

4545 - 5160

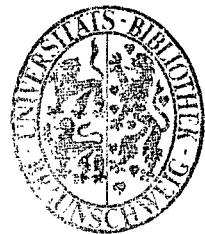
**Aufschluß von Aspenholz**  
**(*Populus tremula* L. × *Populus tremuloides* Michx.)**  
**nach dem FORMACELL-Verfahren**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
an der Universität Hamburg  
Fachbereich Biologie

vorgelegt von  
**Ralph Lehnen**  
aus Bielefeld

Hamburg 1998



**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	1
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL</b> .....	3
<b>2.1</b>	<b>Holzaufschlüsse mit Carbonsäuren</b> .....	4
2.1.1	Über die Eignung von Carbonsäuren für Holzaufschlüsse .....	4
2.1.2	Aufschlüsse mit Essigsäure .....	9
2.1.2.1	Aufschlüsse mit Katalysator .....	9
2.1.2.2	Aufschlüsse ohne Katalysator .....	11
2.1.2.3	FORMACELL-Verfahren .....	13
2.1.3	Aufschlüsse mit Ameisensäure .....	15
2.1.3.1	Aufschlüsse mit Katalysator .....	15
2.1.3.2	Aufschlüsse ohne Katalysator .....	16
2.1.3.3	MILOX-Verfahren .....	16
<b>2.2</b>	<b>Die Chemie der säurekatalysierten Organosolvdelignifizierung</b> .....	18
2.2.1	Reaktionen der Kohlenhydrate .....	18
2.2.1.1	Saure Hydrolyse .....	19
2.2.1.2	Dehydratisierung .....	25
2.2.1.3	Bildung von Carbonsäureestern .....	29
2.2.1.4	Lignin-Kohlenhydrat-Bindungen .....	33
2.2.2	Reaktionen des Lignins .....	36
2.2.2.1	Strukturelemente .....	36
2.2.2.2	Hydrolyse von $\alpha$ -O-4-Aryl- und Alkylethern .....	40
2.2.2.3	Hydrolyse von Phenylcumaraneinheiten .....	43
2.2.2.4	Hydrolyse von $\beta$ -O-4-Ethern .....	43
2.2.2.5	Kondensationsreaktionen .....	48
2.2.2.6	Bildung von Carbonsäureestern .....	52
<b>2.3</b>	<b>Nebenproduktverwertung</b> .....	57
2.3.1	Verwertung von Lignin .....	57
2.3.2	Verwertung von Hemicellulosen .....	59
2.3.2.1	Verwertung von Furfural .....	60
2.3.2.2	Verwertung von 5-Hydroxymethylfurfural .....	64

<b>3 SPEZIELLER TEIL - EIGENE UNTERSUCHUNGEN</b>	
<b>3.1 Rohstoffanalyse</b>	67
<b>3.2 Charakterisierung der Zellstoffe</b>	68
3.2.1 Standardanalytik	68
3.2.2 Kohlenhydratzusammensetzung	74
3.2.3 Estergruppen	78
<b>3.3 Untersuchung der wasserlöslichen Ablaugenbestandteile</b>	81
3.3.1 Fraktionierung der Ablaugen in Lignin und Lyophilisat	81
3.3.2 Untersuchung der Lyophilisate	83
3.3.2.1 Kohlenhydratzusammensetzung	83
3.3.2.2 Gelpermeationschromatographie	85
3.3.2.3 Estergruppen	90
3.3.3 Kohlenhydratabbauprodukte	92
3.3.3.1 Bestimmung von Furfural	92
3.3.3.2 Bestimmung von 5-Hydroxymethylfurfural und 5-Acetoxyethylfurfural	95
3.3.4 Ligninabbauprodukte	97
3.3.4.1 Bestimmung von Vanillin und Syringaaldehyd	97
3.3.4.2 Bestimmung von <i>p</i> -Hydroxybenzoesäure	98
<b>3.4 Untersuchung des Lignins</b>	101
3.4.1 Kohlenhydratzusammensetzung	101
3.4.2 Methoxylgruppen	101
3.4.3 Estergruppen	105
3.4.4 Glasübergangs- und Zersetzungstemperatur	107
3.4.5 Analytische Pyrolyse	111
3.4.6 Spektroskopische Untersuchungen	117
3.4.6.1 UV-Spektroskopie	117
3.4.6.2 FTIR-Spektroskopie	122
3.4.6.3 <sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie	129
3.4.7 Molekulargewichtsbestimmung	141
3.4.8 Elementaranalyse und C <sub>900</sub> -Summenformel	147

<b>3.5 Modellversuche</b>	151
3.5.1 Reaktivität von Ameisensäure in FORMACELL-Lösung	151
3.5.2 Reaktivität von Kohlenhydraten und Furankomponenten in FORMACELL-Lösung	154
3.5.2.1 Reaktivität von Cellulose, Glucose und Mannose	154
3.5.2.2 Reaktivität von Xylan und Xylose	157
3.5.2.3 Reaktivität von Furfural, 5-Hydroxymethylfurfural und 5-Acetoxyethylfurfural	160
<b>3.6 Chemische Bilanz</b>	167
3.6.1 Bilanzierung von Ameisensäure und Essigsäure	167
3.6.2 Bilanzierung von Xylose und Furfural	172
3.6.3 Gesamtbilanz	176
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	181
<b>4.1 FORMACELL-Aufschluß</b>	181
4.1.1 Ausgangsmaterial	181
4.1.2 Durchführung der Aufschlüsse	181
4.1.3 Aufarbeitung des Kochgutes	182
4.1.4 Aufarbeitung der Ablaugen	182
<b>4.2 Analyse des Rohstoffes und der Zellstoffe</b>	183
4.2.1 Standardmethoden	183
4.2.2 Kohlenhydratanalyse des Rohstoffes und der Zellstoffe	184
4.2.3 Bestimmung der Estergruppen im Rohstoff und in den Zellstoffen	185
<b>4.3 Untersuchung der wasserlöslichen Ablaugenbestandteile</b>	186
4.3.1 Bestimmung von Furfural	186
4.3.1.1 Wasserdampfdestillation der Ablauge	186
4.3.1.2 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) der Ablaugen	187
4.3.2 Untersuchung der Lyophilisate	187
4.3.2.1 Kohlenhydratanalyse der Lyophilisate	187
4.3.2.2 Bestimmung der Estergruppen	188

4.3.2.3	Gelpermeationschromatographie.....	188
4.3.2.4	Bestimmung der niedermolekularen Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate durch HPLC.....	189
<b>4.4</b>	<b>Untersuchung des Lignins.....</b>	<b>189</b>
4.4.1	Acetylierung der Lignine .....	189
4.4.2	Elementaranalyse .....	190
4.4.3	Bestimmung der Glasumwandlungs- und Zersetzungstemperatur .....	190
4.4.4	Analytische Pyrolyse.....	190
4.4.5	Kohlenhydratanalyse der Lignine .....	191
4.4.6	Bestimmung der Estergruppen.....	191
4.4.7	Bestimmung der Methoxylgruppen .....	192
4.4.8	Spektroskopische Untersuchungen .....	192
4.4.8.1	UV-Spektroskopie .....	192
4.4.8.2	FTIR-Spektroskopie .....	193
4.4.8.3	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie .....	193
4.4.9	Molekulargewichtsverteilung.....	194
<b>4.5</b>	<b>Untersuchung der Ameisensäure im FORMACELL-System.....</b>	<b>195</b>
4.5.1	Modellversuche.....	195
4.5.2	Enzymatische Bestimmung von Ameisensäure .....	195
<b>4.6</b>	<b>Modellversuche zur Reaktivität von Kohlenhydraten und Furanderivaten in FORMACELL-Aufschlußlösung.....</b>	<b>196</b>
4.6.1	Kohlenhydrate.....	196
4.6.2	Furankomponenten .....	196
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>198</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>203</b>

4.3.2.3	Gelpermeationschromatographie.....	188
4.3.2.4	Bestimmung der niedermolekularen Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate durch HPLC.....	189
<b>4.4</b>	<b>Untersuchung des Lignins.....</b>	<b>189</b>
4.4.1	Acetylierung der Lignine .....	189
4.4.2	Elementaranalyse .....	190
4.4.3	Bestimmung der Glasumwandlungs- und Zersetzungstemperatur .....	190
4.4.4	Analytische Pyrolyse.....	190
4.4.5	Kohlenhydratanalyse der Lignine .....	191
4.4.6	Bestimmung der Estergruppen.....	191
4.4.7	Bestimmung der Methoxylgruppen .....	192
4.4.8	Spektroskopische Untersuchungen .....	192
4.4.8.1	UV-Spektroskopie.....	192
4.4.8.2	FTIR-Spektroskopie .....	193
4.4.8.3	<sup>1</sup> H-NMR-Spektroskopie.....	193
4.4.9	Molekulargewichtsverteilung.....	194
<b>4.5</b>	<b>Untersuchung der Ameisensäure im FORMACELL-System.....</b>	<b>195</b>
4.5.1	Modellversuche.....	195
4.5.2	Enzymatische Bestimmung von Ameisensäure .....	195
<b>4.6</b>	<b>Modellversuche zur Reaktivität von Kohlenhydraten und Furanderivaten in FORMACELL-Aufschlußlösung.....</b>	<b>196</b>
4.6.1	Kohlenhydrate.....	196
4.6.2	Furankomponenten .....	196
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>198</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>203</b>