

Bernhard Weilbuchner

**Versuche zur stofflichen Nutzung der
Gaswäscherfraktion des Biomassekraftwerks in
Güssing**

DIPLOMARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs

der Studienrichtung Technische Chemie
erreicht an der

Technischen Universität Graz

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Slugovc
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

2012

Danksagung

Frau Ao. Univ. Prof. Dr. Simone Knaus möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe an der TU Wien und das ausdauernde Korrekturlesen meiner Diplomarbeit danken.

Auch danken möchte ich Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Christian Slugovc für die Betreuung an der TU Graz.

Ein großer Dank gilt auch allen meinen Kollegen und Mitarbeitern am Institut für Angewandte Synthesechemie, die mir stets zur Seite standen und es mir ermöglichten meine Arbeit in einem sehr angenehmen Klima durchführen zu können.

Ein besonderer Dank meinen Laborabschnittspartnern Dzana und Max, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mir immer wieder den Laboralltag mit viel Humor versüßten.

Meiner Mutter und meiner Schwester danke ich sehr für ihre liebevolle Unterstützung und dafür, dass sie immer für mich da waren.

Durchgeführt wurde diese Arbeit im Rahmen des vom Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie geförderten Projektes „Biobitumen“ (Programm „Fabrik der Zukunft“, Proj. Nr. 819206).

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die zu Zeit nur energetisch genutzte Gaswäscherfraktion der Biomassevergasungsanlage in Güssing chemisch so zu modifizieren, dass sie als Zumischkomponente zu sogenanntem Rapsasphalt stofflich genutzt werden kann. Da über die Zusammensetzung der Gaswäscherfraktion wenig bekannt ist, wurde zuerst das Gemisch analysiert.

Zur Identifizierung der einzelnen Verbindungen war es notwendig, die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH's) vom zur Gaswäsche verwendeten Rapsölmethylester (RME) abzutrennen. Das erfolgte durch Mitteldruckchromatographie. Die erhaltenen Fraktionen wurden mittels GC-MS und ¹H-NMR-Spektroskopie analysiert. Dadurch konnten einige polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren oder Anthracen identifiziert werden, wobei Naphthalin der Hauptbestandteil war. In der Esterfraktion waren keine Aromaten nachweisbar, die Abtrennung war also erfolgreich.

Um die Eignung als Zumischkomponente für Rapsasphalt zu erreichen, wurde einerseits versucht, die Aromaten über Methylenbrücken zu verknüpfen, andererseits Aromaten und RME durch Friedel-Crafts-Reaktionen zu verbinden. Für diese Reaktionen wurden als Modellsubstanzen Naphthalin und Anthracen herangezogen.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Verknüpfung von Naphthalin mit Methylenbrücken zwar erfolgreich verlief, aber mangels zu geringer Reaktivität sehr schlechte Ausbeuten lieferte. Außerdem wurde festgestellt, dass es über Friedel-Crafts-Reaktionen nicht möglich ist, die Aromaten in höhermolekulare Verbindungen umzuwandeln.

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeiner Teil	1
1.1	Biomasse	1
1.2	Nachwachsende Rohstoffe	3
1.3	Die Bioraffinerie	9
1.3.1	Lignocellulose Feedstock (LCF) Raffinerie ^{7,8}	10
1.3.2	Getreide-Getreidepflanzenraffinerie ^{7,8}	11
1.3.3	Grüne Bioraffinerie ^{7,8}	12
1.4	Algenbasierende Bioraffinerie ⁵	13
2	Thermo-chemische Umwandlung von Biomasse ⁶	14
2.1	Pyrolyse	15
2.2	Vergasung	15
2.3	Verbrennung/Oxidation	16
3	Biomassevergasung	17
4	Biomassevergasungsanlage in Güssing ^{12, 13}	21
5	Problemstellung	23
6	Analyse der Gaswäscherfraktion	24
6.1	Destillative Trennung	24
6.2	Säulenchromatographische Trennung	25
6.2.1	Durchführung der Trennung	25
6.2.2	GC-MS Analyse	25
6.2.3	¹ H-NMR Analyse	30
7	Mögliche technische Anwendung einzelner aromatischer Komponenten	33
7.1	Naphthalin	33

7.2	1- und 2-Methylnaphthalin ¹⁵	36
7.3	Anthracen ²⁰	37
7.4	Dibenzofuran ²²	39
7.5	Biphenyl ¹⁴	40
7.6	Acenaphthen und Acenaphtylen ¹⁴	41
7.7	Fluoren ¹⁴	42
7.8	Fluoranthene ¹⁴	43
7.9	Phenanthren ¹⁴	43
7.10	Pyren ¹⁴	44
8	Stoffliche Nutzung als Zumischkomponente zu Rapsasphalt	45
8.1	Bitumen ³⁶	45
8.2	Asphalt und Rapsasphalt ³⁷	46
8.3	Chemische Modifikationen	47
8.3.1	Verknüpfung der Aromaten über Methylenbrücken	48
8.3.2	Friedel-Crafts Reaktionen	50
8.3.2.1	Durchführung	50
8.3.2.2	Ergebnisse mit Palmitinsäuremethylester	52
8.3.2.3	Ergebnisse mit Ölsäuremethylester	54
8.3.3	Reaktion mit der Gaswäscherfraktion	57
9	Geräteliste und Reagenzien	58
10	Zusammenfassung	59
11	Literaturverzeichnis	62

1 Allgemeiner Teil

1.1 Biomasse

Für den Begriff Biomasse gibt es keine einheitliche Definition. Es handelt sich um einen sehr allgemeinen Ausdruck für die Gesamtheit allen organischen Materials, das durch Wachstum und Stoffwechsel von Tieren, Pflanzen oder Mikroorganismen gebildet wird. Hierzu zählt insbesondere das durch Photosynthese von Landpflanzen sowie des marinen Phytoplanktons erzeugte organische Material. Es wird jährlich durch die Assimilation von 3×10^{11} t Kohlendioxid gebildet und stellt somit ein sich ständig erneuerbares Potential dar, dessen Energieäquivalent auf jährlich 3×10^{21} J geschätzt wird.¹

Im Bereich der Energietechnik versteht man unter Biomasse erneuerbare Energieträger.^{2,3} Hierbei handelt es sich um alle Substanzen organischer Natur, wie

- in der Umwelt lebende Pflanzen und Tiere
- deren Rückstände (Stroh, tierische Ausscheidungen, abgestorbene Pflanzenteile,...)
- Stoffe, die durch technische Umsetzung oder durch stoffliche Nutzung entstehen (organischer Hausmüll, Pflanzenöl, Schwarzlauge, Papier, Zellstoff)

Bei pflanzlichen Rohstoffen kann außerdem zwischen Primär- und Sekundärprodukten unterschieden werden.

- Primärprodukte werden durch Photosynthese und deren direkte Ausnutzung der Sonnenenergie gebildet.
- Sekundärprodukte bilden sich durch den Um- bzw. Abbau organischer Substanzen durch höhere Organismen. Sie werden somit nur indirekt durch Sonnenenergie gebildet.

Wie in Abbildung 1 zu sehen, besteht **pflanzliche Biomasse** im Trockenzustand aus ca. 42-47% Kohlenstoff, 40-44% Sauerstoff und 6% Wasserstoff. Weiters enthalten Pflanzen ca. 5% sogenannte Makro- bzw. Mikronährstoffe. Die am häufigsten vorkommenden Elemente der Makronährstoffe sind Stickstoff, Kalium und Calcium. Außerdem werden Phosphor, Magnesium, Schwefel und Eisen beinhaltet. Zu den Mikroelementen, auch Spurenelemente genannt, gehören Elemente wie Bor, Mangan, Kupfer, Zink und Molybdän. Zusätzlich sind in der Trockenmasse noch Chlor, Silizium und Natrium enthalten.

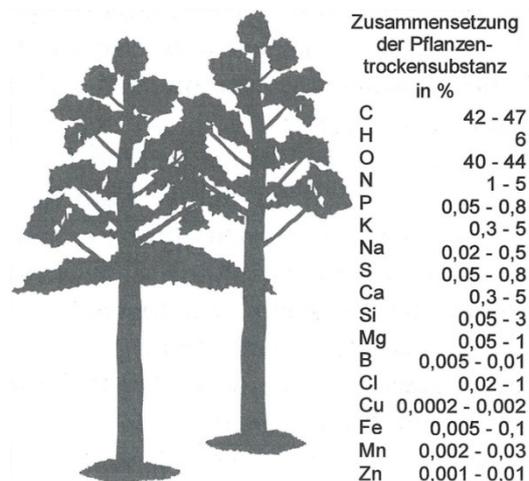


Abbildung 1: Zusammensetzung von Biomasse³

Bei der energetischen Nutzung von Biomasse steht der Energiegehalt des eingesetzten Materials im Vordergrund. Biomasse kann aber auch stofflich genutzt werden, wobei die chemische Zusammensetzung und andere Eigenschaften für die weitere Verarbeitung und Verwendung von hoher Bedeutung sind. Substanzen organischer Natur, die energetisch oder stofflich für Anwendungsbereiche außerhalb des Nahrungs- und Futtermittelbereichs verwendet werden, werden als nachwachsende Rohstoffe (NAWARO) bezeichnet.

1.2 Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe werden üblicherweise nach ihren Hauptinhaltsstoffen eingeteilt. Im Bereich der Pflanzenrohstoffe unterscheidet man zuckerhaltige Pflanzen, stärkehaltige Pflanzen, proteinhaltige Pflanzen, Ölpflanzen, cellulosehaltige Pflanzen, Faserpflanzen und Heil- und Färbepflanzen.¹

Zucker oder Saccharide sind Verbindungen aus der Gruppe der Kohlenhydrate. Es handelt sich dabei um Hydroxyaldehyde und Hydroxyketone. Die wichtigsten Vertreter, wie in Abbildung 2 zu sehen, sind Pentosen (z.B. Fructose) und Hexosen (z.B. Glucose). Die Zucker können als einzelne (Monosaccharide), aber auch in Form von zwei (Disaccharide) oder mehreren verknüpften Einheiten (Oligosaccharide) vorliegen.

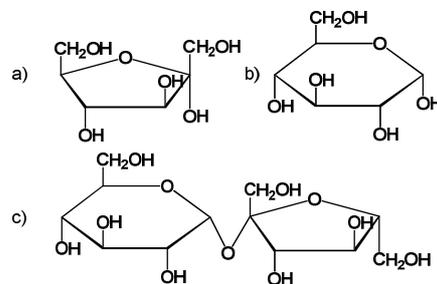


Abbildung 2: a) Fructose b) Glucose c) Saccharose

In der Regel sind es süßschmeckende, wasserlösliche, meist kristalline Verbindungen von definierter Molmasse. Das industrielle Haupteinsatzgebiet ist die Lebensmittelindustrie.¹

Stärke gehört zur Gruppe der makromolekularen Kohlenhydrate. Dieses Polysaccharid ist aus D-Glucoseeinheiten aufgebaut, welche glykosidisch miteinander

verbunden sind. Stärke besteht aus der linearen Amylose und aus dem stark verzweigten Amylopektin (Abbildung 3).

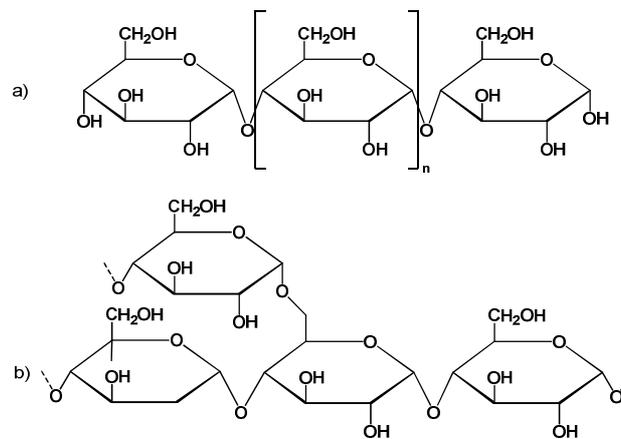


Abbildung 3: a) Amylose b) Amylopektin

Es ist einer der wichtigsten Speicherstoffe in Pflanzen, wo es in Knollen, Wurzeln, Getreidesamen, Früchten oder im Mark vorkommt. Anwendungsgebiete außerhalb des Lebensmittelbereiches sind die Verwendung als Füllstoff in der Papierherstellung, als Kleister und Klebstoffe oder als Kohlenstoffquelle bei Fermentationen.

Fette und Öle sind Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerin und höherer Fettsäuren (gesättigt und/oder ungesättigt), sogenannte Triglyceride (Abbildung 4).

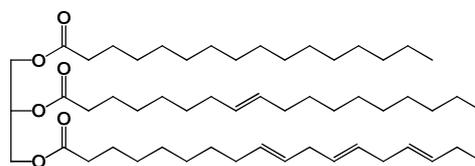


Abbildung 4: Triglycerid mit gesättigter, einfach ungesättigter und mehrfach ungesättigter Fettsäure

Typische Fettsäuren sind Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure. Längerkettige und gesättigte Fettsäuren ergeben einen höheren, kürzerkettige oder ungesättigte einen tieferen Schmelzpunkt und ölige Beschaffenheit. In Pflanzen kommen sie in Samen und Keimen, bei Tieren im

Fettgewebe vor. Das Muster der Zusammensetzung der Fettsäuren ist charakteristisch für die Herkunft der Fette und Öle. Ca. 80% der Fette und Öle dienen der Ernährung. Die restlichen 20% dienen als Futtermittel und Rohstoff für die oleochemische Industrie, z.B. zur Herstellung von Kosmetika, Schmierstoffen und Seife. Ein immer grösser werdender Anteil wird nach der Umwandlung in Fettsäuremethylester als Biokraftstoff („Biodiesel“) verwendet.

Proteine sind hochmolekulare Stoffe, aufgebaut aus Aminosäuren. Als Monomere fungieren ca. 20 verschiedene Aminosäuren. Diese Moleküle sind, wie in Abbildung 5 dargestellt, durch Peptidbindungen miteinander verknüpft. Die weitere für jedes Protein typische Konformation wird durch kovalente Disulfidbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen erreicht.

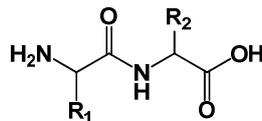


Abbildung 5: Peptidbindung

Proteine sind allgegenwärtig und einer der Grundbausteine von Zellen. Sie kommen gleichermaßen in Tieren, Pflanzen und Mikroorganismen vor. Der Großteil der industriell verwendeten Proteine wird als Futter- oder Lebensmittel verwendet. Weitere Anwendung finden sie in der Pharma- und Kosmetikindustrie. Aus Casein, einem Milcheiweiß, werden Beschichtungen für Glanzpapiere, Leime oder auch Kunststoffe erzeugt.

Cellulose ist ein Hauptbestandteil pflanzlicher Zellen. Hier werden β-D-Glucosemoleküle über β-1,4- Glykosidbindung zu einem Polymer verknüpft. Die in Abbildung 6 gezeigten Cellobiose-Einheiten bilden unverzweigte, wasserunlösliche Ketten. Die Ringe sind untereinander zusätzlich durch intramolekulare

Wasserstoffbrückenbindungen versteift und stabilisiert. Dieses Polysaccharid besteht aus mehreren hundert bis zehntausend Einheiten.

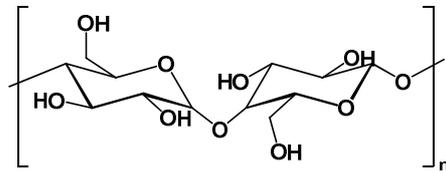


Abbildung 6: Cellobiose-Einheit

Cellulose ist der bedeutendste nachwachsende Rohstoff. Die wichtigsten Rohstoffquellen für die Textilindustrie sind Baumwolle, die Cellulose in reinster Form aufweist, und Bastpflanzen wie Flachs und Hanf. Der mengenmäßig wichtigste Lieferant für Cellulose ist Holz.

In **Holz** ist Cellulose, zu sehen in Abbildung 7, vergesellschaftet mit Lignin und Hemicellulose.

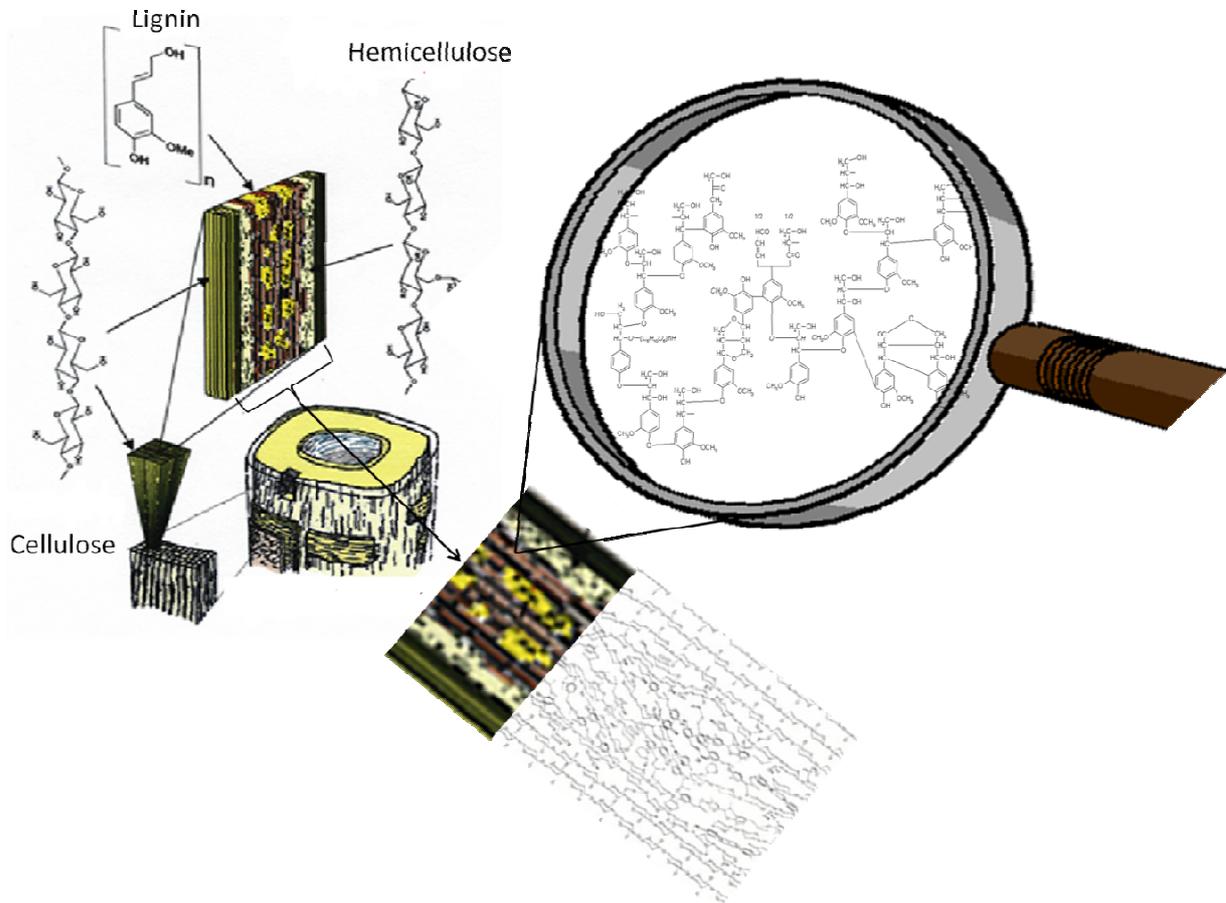


Abbildung 7: Aufbau von Holz⁴

Cellulose verleiht dem Holz aufgrund der linearen Struktur die Zugfestigkeit, das Lignin aufgrund der dreidimensionalen Struktur die Druckfestigkeit und die Hemicellulose aufgrund ihrer stark verzweigten Struktur den Widerstand bei plötzlicher Belastung.

Hemicellulose, auch Polyosen genannt, ist eine Bezeichnung für eine Gruppe uneinheitlicher pflanzlicher Polysaccharide, die aus Pentosen, Hexosen und Uronsäuren bestehen. Von der chemischen Zusammensetzung und Struktur sind sie mit Cellulose nicht verwandt. Die wichtigsten Polyosen sind Xylane, Arabinogalactan,

Arabinoxylane, Mannane und Galactane. In Abbildung 8 ist die Teilstruktur eines Hartholz-Xylans dargestellt.

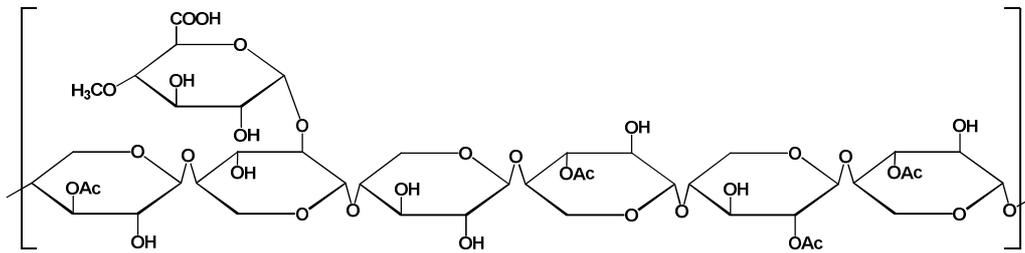


Abbildung 8: Teilstruktur von Hartholz-Xylan

Lignin ist ein hochmolekularer aromatischer Stoff von sehr komplexer Struktur (Abbildung 9).

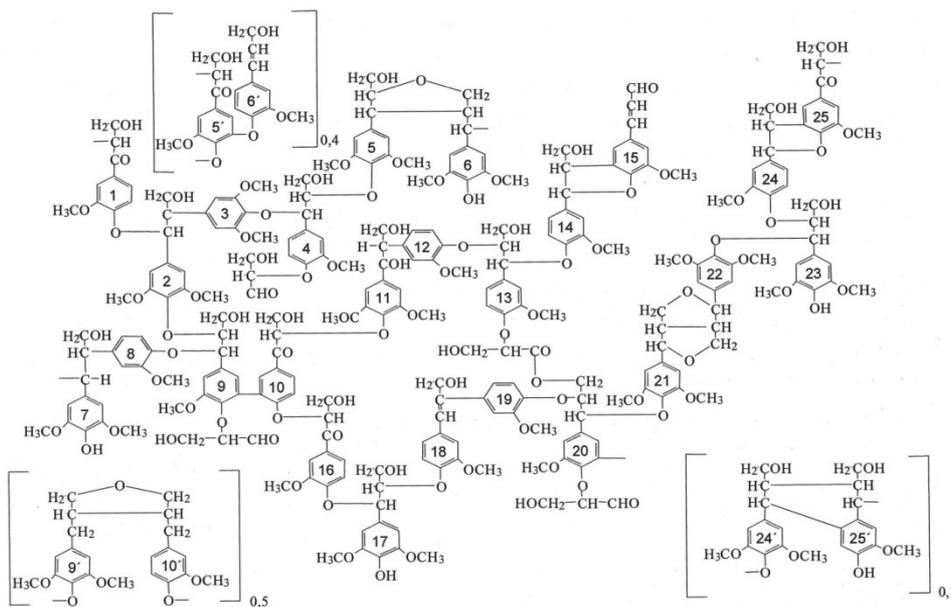


Abbildung 9: Struktur von Lignin³

Der komplexe Aufbau ist dadurch bedingt, dass eine große Anzahl verschiedenartiger Bindungen vorkommen, obwohl nur wenige Grundmonomere Verwendung finden. Die Grundbausteine sind Phenylpropanderivate (Coniferylalkohol, Cumarylalkohol, Sinapylalkohol). In den Zellwänden bildet Lignin ein dreidimensionales Netzwerk, welches die mechanische Festigkeit der Zellwände steigert.

Die Isolierung von Cellulose aus Holz erfordert eine Reihe von Verfahrensschritten, um Lignin und Hemicellulose abzutrennen. Die wichtigsten Aufschlussverfahren für Holz sind das Sulfat-Verfahren (Kraft-Verfahren) und das Sulfid-Verfahren. Cellulose ist der wichtigste Rohstoff für verschiedene Industriezweige, besonders die Textil-, Papier- und Vliesstoffindustrie, und dient zur Herstellung zahlreicher Cellulosederivate.

1.3 Die Bioraffinerie

In Anlehnung an Erdölraffinerien wird bei der Nutzung erneuerbarer Rohstoffe von Bioraffinerien gesprochen.²

Das National Renewable Research Laboratory (NREL) definiert diesen Begriff auf folgende Weise:⁵

“A biorefinery is a facility that integrates biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogous to today’s petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum. Industrial biorefineries have been identified as the most promising route to the creation of a new domestic biobased industry.”

Je nach verwendeten Rohstoffen kann man hier vier verschiedene Typen unterscheiden:^{6,7}

- Lignocellulose Feedstock (LCF) Raffinerie
- Getreide-Getreidepflanzenraffinerie
- Grüne Bioraffinerie
- Algenbasierende Bioraffinerie

1.3.1 Lignocellulose Feedstock (LCF) Raffinerie ^{7,8}

Wie der Name besagt, wird die LCF-Raffinerie (Abbildung 10) mit lignocellulosehaltigen Rohstoffen wie Gras, Stroh, Holz oder Papierabfällen betrieben.

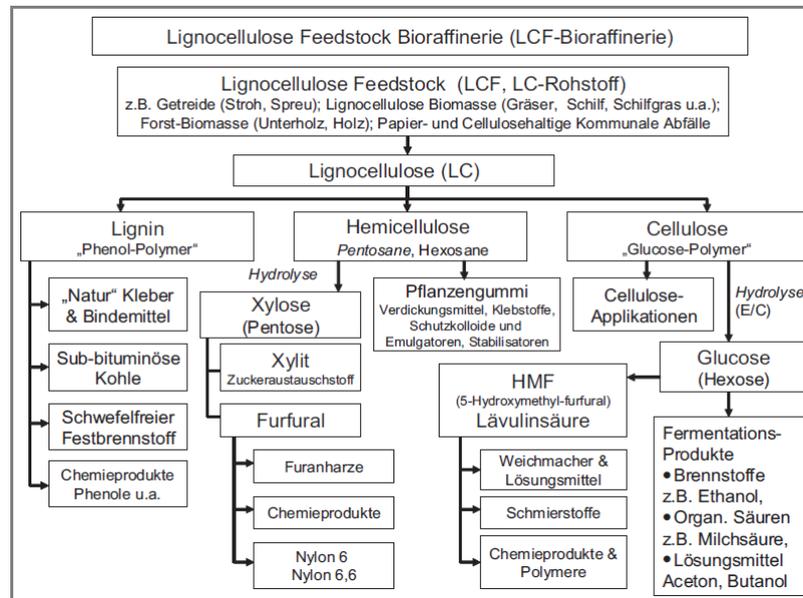


Abbildung 10: Lignocellulose Feedstock Raffinerie⁸

Diese Materialien bestehen aus drei Grundfraktionen (Hemicellulose, Cellulose und Lignin) und können in verschiedene Grundkörper zerlegt werden. Insbesondere Furfural bzw. Hydroxymethylfurfural sind von beträchtlichem Interesse als Ausgangsstoff für die Nylon 6,6- und Nylon 6-Produktion. Ein bedeutender Nebenprozess ist die Erzeugung von Ethanol. Hier besteht die Möglichkeit, Ethanol direkt als Kraftstoff zu verwenden oder auf chemischen Weg Ethen zu erzeugen. Das wiederum ist der Ausgangspunkt zur Herstellung von Polyethylen und Polyvinylacetat. Andere, normalerweise auf dem petrochemischen Weg gewonnene Stoffe, können durch mikrobielle Umwandlung von Glucose dargestellt werden (Wasserstoff, Methan, Propanol, Propan-1,2-diol, Aceton, Butanol, 2,3-Butandiol, Milchsäure, usw.). Verbesserungswürdig ist hingegen die Verwendung des Lignins, das als Brennstoff, Klebstoff oder Füllstoff Einsatz findet. Die Aufspaltung in die enthaltenen Monoaromaten bedarf noch weiterer Forschung.

1.3.3 Grüne Bioraffinerie^{7,8}

Ein großer Vorteil der grünen Bioraffinerie (Abbildung 12) ist der hohe Ertrag pro Hektar Landfläche. Hierfür werden die Pflanzen geerntet, bevor sie zur Blüte gelangen. Grüne Biomasse sind Gräser jeglicher Art, aber auch Luzerne, Klee oder unreifes Getreide.

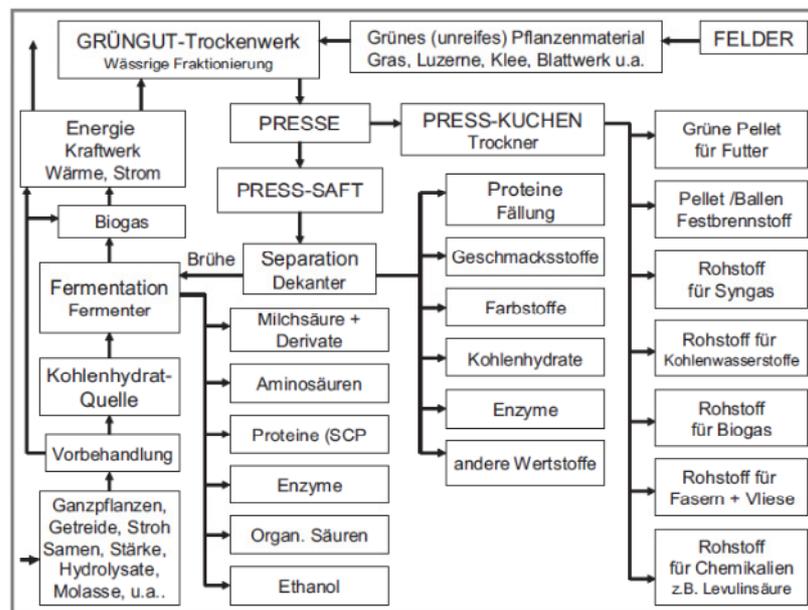


Abbildung 12: Grüne Bioraffinerie⁸

Durch Nassfraktionierung wird aufgetrennt in den faserreichen Presskuchen und den nährstoffreichen Presssaft. Im flüssigen Anteil sind unter anderem Verbindungen wie Kohlenhydrate, Proteine, freie Aminosäuren oder organische Säuren vorhanden. Der Presskuchen kann als Futtermittel verwendet werden oder auch zur Produktion von Chemikalien wie Lävulinsäure. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Umwandlung in Synthesegas und Kohlenwasserstoffe. Aus den Rückständen aller Prozesse kann man Biogas erzeugen, um Wärme und Strom zu generieren.

1.3.4 Algenbasierende Bioraffinerie⁵

Der Rohstoff für diesen Bioraffinerie-Typ (Abbildung 13) sind Algen.

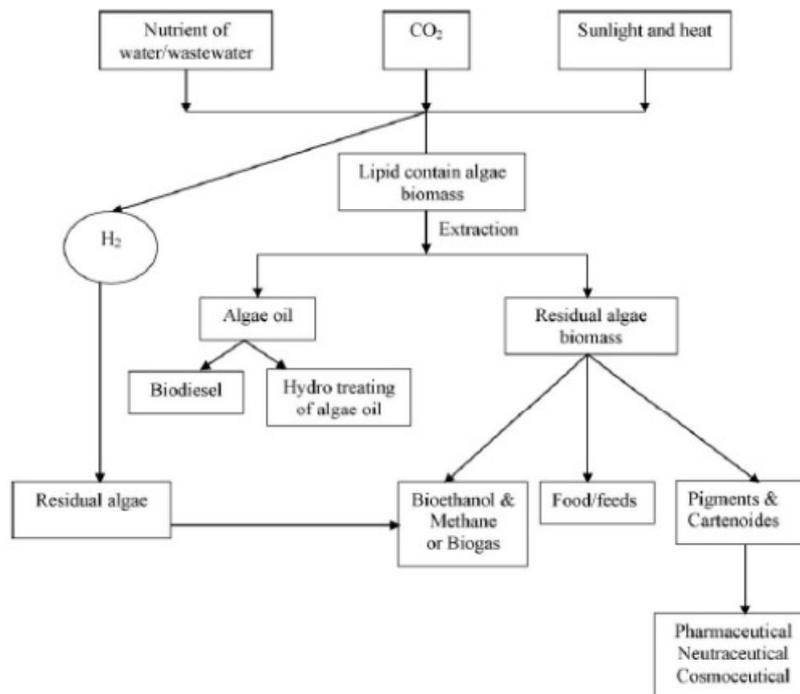


Abbildung 13: algenbasierende Bioraffinerie⁶

Algen erzeugen durch Photosynthese aus Sonnenlicht, Wasser und CO₂ hauptsächlich Kohlehydrate (Stärke, Zucker), Lipide und Proteine. Die genaue Zusammensetzung variiert stark je nach Spezies. Vorteile dieser Mikroorganismen sind, dass sie einerseits hohe Wachstumsraten aufwiesen und andererseits mit auch ungünstigen Umweltbedingungen zurechtkommen. Deshalb kann man sie auch in Abwasserreinigungsanlagen zur Klärschlammaufbereitung einsetzen. Hauptprodukt solcher Anlagen ist durch Umesterung Biodiesel. Nebenprodukte sind Proteine, Polysaccharide, Tierfutter, Dünger und Wasserstoff.

2 Thermo-chemische Umwandlung von Biomasse⁶

Die Methoden, die zur Pyrolyse oder Vergasung von Biomasse eingesetzt werden, sind ident mit jenen zur thermischen Umwandlung von fossilen Rohstoffen. Bei der thermo-chemischen Konversion kann man, wie in Abbildung 14 dargestellt, vier verschiedenen Bereiche unterscheiden: Aufheizung, Pyrolyse, Vergasung und Oxidation. Diese treten sowohl parallel wie auch unabhängig voneinander auf. Wesentlich für die ablaufenden Hauptreaktionen ist das Verhältnis zwischen zugeführter Luftmenge und der minimal für eine stöchiometrisch vollkommene Oxidation benötigten Luftmenge, die sogenannte Luftüberschußzahl λ .

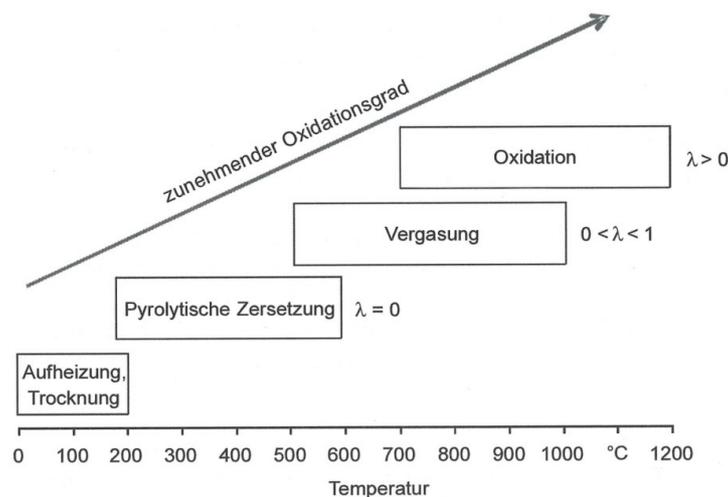


Abbildung 14: Phasen der Oxidation³

$$\lambda = \frac{m_{Luft,ges}}{m_{Luft,min}}$$

λ Luftüberschußzahl

$m_{Luft,ges}$ insgesamt zugeführte Luftmenge

$m_{Luft,min}$ minimal benötigte Luftmenge für stöchiometrisch vollkommene Oxidation

2.1 Pyrolyse

Die Umsetzung erfolgt hier lediglich durch den Einfluss von Wärmeenergie, ohne zusätzlichen Sauerstoff. Die langkettigen Moleküle, wie Lignin oder Cellulose, werden in gasförmige oder flüssige kürzerkettige Verbindungen umgewandelt. Es fallen aber auch feste Rückstände an.

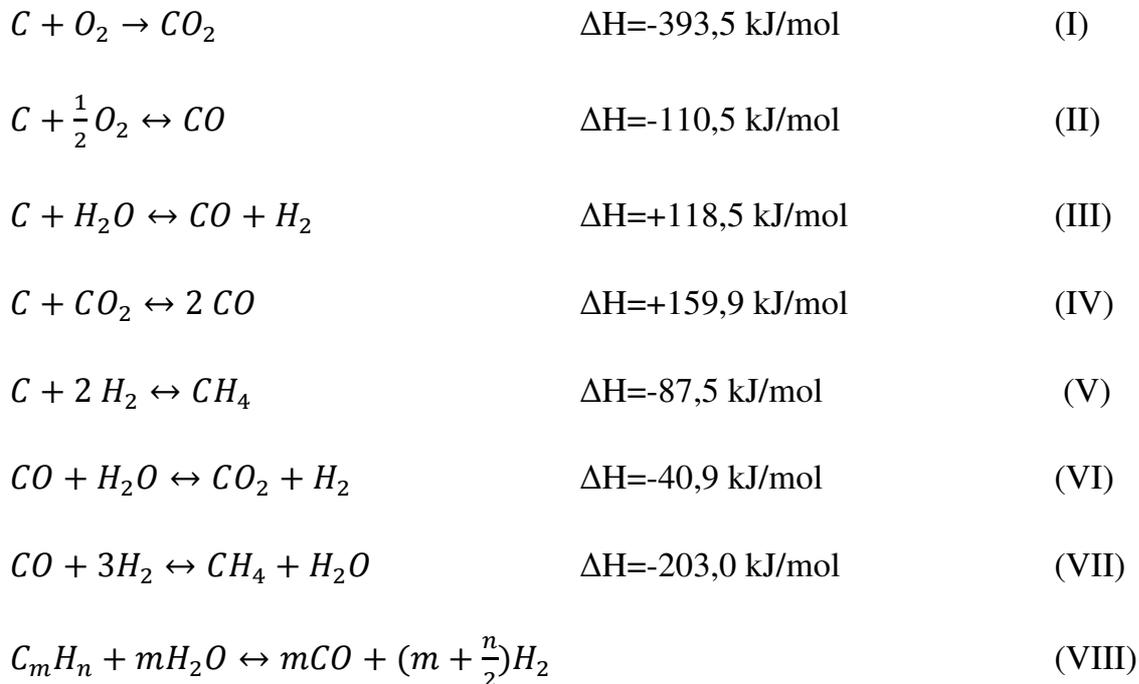
Die Pyrolyse von Biomasse startet mit der Bildung von Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Methanol. Anschließend beginnt der Abbau der Holzsubstanz (Cellulose, Hemicellulose, Lignin). Hier entstehen gasförmige Kohlenwasserstoffe, die in weiterer Folge kondensiert werden und dann als Pyrolyseöl vorliegen. Zusätzlich bilden sich auch brennbare Gase wie Methan, Kohlenmonoxid, Formaldehyd, Methanol und Wasserstoff. Dieser Schritt ist stark exotherm. Zuletzt werden die festen Rückstände verkohlt und die flüchtigen Komponenten thermisch zersetzt. Es können feste wie flüssige Sekundärenergieträger hergestellt werden.

2.2 Vergasung

Prinzipiell handelt es sich hier genauso wie bei der Pyrolyse um einen Teilschritt der vollständigen Oxidation. Die bei der Pyrolyse entstandenen Gase, Flüssigkeiten bzw. Feststoffe werden durch thermische Energie weiter zur Reaktion gebracht. Zusätzlich wird ein Vergasungsmittel eingebracht. Um den nach der Pyrolyse verbleibenden Restkohlenstoff in brennbare Gase umzuwandeln, werden sauerstoffbeinhaltende Vergasungsmittel eingesetzt. Die Luftüberschußzahl λ bei der Verwendung von Luft bewegt sich in einem Bereich von $0 \leq \lambda \leq 1$. Wird hingegen Wasserdampf verwendet, wird die stöchiometrisch benötigte Menge zum Umsatz des gesamten Kohlenstoffes herangezogen.

Folgende Reaktionen, die außerdem temperatur- und druckabhängig sind, können je nach Vergasungsmittel ablaufen: die vollständige (I) oder die partielle Oxidation von

Kohlenstoff (II), die heterogene Wassergas-Reaktion (III), die Boudouard-Reaktion (IV) und die hydrierende Vergasung (V).



Bei den Reaktionen I-V handelt es sich um Gas-Feststoff Reaktionen. Die entstehenden Gase können auch in der Gasphase weiterreagieren. Hierbei kann es sich um die Wassergas-Shiftreaktion (VI), die Methanisierungsreaktion (VII) und um das Reformieren von Kohlenwasserstoffen (VIII) handeln. Je nach Druck bzw. Temperatur kann sich das Gleichgewicht Richtung Edukte oder Produkte verschieben.

2.3 Verbrennung/Oxidation

Kohlenstoff und Wasserstoff werden unter Einbeziehung von Sauerstoff und unter Freisetzung von Energie zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Um eine stöchiometrisch vollständige Verbrennung zu erhalten, muss eine Luftüberschußzahl von eins oder mehr erreicht werden. Anders als die Pyrolyse ist die Verbrennung in

der Gasphase ein homogener Prozess. Die ersten Schritte laufen auf die gleiche Weise wie bei Pyrolyse und Vergasung ab. Bei der Oxidation der brennbaren Gase werden bis zu 2000°C erreicht.

3 Biomassevergasung

Die Biomassevergasung stellt gegenüber der Biomasseverbrennung eine alternative Möglichkeit der thermischen Biomassenutzung zur Produktion von Strom und Wärme aus Biomasse dar. Dazu wurden in den letzten 20 Jahren eine Reihe verschiedener Biomassevergasungstechnologien entwickelt und in Form von Demonstrationsanlagen realisiert. Ausgehend von den Erfahrungen dieser Demonstrationsanlagen wurden die unterschiedlichen Vergasungstechnologien weiter entwickelt. Dementsprechend haben einige Verfahren die Marktreife erreicht bzw. stehen kurz davor.⁹

Grundsätzlich bestehen Vergasungsanlagen immer aus mehreren Prozessschritten, die in Abbildung 1 schematisch dargestellt sind. Der angelieferte rohe Festbrennstoff muss in der Brennstoffaufbereitung, z.B. hinsichtlich Wassergehalt und Partikelgröße, an die Ansprüche des Vergasungsprozesses angepasst werden. Der aufbereitete Brennstoff wird im Gaserzeugungsprozess in rohes Produktgas übergeführt, das in weiterer Folge in der Gasreinigung und -aufbereitung den Anforderungen des Gasnutzungsprozesses entsprechend konditioniert werden muss. Das resultierende Reingas kann in unterschiedlichen Gasnutzungsaggregaten zur Erzeugung von Strom, Wärme und Kraftstoff eingesetzt werden.

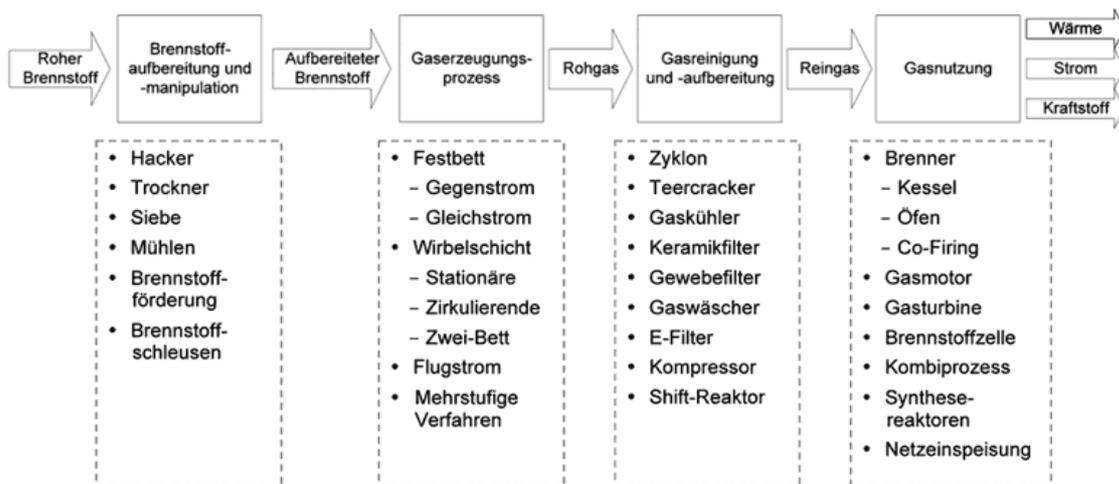


Abbildung 15: Grundsätzliche Prozessschritte einer Biomassevergasungsanlage⁹

Die in Abbildung 15 durchgezogen umrahmten Rechtecke stellen die übergeordneten Prozessschritte und die Pfeile die stofflichen bzw. energetischen Umwandlungsstufen der Biomassevergasung dar. In den gestrichelt umrahmten Kästen sind mögliche Verfahren für die jeweiligen Prozessschritte angeführt.

Bei der thermochemischen Biomassevergasung werden feste biogene Brennstoffe mit Hilfe von Wärmeenergie und einem Vergasungsmittel thermisch gespalten und möglichst vollständig in ein Produktgas umgewandelt.⁹

Das Produktgas aus der Vergasung kann in einer Reihe von verschiedenen Gasnutzungstechnologien in Prozess- bzw. Raumwärme, elektrische Energie und chemisch gebundene Energie (synthetische Energieträger) umgewandelt werden.

Die einfachste Möglichkeit stellt die Verbrennung des Produktgases zur reinen Wärmeerzeugung dar. Um das Produktgas in höherwertige Energie in Form von Elektrizität umzuwandeln, kann es in Stromerzeugungsaggregaten mit externer Verbrennung (z.B. Dampfkraftprozesse, Heißluftturbinen und Stirlingmotoren) oder interner Verbrennung (z.B. Gasturbinen und Gasmotoren) genutzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das produzierte Gas in fossil befeuerten Kraftwerken mitzuverbrennen (Co-Firing).

Zur Erhöhung der Flexibilität und Erweiterung des Einsatzgebietes kann das Produkt- bzw. Synthesegas auch in katalytischen Reaktoren in standardisierte, flüssige oder gasförmige Energieträger wie Fischer-Tropsch-(FT)-Diesel bzw. synthetisches Erdgas (SNG) umgewandelt werden. Prinzipiell können aus den chemischen Grundstoffen CO und H₂ auch andere Chemikalien synthetisiert werden.¹⁰

Bei der Vergasung von Biomasse entstehen immer geringe Mengen an Teer.¹¹ Gebildet wird dieser durch thermochemische Reaktionen. Dieses kohlenwasserstoffhaltige Gemisch kann bei Abkühlung des Gasstromes flüssige oder hochviskose bis feste Rückstände bilden. In der Regel wird davon ausgegangen, dass es sich hauptsächlich um Aromaten handelt. Zur Klassifizierung unterteilt man in primären, sekundären und tertiären Teer. Primärer Teer entsteht bei der Pyrolyse. Als Hauptquellen gelten Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Cellulose und Hemicellulose bilden sauerstoffreiche Verbindungen, wie Alkohole, Ketone, Aldehyde oder Carbonsäuren, Lignin hingegen zwei- und dreifachsubstituierte Monoaromaten, wie substituierte Phenole. Wird die Temperatur weiter erhöht und bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels, wie Sauerstoff, Luft oder Dampf, reagieren primäre Teere zu kleineren gasförmigen Molekülen. Der übrigbleibende Teer bildet den sekundären Teer. Dieser beinhaltet alkylierte Mono- und Diaromaten und auch Heteroaromaten. Bei Temperaturen über 800°C bildet sich tertiärer Teer. Typische Vertreter sind Benzol, Naphthalin, Phenanthren, Pyren und Benzopyren. Solche Strukturen kommen in natürlicher Biomasse nicht vor. Sie bilden sich aus Molekülfragmenten wie Allyl-, Aryl- und Alkyldradikalen, welche aus der homolytischen Spaltung von sekundären Teeren stammen. Bei niedrigeren Temperaturen können sie sich möglicherweise durch einen 2+4 Cycloadditionsmechanismus, ähnlich Diels-Alder, und anschließender Aromatisierung bilden.

Bei bereits durchgeführten Messungen zur Bestimmung von Teer im Rohgasstrom bei Biomassevergasungsanlagen mit Holz als Rohstoff wurde eine Vielzahl verschiedener Substanzen detektiert, die man in sieben Klassen unterteilt hat (Tabelle 1). Zur Substanzgruppe der „Phenole“ gehören methylierte und dimethylierte Phenole, zur Gruppe „Furane“ Benzofuran und Dibenzofuran, zur Gruppe „aromatische

Verbindungen“ Substanzen wie Phenylacetylen oder Styrol, zur Gruppe „aromatische Stickstoffverbindungen“ Stoffe wie Isochinolin oder Inden, zur Gruppe „Naphthaline“ Naphthalin selbst oder Methylnaphthalin, zur Gruppe „polyaromatische Verbindungen“ Stoffe wie Biphenyl oder Acenaphthylen, und zur Klasse „Guaiacole“ Substanzen wie Eugenol oder Guaiacol.

Tabelle 1: Teerbestandteile im Produktgas¹¹

Substance groups	Component
Phenols	Phenol; 2-methylphenol; 4-methylphenol; 2,6-dimethylphenol; 2,5-dimethylphenol; 2,4-dimethylphenol; 3,5-dimethylphenol; 2,3-dimethylphenol; 3,4-dimethylphenol; 2-methoxy-4-methylphenol; catechol
Furans	Benzofuran; 2-methylbenzofuran; dibenzofuran
Aromatic compounds	Phenylacetylene; styrene; mesitylene; indene
Aromatic nitrogen compounds	Isoquinoline; indole; carbazole; quinoline
Naphthalenes	Naphthalene; 2-methylnaphthalene; 1-methylnaphthalene
Polyaromatic hydrocarbons (PAH) (without naphthalenes)	Biphenyl; acenaphthylene; acenaphthene; fluorene; anthracene; phenanthrene; 4,5-methylphenanthrene; 9-methylanthracene; fluoranthene; pyrene; benzo[a]anthracene; chrysene; benzo[b]fluoranthene; benzo[k]fluoranthene; benzo[a]pyrene; benzo[g,h,i]perylene; indeno[1,2,3-cd]pyrene
Guaiacols	guaiacol; eugenol; isoeugenol

4 Biomassevergasungsanlage in Güssing^{12, 13}

In Abbildung 16 ist das Schaltbild der Biomassevergasungsanlage in Güssing zu sehen.

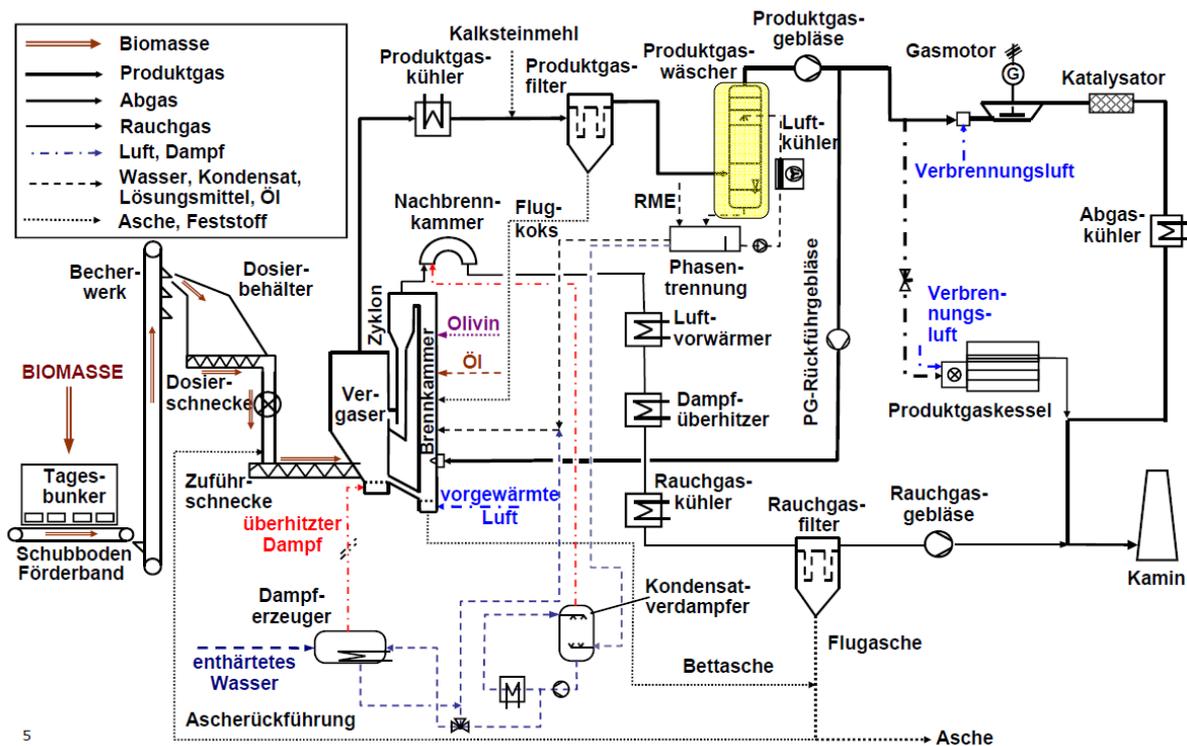


Abbildung 16: Schaltbild der Biomassevergasungsanlage Güssing¹³

Bei dieser Anlage handelt es sich um ein sogenanntes CHP (combined heat and power)-Kraftwerk. Es wird sowohl Wärme als auch Strom erzeugt und verwendet. Als Rohstoff werden Holzhackschnitzel verwendet. Die Vergasung findet in einem zweiteiligen Reaktor statt, dem Vergaser (stationäre Wirbelschicht) und der Brennkammer (zirkulierende Wirbelschicht). Als Vergasungsmittel findet im ersten Teil überhitzter Wasserdampf, der mittels der Abwärme aus der Bildung von stickstofffreiem Produktgas erzeugt wird, und im zweiten Teil Luft Verwendung. Nicht vergaste Bestandteile aus dem Vergaser gelangen mit dem Bettmaterial in die Brennkammer. Dort verbrennen die unvergasten Bestandteile und erwärmen somit wieder das zirkulierende Bettmaterial. Das Rauchgas aus der Brennkammer wird auch verwendet, um die Luft vorzuwärmen. Das Produktrohgas aus dem Vergaser wird

zuerst durch einen Wärmetauscher geführt und dabei von 850-900°C auf 160-180°C abgekühlt. Diese Abwärme wird als Fernwärme genutzt. Hier kondensieren Teile der vorhandenen Teere, werden aber mit dem Gasstrom mitgerissen. Mit einem beschichteten Gewebefilter wird das Rohgas entstaubt. Diese Partikel werden in die Verbrennungszone rückgeführt. Anschließend werden in einem mit Rapsölmethylester (RME) betriebenen Gaswäscher die vorhandenen Teere abgeschieden. Das Gas hat nach diesem Schritt 40°C. Ein Teil des RME wird entnommen, durch neuen ersetzt und in der Brennkammer verbrannt. Durch geeignete Verfahrenstechnik wird ein Rohgas-Teergehalt von 1,5-2,5 g/m³ erreicht. Ein Teil des Reingases wird ebenfalls in die Brennkammer zur Wärmeerzeugung rückgeführt. Mit einem weiteren Teil wird Fernwärme produziert und mit dem Rest wird mittels eines Gasmotors elektrische Energie erzeugt. Die günstige Zusammensetzung ermöglicht weitere Anwendungen des Produktgases. Forschungsprojekte zur Erzeugung von synthetischem Erdgas (SNG), Fischer-Tropsch-Diesel und Elektrizität mit Hilfe von Brennstoffzellen laufen bereits.

Die Zusammensetzung des im Gaswäschers abgetrennten Teers wurde noch nie untersucht, da die Teere bisher nur energetisch genutzt wurden.

5 Problemstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Evaluierung der Möglichkeiten der stofflichen Nutzung der teerbeladenen Gaswäscherfraktion aus der Biomassevergasungsanlage in Güssing.

Da über die Zusammensetzung der Gaswäscherfraktion nichts bekannt war, sollte im ersten Teil der Arbeit der Rohstoff ^1H -NMR Spektroskopie und Gaschromatographie mit Massenspektroskopiedetektor analysiert werden. Zur Anreicherung der aromatischen Anteile sollte eine Methode gefunden werden, den zur Gaswäsche eingesetzten Rapsölmethylester (RME) abzutrennen. Aufbauend auf den Ergebnissen sollte die mögliche technische Nutzung der enthaltenen aromatischen Komponenten diskutiert werden.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte anhand von Modellverbindungen untersucht werden, ob die Gaswäscherfraktion chemisch so modifiziert werden kann, dass sie als Zumischkomponente für sogenannten Rapsasphalt stofflich genutzt werden kann. Dazu sollten die aromatischen Komponenten einerseits durch Verknüpfung über Methylenbrücken, andererseits durch kovalente Bindung an RME über Friedel-Crafts-Reaktionen in höhermolekulare Verbindungen umgewandelt werden.

6 Analyse der Gaswäscherfraktion

Eingesetzt wurde der mit Aromaten angereicherte Rapsölmethylester (RME) aus dem Gaswäscher aus der Anlage in Güssing. Zurzeit wird dieses Gemisch thermisch zur Beheizung des Reaktors verwendet. Zur Identifizierung der einzelnen Verbindungen war es notwendig, die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH's) vom RME abzutrennen. Dies wurde destillativ und säulenchromatographisch versucht.

6.1 Destillative Trennung

Die Destillation wurde im Vakuum durchgeführt. ($2,3 \times 10^{-2}$ mbar) und die bei 96-105°C und 119-125°C erhaltenen Fraktionen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert. Es zeigte sich, dass eine Auftrennung nach PAH's und Fettsäureester nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte. In beiden Fraktionen waren, wenn auch in unterschiedlichen Intensitäten, in den NMR-Spektren Signale im Bereich der Aromaten und der signifikante Esterpeak vorhanden (Abb. 17).

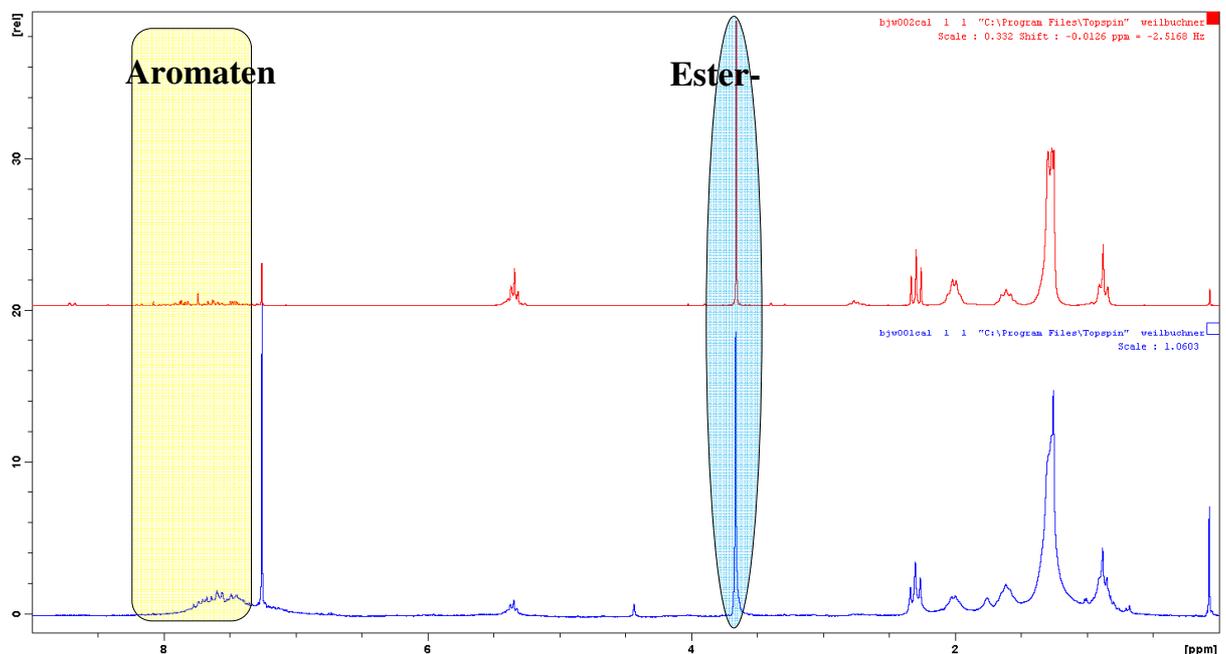


Abbildung 17: Vergleich der Fraktionen der Destillation

6.2 Säulenchromatographische Trennung

6.2.1 Durchführung der Trennung

Die Grundlage dieser Methode ist die Auftrennung von Substanzgemischen anhand ihrer Polarität. Durch Dünnschichtchromatogramme (DC) wurde zuerst ein vernünftiges Laufmittel bzw. Laufmittelgemisch gesucht. Die R_F -Werte sollten hier am besten zwischen 0,35 und 0,5 liegen. Für größere Substanzmengen wurde eine MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) verwendet. Mittels Kleinversuchen wurde ermittelt, wie stark die Säule mit Substanz beladen werden kann. Laut DC waren zwei Komponentengruppen zu unterscheiden, sowohl im R_F -Wert als auch in der Detektion bzw. Färbung.

Es wurden ca. 93 g Probe auf 920 g Kieselgel aufgegeben. Als Laufmittel diente Petrolether. Es wurde ein Fluss von bei 60 ml/min eingestellt. Die Detektion erfolgte mit einem UV-Detektor bei 254 nm. Insgesamt wurden 110 Fraktionen gesammelt, die zu zwei Großfraktionen (A, B) vereinigt wurden. Die Trennung wurde gestoppt, nachdem der UV-Detektor kein weiteres Absorptionsmaximum registriert hatte. Nach Abzug des Lösungsmittels kam es in Fraktion A zur Phasentrennung. Es bildeten sich eine feste (A1) und eine flüssige (A2) Phase aus. Die Auswagen betragen 16,98 g für A1 und 10,77 g für A2. Der braune Rückstand in der Säule wurde abschließend mit einem 1:1-Gemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ herauseluiert. Die Fraktionen wurden mittels GC-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

6.2.2 GC-MS Analyse

Die GC-MS-Analyse erfolgte nach folgendem Temperaturprogramm: 80°C (3 min); +10°C/min; 290°C (20 min). Das Trägergas war Helium und die Injektortemperatur betrug 300°C. Die Auswertung erfolgte mittels NIST 05 MS-Library.

Bei A1 und A2 lag die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um die vorgeschlagenen Verbindungen handelt, zwischen 6 und 77%, bei B zwischen 20 und 76%.

Aus dem Gaschromatogramm der vorwiegend festen Aromatenfraktion (A1) erkennt man bei 8,4 min als Hauptkomponente Naphthalin (Abbildung 18). Naphthalin wurde durch Referenzmessungen zweifelsfrei identifiziert.

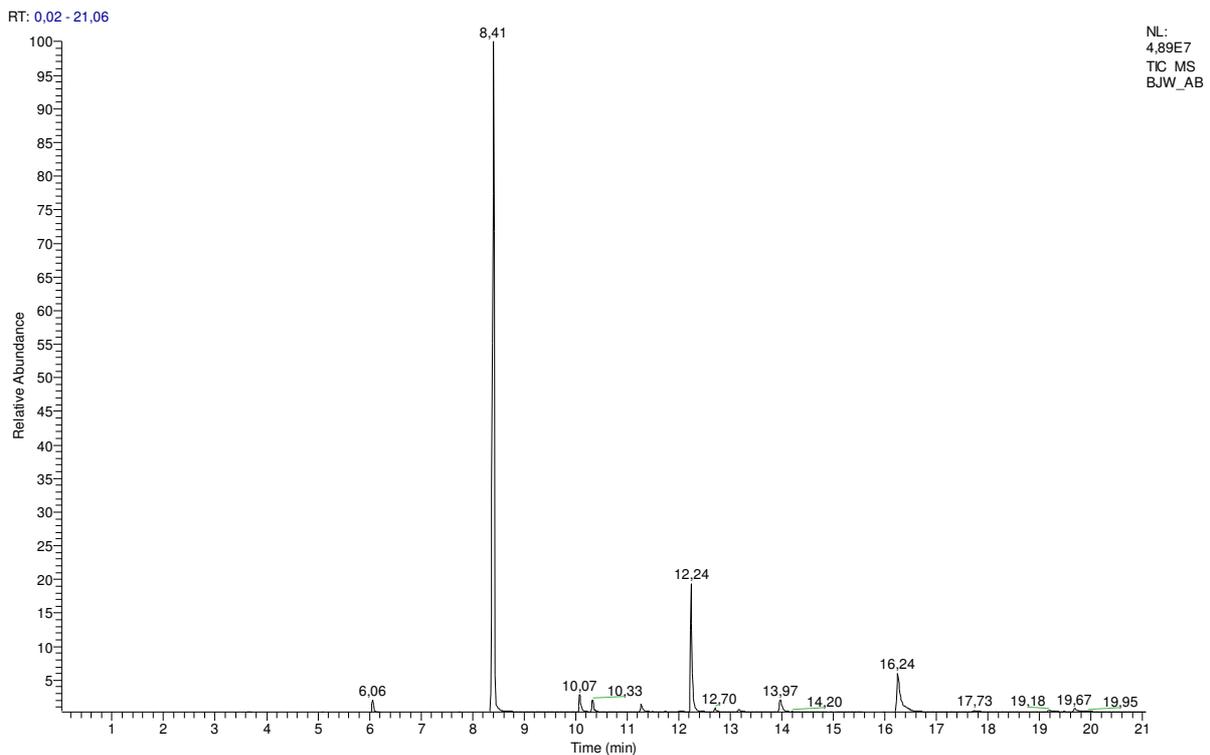


Abbildung 18: Gaschromatogramm der Fraktion A1

Nennenswerte Mengen sind noch von Acenaphthylen (12,24 min) und den Isomeren Anthracen und Phenanthren (16,23 min) vorhanden. Außerdem wurden in sehr geringen Konzentrationen Verbindungen der vorher in Tabelle 1 angeführten Gruppen der aromatischen Verbindungen, Furane, polyaromatischen Verbindungen und Naphthaline gefunden.

In Fraktion A2 (Abbildung 19) ist neben dem eindeutig identifizierten Naphthalin Acenaphthylen eine Hauptkomponente.

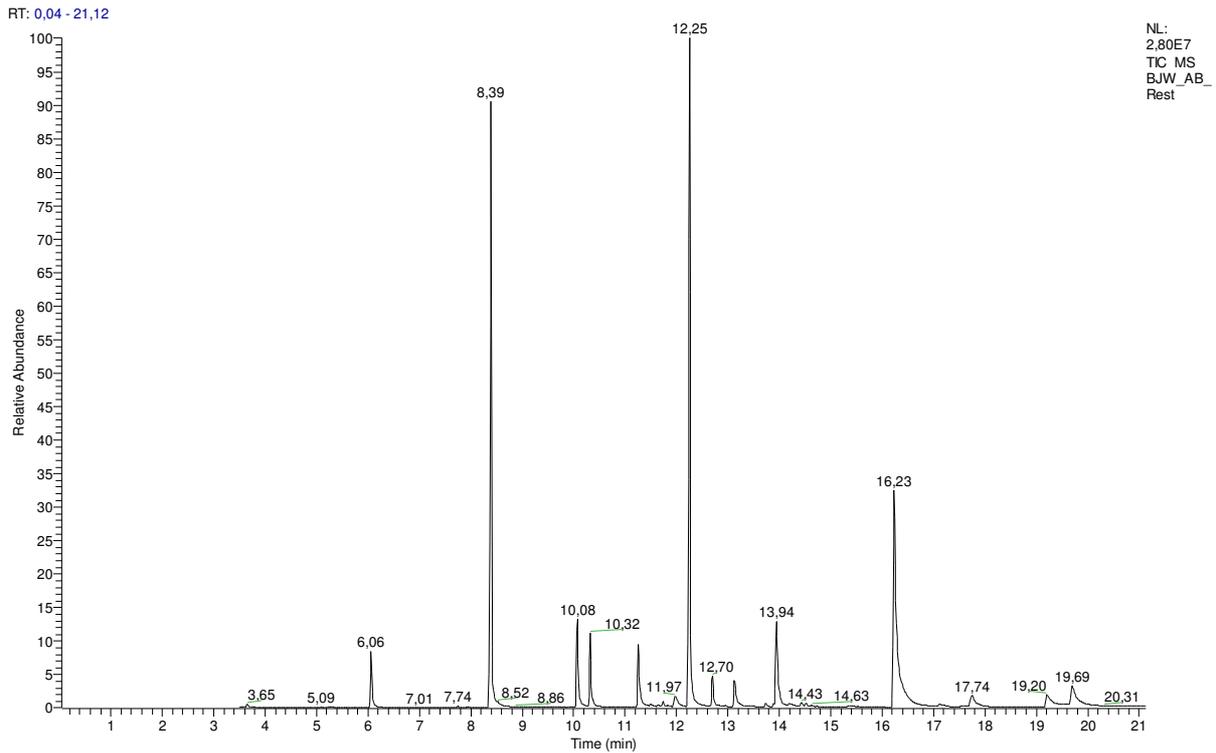


Abbildung 19: Gaschromatogramm der Fraktion A2

Auch die Isomere Anthracen und Phenanthren sind in größerer Menge vorhanden. Auch in dieser Fraktion sind Verbindungen der Gruppe der aromatischen Verbindungen, der Furane, der polyaromatischen Verbindungen und der Naphthaline detektiert worden.

Die Fraktion B enthält laut GC-MS Analyse nur Fettsäureester in unterschiedlichen Anteilen (Abbildung 20).

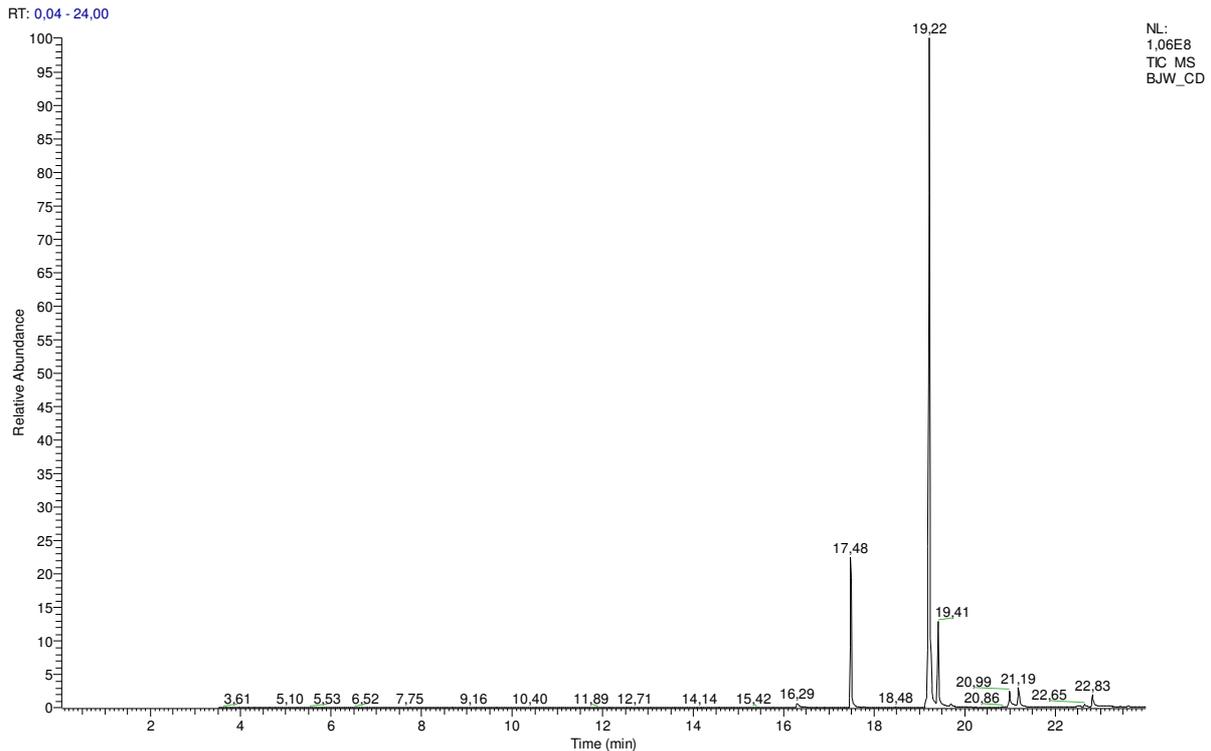


Abbildung 20: Gaschromatogramm der Fraktion B

Die Hauptbestandteile sind Palmitinsäure- und Ölsäuremethylester. Aromatische Komponenten wurden nicht gefunden, die chromatographische Abtrennung der Teere vom RME war also erfolgreich.

In den Tabellen 2-6 sind die den Signalen zugeordneten möglichen Verbindungen und ihre Verteilung in den verschiedenen Fraktionen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2: detektierte aromatische Verbindungen

Retentionszeit [min]	mögliche Verbindungen	Fraktionen		
		A1	A2	B
6,06		X	X	-

Tabelle 3: detektierte Furane

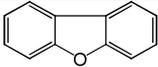
Retentionszeit [min]	mögliche Verbindungen	Fraktionen		
		A1	A2	B
13,16		X	X	-

Tabelle 4: detektierte polyaromatische Verbindungen

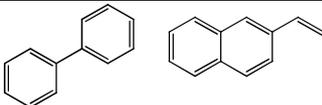
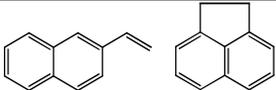
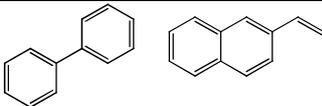
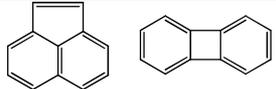
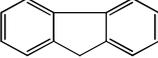
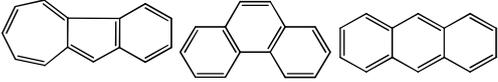
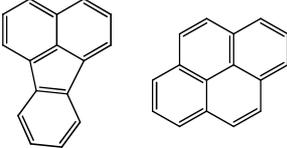
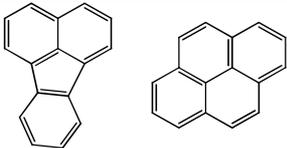
Retentionszeit [min]	mögliche Verbindungen	Fraktionen		
		A1	A2	B
11,27		X	X	-
11,74		X	X	-
12,04		-	X	-
12,24		X	X	-
12,70		X	X	-
13,97		X	X	-
16,24		X	X	-
17,73		-	X	-
19,18		X	X	-
19,67		X	X	-

Tabelle 5: detektierte Naphthaline

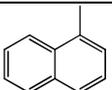
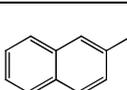
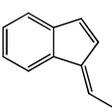
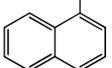
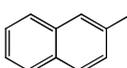
Retentionszeit [min]	mögliche Verbindungen	Fraktionen		
		A1	A2	B
8,40		X	X	-
10,07	 	X	X	-
10,34	  	X	X	-

Tabelle 6: detektierte Fettsäuremethylester

Retentionszeit [min]	mögliche Verbindungen	Fraktionen		
		A1	A2	B
17,48	C 16:0 Methylester	-	-	X
19,22	C 18:1 Methylester	-	-	X
19,41	C 18:0 Methylester	-	-	X
21,00	C 20:1 Methylester	-	-	X
21,19	C 20:0 Methylester	-	-	X
22,83	C 22:0 Methylester	-	-	X

6.2.3 ¹H-NMR Analyse

Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde bestätigt, dass Naphthalin den Hauptanteil in Fraktion A1 bildet. Das ¹H-NMR-Spektrum der Fraktion A2 ist in Abbildung 21 dargestellt. Abbildung 22 zeigt einen Vergleich des Aromatenbereichs von A2 mit dem Spektrum von Naphthalin.

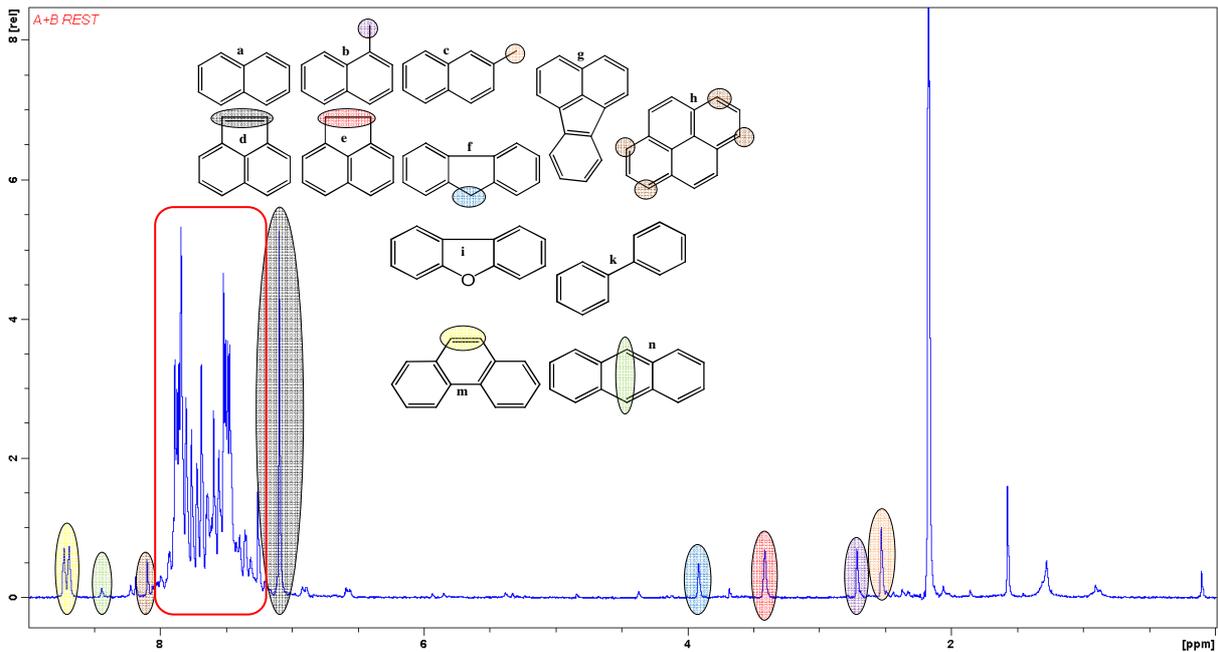


Abbildung 21 : ^1H -NMR Spektrum der Fraktion A2

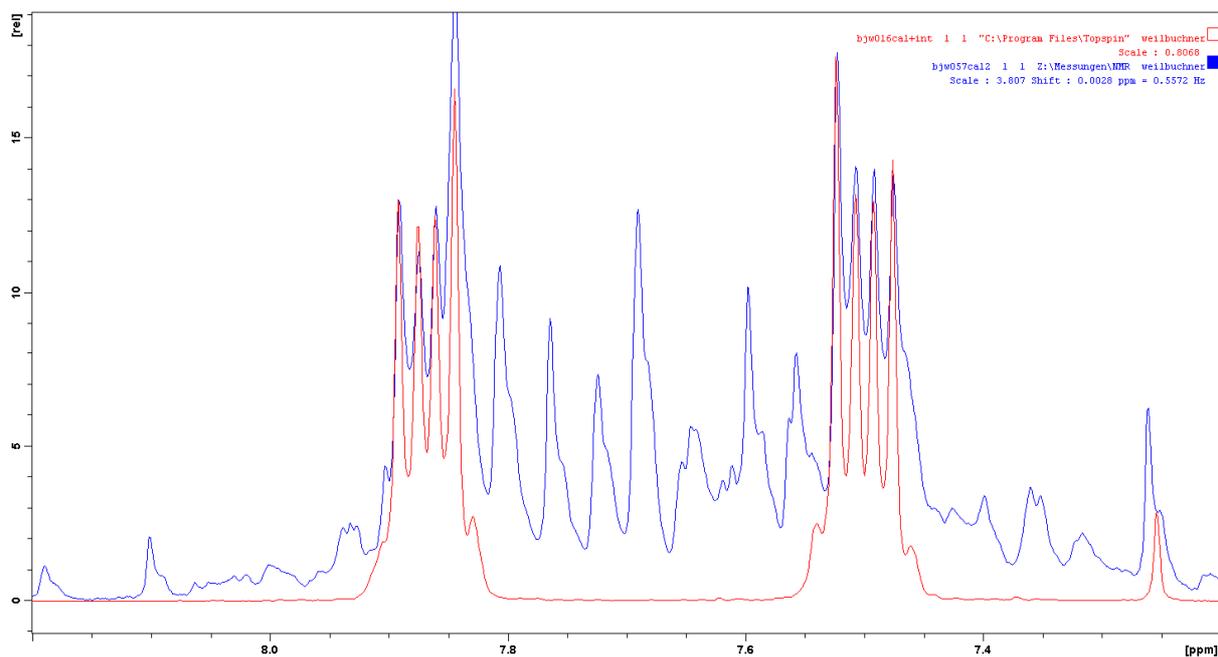


Abbildung 22: Vergleich des ^1H -NMR Spektren von A2 und Naphthalin

Auch wenn keine eindeutige Zuordnung möglich ist, da im Aromatenbereich viele Signale überlappen, können verschiedene Signale den laut GC-MS Analyse enthaltenen Verbindungen zugeordnet werden. Naphthalin (a) wurde durch Referenzmessungen im ^1H -NMR zweifelsfrei identifiziert. Im Bereich über 8 ppm sind drei Signale zuordenbar. Das Duplett bei 8,7 ppm gehört zu den Protonen der 8- bzw.

9-Position von Phenanthren (m). Das Singlett bei 8,4 ppm stammt von den Protonen am C8 bzw. C9 von Anthracen (n). Der Struktur von Pyren (h) kann man das Signal bei 8,1 ppm zuweisen. Dass Acenaphthylen (d) eine Hauptkomponente neben Naphthalin ist, bestätigt das Singlett-Signal (7,1 ppm) der Protonen an C1 bzw. C2. Bei 3,9 ppm erscheint der Peak von Fluoren (f). Weiters gelingt auch der Nachweis von Acenaphthen (e; 3,4 ppm). Die Unterscheidung von 1- und 2-Methylnaphthalin ist möglich. Das am α -Kohlenstoff substituierte Naphthalin (b) hat sein Signal bei 2,7 ppm. Das Signal des β -substituierten (c) ist etwas zu kleineren Werten verschoben (2,5 ppm).

Das $^1\text{H-NMR}$ der Fraktion B ist in Abbildung 23 dargestellt und zeigt, dass gesättigte und ungesättigte Fettsäureester vorliegen.

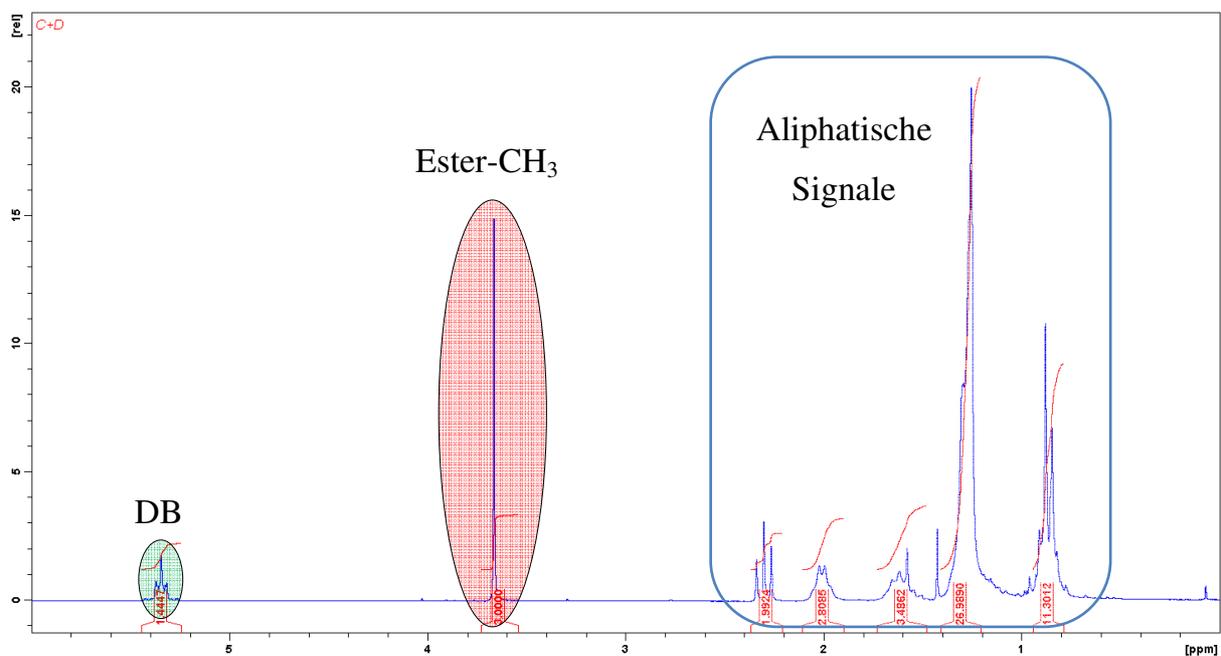


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Fraktion B

Aus dem Verhältnis der Integrale des Esterpeaks bei 3,62 ppm und der Doppelbindung bei 5,33 ppm (3:1,44) lässt sich abschätzen, dass der eingesetzte RME zu 75% aus ungesättigten und zu 25% aus gesättigten Fettsäureestern besteht.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung der aus der Säule gespülten Rückstände, dargestellt in Abbildung 24, zeigte, dass sich darin keine weiteren Aromaten befinden.

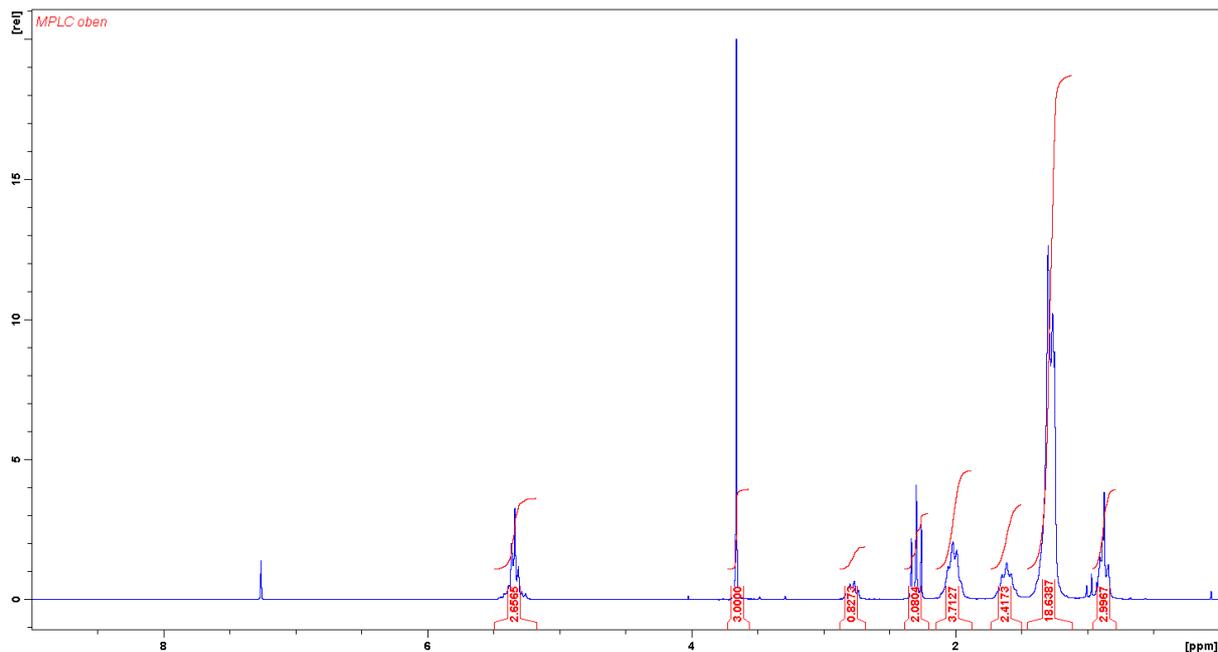


Abbildung 24: ¹H-NMR Spektrum des Säulenrückstandes der MPLC

7 Mögliche technische Anwendung einzelner aromatischer Komponenten

Viele der in der Gaswäsche fraktion enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen großindustriell aus Steinkohleteer gewonnen. Da dieser Rohstoff noch in ausreichenden Mengen verfügbar ist, um den Bedarf zu decken, werden zurzeit keine anderen Produktionswege kommerziell beschritten. Im Wesentlichen werden damit Farbstoffe, Kunststoffe und Pharmazeutika hergestellt.¹⁴ Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die technische Verwendung der Hauptkomponenten gezeigt. Bewusst nicht erwähnt wird die Herstellung halogenerter Derivate auf Grund ihrer ökologischen Bedenklichkeit.

7.1 Naphthalin

Der Großteil der weltweiten Produktion wird zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, einem Zwischenprodukt bei der Synthese von Weichmachern für

PVC, verwendet.¹⁵ Durch den großen Bedarf an Kunststoffen ist heutzutage aber o-Xylol das Hauptausgangsmaterial (~75%).¹⁶

Ausgehend von Naphthalin benutzt man im industriellen Maßstab die Methode der Gasphasenoxidation zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid. Die Bildung aus Naphthalin erfolgt nach in Abbildung 25 zu sehender Reaktionsgleichung.

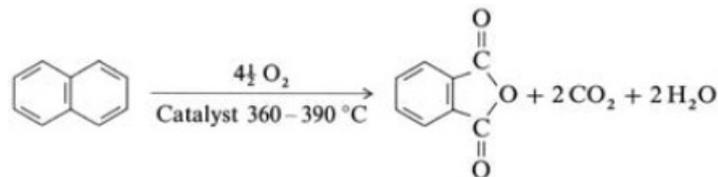


Abbildung 25: Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation¹⁶

In einem Rohrreaktor wird flüssiges Naphthalin in einen Strom heißer Luft eingebracht, wo es sofort verdampft. Dieses Gemisch durchläuft den Reaktor, wobei es durch einen Katalysator zur Reaktion gebracht wird. Übliche Katalysatoren sind feinverteilter Titandioxid und Vanadiumoxid. Aufgebracht sind diese aus Ringen aus Silikaten, Carbiden oder Aluminium. Um die Selektivität zu steigern, werden Komponenten wie Antimon, Rubidium, Cäsium, Niob oder Phosphor zugemischt. Das Produktgas wird in einen Kondensator geleitet und das Phthalsäureanhydrid dort abgeschieden. Durch eine anschließende Zweistufendestillation wird das Rohprodukt aufgereinigt.¹⁶

Weitere Anwendungen für Naphthalin sind Farbstoffe, insbesondere Azofarbstoffe basierend auf 2-Naphthol und Naphthalinsulfonsäuren (Abbildung 26).¹⁶

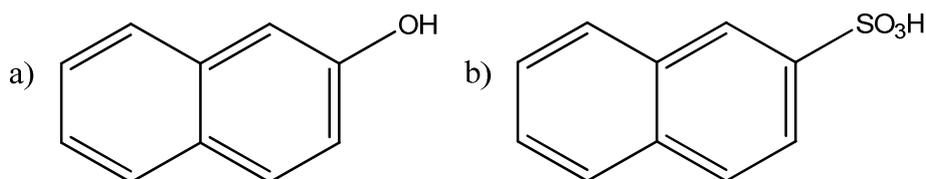


Abbildung 26: a) 2-Naphthol und b) 2-Naphthalinsulfonsäure

Die Darstellung der Naphthalinsulfonsäuren ist äußerst aufwendig, da sich Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfonsäuren bilden können. Durch verschiedenste Reaktionsbedingungen und Trennverfahren sind diese Verbindungen im technischen Maßstab zugänglich.

2-Naphthol wird aus dem Natriumsalz der 2-Naphthalinsulfonsäure und NaOH in Schmelze bei 320°C hergestellt. Nach Ende der Reaktion wird die Schmelze in einen Überschuss Wasser geleert. Mit verd. H₂SO₄ neutralisiert man die resultierende Lösung und das Rohprodukt scheidet sich als Öl ab. Die Aufreinigung erfolgt destillativ. Eine neuere und umweltschonende Methode beruht auf Alkylierung des Naphthalins und anschließender Isomerisierung. Katalysiert wird diese Reaktion durch Phosphorsäure bei 240°C. Die abschließende katalytische Oxidation führt zu einem Hydroperoxid, welches durch Zugabe von verd. H₂SO₄ zu 2-Naphthol in hoher Ausbeute gespalten wird.¹⁷

Naphthalin ist auch ein Ausgangsprodukt für Tetralin und Decalin (Abbildung 27), die als Lösungsmittel für Fette, Harze oder Lacke verwendet werden.

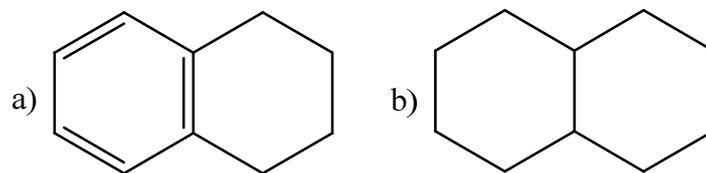


Abbildung 27: a) Tetralin und b) Decalin

Industriell hergestellt werden sie durch selektive Hydrierung bzw. Flüssigphasenhydrierung, beides in Gegenwart eines Nickelkatalysators.

Durch Oxidation von Naphthalin erhält man Naphthochinon (Abbildung 28), ein Ausgangsmaterial der Vitamin K-Synthese.¹⁵

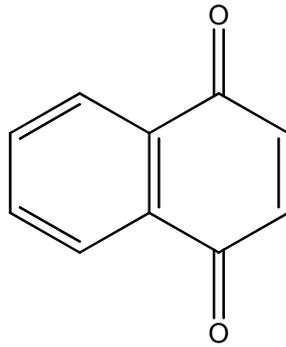


Abbildung 28: Naphthochinon

7.2 1- und 2-Methylnaphthalin¹⁵

Gemische von 1- und 2-Methylnaphthalin können als Thermoöle in Transformatoren eingesetzt werden. 1-Methylnaphthalin kann durch Isomerisierung in 2-Methylnaphthalin überführt werden (Abbildung 29).

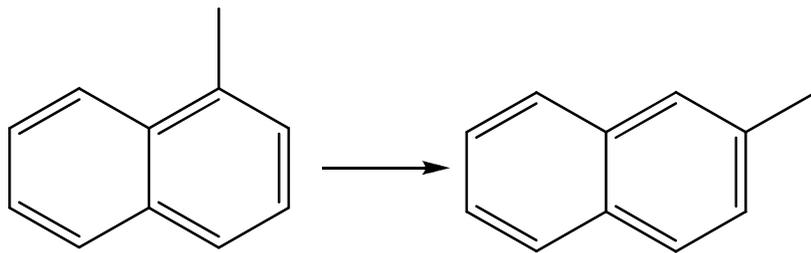


Abbildung 29: Isomerisierung von 1-Methylnaphthalin zu 2-Methylnaphthalin

In einem Zwei-Flüssigphasen-Reaktor wird diese Reaktion durch ein Gemisch von Phosphorsäure und Bortrifluorid bei 100-160°C katalysiert. Der zusätzliche Einsatz eines Phasentransferkatalysators erhöht die Ausbeute.¹⁸ Festbettströmungsreaktoren und Katalysatoren auf Zeolithe-Basis sind eine weitere Möglichkeit zur Durchführung der Isomerisierung. Das 1-Methylnaphthalin wird dem Trägergas zudosiert. Die Reaktortemperatur soll im Bereich zwischen 250 und 400°C liegen. Das Produkt, 2-Methylnaphthalin, wird in einer Kühlfalle abgeschieden.¹⁹

Durch Oxidation von Methylnaphthalin und anschließender Henkel-Umlagerung wird 2,6-Naphthalindicarbonsäure dargestellt (Abbildung 30).

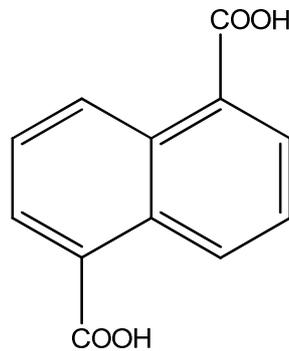


Abbildung 30: 2,6-Naphthalindicarbonsäure

Anwendungsgebiete für diese Verbindung sind die Produktion von temperaturbeständigen Polyesterfasern und -filmen, und die Herstellung von Flüssigkristallpolymeren.

7.3 Anthracen²⁰

Aus Anthracen wird fast ausschließlich Anthrachinon hergestellt.²¹ Damit wird die große Palette der Anthrachinonfarbstoffen zugänglich. Immer größere Bedeutung findet Anthrachinon als Katalysator beim alkalischen Aufschluss von Holz in der Papiererzeugung.

Es gibt zwei verschiedene Prozesse zur industriellen Produktion von Anthrachinon aus Anthracen. Der klassische Weg und immer noch im großen Maßstab angewandte ist die Oxidation mit Chromsäure (Abbildung 31).

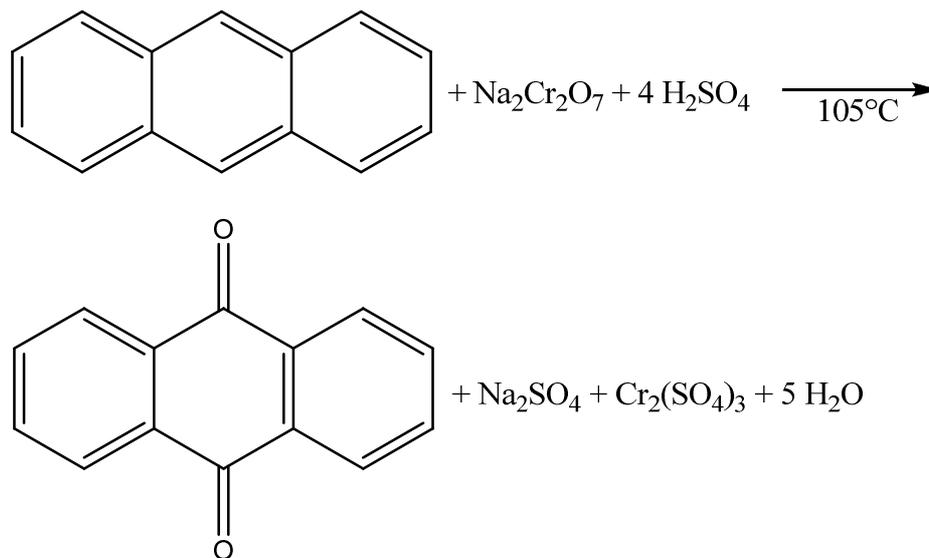


Abbildung 31: Herstellung von Anthrachinon mit Chromsäure

Fein pulverisiertes Anthracen wird mit Wasser, unter Zuhilfenahme eines Benetzungsmittels, in einen großen Rührkessel gefüllt. Zu Beginn der Oxidation werden abwechselnd kleinen Mengen an Schwefelsäure und Natriumdichromatlösung zugegeben. Die Temperatur soll 105°C nicht überschreiten und wird über die Dosierung der Reagenzien gesteuert. Der am Ende der Reaktion erwünschte Überschuss an Oxidationsmittel wird mit Hydrogensulfit neutralisiert. Die Oxidation dauert 30-36 Stunden. Nach Abfiltrieren und Waschen erhält man Anthrachinon mit einer Reinheit von 95%. Nach Trocknung und anschließender Umkristallisation kann man den Reinheitsgrad auf 99% erhöhen.

Die zweite Möglichkeit ist die Dampfphasen-Oxidation von Anthracen mit Luft (Abbildung 32). Die Umsetzung ist nahezu quantitativ. Als Hauptnebenprodukt fällt Phthalsäureanhydrid an. Der Vorteil dieses Prozesses ist es, dass das produzierte Anthrachinon eine Reinheit von mindestens 99% aufweist.

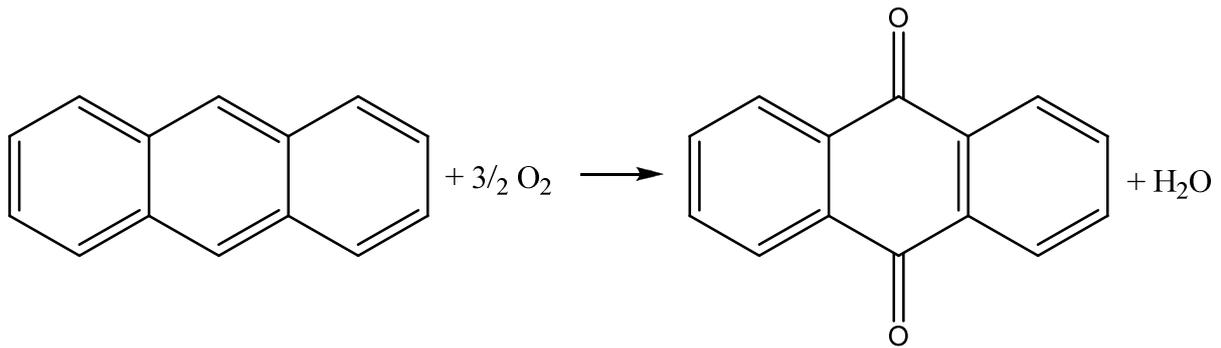


Abbildung 32: Herstellung von Anthrachinon durch Dampfphasen Oxidation

Anthracen wird mittels vorgeheiztem Luft/Wasserdampf-Gemisch verdampft und vorsichtig mit mehr Luft vermischt. Die Reaktion findet in einem katalytischen Ofen statt. Als Katalysator fungiert Eisenvanadat. Das entstandene Produktgas strömt anschließend durch Wärmetauscher, Kühltürme und Staubfilter. Um die Aktivität des Katalysators aufrecht zu erhalten, wird der Luft ein kleiner Anteil Ammoniak beigemischt.

7.4 Dibenzofuran²²

Wegen seiner hohen Temperaturbeständigkeit wird Dibenzofuran (Abbildung 31) als Bestandteil von Thermoölen verwendet.

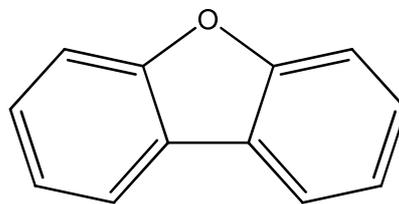


Abbildung 33: Dibenzofuran

Als Beimischung von Methylnaphthalin, das als Farbcarrrier beim Bedrucken synthetischer Fasermaterialien dient, erhöht es die Lichtehttheit der resultierenden Färbung.²³

In Kunststoffen werden Derivate der Dibenzofuranphosphonigsäure (Abbildung 34) als Stabilisatoren und Antioxidantien eingesetzt.

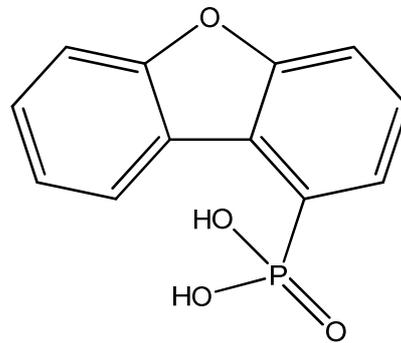


Abbildung 34: Dibenzofuranphosphonigsäure

Die heterocyclische Verbindung wird bei hohen Temperaturen in der Gasphase mit Phosphortrichlorid umgesetzt. Um Nebenreaktionen zu vermeiden, werden mildere Bedingungen und der Einsatz von Friedel-Crafts-Katalysatoren bevorzugt.²⁴

7.5 Biphenyl¹⁴

Biphenyl wird industriell auf zwei Arten hergestellt. Als erstes entsteht es bei der thermischen oder katalytischen Hydrodealkylierung von Toluol, gezeigt in Abbildung 33. Durchgeführt wird diese Reaktion bei 700°C und hohem Druck in einem Rohrreaktor. Das Verhältnis Wasserstoff zu Toluol beträgt 4:1. Das Biphenyl ist nach Abtrennung von Gas und Destillation von Benzol im Rückstand enthalten. Pro 100 kg Benzol entsteht 1 kg Biphenyl²⁶.

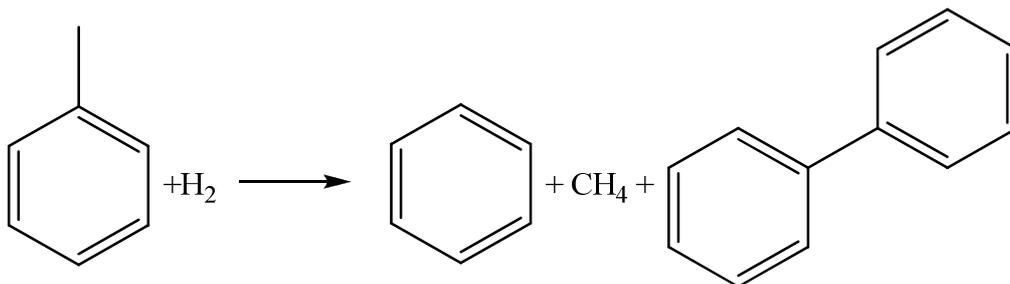


Abbildung 35: Hydrodealkylierung

Ein älteres Verfahren, dargestellt in Abbildung 36, ist die thermische Dehydrokondensation von Benzol. Die Qualität des Produktes ist höher als bei der Toluolroute. Die Bildung von Biphenyl startet bei 480°C und die Menge erhöht sich bei steigender Temperatur und Verweilzeit im Rohrreaktor.²⁵

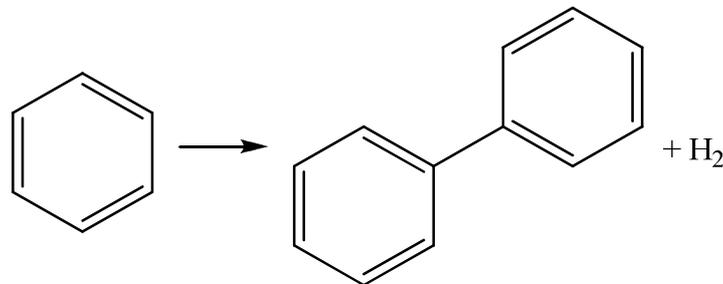


Abbildung 36: Dehydrokondensation von Benzol

Durch die hohe thermische Stabilität ist Biphenyl ein wichtiges Wärmeübertragungsmittel. Im Verbund mit Diphenylether wird es als Schmelzpunkterniedriger verwendet.

Große Mengen Biphenyl werden als Farbstoffcarrier zur Färbung von Polystyrol benutzt.²⁶

7.6 Acenaphthen und Acenaphthylen¹⁴

Im großen Maßstab wird aus Acenaphthen (Abbildung 37a) Naphthalsäureanhydrid (Abbildung 37c) hergestellt.

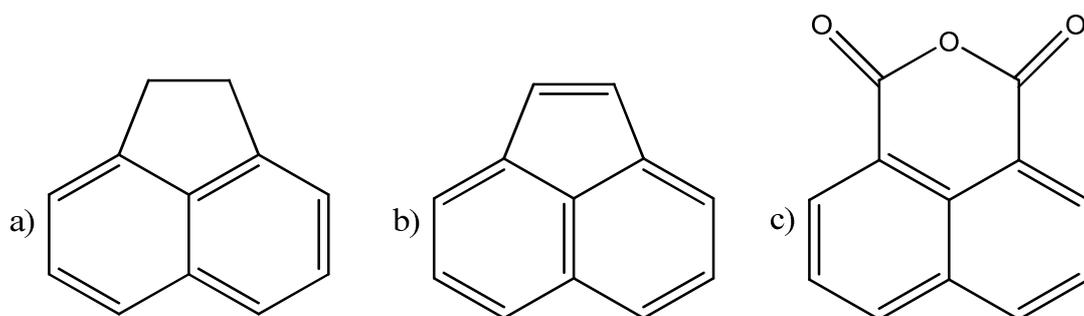


Abbildung 37: a) Acenaphthen, b) Acenaphthylen und c) Naphthalsäureanhydrid

Die Flüssigphasenoxidation mit Luft in Anwesenheit von Cobalt- und Manganacetat wird im Rohrreaktor ausgeführt.²⁷ Eine zweite Möglichkeit ist die Oxidation in der Gasphase bei 300-400°C mit Hilfe von vanadiumhaltigen Katalysatoren.²⁸

Ein Anwendungsbereich von Acenaphtylen (Abbildung 37b) ist die thermische Stabilisierung von Polystyrol durch Copolymerisation. Wird Acenaphtylen mit Acetylen in Anwesenheit eines Lewiskatalysators polymerisiert, erhält man elektrisch leitfähige Kunststoffe mit antistatischer Wirkung.

7.7 Fluoren¹⁴

Ein wichtiges Produkt aus Fluoren (Abbildung 38a) ist Fluoren-9-carbonsäure (Abbildung 38b), ein Intermediat pharmazeutischer Präparate, wie Antidiabetika. Hier wird Fluoren mit Dialkylcarbonat und Alkalihydrid oder Kaliumalkoholat umgesetzt und anschließend mit einer Säure neutralisiert. Der so entstandene Fluoren-9-carbonsäureester wird am Ende verseift, auskristallisiert und gewaschen.²⁹

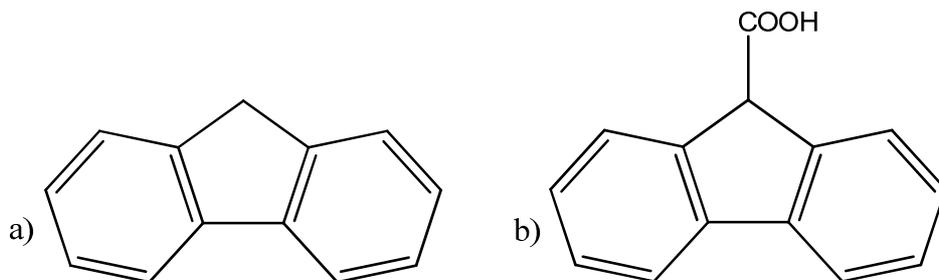


Abbildung 38: a) Fluoren und b) Fluoren-9-carbonsäure

Pflanzenwachstumsregulatoren sind eine weitere Anwendung. Sie entstehen durch eine Friedel-Crafts-Reaktion von Fluoren mit Phthalsäureanhydrid. Katalysiert wird diese durch Aluminiumchlorid.³⁰

7.8 Fluoranthene¹⁴

Fluoranthene (Abbildung 39) wird zur Produktion von Farbstoffen und Farbstoffintermediaten eingesetzt.

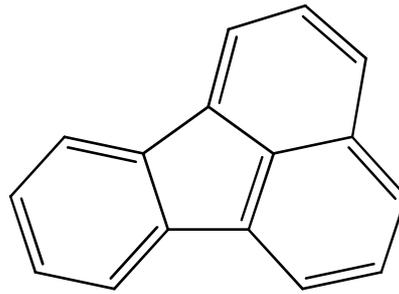


Abbildung 39: Fluoranthene

Ein olivgrüner Farbton entsteht bei der Kondensation mit 1-Amino-4-benzoylaminoanthrachinon. Dieser eignet sich besonders zur Färbung von Baumwollstoffen³¹. 2,3-Dihydrofluoranthene, ein Intermediat, wird durch Metallierung mit einem Alkalimetall und darauffolgender Hydrolyse synthetisiert. Nach abschließender Destillation erhält man das reine Produkt, das weiteren Verfahrensschritten zugeführt werden kann.³²

Auch pharmazeutische Wirkstoffe sind zugänglich, wie Aminoalkohole des Fluoranthens, welche antibakterielle Wirkung zeigen.³³

7.9 Phenanthren¹⁴

Phenanthren (Abbildung 40a) ist Grundlage zur Produktion von 9,10-Phenanthrenchinon (Abbildung 40b). Dies erfolgt als Flüssigphasenoxidation mit Hilfe von Chromaten oder katalytisch mit Sauerstoff.

2,2'-Diphensäure (Abbildung 40c), ist ein weiteres Produkt. Es bildet sich durch die Reaktion von Phenanthren mit Peressigsäure und Wasserstoffperoxid.³⁴

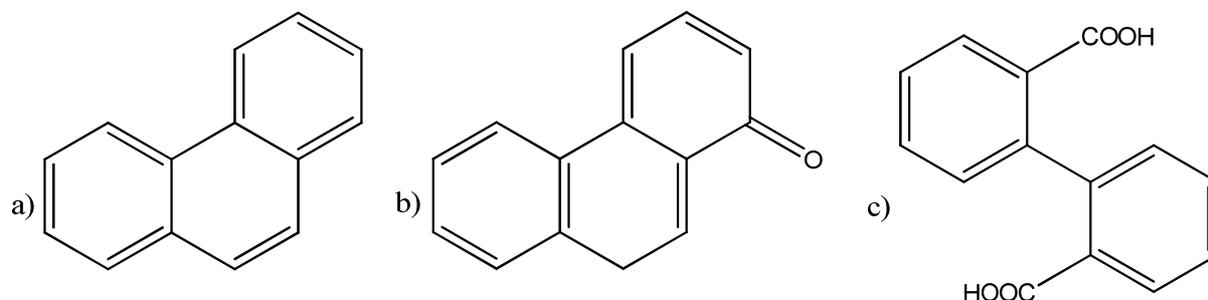


Abbildung 40: a) Phenanthren, b) 9,10-Phenanthrenchinon und c) 2,2'-Diphensäure

Elektrisch leitende Verbindungen werden durch Dotierung von Phenanthrendiazoniumsalzen mit Alkali- oder Erdalkalimetallen dargestellt. So ist es möglich Halbleiter, Solarzellen oder ähnliches herzustellen.³⁵ Für Flüssigkristallanzeigen kann man alkylierte Dihydrophenanthrencarbonsäuren verwenden.

7.10 Pyren¹⁴

Wie viele polyaromatischen Kohlenwasserstoffe ist auch Pyren (Abbildung 40a) ein Ausgangspunkt für Farbstoffe und deren Zwischenstufen. In Abbildung 40b ist eines dieser Intermediate, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, abgebildet. Es entsteht durch Halogenierung von Pyren und anschließender Oxidation.

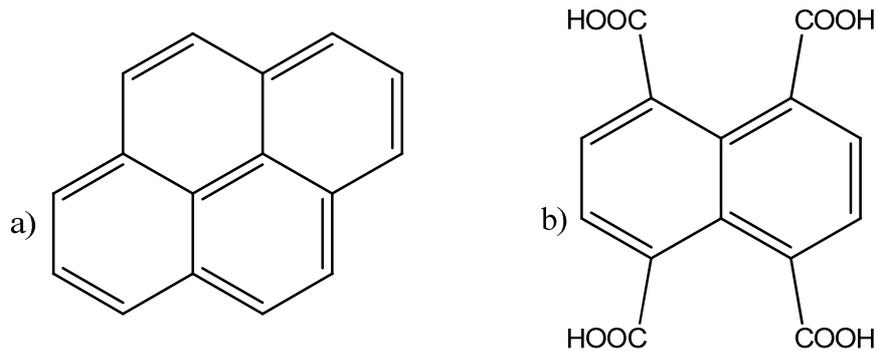


Abbildung 40: a) Pyren und b) Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure

8 Stoffliche Nutzung als Zumischkomponente zu Rapsasphalt

8.1 Bitumen³⁶

Bitumen wird aus Rohöl erzeugt. Es wird bei dessen Destillation gewonnen. Die Zusammensetzung variiert je nach Förderort und so auch die Eigenschaften. Im Wesentlichen kann man Bitumen in zwei Gruppen einteilen, in Asphaltene und Maltene. Asphaltene sind in n-Heptan unlösliche braune bis schwarze Feststoffe. Außer Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sie etwas Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff. Sie weisen eine hohe Polarität, eine komplexe aromatische Struktur und ein ziemlich hohes Molekulargewicht auf. Die Asphaltene haben einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften des Bitumens. Eine Erhöhung des Asphaltengehalts ergibt härteres Bitumen mit höherem Erweichungspunkt und höherer Viskosität. Sie machen 5-25% des Bitumens aus. Die Maltene ihrerseits kann man in drei Kategorien einteilen: gesättigte Kohlenwasserstoffe, naphthenische Aromaten und polare Aromaten. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bestehen aus verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffen zusammen mit Alkyl-naphthenen und einigen Alkylaromaten. Sie sind unpolare, viskose, gelblich bis weiße Öle. Sie besitzen ein ähnliches Molekulargewicht wie die Aromaten. Diese Gruppe stellt 5-20% des Bitumens. Naphthenische Aromaten beinhalten die alkylierten naphthenischen aromatischen Verbindungen mit niedrigerem Molekulargewicht. Sie machen 40-65% des Bitumens aus und sind dunkelbraune viskose Flüssigkeiten.

Polare Aromaten sind in n-Heptan löslich und wie die Asphaltene bestehen sie hauptsächlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Weiters enthalten sie geringe Mengen an Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff. Sie sind dunkelbraun, fest oder teilweise gelöst und sehr polar. Sie haben polymere cycloaliphatische Struktur.

Die polaren Aromaten verhalten sich als Dispergiermittel für die Asphaltene. Die makroskopische Anordnung der Inhaltsstoffe erfolgt in Mizellenform (Abbildung 41) Das Verhältnis zwischen Asphaltene und Maltene ist für den Charakter des Bitumens verantwortlich. Bei zunehmender Temperatur nimmt auch das Volumen der Maltene zu und die Asphaltene Mizellen können keinen Cluster mehr bilden. Umgekehrt nimmt bei sinkenden Temperaturen das Volumen der Maltene ab und die Mizellen können einen Verbund bilden.

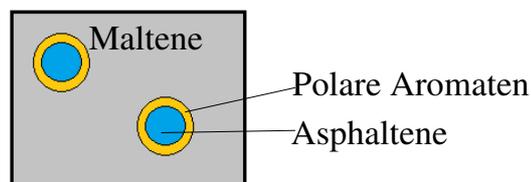


Abbildung 41: Mizellenbildung im Bitumen

8.2 Asphalt und Rapsasphalt ³⁷

Unter Asphalt versteht man ein natürlich vorkommendes oder technisch hergestelltes Gemisch aus Bitumen oder bitumenhaltigen Bindemitteln und Mineralstoffen sowie gegebenenfalls weiteren Zuschlägen und/oder Zuschlagstoffen.

Naturasphalt entsteht durch oxidative Polymerisation der schwer flüchtigen Erdölrückstände und hat einen schwankenden Mineralstoffgehalt. Man unterscheidet dabei zwischen Asphaltiten mit geringem Mineralstoffgehalt und hoher Härte, und Asphaltgesteinen mit hohem Mineralstoffgehalt.

Als **künstlichen Asphalt** bezeichnet man die Destillationsrückstände von Erdöl (Bitumen), die durch Erwärmen verflüssigt werden und mit Mineralien vermischt werden.

Rapsasphalt besitzt im Vergleich zum künstlichen Asphalt einen nennenswerten Anteil an Rapsöl und wird zusammen mit Bitumen und Mineralien zu einem umweltfreundlichen Asphalt verarbeitet. Dieses „rapsölmodifizierte Bitumen“ zeichnet sich bei der Heißverarbeitung (Fluxbitumen) durch geringere Geruchsemission und bei der Kaltverarbeitung (Bitumenemulsionen) durch besonders günstiges Abbindeverhalten aus.

Durch den erneuerbaren Ursprung des Öls ist man weniger vom Rohölmarkt abhängig und die Treibhausgasbelastung wird ebenfalls reduziert. Weitere positive Eigenschaften sind eine geringere Geruchsbelastung bei der Heißverarbeitung und eine frühere Verkehrsfestigkeit.

8.3 Chemische Modifikationen

Laut der durchgeführten Analysen beträgt der Aromatenanteil in der Gaswäscherfraktion ca. 30%. Um als Komponente für Rapsasphalt Einsatz zu finden, ist es notwendig, die Aromaten in höhermolekulare Verbindungen umzuwandeln. Da eine vorherige Abtrennung des RME für eine technische Anwendung des Produkts aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommt, sollte einerseits versucht werden, die Aromaten in Anwesenheit von RME zu höhermolekularen Verbindungen zu verknüpfen, und andererseits die Fettsäuremethylester in Friedel-Crafts-Reaktionen als Reaktanten zu benutzen.

Um die Reaktionen besser charakterisieren zu können, wurden Modellsubstanzen ausgewählt: einerseits Naphthalin, der Hauptbestandteil der Aromaten im Gemisch, andererseits Anthracen, ein ebenfalls enthaltenes, aber größeres Molekül.

8.3.1 Verknüpfung der Aromaten über Methylenbrücken

Analog zur Literatur, in der ein elektronenreiches Aromatensystem verbrückt wurde³⁸, wurde versucht, Naphthalin mit Formaldehyd zu verknüpfen (Abbildung 42).

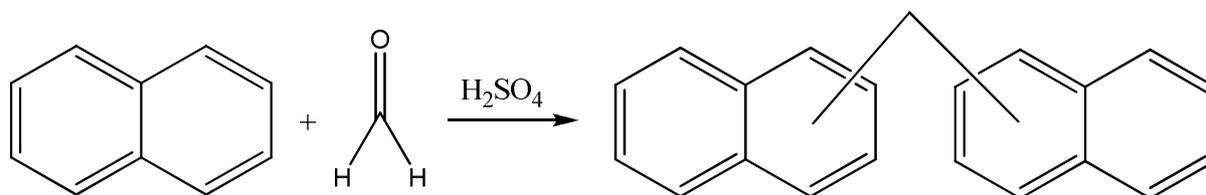


Abbildung 42: Verknüpfung von Naphthalin über Methylenbrücken

Dazu wurden 234 mg (2 eq, 7.79 mmol) Paraformaldehyd unter Rühren in 1.5 ml 95%iger Schwefelsäure gelöst. Nach ca. zehn Minuten wurden 0.5 g (1 eq, 3.90 mmol) Naphthalin zugegeben und anschließend bei 50°C 16 Stunden gerührt. Danach wurde die Lösung unter Eisbadkühlung mit 2N NaOH neutralisiert. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde zweimal mit je 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und die gesammelten organischen Phasen einmal mit 70 ml destilliertem Wasser gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und am Ende wurde das Lösungsmittel abgedampft. Es wurden 12 mg weißliches Pulver (2,3% d. Th.) erhalten. Die GC-MS-Analyse (Abbildung 43) ergab, dass es sich um die gewünschte Verbindung handelt, wobei die Verknüpfung an unterschiedlichen Positionen erfolgte.

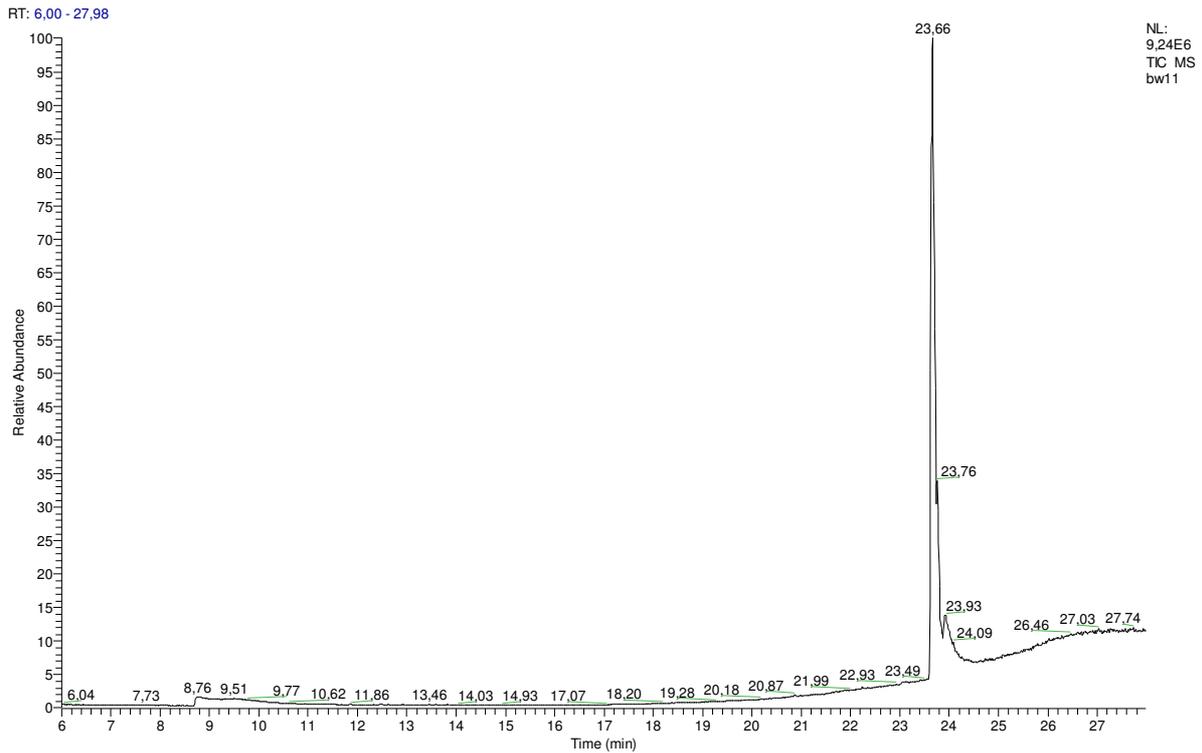


Abbildung 43: GC-MS Chromatogramm der Verbrückungsreaktion

Am Naphthalin gibt es zwei Positionen, α und β , wobei die α -Position bevorzugt angegriffen wird (Abbildung 44). Die Bevorzugung der α -Position beruht darauf, dass an einem Ring das Elektronensystem unberührt bleibt³⁹. Daraus lässt sich schließen, dass die im Chromatogramm bei 23,66 min zu sehenden Hauptkomponente über die α -Position verknüpft ist.

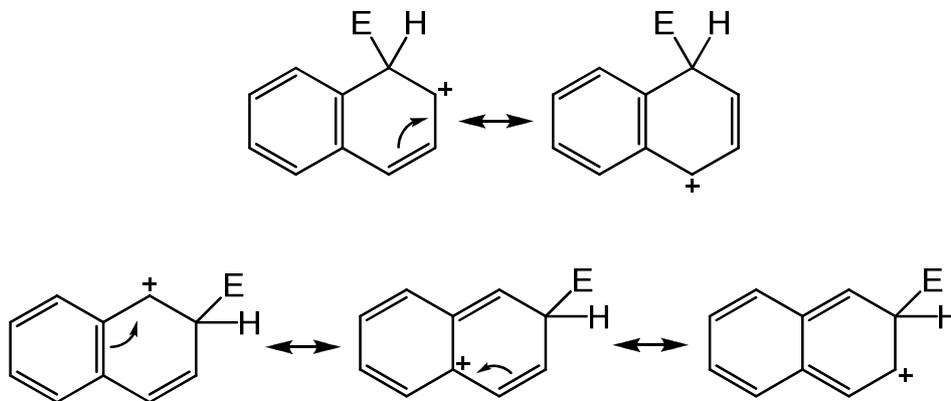


Abbildung 44: Substitution an Naphthalin

Auf Grund der geringen Ausbaute, die auf die geringe Reaktivität des Naphthalins zurückzuführen ist, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

8.3.2 Friedel-Crafts Reaktionen

Normalerweise werden für Friedel-Craftsreaktionen zur Alkylierung Alkylhalogenide oder ungesättigte Verbindungen (Abbildung 45) und zur Acylierung Säurechloride eingesetzt.

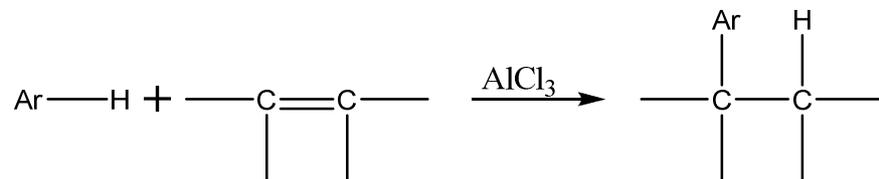


Abbildung 45: Alkylierung eines Aromaten mit einer ungesättigten Verbindung

In der Literatur wird beschrieben, dass diese Reaktion auch mit Estern möglich ist und Konkurrenz zwischen Alkylierung und Acylierung stattfindet, wobei die Alkylierung bevorzugt wird.³⁹ Über die Reaktion von Ölsäuremethylester mit Aluminiumchlorid wird berichtet, dass sich durch die Doppelbindung Di-, Tri-, und Tetramere bilden können.⁴⁰

Als Modellverbindungen für RME wurden die Hauptkomponenten gewählt: Palmitinsäuremethylester und Ölsäuremethylester.

8.3.2.1 Durchführung

Eine Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und deren Einwagen und Ausbeuten geben Tabelle 7 und 8.

Tabelle 7 :Reaktionen 1-4

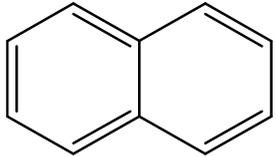
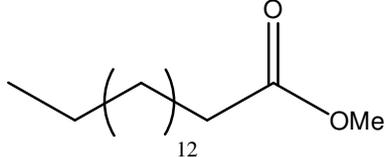
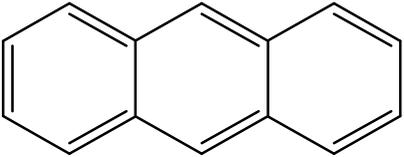
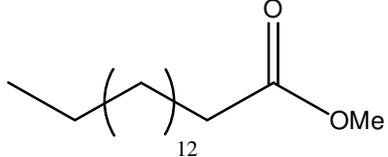
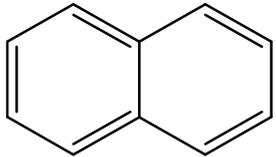
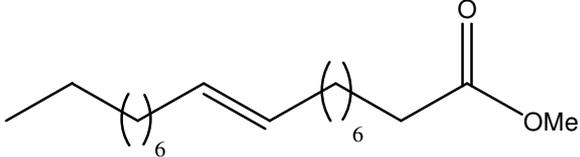
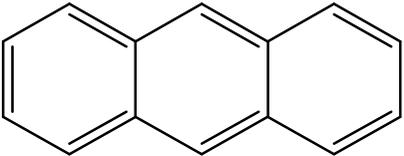
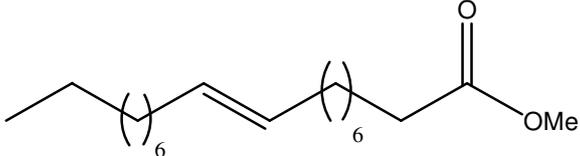
Nr.	Aromat	Fettsäuremethylester
1		
2		
3		
4		

Tabelle 8: Einwaagen Reaktion 1-4

Nr.	Fettsäuremethylester (5eq) [g]	Aromat (1 eq) [g]	AlCl ₃ (10 eq) [g]	Auswage [g]
1	2.03	0.19	2.09	1,76
2	2.22	0,19	2.00	2,17
3	2.03	0.27	2.00	2,18
4	2.22	0.27	2.05	1,63

AlCl₃ wurde mit 25 ml CH₂Cl₂ dest. in einem 100 ml Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend wurde der Fettsäuremethylester (5 eq), gelöst in ca. 15 ml CH₂Cl₂ dest.,

langsam unter Rühren zugetropft. Eine Braunfärbung war zu beobachten. Danach wurde der Aromat (1 eq), gelöst in ca. 15 ml CH₂Cl₂ dest., zugetropft. Die Reaktion wurde für 4,5 Stunden auf Rückfluss (Ölbad 50°C) erhitzt unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit erhitzt.

Durch Zugabe von Eis und etwas HCl conc. wurde das Gemisch hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase 2-mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O dest, 2%iger NaOH und H₂O dest. gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

8.3.2.2 Ergebnisse mit Palmitinsäuremethylester

Bei der Reaktion mit Naphthalin sind nach Aufarbeitung im aromatischen Bereich (~ 8 ppm) keine Signale, im aliphatischen Bereich nur die Signale des Fettsäureesters zu sehen (Abbildung 46).

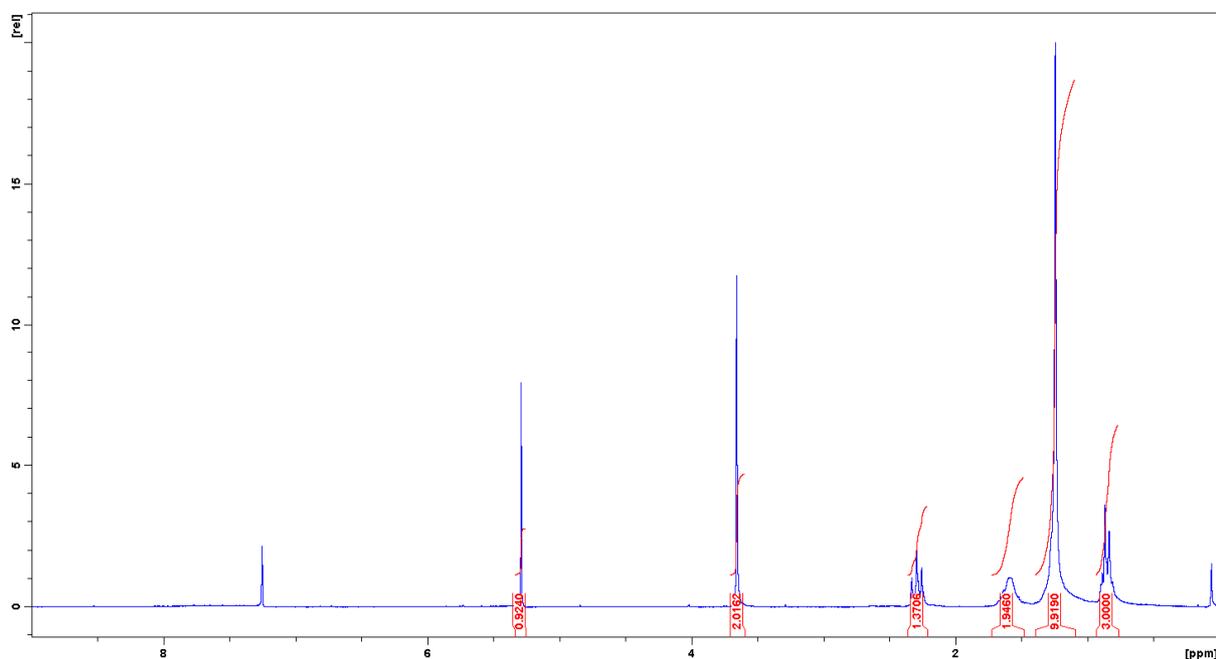


Abbildung 46: ¹H-NMR Spektrum der Reaktion von Naphthalin mit Palmitinsäuremethylester

Daraus lässt sich schließen, dass keine Reaktion zwischen Naphthalin und Palmitinsäuremethylester stattgefunden hat. Nicht umgesetztes Naphthalin wurde sichtlich bei der Aufarbeitung abgetrennt.

Auch bei der Umsetzung von Anthracen sind im Spektrum im aliphatischen Bereich keine neuen Signale zu erkennen (Abbildung 47).

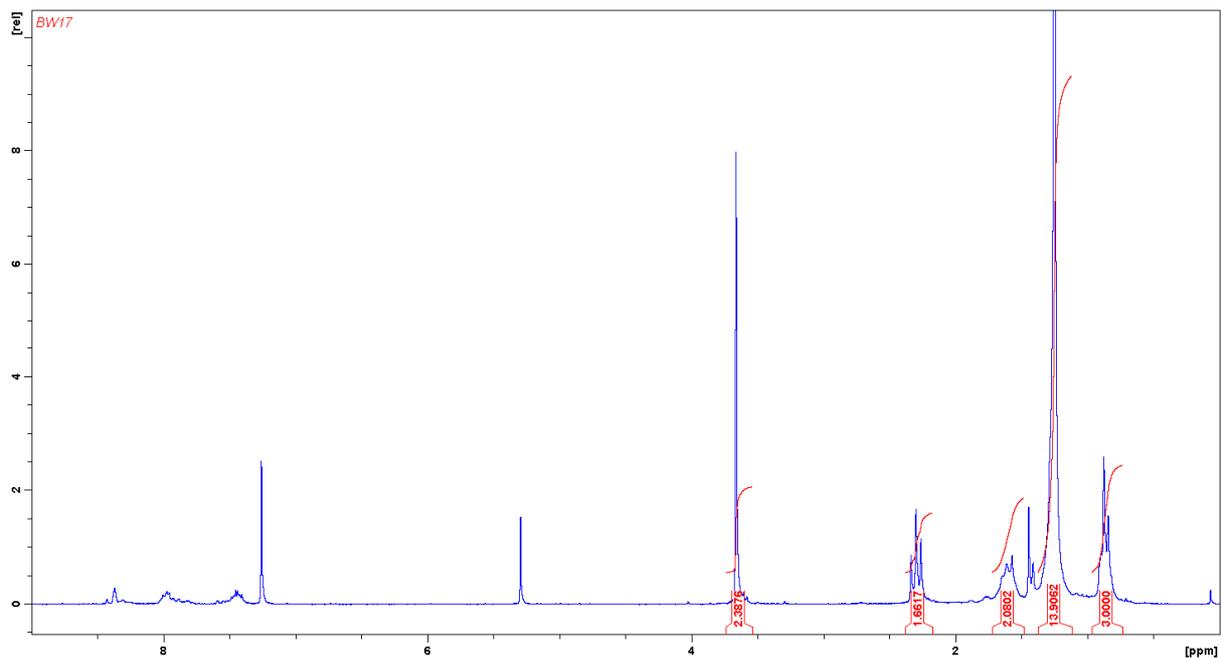


Abbildung 47: ^1H -NMR Spektrum der Reaktion von Anthracen mit Palmitinsäuremethylester

Laut Literatur könnte eine Alkylierung oder Acylierung nach Friedel-Crafts erfolgen.³⁹ Acylierung kann ausgeschlossen werden, da bei ca 3 ppm kein Signal sichtbar ist, Alkylierung ist angesichts fehlender Peaks im Bereich von 2,6-3,1 ppm ebenso unwahrscheinlich. Es hat zwischen Aromat und Fettsäureester also keine Reaktion stattgefunden.

8.3.2.3 Ergebnisse mit Ölsäuremethylester

Bei der Reaktion von Naphthalin mit Ölsäuremethylester sind nach der Aufarbeitung wie schon bei der vorigen Reaktion mit Palmitinsäuremethylester im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 48) keine aromatischen Signale ersichtlich.

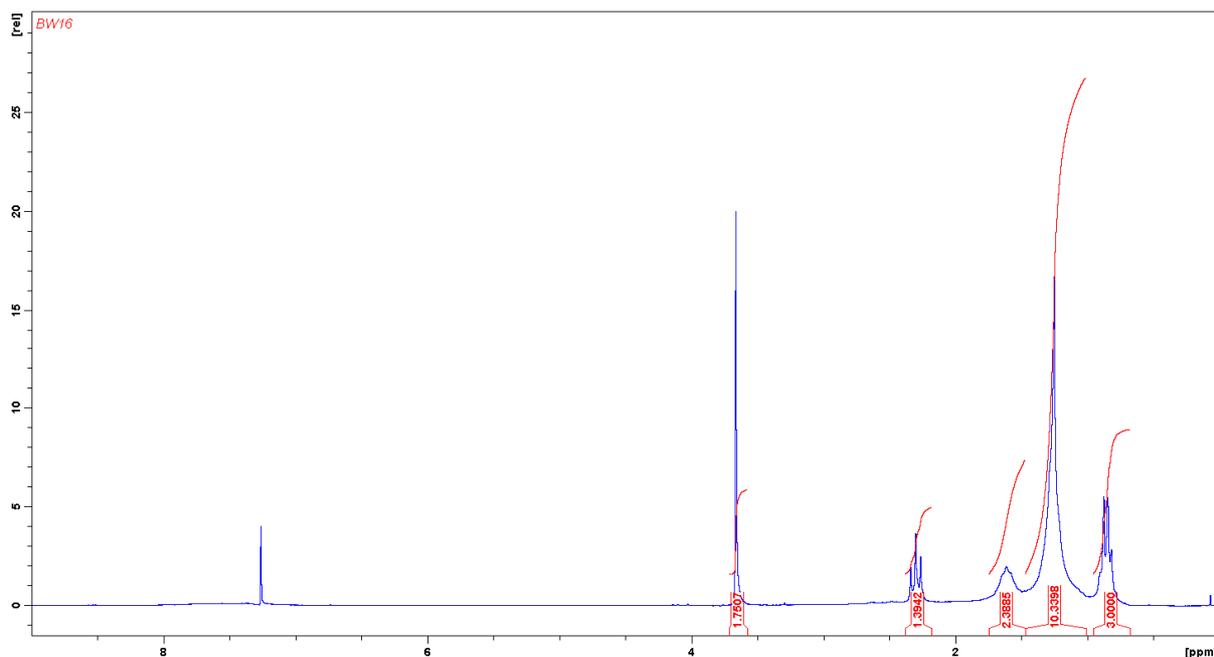


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Reaktion von Naphthalin mit Ölsäuremethylester

Daher ist anzunehmen, dass zwischen Naphthalin und Ölsäuremethylester keine Reaktion stattgefunden hat. Weiters fällt ins Auge, dass die Peaks der Doppelbindung bei 5,34 und 2,01 ppm verschwunden sind. Reagiert hat also nur der Ester.

Auch bei der Umsetzung mit Anthracen sind im Spektrum (Abbildung 49) keine neuen Signale entstanden.

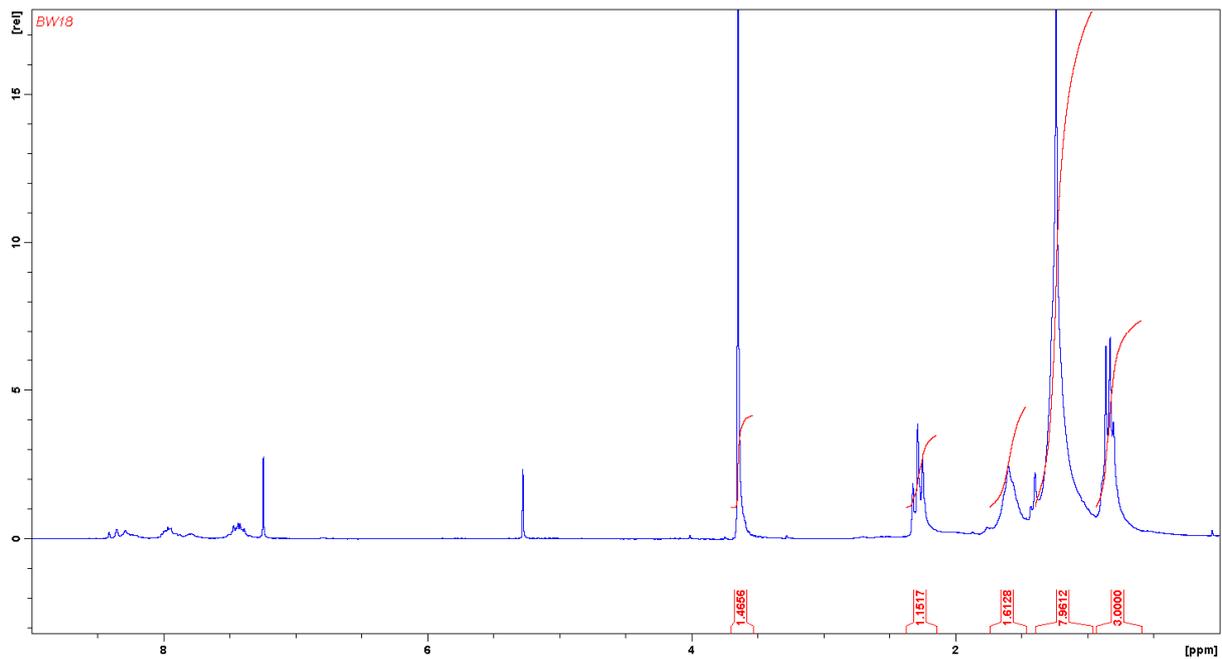


Abbildung 49: ¹H-NMR Spektrum der Reaktion von Anthracen mit Ölsäuremethylester

Die Signale im aromatischen Bereich sind vergleichbar mit jenen bei der Reaktion mit Palmitinsäuremethylester. In der Aliphatenregion ist das Spektrum ident mit dem Spektrum der Reaktion mit Naphthalin, es ist keine Doppelbindung mehr zu erkennen.

Zur Überprüfung, ob unter den gewählten Reaktionsbedingungen tatsächlich nur der Ölsäuremethylester oligomerisierte, wurde ein Blindversuch ohne Aromaten durchgeführt.

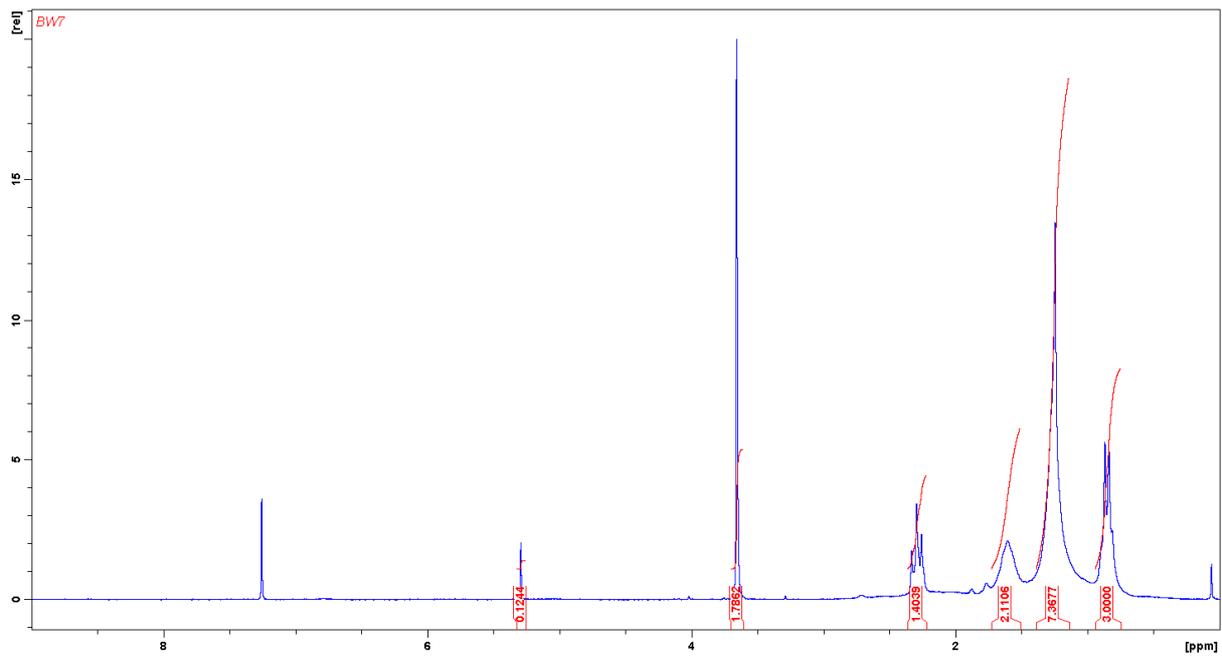


Abbildung 50: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Blindversuchs mit Ölsäuremethylester

Wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 50 zu sehen ist, stimmen Lage und Aufspaltungsmuster der Signale mit den bei der Umsetzung mit den Aromaten erhaltenen Ergebnissen überein.

8.3.2.4 Reaktion mit der Gaswäscherfraktion

Die Gaswäscherfraktion wurde analog zu den Modellsubstanzen umgesetzt.

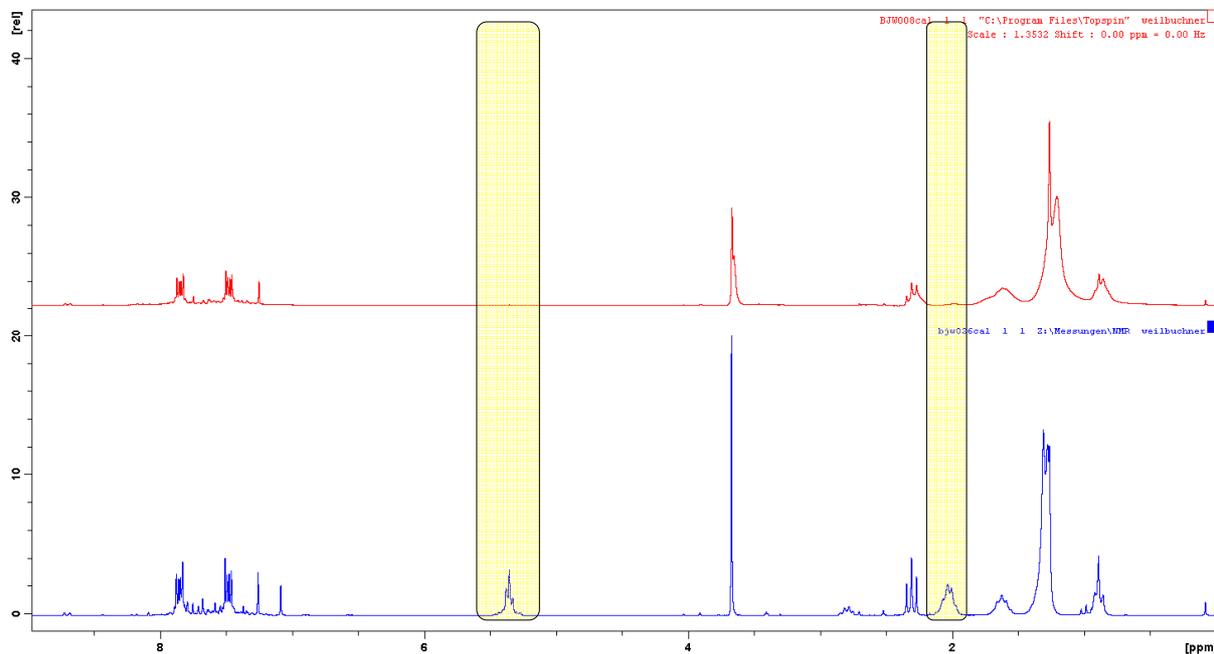


Abbildung 51: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der unreaktierten Ausgangslösung (blau) mit der reaktierten (rot)

Wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Abbildung 51 zu sehen ist, verschwinden nach Reaktion mit AlCl_3 erwartungsgemäß die Doppelbindungssignale bei 2,04 und 5,36 ppm. Außerdem fehlt das Signal bei 7,09 ppm das Acenaphthylen zugeordnet wurde. Aus dem Singlett der Methylestergruppe bei 3,69 ppm entsteht ein Duplett. Hier handelt es sich wahrscheinlich um zwei oder mehrere ähnliche Ester, die sich nur gering unterscheiden. Auch im CH_2 -Bereich um 1,26 ppm kommt es zu geringfügigen Veränderungen. Auffallend ist der hohe Anteil von unreaktiertem Naphthalin.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass es über Friedel-Crafts-Reaktionen nicht möglich ist, den Aromatenanteil der Gaswäscherfraktion in höhermolekulare Verbindungen umzuwandeln.

9 Geräteliste und Reagenzien

Reagenzien und **Lösungsmittel** wurden, soweit nicht anders angegeben, in der für organische Synthesen üblichen Qualität eingesetzt, die Lösungsmittel zudem vor ihrer Verwendung destilliert.

Die **¹H-NMR-Spektren** wurden auf einem BRUKER AC-E-200 FT-NMR-Spektrometer aufgenommen.

Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben, als Lösungsmittel wurden Deuteriochloroform (CDCl₃) und Deuteriumoxid (D₂O) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet.

Deuterierungsgrade CDCl₃: 99.8 %D, D₂O: 99.9 %D; DMSO; 99.8 %D.

GC/MS-Analysen erfolgten auf einer GC/MS Kopplung von Thermo Finnigan Gaschromatograph: GC 8000 Top mit einer BGB5 Säule (l=30m, di=0.32mm, 1µm Schichtdicke); Massenspektrometer: Voyager Quadrupol (Elektronenstoßionisation).; Bibliothek: NIST 05 MS-Library

Die **MPLC-Trennung** erfolgte mit einer Büchi Control Unit C-620, einem Büchi Pump Module C-605, einem Büchi UV-Photometer C-635 und einem Büchi Fraction Collector C-660.

10 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Evaluierung der Möglichkeiten der stofflichen Nutzung der teerbeladenen Gaswäscherfraktion aus der Biomassevergasungsanlage in Güssing als Zumischkomponente zu sogenanntem Rapsasphalt. Rapsasphalt besitzt im Vergleich zu herkömmlichem Asphalt einen nennenswerten Anteil an Rapsöl. Derzeit wird die Gaswäscherfraktion nur thermisch genutzt und über die Zusammensetzung ist bis jetzt wenig bekannt. Laut Literatur besteht der Teeranteil im Produktgas von Biomassevergasungsanlagen mit Holz als Rohstoff aus einer Vielzahl an verschiedensten aromatischen Substanzen.

Zur Identifizierung der einzelnen Verbindungen war es notwendig, die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAH's) vom RME abzutrennen. Da die destillative Auftrennung der Stoffgruppen nicht erfolgreich war, wurde das Gemisch säulenchromatographisch getrennt. Für größere Substanzmengen wurde eine MPLC (Medium Pressure Liquid Chromatography) verwendet. Die erhaltenen Fraktionen wurden mittels GC-MS und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie analysiert.

Aus dem Gaschromatogramm einer vorwiegend festen Aromatenfraktion (A1) erkannte man als Hauptkomponente Naphthalin. Nennenswerte Mengen waren noch von Acenaphthylen und den Isomeren Anthracen und Phenanthren vorhanden. In Fraktion A2 war neben dem eindeutig identifizierten Naphthalin Acenaphthylen eine Hauptkomponente. Auch die Isomere Anthracen und Phenanthren waren in größerer Menge vorhanden. Die Hauptbestandteile der Fraktion B waren Palmitinsäure- und Ölsäuremethylester. Aromatische Komponenten wurden in den Fraktionen A1 und A2 nicht gefunden, die chromatographische Abtrennung der Teere vom RME war also erfolgreich.

Mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wurde bestätigt, dass Naphthalin den Hauptanteil in Fraktion A1 bildet. Auch wenn keine eindeutige Zuordnung möglich war, da im Aromatenbereich viele Signale überlappen, konnten verschiedene Signale den laut GC-MS Analyse enthaltenen Verbindungen zugeordnet werden. Naphthalin wurde durch

Referenzmessungen zweifelsfrei identifiziert. Im Bereich über 8 ppm konnten Signale Phenanthren, Anthracen und Pyren zugeordnet werden. Dass Acenaphthylen eine Hauptkomponente neben Naphthalin war, wurde ebenfalls bestätigt. Weiters gelang auch der Nachweis von Fluoren, Acenaphthen, 1- und 2-Methylnaphthalin. Das ¹H-NMR-Spektrum der Fraktion B zeigte, dass gesättigte und ungesättigte Fettsäureester vorlagen. Aus dem Verhältnis der Integrale des Esterpeaks und der Doppelbindung ließ sich abschätzen, dass der eingesetzte RME zu 75% aus ungesättigten und zu 25% aus gesättigten Fettsäureestern bestand. Die ¹H-NMR-Untersuchung der aus der Säule gespülten Rückstände zeigte, dass sich darin keine weiteren Aromaten befinden.

Laut der durchgeführten Analysen betrug der Aromatenanteil in der Gaswäscherfraktion ca. 30%. Um als Komponente für Rapsasphalt Einsatz zu finden, ist es notwendig, die Aromaten in höhermolekulare Verbindungen umzuwandeln. Da eine vorherige Abtrennung des RME für eine technische Anwendung des Produkts aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage kommt, wurde einerseits versucht, die Aromaten zu höhermolekularen Verbindungen zu verknüpfen, und andererseits die Fettsäuremethylester in Friedel-Crafts-Reaktionen als Reaktanten zu benutzen. Um die Reaktionen besser charakterisieren zu können, wurden Modellsubstanzen ausgewählt: einerseits Naphthalin, der Hauptbestandteil der Aromaten im Gemisch, andererseits Anthracen, ein ebenfalls enthaltenes, aber größeres Molekül.

Es wurde versucht, Naphthalin durch Reaktion mit Formaldehyd über Methylenbrücken zu verknüpfen. Die GC-MS-Analyse ergab, dass es sich um die gewünschte Verbindung handelt, wobei die Verknüpfung an unterschiedlichen Positionen erfolgte. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute (2,3% d. Th.) wurden keine weiteren Untersuchungen angestellt.

In der Literatur wird beschrieben, dass Friedel-Crafts-Reaktionen auch mit Estern möglich sind und Konkurrenz zwischen Alkylierung und Acylierung stattfindet, wobei die Alkylierung bevorzugt wird. Als Modellverbindungen für RME wurden die Hauptkomponenten gewählt: Palmitinsäuremethylester und Ölsäuremethylester.

Bei den Reaktionen von Naphthalin waren nach der Aufarbeitung im aromatischen Bereich keine Signale, im aliphatischen Bereich nur die Signale des Fettsäureesters zu

sehen, wobei bei Ölsäuremethylester die Doppelbindung verschwunden war. Nicht umgesetztes Naphthalin wurde sichtlich bei der Aufarbeitung abgetrennt. Auch bei den Umsetzungen von Anthracen waren in den Spektren im aliphatischen Bereich keine neuen Signale zu erkennen bzw. verschwand nur die Doppelbindung. Durch einen Blindversuch mit Ölsäuremethylester wurde bewiesen, dass letzteres auf eine Oligomerisierung des Esters zurückzuführen ist.

Die Gaswäscherfraktion wurde analog zu den Modellsubstanzen umgesetzt. Wie im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu sehen war, verschwanden erwartungsgemäß die Doppelbindungssignale. Außerdem fehlte das Signal, das Acenaphthylen zugeordnet wurde. Diese Komponente reagierte sichtlich unter Friedel-Crafts-Bedingungen.

Abschliessend kann festgestellt werden, dass es nicht möglich zu sein scheint, den Aromatenanteil der Gaswäscherfraktion über Friedel-Crafts-Reaktionen effizient mit RME zu verknüpfen.

11 Literaturverzeichnis

- (1) Roempp Online
- (2) Cherubini, F. „*The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals*“; Energy Convers. Manage.; 2010; **51**: 1412-1421
- (3) Kaltschmitt, M.; Hartmann, H.; Hofbauer, H.(Hsg.) „*Energie aus Biomasse*“; Springer Verlag; 2009: 2. Auflage; ISBN 978-3-540-85095-3
- (4) Ankerholm, M.; Salmen; L. „*The Oriented Structure of Lignin and its Viscoelastic Properties Studied by Static and Dynamic FT-IR Spectroscopy*“; Holzforschung; 2003; **57**; 459–465
- (5) National Renewable Energy Laboratory (NREL); U.S. Department of Energy, Golden, CO; <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
- (6) Naik, S.N.; Goud, V.V.; Rout, K.R.; Dalai, A.K. „*Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*“; Renewable Sustainable Energy Rev.; 2010; **14**; 578-597
- (7) Kamm, B.; Kamm, M. „*International biorefinery systems*“; Pure Appl. Chem.; 2007; **79**; 1983-1997
- (8) Kamm, B.; Kamm, M. „*Das Konzept der Bioraffinerie – Produktion von Plattformchemikalien und Finalprodukten*“: Chem. Ing. Tech.; 2007; **79**, 592-603
- (9) <http://www.bios-bioenergy.at/de/biomassevergasung.html>
- (10) <http://www.bios-bioenergy.at/de/strom-aus-biomasse/biomassevergasung.html>
- (11) Wolfesberger,U.; Aigner, I., Hofbauer, H. „*Tar Content and Composition in Producer Gas of Fluidized Bed Gasification of Wood – Influence of Temperature and Preassure*“; Environ. Prog SustainableEnergy; 2009; **28**; 372-379
- (12) Rauch, R.; Hofbauer, H.; Bosch, K.; Siefert, I.; Aichernig, C.; Tremmel, H.; Voigtlaender, K.; Koch, R.; Lehner, R. „*STEAM GASIFICATION OF BIOMASS AT CHP PLANT GÜSSING-STATUS OF THE DEMONSTRATION PLANT*“; Proceedings of 2ND world conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection; Rome, Italy; 2004
- (13) Hofbauer, H.; Rauch, R.; Bosch, K.; Koch, R.; Aichernig C. „*Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story*“; Proceedings of Pyrolysis and Gasification Expert Meeting; Strasbourg, France; October 2002
- (14) Griesbaum, K.; Behr, A.; Biedenkapp, D.; Voges, H.-W.; Garbe, D.; Paetz, C.; Collin, G.; Mayer, D.; Höke, H., „*Hydrocarbons, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“; 2000.
- (15) Collin, G.; Höke, H.; Greim, H. „*Naphthalene and Hydronaphthalenes, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, 2003

- (16) Lorz, P. M.; Towae, F. K.; Enke, W.; Jäckh, R.; Bhargava, N.; Hillesheim, W., "*Phthalic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2007.
- (17) Booth, G., "*Naphthalene Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2000
- (18) Blümer, G.P. "*Verfahren zur Isomerisierung von 1-Methylnaphthalin*"; DE Pat. Appl. DE 3 028 199; 1980
- (19) Weitkamp, J.; Neuber, M.; Höltmann, W.; Collin, G. "*Verfahren zur selektiven Herstellung von 2-Methylnaphthalin*"; DE Pat. Appl. DE 3 723 104; 1987
- (20) Vogel, A. "*Anthraquinone, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2000
- (21) Collin, G.; Höke, H.; Talbiersky, J. "*Anthracene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2006
- (22) Collin, G.; Höke, H. "*Benzofurans, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2007
- (23) Weckler, G.; Mildenberg, R. "*Carriergemisch zum Färben und Bedrucken*"; DE Pat. Appl. DE 2 236 551; 1972
- (24) Hofer, K.; Tscheulin, G. „*Neue Derivate der Diophenylenoxid- und Diophenylen-sulfid-phosphonigsäure, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Stabilisierung von organischen Materialien*“; DE Pat. Appl. DE 2 215 544; 1972
- (25) Folkins, H.O. "*Benzene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*"; 2000
- (26) Baumann, H.P. „*Dyeing Expanded Polystyrene Articles With Disperse Dyes*“; US Pat. Appl. US 3 059 987; 1962
- (27) Fields, E.K. „*Production of Naphthalene Dicarboxylic Acids*“; US Pat. Appl. US 2 966 513; 1957
- (28) Selden "*Oxidation of Acenaphthene*"; GB Pat. Appl. GB 318 617; 1929
- (29) Orth, W.; Pastorek, E.; Fickert, W. „*Verfahren zur Herstellung von Fluoren-9-carbonsäure*“; DE Pat. Appl. DE 3 243 981; 1982
- (30) Gante, J. „*Fluorenderivate bzw. ihre Oxy- und Thia-Analogen, Verfahren zu ihrer Herstellung und Mittel*“; DE Pat. Appl. DE 2 816 388; 1979
- (31) Patsch, M. „*Küpenfarbstoffe auf Basis von Fluoranthren und Verfahren zu deren Herstellung*“; DE Pat. Appl. DE 3 536 259; 1985
- (32) Finger, C.; Franck, H.G.; Zander, M. „*Verfahren zur Herstellung von 2,3-Dihydrofluoranthren*“; DE Pat. Appl. DE 2 114 219; 1971
- (33) Bair, K.W. „*Polycyclic Aromatic Compounds*“; EP Pat. Appl. EP 125 702; 1984

- (34) Altpeter, J.; Sauer, H. „*A method of Producing Diphenic Acid by Oxidation of Phenanthrene with Peracetic Acid*“; DE Pat. Appl. DE 1 126 372; 1958
- (35) Naarmann, H.; Schlag, J.; Koehler, G. „*Verfahren zur Herstellung elektrisch leitfähiger kondensierter aromatischer Verbindungen, die nach dem Verfahren hergestellten Produkte und deren Verwendung*“; DE Pat. Appl. DE 3 218 229; 1982
- (36) Whiteoak, D. „*The shell bitumen handbook*“; 1990
- (37) Dautefendic, D. “*Untersuchung der Eignung von chemisch modifizierten technischen Ligninen als Bitumenersatzprodukt*”; Dissertation; Institut für Angewandte Synthesechemie; Technische Universität Wien; Wien; Österreich; 2012
- (38) Bensel, N.; Lagnoux, D.; Niggli, V.; Wartmann, M.; Reymond, J. L. „*New C(4)-Functionalized Colchicine Derivates by a Versatile Multicomponent Electrophilic Aromatic Substitution*“; Helv. Chim. Acta; 2004; **87**; 2266-2272
- (39) Smith, M.B.; March, J. “*MARCH’s Advanced Organic Chemistry*”; Wiley-Interscience; 2001; 5th edition; ISBN 0-471-58589-0
- (40) Paquot, C.; Perron, R.; Dulieu, J. „*Action du chlorure d’aluminium sur l’oléate de méthyle*“; Bull. Soc. Chim. Fr.; 1968; **3**; 1150-1153