jedoch das Primärprodukt der Pyrolyse durch das Lösungsmittel aus der Pyrolysezone abtransportiert. Dadurch dürfte ganz allgemein das Spektrum von Pyrolysen wesentlich zu erweitern sein, wie wir auch am Beispiel der Esterpyrolysen von Zuckeracetaten zeigen konnten<sup>9)</sup>.

Eine besondere Form von Biomasse stellt auch der Klärschlamm dar, der in den hochzivilisierten Ländern in riesigen Mengen anfällt (BRD 1984: 80 Millionen Tonnen) und bereits ein großes Umweltproblem darstellt. Mit der HP-HT-Methode lassen sich nach ersten Untersuchungen die organischen Bestandteile sehr weitgehend extrahieren. Die Vortrocknung des Klärschlammes kann auf ein vertretbares Maß beschränkt werden, da viele, auch unpolare organische Lösungsmittel im überkritischen Zustand mit Wasser mischbar sind. Es ist zu erwarten, daß die erhaltenen komplexen Abbaugemische auf interessante Produktgruppen aufzuarbeiten sind, worauf auch die Ergebnisse von E. Bayer<sup>10)</sup> hinweisen.

Torf, ein weiterer ständig nachwachsender Rohstoff, kann ähnlich wie Holz verarbeitet werden<sup>11)</sup>.

Nach den ersten Ergebnissen kann gesagt werden, daß die Methode des Abbaus von Biomasse im HP-HT-Reaktor mit organischen Lösungsmitteln für eine künftige optimale Nutzung von Interesse sein dürfte. Die besonderen Vorteile sehen wir darin, daß mit einer Methode unter einfacher Variation

der Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, Verweilzeit u. a.)

- die polymeren Bestandteile der Biomasse getrennt und gewonnen werden können,
- die Makromoleküle gezielt unter Gewinnung interessanter Produkte abgebaut werden können,
- die Produkte in einer Form gewonnen werden, die sie für die chemische Modifizierung geeignet machen,
- der Einsatz aggressiver Chemikalien vermieden werden kann.

Jürgen Metzger, Peter Köll  
und Bernd Brönstrup

1) Diese Nachr. 24, 547 (1976); 28; 571, (1980); 29, 13 (1981).

2) K. H. Büchel, diese Nachr. 28, 715 (1980).

3) F. Shafizadeh, K. V. Sarkanen und D. A. Tillman (Hrsg.): „Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins“. New York 1976; b) D. A. Tillman, K. V. Sarkanen und L. L. Anderson (Hrsg.): „Fuels and Energy from Renewable Resources“. New York 1977; c) J. L. Jones und Sh. B. Radding (Hrsg.): „Solid Wastes and Residues, Conversion by Advanced Thermal Processes“. ACS Symp. Series 76 (1978); d) Future Sources of Organic Raw Materials, CHEM-RAWN I, Toronto 1978, Pergamon Press, 1980; e) J. L. Jones und Sh. B. Radding (Hrsg.): „Thermal Conversion and Solid Wastes and Biomass“. ACS Symp. Series 130 (1980); f) D. L. Klass (Hrsg.): „Biomass as a Nonfossil Fuel Source“. ACS Symp. Series 144 (1981).

4) W. Sandermann: „Chemische Holzverwertung“. München 1963, S. 252.

5) P. Köll, B. Brönstrup und J. Metzger, Holzforschung 33, 112 (1979).

6) T. N. Kleinert, Papier 30, V18 (1976).

7) a) W. Schweers und D. Meier, Holzforschung 33, 25 (1979) und folgende Arbeiten; b) H. Baumeister und E. Edel, Papier 34, V9 (1980).

8) P. Köll und J. Metzger, Angew. Chem. 90, 802 (1978).

9) P. Köll, E. Steinweg, U. Lackmann und J. Metzger, Tetrahedron Lett. 1979, 223.

10) E. Bayer und M. Kutubuddin, Bild der Wissenschaft, Sept. 1981.

11) P. Köll, J. Metzger und B. Brönstrup, Telma, im Druck.