

Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionen in einem Strömungsreaktor, 8^{a)}

Abbau von Biopolymeren in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor

Peter Köll, Jürgen Metzger*, Bernd Brönstrup

Universität Oldenburg, Fachbereich Chemie, Ammerländer Heerstraße 67–99, D-2900 Oldenburg

(Eingangsdatum: 10. November 1981)^{b)}

Einleitung

Die Nutzung von Biomasse als ständig nachwachsende Energie- und Rohstoffquelle ist weltweit vor allem in den hochindustrialisierten Ländern wieder aktuell geworden. Im wesentlichen werden verschiedene Methoden der Verflüssigung und der Vergasung diskutiert¹⁾. Berücksichtigt man, daß Biomasse eine bereits hochorganisierte Form der Materie darstellt, erscheint ein solcher Weg eigentlich wenig sinnvoll. Besser wäre es, diese hochorganisierte Materie auf möglichst hoher Organisationsstufe zur Produktion notwendiger Güter zu benutzen. Voraussetzung für eine solche optimale Nutzung ist eine Methode, mit der es gelingt, die Biopolymeren und hier insbesondere die Polysaccharide, aus denen Biomasse überwiegend besteht, in einer Form zu gewinnen, die sie für eine weitere chemische Nutzung bzw. Modifizierung geeignet machen oder die Biopolymeren kontrolliert zu Produkten abzubauen, die von Interesse sind.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß die Extraktion bzw. der Abbau von Biopolymeren mit verschiedenen Lösungsmitteln in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktor für die skizzierte Aufgabe von Interesse ist. Cellulose wird mit überkritischem Aceton quantitativ abgebaut. Als Hauptprodukt erhält man Lävoglucosan (1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose). Auch Chitin kann praktisch quantitativ abgebaut werden unter Gewinnung des entsprechenden Anhydrozuckers 2-Acetamido-1,6-anhydro-2-desoxy- β -D-glucopyranose²⁾.

Als Beispiel für ein komplexes Gemisch aus Biopolymeren extrahierten wir Birkenholz mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln im überkritischen Zustand, wobei sich beachtliche Selektivitäten bezüglich der verschiedenen Biopolymeren, die das Holz aufbauen, zeigten³⁾.

Mit Ethanol-Wasser-Gemischen vom Volumverhältnis ca. 1 : 1 bei 250 °C kann das Holz vollständig delignifiziert werden³⁾. Die Delignifizierung mit Ethanol-Wasser-

^{a)} 7. Mitteilung: J. Metzger, P. Köll, B. Brönstrup, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **29**, 762 (1981).

^{b)} Nach einem Vortrag auf dem Hamburger Makromolekularen Symposium, Hamburg, 11.–12. September 1981.

Gemischen wurde insbesondere von Kleinert⁴⁾ entwickelt und findet in den letzten Jahren verstärkt Beachtung^{5,6)}.

In Fortsetzung unserer Arbeiten wurde nun Birkenholz in seine drei polymeren Bestandteile Hemicellulosen, Cellulose und Lignin zerlegt und die Abbauprodukte charakterisiert.

Experimenteller Teil

Die Abbauprobe wurde in einer Apparatur durchgeführt, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. In einem typischen Beispiel wurden 10 g Birkenholzspäne in den Reaktor (7) eingefüllt. Das Elutionsmittel wurde mit einer Hochdruckpumpe (2) bei ca. 100 bar durch den Reaktor gepumpt und im Wärmetauscher (6) auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Der Gegendruck wird durch die beiden Ventile (8) eingestellt. In einem weiteren Wärmetauscher wird der Extrakt abgekühlt.

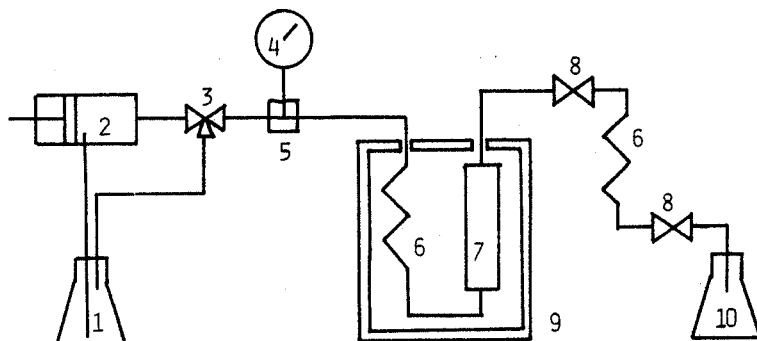


Abb. 1. Schematischer Aufbau des Hochdruck-Hochtemperatur-Strömungsreaktors. Lösungsmittelvorratsgefäß (1), Hochdruckpumpe bis 600 bar (2), Überdruckventil (3), Manometer (4), T-Stück (5), Wärmetauscher (6), Reaktor (Volumen 50 ml) (7), Ventil (8), Ofen (9), Auffanggefäß (10)

In einer ersten Extraktionsphase (Vorhydrolyse) wurde mit Wasser (3 ml/min) bei 180°C 60 min extrahiert. Darauf wurde das Lösungsmittel auf ein Gemisch Ethanol-Wasser (Volumverhältnis 60:40; 3 ml/min) umgestellt, die Temperatur auf 250°C erhöht und weitere 60 min extrahiert.

Zur Charakterisierung der Cellulose wurde nach Standardmethoden der durchschnittliche Polymerisationsgrad $\overline{DP}^7)$ und durch einstündige Einwirkung von Natronlauge (18 Gew.-% NaOH) bei 20°C die Alkaliresistenz $R_{18}^8)$ bestimmt. Das Lignin wurde nach einer von Schweers beschriebenen Methode⁵⁾ als hellbraunes, amorphes Pulver isoliert. Das Zahlenmittelmolekulargewicht \overline{M}_n des Lignins wurde dampfdruckosmometrisch in Tetrahydrofuran (THF) bestimmt. Ligninbestimmungen in Holz wurden nach der Schwefelsäuremethode durchgeführt⁹⁾. Gelchromatographische Trennungen wurden mit Sephadex LH 20 (Säule 40 cm × 2,7 cm) in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) (1,25 ml/min) durchgeführt (UV-Detektor Perkin-Elmer LC 50, 280 nm). Der spezifische Absorptionskoeffizient bei 280 nm der Fraktionen I - V

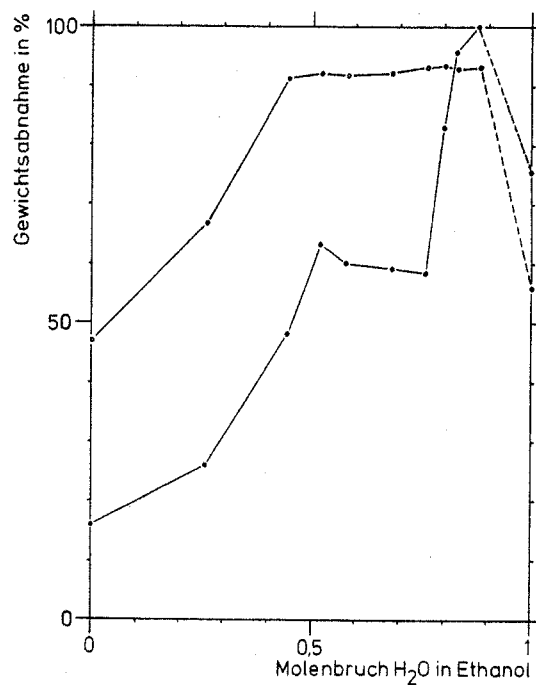
des Eluats wurde nach präparativer Isolierung der jeweiligen Fraktion bestimmt (siehe Abb. 3)^{a)}.

Der Gehalt des Lignins an Methoxyl- und Ethoxylgruppen wurde gaschromatographisch¹⁰⁾ bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Mit dem Lösungsmittelsystem Ethanol-Wasser kann Holz selektiv in seine drei polymeren Bestandteile zerlegt werden. Im ersten Extraktionsschritt können mit Wasser bei 180 °C 42 Gew.-% des Holzes — überwiegend die Hemicellulosen — extrahiert werden. Dieser Schritt ist als "Vorhydrolyse" lange bekannt¹¹⁾. Im zweiten Extraktionsschritt werden mit Ethanol-Wasser (Volumverhältnis 60:40) bei 250 °C weitere 23 Gew.-% des Holzes — das Lignin und Reste der Hemicellulosen — extrahiert. Zum gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man Birkenholz direkt mit Ethanol-

Abb. 2. Abhängigkeit des Abbaus von Birkenholz vom Molenbruch Wasser in Ethanol. Reaktionsbedingungen: Holzeinwaage 3 g, Lösungsmitteldurchsatz 1 ml/min, Versuchsdauer 1 h bei 100 bar und 250 °C. Die Ligninkurve (○) zeigt die prozentuale Gewichtsabnahme des Ligninanteils, die Kohlenhydratkurve (●) die Abnahme des Gesamtkohlenhydratanteils des Holzes. Bei Molenbrüchen zwischen 0,5 und 0,8 werden Lignin und Hemicellulosen vollständig extrahiert. Bei einem Molenbruch von 0,8–0,9 wird das Holz vollständig abgebaut



^{a)} In der Literatur wird vielfach davon ausgegangen, daß der Absorptionskoeffizient des Lignins unabhängig vom Polymerisationsgrad sei. Dies ist nach unseren Ergebnissen nicht der Fall.

Wasser (Volumverhältnis 60:40) bei 250 °C eine Stunde lang extrahiert. Unter diesen Bedingungen werden Lignin und Hemicellulosen gemeinsam extrahiert, das ausgefällte Ligninabbauprodukt enthält jedoch einen Kohlenhydratanteil von 26,4 Gew.-%. Zurück bleibt mit 35 Gew.-% des Holzes praktisch reine Cellulose mit einem Restligningehalt von 4 Gew.-% (Abb. 2).

Die Cellulose besitzt einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von $\overline{DP} = 351$. Die Alkaliresistenz R_{18} , die ein Maß für den Reincellulosegehalt ist, beträgt 87,2%. Die Cellulose wurde also unter den Extraktionsbedingungen teilweise abgebaut. Es ist zu erwarten, daß durch geeignete Wahl der Extraktionsbedingungen der Polymerisationsgrad der Cellulose variiert werden kann. Damit könnte sie insbesondere für chemische Zwecke und möglicherweise weniger als Zellstoff interessant sein.

Das Lignin, das durch Ausfällen mit Wasser von den Hemicellulosen abgetrennt wurde, ist u. a. gut löslich in Aceton, Dioxan, THF, DMF, verdünnter Natronlauge. Der Methoxylgehalt von 22 Gew.-% entspricht dem von Birkenlignin. Zusätzlich werden 2 Gew.-% Ethoxylgruppen gefunden, die offensichtlich beim Abbau aufgenommen wurden. Es besitzt ein Zahlenmittel-Molekulargewicht $\overline{M}_n = 940$ entsprechend einem mittleren Polymerisationsgrad von 4–5 Phenylpropaneinheiten. Das Gelchromatogramm des Ligninpräparats (Abb. 3) zeigt einen relativ hohen Anteil an Mono-

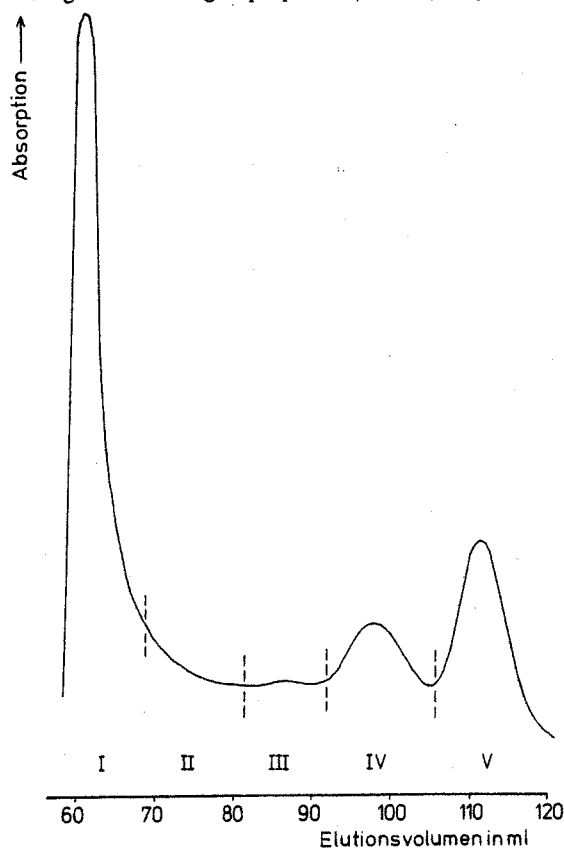


Abb. 3. Gelchromatogramm des Lignins (Sephadex LH 20 in DMF). Gewichtsprozent der Fraktionen I–V: I 52,5%, II 12,6%, III 5,6%, IV (Dimere) 12,9%, V (Monomere) 16,4%

meren (Fraktion V, 16 Gew.-%) und Dimeren (Fraktion IV, 13 Gew.-%). Schweers delignifizierte unter statischen Bedingungen Buchenholz mit Ethanol-Wasser-Gemischen (Volumverhältnis 1:1) bei 180 °C⁵⁾. Er erreichte eine Delignifizierungsrate von ca. 40%. Das erhaltene Ligninpräparat besaß ein Molekulargewicht $\bar{M}_n = 1130$. Offensichtlich wurden mit dieser Methode nur die leicht abbaubaren Anteile des Lignins angegriffen. Hinzu kommt, daß Ligninbruchstücke unter statischen Bedingungen wieder zu höher molekularen Aggregaten kondensieren können. Unter den von uns gewählten Bedingungen findet dagegen bei der relativ hohen Temperatur von 250 °C ein schneller Abbau des Polysaccharid-Lignin-Komplexes statt. Die Abbauprodukte werden von dem Lösungsmittelsystem bei der hohen Temperatur gut gelöst und schnell aus der heißen Temperaturzone, in der die Möglichkeit der Rekondensation besteht, abtransportiert. Hinzu kommt, daß die Lösungsmittel unter überkritischen Bedingungen eine niedrige Viskosität und damit gute Penetrationsfähigkeit auch für große Holzstücke besitzen.

Die Ergebnisse zeigen, daß unter einfacher Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Lösungsmittel, Verweilzeit u. a.) die polymeren Bestandteile des Holzes getrennt und quantitativ in einer für eine chemische Nutzung geeigneten Form gewonnen werden können. Besonders hervorzuheben ist, daß die so gewonnenen Biopolymeren sich für einen weiteren Abbau hervorragend eignen. So konnten wir zeigen, daß bei Verwendung des Lösungsmittelsystems Ethanol/Wasser, jedoch im anderen Mischungsverhältnis auch die Cellulose zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut werden kann¹²⁾.

Herrn Dr. *H. Augustin*, Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek, danken wir für die Charakterisierung der Cellulose und Herrn Prof. *Dr. D. Schuller*, Universität Oldenburg, für die Molekulargewichtsbestimmung des Lignins.

Die Arbeit wurde gefördert mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen.

- 1) a) H. R. Bungay, „Energy, The Biomass Options“; John Wiley & Sons, New York 1981; b) D. L. Klass, ed., „Biomass as a Nonfossil Fuel Source, ACS Symposium Series 144, Washington, D.C., 1981
- 2) P. Köll, J. Metzger, *Angew. Chem.* **90**, 802 (1978); Englische Übersetzung in *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 754 (1978)
- 3) P. Köll, B. Brönstrup, J. Metzger, *Holzforschung* **33**, 112 (1979)
- 4) T. N. Kleinert, *Papier* (Darmstadt) **30**, 18 (1976)
- 5) W. Schweers, D. Meier, *Holzforschung* **33**, 25 (1979) und folgende Arbeiten
- 6) H. Baumeister, E. Edel, *Papier* (Darmstadt) **34**, 9 (1980)
- 7) Merkblatt IV/34/60 (Durchschnittspolymerisationsgrad), Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Berliner Allee 56, D-61 Darmstadt
- 8) Merkblatt IV/39/67 (Alkaliresistenz), Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure, Berliner Allee 56, D-61 Darmstadt
- 9) B. Browning, „Methods of Wood Chemistry“, Interscience Publ., New York 1967, S 785
- 10) K. L. Hodges, W. E. Kester, D. L. Wiederich, J. A. Grover, *Anal. Chem.* **51**, 2172 (1979)
- 11) E. König, *Holzlexikon*, Bd. II, DRW-Verlag Stuttgart 1972, S. 482
- 12) P. Köll, B. Brönstrup, J. Metzger, in Vorbereitung