

Fakultät Chemie der Technischen Universität München

**Schwefelfreies IDE-Zellstoffherstellungsverfahren:
Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Prozessüberwachung
mittels Infrarot-Spektroskopie
und
Vergasung der Ablaugen zur Energie- und Stoffrückgewinnung**

Jian Gong

Dissertation

München, November 2003

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

**Schwefelfreies IDE-Zellstoffherstellungsverfahren:
Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Prozessüberwachung
mittels Infrarot-Spektroskopie
und
Vergasung der Ablaugen zur Energie- und Stoffrückgewinnung**

Jian Gong

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. W. Hiller
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
2. Univ.-Prof. Dr. W. Nitsch, em.

Die Dissertation wurde am 25. 09. 2003 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 10.11.2003 angenommen.

*Für Klaus
und
meine Familie in China*

An dieser Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei allen bedanken, die die vorliegende Arbeit ermöglicht und mit zu ihrem Gelingen beigetragen haben:

Herrn **Prof. Dr. Hans Meixner**, der mir ermöglicht hat in seiner Abteilung die Dissertation durchzuführen und an dem EU-Projekt EFPRO mitzuarbeiten.

Herrn **Dr. Uwe Lampe** für die interne Betreuung bei Siemens AG und die zahlreichen ziel-führenden Diskussionen.

Herrn **Dr. Remigiusz Pastusiak** für seine stetige Hilfsbereitschaft, für seine Zeit, Mühe und Leidenschaft bei der Computer-Administration, für seine Freundschaft und nicht zuletzt für die heitere Arbeitsatmosphäre, wofür er mit seiner offenen Art immer gesorgt hat.

Allen Mitarbeitern einschließlich vielen Doktoranden, Diplomanden, Praktikanten und Werkstudenten der Abteilung PS 8 der Firma Siemens, die ein freundliches und kompetentes Arbeitsumfeld bilden, für die sehr angenehme und ausgeprägt kollegiale Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Nennen möchte ich hier insbesondere Herrn **Dr. Bernhard Ostrick**, Herrn **Dr. Roland Pohle**, Frau **Dr. Kerstin Wiesner**, Frau **Christine Mrotzek**, Herrn **Harry Huber**, Frau **Corinna Haindl**, Herrn **Reinhard Freitag**, Frau **Dr. Elfriede Simon**, Herrn **Ralf Schneider**, Herrn **Dr. Erhard Magori**, Herrn **Dr. Maximilian Fleischer** und Herrn **Max Mayer**.

Herrn **Thomas E. Funk** danke ich für die sprachlichen Korrekturen dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch allen Partnern des EFPRO-Projektes, insbesondere der Firma UPM-Kymmene und Andritz Oy (Finnland), dem CTP-Institut (Frankreich) für die Durchführung der IDE-Kochung und Bereitstellung der Ablaugenproben. Herrn **Dr. Johannes Reinschke** danke ich für die Unterstützung bei der Programmierarbeit.

Herrn **Dr. Jens Mühlsteff** fühle ich mich zu tiefem Dank verpflichtet: Er unterstützte mich stets aktiv bei der Datenauswertung durch seine Programmierarbeit. Viele Ideen konnten mit seiner Hilfe zur Programmiersprache übersetzt und erst dadurch realisiert werden. Außerdem danke ich Ihn für seine Freundschaft, für die zahlreichen Freizeitunternehmungen einschließlich der Empfehlungen des deutschen literarischen Mus.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	ZELLSTOFFHERSTELLUNGSVERFAHREN	5
2.1	Der Rohstoff Holz	5
2.1.1	Struktureller Aufbau des Holzes	5
2.1.2	Chemische Zusammensetzung des Holzes	7
2.1.2.1	Zellulose	8
2.1.2.2	Hemizellulosen	9
2.1.2.3	Lignin	10
2.1.2.4	Extraktstoffe und sonstige Bestandteile	13
2.2	Fabrikationsprozesse der Zellstoffherstellung	13
2.3	Aufschlussverfahren	14
2.3.1	Sulfitprozess	15
2.3.2	Sulfatprozess	17
2.3.3	IDE-Verfahren	26
2.4	Chemikalien- und Energierückgewinnung bei der Zellstoffproduktion	30
2.4.1	Verwertung der Sulfitablauge	31
2.4.2	Kraft-Regenerierungsprozess	31
2.4.3	Aspekte des Regenerierungsprozesses für IDE-Verfahren	33
3	ONLINE-ÜBERWACHUNG DER DELIGNIFIZIERUNGSPHASE DES IDE-PROZESSES MITTELS INFRAROT-SPEKTROSKOPIE	35
3.1	Infrarot-Spektroskopie	36
3.1.1	Mittlere Infrarot Spektroskopie (MIR)	38
3.1.2	Nahinfrarot Spektroskopie (NIR)	40
3.1.3	Vergleich der MIR- und NIR-Spektroskopie	43
3.2	Chemometrie	44
3.3	Kinetikmodelle der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus	48
3.3.1	Kinetikmodelle des Kraftprozesses	49
3.3.2	Ermittlung der Kinetikmodelle in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses	59
3.3.2.1	Versuchsplanung	60
3.3.2.2	Qualitative Auswertung der MIR-Spektren der Kochlaugenproben	64
3.3.2.3	Quantitative Auswertung der MIR-Spektren	67
3.3.2.4	Kinetikmodelle der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation	71
3.3.2.4.1	Modellansatz	71
3.3.2.4.2	Daten aus der Kochlaugeanalyse	75
3.3.2.4.3	Modellberechnung	82
3.3.2.5	Anwendung der Kinetikmodelle zur Online-Prozessvorhersage	88
3.3.2.5.1	Modellvorhersage für die Kinetikkochungen	89
3.3.2.5.2	Modellvorhersagen für die Pilotkochungen	94

3.4	Kalibrationsmodelle für die NIR-Messungen	97
3.4.1	Kalibrationsmodelle für die FT-NIR-Spektren	98
3.4.2	Kalibrationsmodelle für die AOTF-NIR-Spektren	103
3.5	Konzept der Online-Prozessüberwachung mittels NIR-Spektroskopie	107
4	VERGASUNG DER IDE-ABLAUGE ZUR STOFF- UND ENERGIERÜCKGEWINNUNG	112
4.1	Vergasungsvorgang	114
4.1.1	Trocknung	114
4.1.2	Pyrolyse	115
4.1.3	Vergasung	115
4.2	Eigenschaften der IDE-Ablauge	117
4.3	Vergasungsversuche	121
4.3.1	Analytische Methoden	121
4.3.2	Literaturüberblick	125
4.3.3	Versuchsaufbau	129
4.3.4	Versuchsplan der Vergasung	130
4.4	Qualitative und quantitative Bestimmung der Gasprodukte	130
4.5	Gasproduktion während der Vergasung	136
4.5.1	Temperaturabhängigkeit der Gasproduktion	137
4.5.2	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Gasproduktion	145
4.5.3	Gasproduktmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffanteil	148
4.5.4	Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid	151
4.6	Natriumverlust	158
4.6.1	Wissenstand	158
4.6.2	Eigener Beitrag zum Natriumverlust bei der Vergasung	162
5	ZUSAMMENFASSUNG	169
6	SUMMARY	175
7	EXPERIMENTELLES	180
7.1	Analyse der Kochlauge zur Kinetikuntersuchung	180
7.1.1	Durchführung der IDE-Kochungen	180
7.1.2	Durchführung der Messung der Kochlaugeproben	181
7.2	Vergasungsversuche der IDE-Ablauge	183
8	ANHANG	186
9	LITERATUR	201

A	Absorptionsfläche
AHQ	Anthrahydrochinon
AOTF	<i>acousto optic tunable filter</i>
Ar	Arylrest
ATR	<i>attenuated total reflectance</i> abgeschwächte Totalreflexion
AQ	Anthrachinon
BLGCC	<i>black liquor gasification combined cycle</i>
C	Kohlenhydratgehalt
c	Konzentration
d	Schichtdicke
DRIFT	<i>diffuse reflectance infrared fourier transformation spectroscopy</i> Diffuse Reflexion Infrarot-Fourier-Transform-Spektroskopie
DTG	Differentialthermogravimetrie
e	Ladung
EA	Effektiv-Alkali
E _a	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoß-Ionisation
E _λ	Extinktion
FTIR	<i>fourier transform infrared spectroscopy</i> Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
H	H-Faktor
h	Stunde
I	Intensität
IDE	Imprägnierung-Delignifizierung-Extraktion
K	Kappazahl
k	Geschwindigkeitskonstante
k ₀	präexponentieller Faktor
L	Ligningehalt
L:W	<i>liquor to wood ratio</i> Lauge
m	Masse
min	Minute

Bezeichnungen und Abkürzungen

MIR	<u>M</u> ittlere <u>I</u> nfrarot-Spektroskopie
ml	Milliliter
MLR	<i><u>m</u>ultiple <u>l</u>inear <u>r</u>egression</i>
mm	Millimeter
MS	Massenspektrometrie
n	Molzahl
NIR	<u>N</u> ahe <u>I</u> nfrarot-Spektroskopie
PCR	<i><u>p</u>rinciple <u>c</u>omponent <u>r</u>egression</i>
PLS	<i><u>p</u>artial <u>l</u>east <u>s</u>quares</i>
R	molare Gaskonstante / organischer Rest
r	Reaktionsgeschwindigkeit
RMSE	<i><u>r</u>oot <u>m</u>ean <u>s</u>quare <u>e</u>rror</i>
RMSECV	<i><u>r</u>oot <u>m</u>ean <u>s</u>quare <u>e</u>rror for <u>c</u>ross <u>v</u>alidation</i>
RMSEP	<i><u>r</u>oot <u>m</u>ean <u>s</u>quare <u>e</u>rror of <u>p</u>rediction</i>
S	Sulfidität
T	Temperatur
t	Zeit
TG	Thermogravimetrie
V	Volumen
Y	Ausbeute
δ	Deformationsschwingung
ε	Extinktionskoeffizient
λ	Wellenlänge / Lambda: das molare Verhältnis von Luft zu Kraftstoff
ν	Valenzschwingung
ν	Wellenzahl

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Papier ist ein fester Bestandteil unseres Alltagslebens geworden. Es spielt in fast allen Gebieten unseres Lebens, von der Industrie bis zur Kultur, eine bedeutende Rolle. Auch im heutigen elektronischen Zeitalter ist Papier nicht weg zu denken. Weltweit besitzt die Papierindustrie einen Anteil von 2.5% an der Industrieproduktion und einen Anteil von 2% am Handelsvolumen. Zellstoff ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Papierherstellung und wird auch in der Textilindustrie und vielen anderen Industriezweigen verwendet.

Papier wurde von Chinesen im letzten Jahrhundert vor Christus erfunden. Es wurde damals eine chemische Aufschlussmethode angewendet, Papier aus Einjahrespflanzen oder Bastschicht des Maulbeerbaums herzustellen. Als Aufschlussmittel diente die Holzasche – eine natürliche Base. Das war auch der Anfang der alkalischen Aufschlussverfahren. Erst im zehnten Jahrhundert wurde Papier nach Europa gebracht. Der rapid steigende Bedarf an Papier im 19. Jahrhundert trieb die Papiermacher auf die Suche nach neuen Rohstoffen und Herstellungsverfahren. Der Zellstoff wird heute aus verschiedenen Hölzern und Gräsern hergestellt. Das Aufschlussmittel reicht von stark alkalisch bis stark sauer. Die Papierherstellung erlebte somit eine Revolution in Europa und den USA.

Seit längerer Zeit hatte man entdeckt, dass die stark alkalische Lösung von Natriumhydroxid bei erhöhter Temperatur den Zellstoff aus dem Holz aufschließen kann. Aufgrund der hohen Kosten wegen des Verbrauchs von Natriumhydroxid war es nicht rentabel, den Zellstoff in großer Menge herzustellen. Erst mit einer effektiveren Chemikalien-Rückgewinnung wurde es ermöglicht, den Zellstoff in großen Mengen aus Holz zu gewinnen. So wurde die erste Zellstofffabrik 1860 in den USA errichtet und produzierte Zellstoff nach dem Soda-Prozess. Es hat nicht lange gedauert bis sich der Sulfit-Prozess durchgesetzt hat und den Soda-Prozess ersetzte, da der Zellstoff aus dem Sulfit-Prozess leichter zu bleichen und einfacher herzustellen ist. Im Jahr 1879 erfand der deutsche Chemiker *Dahl* den Sulfat-Prozess, in dem er bei der Chemikalienrückgewinnung des Soda-Prozesses Na_2CO_3 durch Na_2SO_4 ersetzte. Na_2SO_4 wird durch reduktive Verbrennung zu Na_2S reduziert, welches in der Kochlauge die Geschwindig-

keit der Delignifizierung und gleichzeitig die Ausbeute und Zellstoffqualität beträchtlich erhöht. Der Zellstoff aus dem Prozess hat eine besonders hohe Festigkeit im Vergleich zu dem aus anderen Prozessen, so dass dieser Prozess den Namen „*Kraft Pulping*“ bekommen hat. In den 1920ern hat *Tomlinson* den hoch effizienten Rückgewinnungskessel für Energie und Chemikalien im Kraft-Prozess entwickelt. Seit Mitte der 1940er, ermöglichte eine neue Bleichmethode mit dem Bleichmittel ClO_2 das vollständige Bleichen von Zellstoff aus dem Kraft-Prozess. Diese Entwicklungen machten den Kraftprozess zu einem ökonomisch attraktiven und konkurrenzfähigen Aufschlussverfahren.

Heute werden über 85% der Weltproduktion an Zellstoffen nach dem Kraft-Prozess hergestellt. Das Sulfit-Verfahren ist nach dem Sulfat-Prozess das zweitwichtigste Holzaufschlussverfahren mit einem Anteil von 12% an der Weltproduktion von Zellstoff. In der Bundesrepublik Deutschland erfolgt die Zellstoffproduktion fast ausschließlich nach dem Sulfit-Verfahren.

In beiden Aufschlussverfahren werden anorganische Schwefelverbindungen eingesetzt, die während der Kochung Emissionen von umweltschädlichen Mercaptanen (in Sulfat-Prozess) und SO_2 (in Sulfit-Prozess) und so erhebliche Umweltbelastungen verursachen. Bei der Energie- und Chemikalienrückgewinnung durch Verbrennung der Ablauge aus dem Aufschlussprozess kommt es ebenfalls zu Schadstoff-Emissionen. Neben der Umweltproblematik haben die Unternehmen ökonomische Nachteile durch Abgabegebühren für die Luft- und Abwasserbelastung zu tragen. Um die Abgasemission zu mindern sind aufwendige Reinigungsverfahren notwendig, die mit enormen Kosten verbunden sind. Aus diesen Gründen werden in den letzten Jahren verstärkt Forschungsarbeiten geleistet, um alternative umweltfreundlichere Aufschlussverfahren mit dem Ziel einer industriellen Anwendung zu entwickeln.

Eine vielversprechende Methode ist die Anwendung von Lösungsmitteln für das Aufschließen des Zellstoffs, die generell als Organosolv-Verfahren bezeichnet werden. Das organische Lösungsmittel begünstigt selektiv das Herauslösen des Lignins und vermindert dabei den Abbau der Kohlenhydrate. Im optimalen Fall kann dadurch auf den Einsatz von Schwefelverbindungen verzichtet werden ohne Qualitätsverlust für den Zellstoff. Eine der aussichtsreichsten Varianten der Organosolv-Verfahren ist der neuartige schwefelfreie IDE-Prozess [1-3]. IDE ist die Abkürzung für die hintereinander folgenden Teilprozesse Imprägnierung, Delignifizierung (Depolymerisation) und Extraktion. Mit alkalischer NaOH-Lösung unter Zusatz des Lö-

sungsmittels Ethanol und des Katalysators Anthrachinon lässt sich Zellstoff mit hohen Ausbeuten und mit zum Sulfatzellstoff vergleichbarer Qualität herstellen. Der Prozess ist zum Aufschluss von fast allen Hölzern und Gräsern geeignet.

Da die Zellstoffherstellung nach dem IDE-Verfahren ohne Zusatz von Schwefelverbindungen erfolgt, eröffnen sich neue Möglichkeiten bei der anschließenden Energie- und Chemikalienrückgewinnung. Die Vergasung der Ablauge wird als energieeffizientere Alternative zur Verbrennung bei der Energie- und Chemikalienrückgewinnung im Sulfat-Prozess seit längerer Zeit untersucht, scheitert aber u.a. an der Umsetzung der Schwefelverbindungen und der Verunreinigung durch schwefelhaltige Gase. Bei dem schwefelfreien IDE-Prozess bleibt diese Problematik erspart. Dies gibt einen neuen Impuls für die Untersuchung der Einsatzmöglichkeiten der Vergasung.

Das EU-Projekt EFPRO (*Integrated energy and fibre production by a sulphur-free and CO₂ neutral process*) setzt sich die industrielle Realisierung des IDE-Verfahrens als Ziel. Im Rahmen des Projektes sollen die Kinetik der Aufschlussreaktionen von IDE-Verfahren und die Einsatzmöglichkeit der NIR-Spektroskopie für die Online-Überwachung der Aufschlusskochung untersucht werden. Zugleich sollen Vergasungsversuche mit der Ablauge aus dem IDE-Prozess im Labor-Maßstab durchgeführt und die daraus entstandenen Gasprodukte analysiert werden. Die Ergebnisse sollen als Grundlage für die Machbarkeitsstudie der Vergasung der Ablauge dienen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich schwerpunktmäßig mit der Kinetikuntersuchung der Aufschlussreaktionen aus dem IDE-Prozess. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, soll ein Konzept für die Online-Überwachung während des Aufschlussprozesses mit Infrarot-Spektroskopie entwickelt werden. Durch die Vergasungsversuche sollen die Gasprodukte qualitativ und quantitativ in Abhängigkeit von den Vergasungsbedingungen untersucht werden.

Die IR-Spektroskopie ist eines der universellsten Analyseverfahren, die für die Untersuchungen von Substanzen in gasförmigem, flüssigem und festem Zustand geeignet ist. Ein IR-Spektrum lässt sich schnell aufnehmen und besitzt einen hohen Informationsgehalt. Die Reduktion dieser Information, ihre Auswertung und Bewertung ist der entscheidende Schritt vor der qualitativen und quantitativen Aussage des Analyseergebnisses. Dabei hat die computer-

gesteuerte digitale Messtechnik und die Entwicklung bei der Datenverarbeitung mit Hilfe der chemometrischen Methoden in den letzten Jahren enorme Fortschritte gebracht. Die Faserkopplungstechnik beim Nahinfrarotbereich ermöglicht die Online-Messung durch Nahinfrarot-Spektroskopie mit lichtleitergekoppelten Sonden. Diese Art der Online-Messung ist einfach durchführbar. Deswegen ist die Nahinfrarot-Spektroskopie für die online Prozessüberwachung auch als Routine-Messung geeignet. Das Interesse der Industrie an der Anwendung ist enorm. In der pharmazeutischen Industrie, wird beispielsweise die Nahinfrarot-Spektroskopie zur Online-Qualitätskontrolle bereits eingesetzt. In vielen Teilprozessen der komplexen Zellstoffproduktionen besteht noch Optimierungspotential, umso größer ist das Interesse der Zellstoffindustrie an der Anwendung der Online-Nahinfrarot-Spektroskopie.

2 Zellstoffherstellungsverfahren

Die Zellstoff- und Papierindustrie ist in Deutschland und weltweit eine Wachstumsbranche. In den letzten Jahre sind die Zellstoffproduktion und -verbrauch stetig gestiegen. Der wichtigste Rohstoff für die Zellstoffherstellung ist Holz. Über ein Drittel der weltweit Holzernte für die Industrienutzung werden für die Zellstoffherstellung eingesetzt. Im Jahr 1999 wurden 39.1 Millionen Festmeter Rundholz zur Herstellung von Zellstoff verbraucht.

2.1 Der Rohstoff Holz

Holz [4] ist, laut Lexikon, die von der Rinde umschlossene Haupts substanz der Bäume und Sträucher. In der Pflanzenanatomie ist es die Bezeichnung für das vom Kambium erzeugte nach innen abgegebene sekundäre Dauergewebe, dessen Zellwände meist durch Lignineinlagerung zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit verdickt sind. Makroskopisch gesehen ist Holz die zusammengesetzte Gewebemasse unter der Rinde von Bäumen und Sträucher. In mikroskopischer Sicht besteht das Holz, wie alle andere Pflanzen, aus verschiedenartigen Zellen. Die Zellen sind überwiegend ohne lebenden Inhalt, sie sind meist tot und häufig hohl. Nur bei Verkernung sind Inhaltstoffe enthalten. Somit besteht Holz hauptsächlich aus Zellwänden mit Hohlräumen. Diese Zellwände bestimmen zu großen Teilen die Holzeigenschaft.

2.1.1 Struktureller Aufbau des Holzes

Ohne Hilfsmittel kann man an einem Stammausschnitt vom Holz folgende Einzelheiten erkennen (Abbildung 1): Im Zentrum liegt das *Mark*, das von einem breiten *Holzkörper* umschlossen wird. Dieser setzt sich bei den meisten Holzarten aus dem sich durch Wechsel in Struktur und Färbung voneinander abhebenden *Jahresringen* zusammen. Das *Kambium* umschließt als dünner Mantel den gesamten Holzkörper. Die hellere äußere Zone besteht aus den lebenden jüngsten Jahresringen und wird als *Splintholz* bezeichnet. Das Splintholz ist die Wasserleitung des Baumes. Splintholz ist junges Holz. Mit der Bildung neuer Splintholzringe, erzeugt durch das Kambium, verlieren die inneren Zellen an Lebenskraft und verwandeln sich in *Kernholz*. Das Kernholz ist dunkel gefärbt, besteht aus abgestorbenen Zellen und ist die zentrale und stützende Säule des Baumes. Es behält seine tragende Kraft, solange die äußeren

Schichten leben. An den letzten Jahresring schließt sich nach außen zu der *Bast* (auch innere Rinde genannt) an. Der Bast ist die Versorgungsleitung des Baumes. Durch sie wird die Nahrung in die übrigen Baumteile transportiert. Vom Bast in den Holzkörper hinein verlaufen zahlreiche *Markstrahlen*. Den Abschluss des Stamms nach außen bildet die *Borke* (auch äußere Rinde genannt) aus toten Korkzellen und abgestorbenem Bast. Diese schützt den Baum vor den Gefahren der Außenwelt.

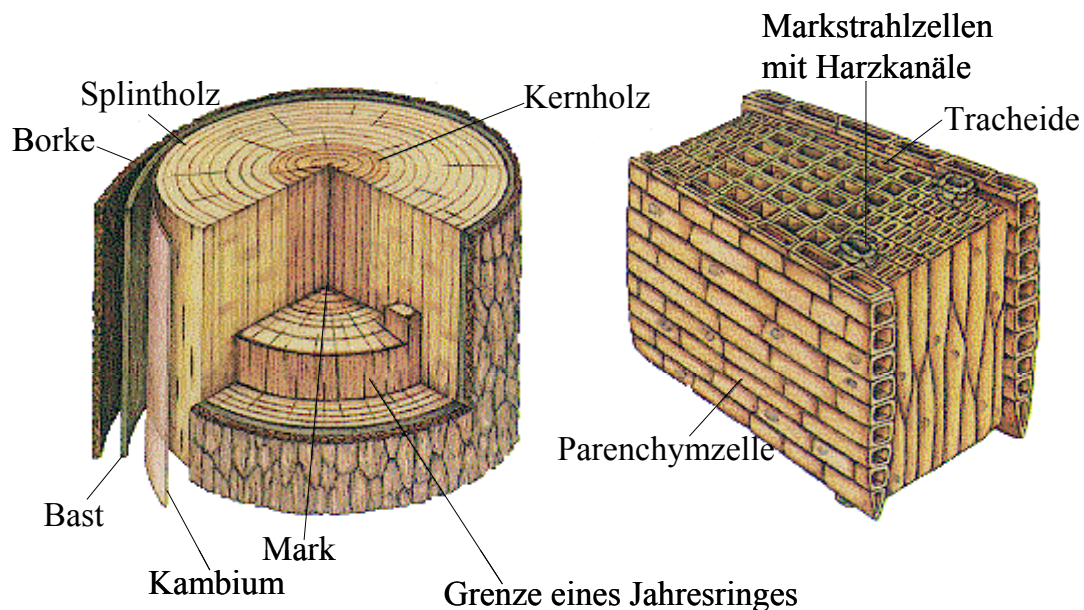


Abbildung 1: Struktureller Aufbau des Holzes. Linkes Bild: ein typischer Holzstamm; Rechtes Bild: Ein Teil des Stamms in vergrößerte Darstellung

Die Zellarten sind die Grundelemente des Holzes. Die Zellen des Holzes sind vorwiegend lang gestreckt, an den Enden zugespitzt und stehen in Längsrichtung, worauf die Spaltbarkeit in Längsrichtung des Holzes beruht. Man unterscheidet folgende Zelltypen: 1. *Tracheen* (auch *Gefäße* genannt), sie leiten das Bodenwasser mit den darin gelösten Nährsalzen zu den Blättern; 2. *Tracheiden* (auch *Holzfasern* oder *Librifasern* genannt), sie sind das Stützgewebe des Holzkörpers. Auf ihnen beruht die Trag-, Bruch- und Biegefestigkeit der Hölzer; 3. *Holzparenchym*, die lebenden Bestandteile des Holzkörpers. Sie übernehmen die Speicherung der organischen Substanzen; 4. *Markstrahlparenchym*, bestehen aus lebenden Zellen und dienen der Stoffspeicherung und -leitung. Die Markstrahlen transportieren die in den Blättern gebildeten und in den Bast gebrachten Assimilate zu den Holzparenchymzellen, wo sie dann gespeichert werden. Nadelhölzer und Laubhölzer unterscheiden sich im Vorkommen und Anteil der Zellarten. In der Zellstoffindustrie werden die Festigungs- und die Leitgewebe verwendet. Dies sind die Zelltypen der Tracheiden (in den Nadelhölzern fast ausschließlich) und der Tracheen (in den Laubhölzern).

Die Struktur der wichtigsten Zelle des Holzes, die der Fasern, ist in der Abbildung 2 zu sehen.

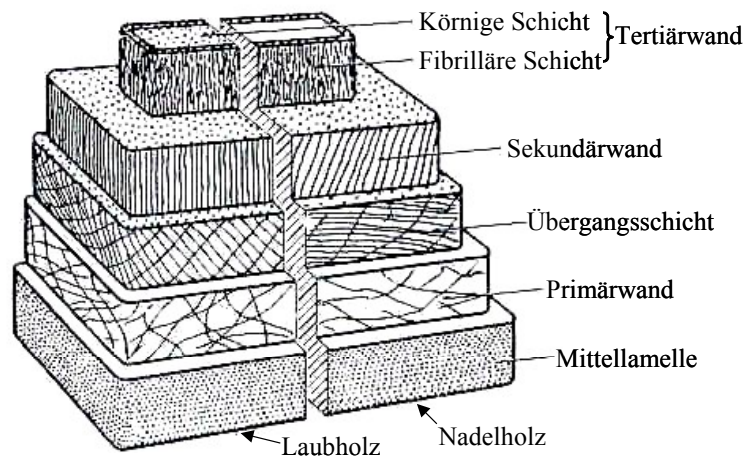


Abbildung 2: Zellstruktur der Nadel- und Laubholzfasern

2.1.2 Chemische Zusammensetzung des Holzes

Holz besteht aus Kohlenstoff (50%), Sauerstoff (43%), Wasserstoff (6%) und Stickstoff (<1%). Die wichtigsten chemischen Komponenten des Holzes sind die Zellulose, die Hemicellulose und das Lignin. Dies sind die am häufigsten in der Natur vorkommenden Biopolymere. Außer diesen Hauptkomponenten beinhaltet das Holz kleinere Mengen von verschiedenen niedermolekularen organischen Substanzen, wie z.B. Fette, Wachse, Harze, Alkohole und Farbstoffe, die zusammen als Extraktstoffe bezeichnet werden. Die anorganischen Substanzen, die Mineralien, haben im Holz nur einen Anteil von weniger als 1%. Dies sind überwiegend Kalium-, Calcium-, Magnesium- und Siliciumverbindungen und werden als Asche bezeichnet. Die Massenanteile dieser Komponenten hängen u.a. von der Baumart und der Klimaverhältnissen zum Teil beträchtlich ab. In Abbildung 3 werden die prozentualen Anteile der Hauptkomponenten in Nadelhölzern und Laubhölzern dargestellt.

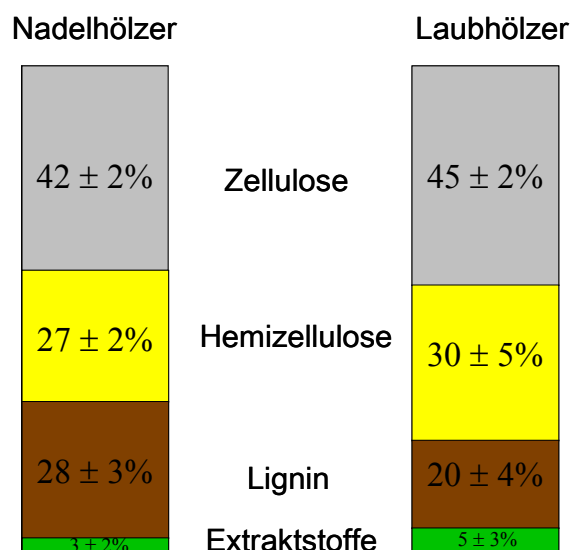


Abbildung 3 Massenanteile der Hauptkomponenten in Nadel- und Laubhölzern

2.1.2.1 Zellulose

Zellulose, der Hauptanteil der pflanzlichen Zellwand, ist das technisch wichtigste Kohlenhydrat. Zellulose besteht aus langen unverzweigten Fadenmolekülen mit der Bruttoformel $(C_6H_{10}O_5)_n$, die aus D-Glucose durch 1,4- β -glykosidischer Verknüpfung aufgebaut ist (Abbildung 4), wobei n den Polymerisationsgrad bzw. die durchschnittliche Anzahl der Glucose-Einheiten je Molekül bezeichnet. Die Molekülmassen der Zellulosemoleküle liegen zwischen 500000 bis 1500000. Das heißt, ein Zellulosemoleküle besteht aus 1500-5500 Glucose-Einheiten.

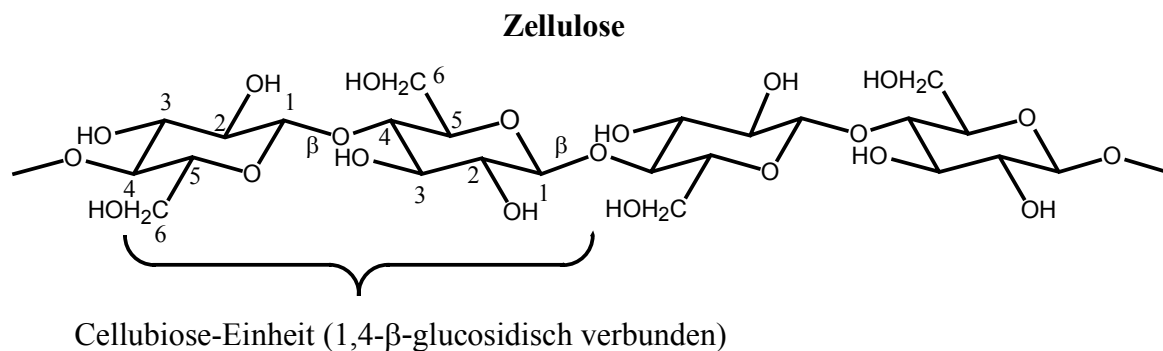


Abbildung 4: Kettenstruktur der Zellulose aus D-Glucose-Einheiten. Zwei Glucose-Einheiten bilden jeweils eine Cellulose-Einheit, die 1,4- β -glucosidisch gebunden sind.

Die lineare Kettenform der Zellulosemoleküle mit einer Vielzahl der OH-Gruppen ermöglicht die Bildung der Wasserstoffbrücken. Dadurch sind die Moleküle zusammengelagert und bilden die bündelartigen *Elementarfibrillen* mit etwa 30 Å Durchmesser. Diese Elementarfibrillen enthalten etwa 30 Zellulosemoleküle und sind weitgehend kristallin geordnet. Die *Mikrofibrillen* werden durch die Zusammenlagerung der Elementarfibrillen gebildet und verflechten sich netzartig in den Zellwänden.

Zellulose löst sich nicht im Wasser und in gängigen organischen Lösungsmitteln und ist chemisch relativ stabil aufgrund hoher Kristallinität. Unter der Einwirkung von Säure, Basen und Wärme kann Zellulose jedoch abgebaut werden. Zellulose hat reduzierende Eigenschaft. Diese beruht auf der Aldehyd-Gruppe am C1-Atom der Glucose-Einheit an einem Ende des Zellulosemoleküls, die an der intramolekularen Halbacetal-Bindung beteiligt ist. Am anderen Ende der Kette befindet sich das alkoholische C4-Atom, das nicht reduzierend wirkt (siehe Abbildung 5).

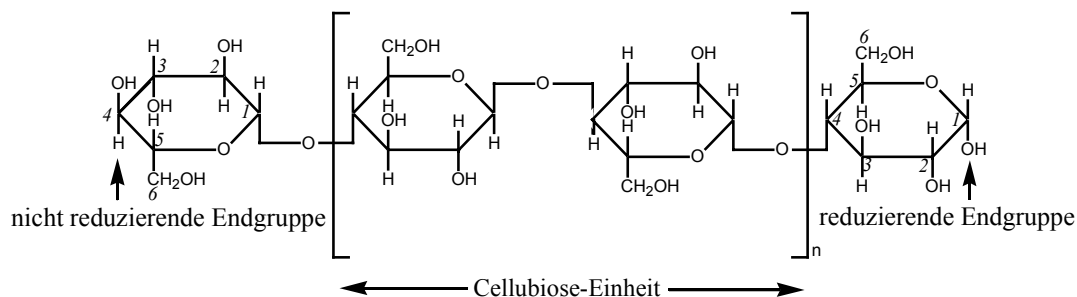


Abbildung 5: Reduzierende und nicht reduzierende Endgruppe des Zellulosemoleküls

2.1.2.2 Hemizellulosen

Hemizellulosen, auch Polylosen genannt, sind die zweit wichtigste Komponente des Holzes. Wie Zellulose gehören die Hemizellulosen zu den Kohlenhydraten, unterscheiden sich aber von der Zellulose durch die monomeren Zuckerbausteine, die Kettenlänge und den Aufbau der Polymerkette. Im Gegenteil zur Zellulose, die ausschließlich aus den Glucose-Einheiten besteht, werden die Hemizellulosepolymere aus mehreren verschiedenen Zuckerbausteinen (der Abbildung 6 zu entnehmen) aufgebaut. Außerdem sind die Polymerketten der Hemizellulosen viel kürzer (< 500 Zuckereinheiten) und verzweigt. Die Verzweigungen sorgen für die Vernetzung mit der Zellulose und verleihen zusätzliche Stabilität in der Zellwand.

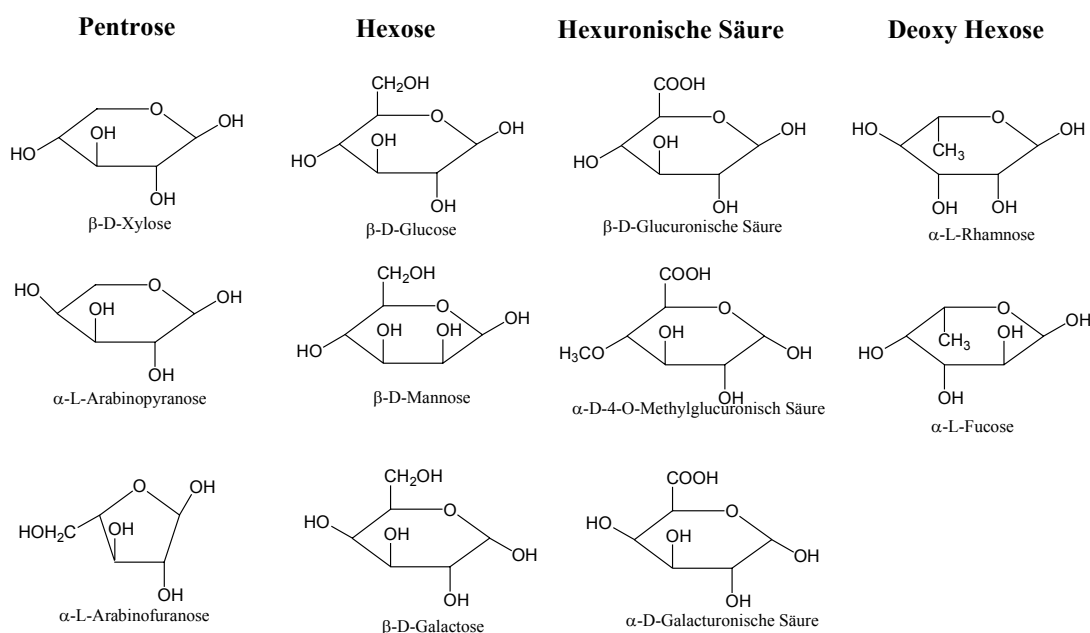


Abbildung 6: Die Bausteine der Hemizellulosen

Hemizellulosen sind ein Gemisch verschiedener Polysaccharide. Zu ihm gehören die Polysaccharide, die aus Glucose-Einheiten mit einem Polymerisationsgrad kleiner als 200 und Kohlenhydraten aus nicht glucoseartigen Hexosen und aus Pentosen bestehen, sowie deren Verbindungen untereinander mit Uronsäuren. Die Anteile der Zuckerbausteine im Holz sind stark

von der Art des Baums abhängig. Xylose- und Mannose sind jedoch die am häufigsten vorkommenden Bausteine. In Abbildung 7 ist ein Ausschnitt der wichtigsten Hemizellulose der Laubhölzer abgebildet.

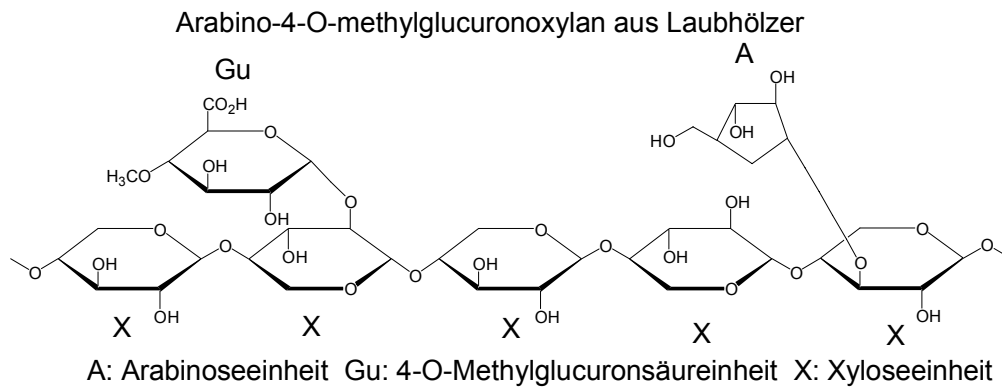


Abbildung 7: Strukturbeispiel der Hemizellulose

Aufgrund der Bindungsarten und Konformationen sind die Hemizellulosen chemisch weniger stabil als die Zellulose.

2.1.2.3 Lignin

Lignin (Holzstoff), der wichtigste Holzbestandteil neben der Zellulose, ist ein komplexes, amorphes, aromatisches Polymergemisch, und besteht aus 60% Kohlenstoff, 34% Sauerstoff und 6% Wasserstoff. Lignin befindet sich vorwiegend in der Mittellamelle der Holzfaser, füllt die Zwischenräume in den Fibrillen, fungiert als eine Art Klebstoff netzartig zwischen der Zellulose und den Hemizellulosen und verleiht dem Holzgewebe Starrheit und Bindekraft. Lignin besteht hauptsächlich aus drei Phenylpropanol-Einheiten (Abbildung 8), die durch verschiedene Bindungsarten zu einem dreidimensionalen Molekül vernetzt sind. Die Anteile dieser Bausteine im Lignin sind je nach Holzart unterschiedlich.

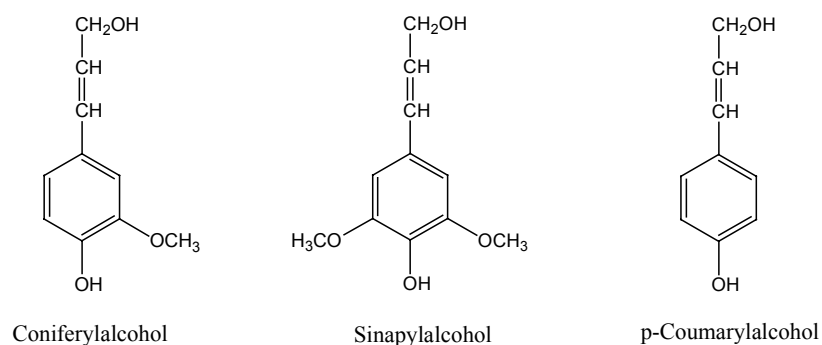


Abbildung 8: Die Phenylpropanol-Bausteine des Lignins

Aufgrund der Komplexität der Struktur und der Vielfalt der Bindungsart lässt sich Lignin nicht durch die einfache Kombination der Bausteine beschreiben. Es gibt verschiedene Struk-

turmodelle des Lignins, erstellt anhand der Entstehung und der Reaktion des Lignins oder auch die Analysedaten über die Häufigkeiten der Bindungsarten zwischen den Struktureinheiten. In Abbildung 9 ist ein Strukturmodell des Lignins, basierend auf Analyseergebnissen, dargestellt. Die Grundstruktureinheiten mit deren Nomenklatur werden in Abbildung 10 gezeigt.

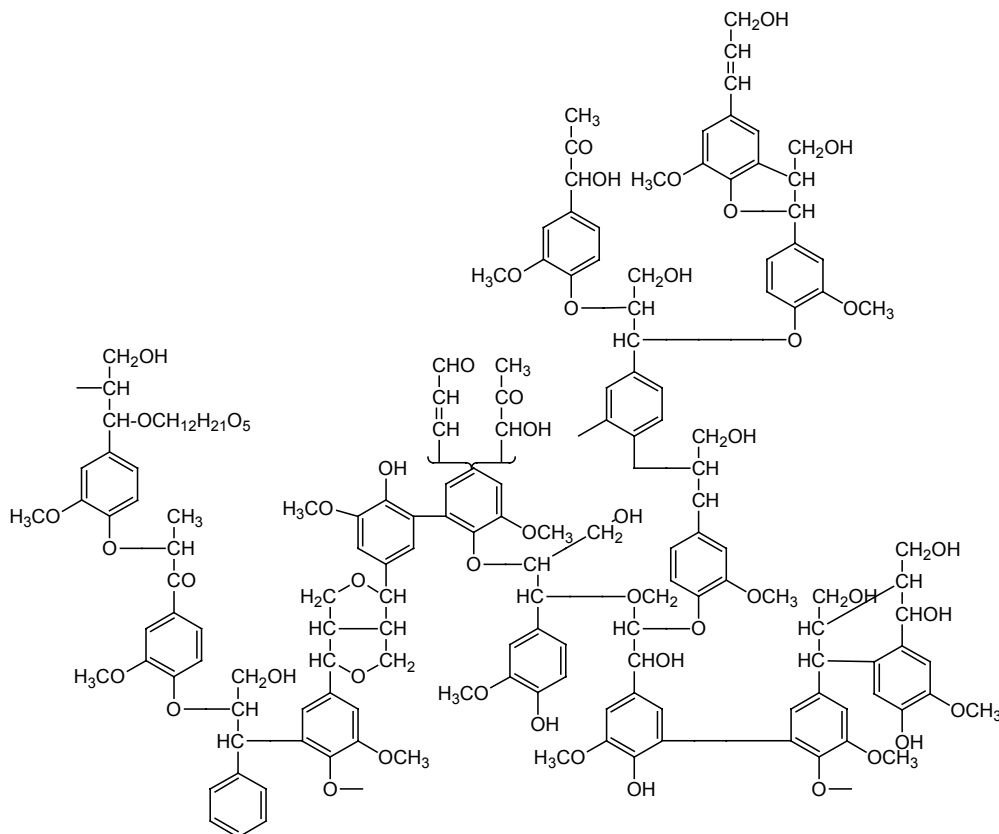


Abbildung 9: Strukturmodell des Lignin nach Freudenberg [5]

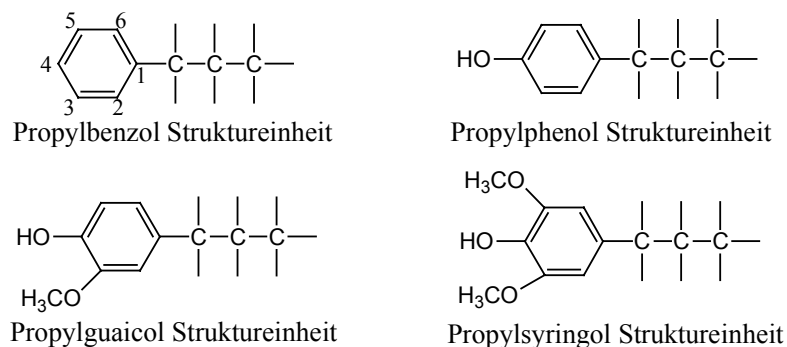


Abbildung 10: Nomenklatur der Struktureinheiten des Lignins

Lignin ist hydrophob, nur ein geringer Teil des Lignins mit niedrigen Polymerisationsgrad löst sich in Wasser.

Die intramolekularen Verbindungen zwischen den Arylpropanol-Einheiten entscheiden die Aktivität des Lignins. Die häufigste Verknüpfungsart ist die Alkyl-Arylether-Bindung, dazu

zählt die Alkyl- β -O-4-Arylether-Bindung mit einem Anteil von 48%. Es folgt die Alkyl- α -O-4-Arylether-Bindung. In der Abbildung 11 sind die möglichen Bindungsarten mit ihrer vermutlichen Häufigkeit nach Adler [6] dargestellt. Die C-O-C Etherbindungen sind chemisch reaktiv, hingegen sind die C-C-Bindungen relativ stabil. Es unterscheiden sich außerdem die Bindungen zwischen den Alkyl- und Aryl-Kohlenstoffen, die auch eine Rolle bei der Reaktivität spielen.

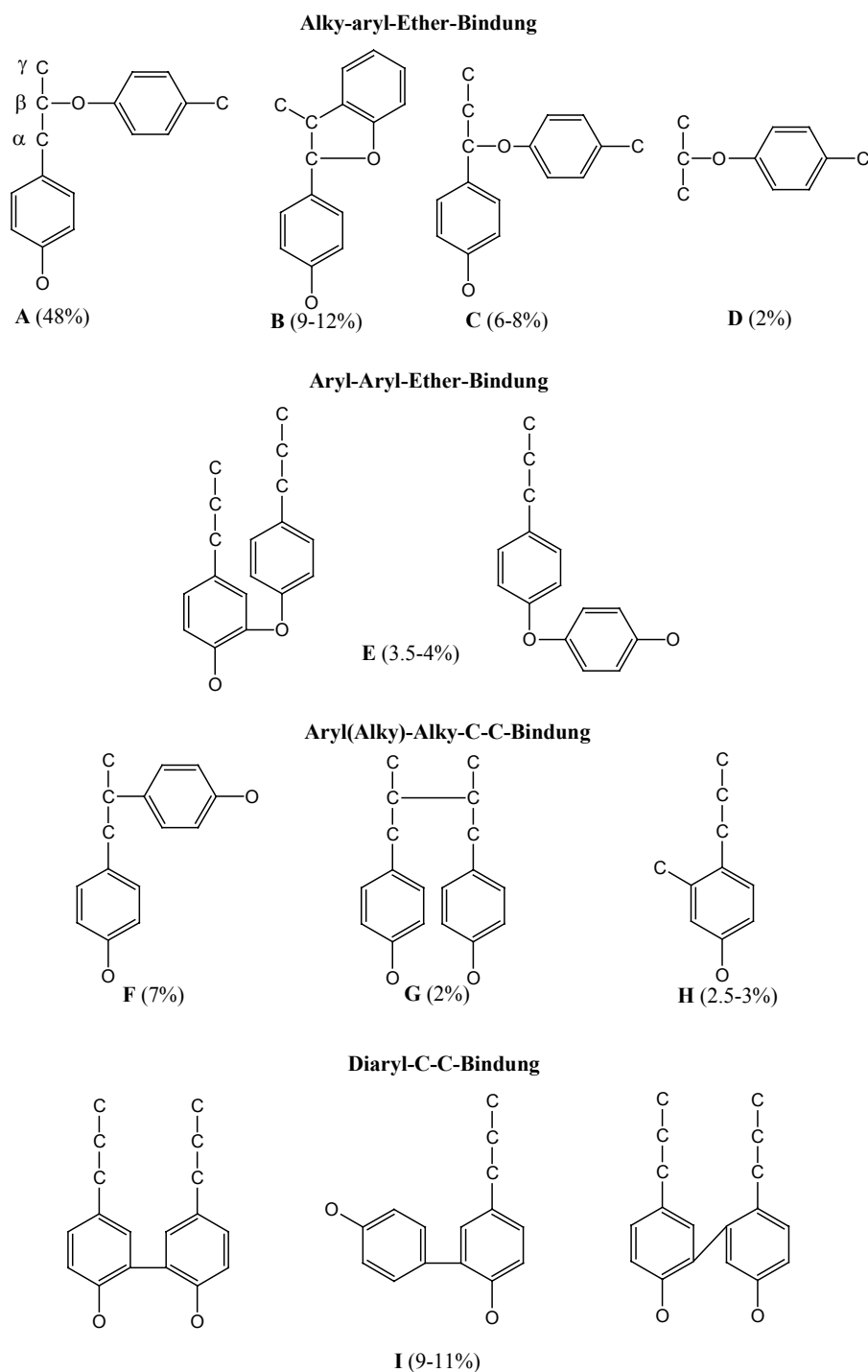


Abbildung 11: Intramolekulare Bindungsarten zwischen den Phenylpropanol-Einheiten und deren Häufigkeit in Ligninmoleküle in Prozent nach Adler [6]

2.1.2.4 Extraktstoffe und sonstige Bestandteile

Der Name Extraktstoffe kommt daher, weil diese Substanzen sich von Holz mit Wasser oder anderen organischen Lösungsmitteln heraus extrahieren lassen. Es sind niedermolekulare Substanzen und umfassen verschiedene Stoffklassen wie Fettsäuren, Harzsäuren, Wachse, Terpene und phenolische Verbindungen. Sie sind für verschiedene Baumarten charakteristisch. Die meisten sind sehr wertvolle Naturstoffe und werden wirtschaftlich genutzt. In Abbildung 12 sind einige Beispiele von Extraktstoffen.

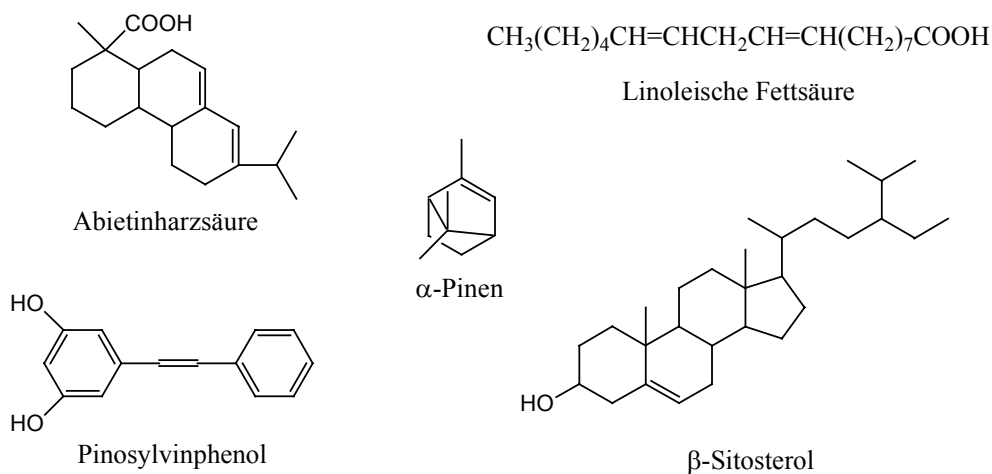


Abbildung 12: Beispiele von Extraktstoffen

Außer den Extraktstoffen sind auch andere niedermolekulare Bestandteile in sehr geringen Mengen im Holz zu finden. Unter ihnen sind anorganischen Mineralienstoffe, Alkane, Alkene, Mono- und Bisaccharide. Außer dem sind auch 0.2-0.8% Proteine und Stärke vorhanden.

2.2 Fabrikationsprozesse der Zellstoffherstellung

Die Zellstoffherstellung [7, 8] besteht aus einer Reihe von hintereinandergeschalteten Teilprozessen. Die Baumstämme werden zuerst gereinigt, entrindet und zu Hackschnitzeln zerkleinert. Diese Teilschritte werden zusammen als Vorbereitungsprozesse bezeichnet. Die optimale Größe der Holz hackschnitzeln liegt bei einer Länge von 10-30 mm und einer Dicke von 2-5 mm. Für eine gute Zellstoffqualität ist die Gleichmäßigkeit der Hackschnitzeln entscheidend. Anschließend folgt der chemische Aufschluss, der wichtigste Prozess der Zellstoffherstellung. Die Hackschnitzeln werden in der Kochlauge im Kocher gekocht. Dabei werden vor allem das Lignin und andere Begleitkomponenten unter der Wirkung von Chemikalien und Wärme in eine lösliche Form aus dem Faserverband gebracht (Delignifizierung). Nach dem Aufschließen folgt die Nachbehandlung des Rohzellstoffs. Die Fasern werden aus der Kochlauge isoliert, defibriert, sortiert und gereinigt. Das Wenige im Faserstoff gebliebene Lignin

wird durch Bleichen entfernt. So wird der fertige Zellstoff erhalten und kann z.B. direkt zur Papierherstellung verwendet werden. In der Ablauge aus dem Aufschluss sind die mehr oder weniger umgesetzten Chemikalien und herausgelösten Holzbestandteile, vor allem die abgebauten Ligninbruchstücke enthalten, welche die Lauge dunkelbraun bis schwarz färben. Daher hat die Ablauge den Name „Schwarzlauge“. Aus der Ablauge werden die Chemikalien und Energie durch geeigneten Regenerierungsprozess zurückgewonnen. Die Chemikalien- und Energierückgewinnung ist ein unabdingbarer Teilprozess. Sie ist für die Wirtschaftlichkeit des Zellstoffherstellungsprozesses entscheidend und gilt gleichzeitig als der Schlüsselschritt des Umweltschutzes. Die wichtigsten Arbeitsvorgänge, wodurch Zellstoff aus Holz hergestellt wird, werden grafisch in Abbildung 13 dargestellt.

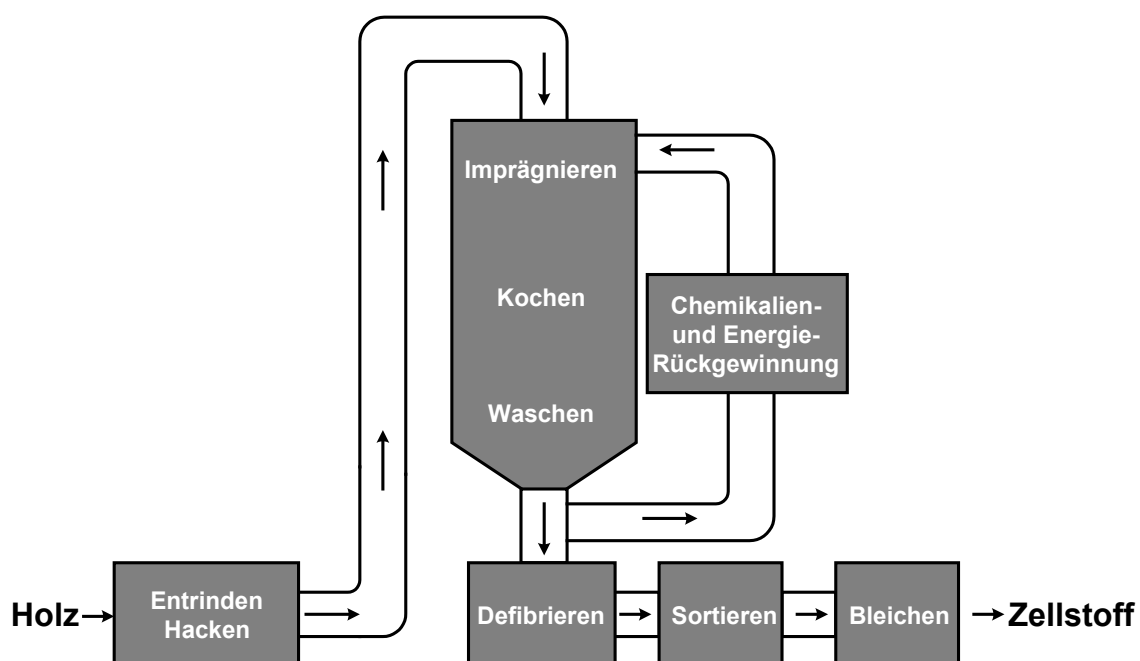


Abbildung 13: Zellstoffherstellungsprozesse

2.3 Aufschlussverfahren

Das technische Verfahren, aus Pflanzengewebe Zellulose (und die Hemizellulosen) zu isolieren, wird als Aufschluss bezeichnet. Das ultimative Ziel des Aufschlusses ist möglichst selektiv das Lignin, die Extraktstoffe und die Begleitkomponenten vollständig zu entfernen unter weitgehendem Erhalt der Zellulose (und Hemizellulosen). Dies wird bei der Zellstoffherstellung am häufigsten durch die thermische Behandlung unter Einsatz von geeigneten Chemikalienlösungen, den sogenannten chemischen Aufschluss, erfolgt. Der chemische Aufschluss wird in der Praxis als Zellstoffkochung oder Kochprozess bezeichnet, und die Chemikalienlösung als Kochlauge bezeichnet. Die nach dem Vorbereitungsprozess erhaltenen Holzhack-

schnitzel werden mit der Chemikalienlösung behandelt. Dabei werden die hydrophoben unlöslichen Makromoleküle des Lignins von den Chemikalien angegriffen, umgesetzt bzw. zerlegt in die kleineren löslichen Teile und gehen in die Lösung. So wird die Zellulose und Hemizellulose vom umgebenen Lignin befreit. Leider bleiben die Zellulose, besonderes die hydrolytisch weniger stabilen Hemizellulosen von den Chemikalien unverschont, werden zum Teil abgebaut und gehen dabei zum Teil auch in die Lösung. Dies verursacht den unerwünschten Verlust von Holzmaterial und mindert die Ausbeute. Abbildung 14 zeigt die Stoffbilanz bei prozentualer Umsetzung der Holzkomponenten nach einem durchschnittlichen Aufschlussverfahren.

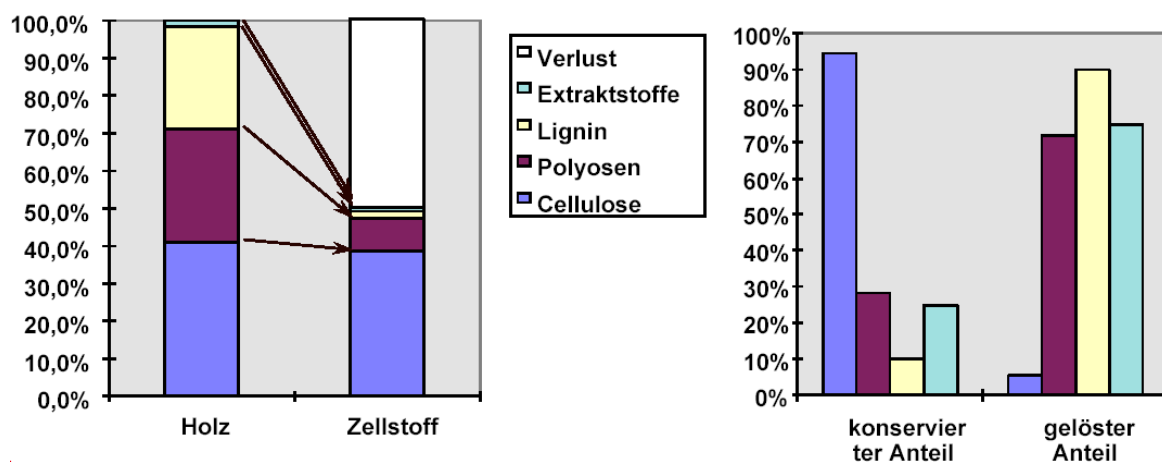


Abbildung 14: Stoffbilanz des Aufschlusses von Holz zu Zellstoff (Kraftprozess, Nadelholz)

Die wichtigsten Merkmale des chemischen Aufschlusses sind die Kochtemperatur, die Kochdauer, die Konzentration und Zusammensetzung der Aufschlusschemikalien. Je nach Art der Kochchemikalien unterteilen sich die klassischen chemischen Aufschlüsse in zwei wichtigste Kategorien: Sulfit- und Sulfatprozess. Der klassische Sulfitprozess erfolgt in saurem Milieu. Die modernen Varianten des Sulfitprozesses werden auch in breiterem pH-Bereich, variiert von stark sauer bis zu alkalisch, durchgeführt. Der Sulfatprozess, bekannter als Kraftprozess, wird generell nur in alkalischem Medium durchgeführt, ist zur Zeit das dominanteste Verfahren, und trägt über 85% zur weltweiten Zellstoffproduktion bei. Aus Wirtschaftlichkeits- und Umweltschutzgründe wird in den letzten Jahrzehnten verstärkt nach alternativen umweltschonenden Aufschlussverfahren gesucht, mit dem Ziel, den Einsatz von umweltschädlichen Schwefelverbindungen zu reduzieren oder gar zu meiden.

2.3.1 Sulfitprozess

Das Prinzip der Delignifizierung des Sulfitprozesses [8-10] ist, dass das Lignin durch Hydrolyse und Sulfonierung (Substitution der Sulfit-Ionen an Lignin) wasserlöslich gemacht wird.

Das aktive Reagenz in Sulfitaufschluss ist das Schwefeldioxid, das in der Kochlösung mehr oder weniger ionisiert ist, abhängig von dem pH-Wert der Kochlösung (siehe Abbildung 15).

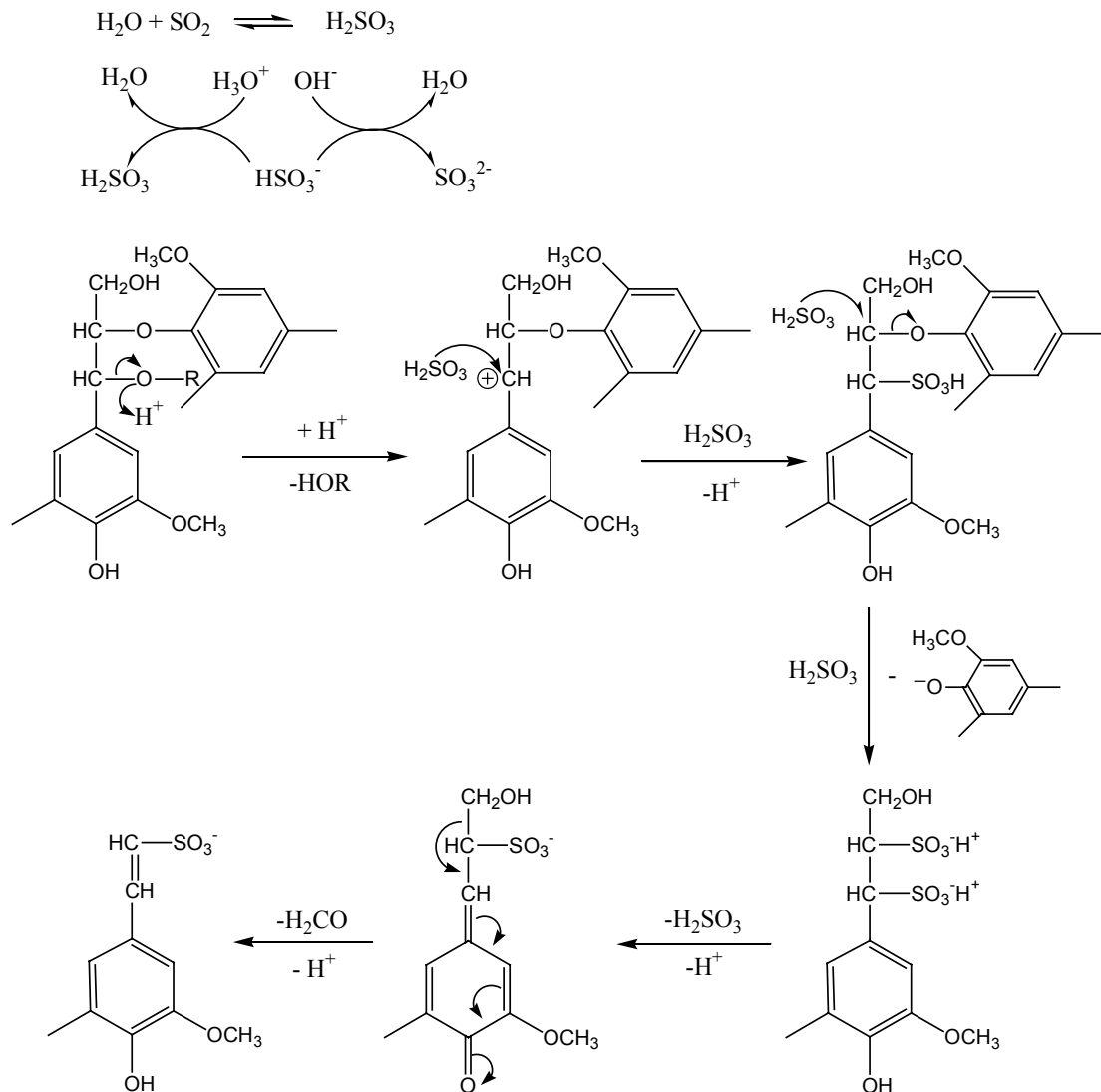


Abbildung 15: Sulfonierung des Lignins im Sulfitaufschluss

In der Praxis werden Calciumsulfid, Magnesiumsulfid, Natriumbisulfid, -sulfid und Ammoniumbisulfid verwendet. Die Löslichkeit der Sulfitsalze entscheidet den erforderlichen pH-Wert der Aufschlusslösung. Der traditionelle Sulfitaufschluss erfolgt in saurem Medien mit Calciumsulfid, entstanden durch die Reaktion von Kalkstein (CaCO_3) mit eingeleitetes SO_2 -Gas. Die Hackschnitzel werden im Kocher bei einem Druck von 5-10 bar, bei einer Temperatur von 125-140°C und einer Kochdauer von 7-10 Stunden aufgeschlossen. Der Ablauf der Delignifizierungsreaktionen des Sulfitprozesses wird in Abbildung 15 gezeigt. Nach der hydrolytischen Spaltung der α -Aryletherbindung greift das nukleophile Sulfid-Ion das α -C-Atom der Phenylpropaneinheit an, dadurch entsteht Ligninsulfonsäure. Es folgt eine weitere Sulfonierung am β -C-Atom und schließlich durch die Eliminierung der Formaldehydeinheit wird

das abgespaltene Ligninbruchstück stabilisiert. So wird das Lignin im Holz in die Lösung überführt und die Zellstofffasern werden dadurch befreit.

Die Umkehrreaktion der Delignifizierung – Ligninkondensation findet zu Ungunsten des Aufschlusses ebenfalls bei erhöhter Temperatur statt. Die Kondensationsreaktion wird in saurem Medium begünstigt.

Die Kochlösung übt während des Aufschlusses nicht nur auf das Lignin, sondern unerwünscht auch auf die anderen Hauptkomponenten des Holzes – Zellulose und Hemizellulosen – eine gewisse Wirkung aus. Es findet die hydrolytische Spaltung der Kohlenhydrate und die Sulfonierung der Zuckereinheit statt, welche teilweise das Herauslösen der Zellulose und insbesondere der Hemizellulosen verursacht. Die Art der Abbaureaktionen hängt natürlich vom pH-Wert der Kochlösung ab.

Die Vorteile des Sulfitverfahrens sind u.a. die leichtere Bleichbarkeit und bessere Qualität des Sulfitzellstoffs. Der Zellstoff kann zur Herstellung von hochwertigem Papier und für chemische Weiterverarbeitungen verwendet werden. Der Sulfitverfahren ist jedoch mit großem Nachteil behaftet. Dazu zählt, dass das Verfahren nur für das Aufschließen von harz- und kiesel säurearmen Hölzer wie Fichte und einige Laubhölzer geeignet ist. Die harzreichen Hölzer wie Kiefer können nicht mit dem Sulfitverfahren aufgeschlossen werden. Beim Einsatz von unlöslichen Sulfiten wie Calciumsulfit ist eine kontinuierliche Kochung ungeeignet. Dazu benötigt dieser Verfahren eine hohe Qualität von Holzhackschnitzel. Die Ausbeute der Zellstoffproduktion nach dem Sulfitprozess ist nicht besonders hoch, und liegt nur bei 40-45%. Der größte Nachteil des Sulfitverfahrens ist jedoch die schwierige Chemikalienrückgewinnung und die damit verbundene Umweltbelastung durch Abwasser und Abgase.

2.3.2 Sulfatprozess

Der Sulfatprozess [11, 12], bekannt als Kraftprozess, ist das wichtigste alkalische Aufschlussverfahren. Er trägt zu über 85% zur Weltzellstoffproduktion bei, und ist das am meisten und detailliertsten untersuchte Aufschlussverfahren. Da der IDE-Prozess, das Forschungsobjekt in dieser Arbeit, auch eine Art des alkalischen Aufschlusses ist, der auf der Basis des Kraftprozesses entwickelt ist, wird dem Sulfat-Prozess in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Er dient hier als Referenzprozess des IDE-Verfahrens.

Die Aufschlusschemikalien des Sulfatprozesses bestehen aus NaOH und Na₂S, die in der Wasserlösung durch die Ionisation und Einstellung der Säuer-Basen-Gleichgewicht hauptsächlich im Form von OH⁻-Ion und HS⁻-Ion vorkommen (Abbildung 16). Die beiden Ionen sind die aktiven Komponenten in der Kraftkochlauge. Die Anfangskonzentrationen liegen bei

ca. 1.0 mol für NaOH und 0.2 mol für Na₂S. Dies ist eine farblose Lösung, sie hat auch den Namen Weißblauge. In der Zellstoffproduktion eingesetzte Weißblauge enthält außerdem geringere Menge von Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₂SO₃, NaCl, KCl und andere anorganische Salze. Die stammen hauptsächlich aus dem unvollständigen Chemikalienrückgewinnungsprozess, teilweise auch aus den holzeigenen Mineralien. Diese anorganischen Salze sind inaktiv für den Aufschluss und werden als „*dead load*“-Chemikalien bezeichnet.

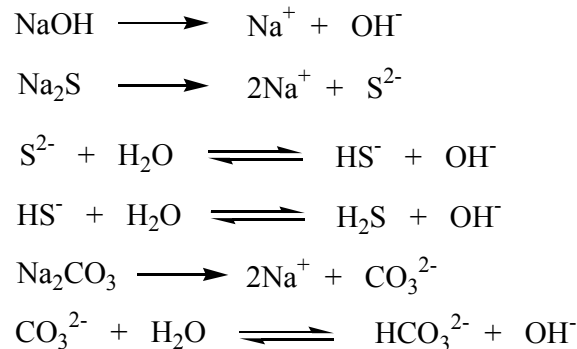


Abbildung 16: Ionisationen und Gleichgewichte in der Kraftkochlauge

Die Holzhackschnitzel werden in einem Kocher in warmer Kochlauge (Weißblauge) mit bestimmtem Lauge-zu-Holz-Verhältnis (*liquor-to-wood ratio*, definiert als Massenverhältnis zwischen der gesamten Flüssigkeit und dem trockenen Holz im Kocher. Die Feuchte im Holz zählt zur gesamten Flüssigkeit.) bei 80-100°C imprägniert. Dann wird der gesamte Inhalt im Kocher zu einer Temperatur von 160-180°C unter Druck hochgeheizt. Die Kochtemperatur wird solange gehalten, bis der gezielte Delignifikationsgrad des Zellstoffs erreicht ist (4-6 Stunden). Durch das Herauslösen von Lignins färbt sich die Kochlauge braunschwarz. Die Ablauge nach der Kochung nennt sich deshalb „Schwarzlauge“. Der Delignifizierungsgrad wird durch Messung der Kappazahl vom Zellstoff bestimmt. Die Kappazahl ist definiert als der Zahlenwert des Verbrauch von 0.1 N Kaliumpermanganat-Lösung in Milliliter durch den Zellstoff in einem Zeitraum von 10 Minuten und bei 25°C. Die Kappazahl ist proportional zu dem Restlignin im Zellstoff nach dem Aufschluss. Für den Kraftzellstoff gilt folgende Beziehung:

$$\text{Lignin \%} = 0.147 \times \text{Kappazahl}$$

Die Bestimmung der Kappazahl des Zellstoffs ist nicht nur für den Aufschluss wichtig. Die Kappazahl ist gleichzeitig ein Indiz für den Bedarf an Bleichen.

Zur Beschreibung der Chemikalienkonzentration in der Kochlauge des Kraftprozesses gibt es folgende Definition:

Totale Alkali: alle Natriumsalze umgerechnet in äquivalente Menge von Na₂O

Aktive-Alkali (AA): NaOH + Na₂S umgerechnet in äquivalente Menge von Na₂O

Effektiv-Alkali (EA): $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ umgerechnet in äquivalente Menge von Na_2O
Sulfidität: $[\text{Na}_2\text{S}/(\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{S})]\times 100$

Die Aufschlussreaktionen des Kraftverfahrens werden ausführlich untersucht und in der Literatur [11, 13] beschrieben. Es gibt allgemein akzeptierte Kenntnisse über den Kraftprozess.

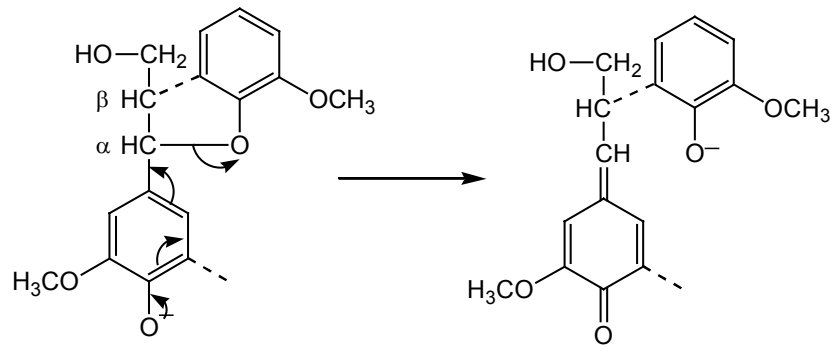
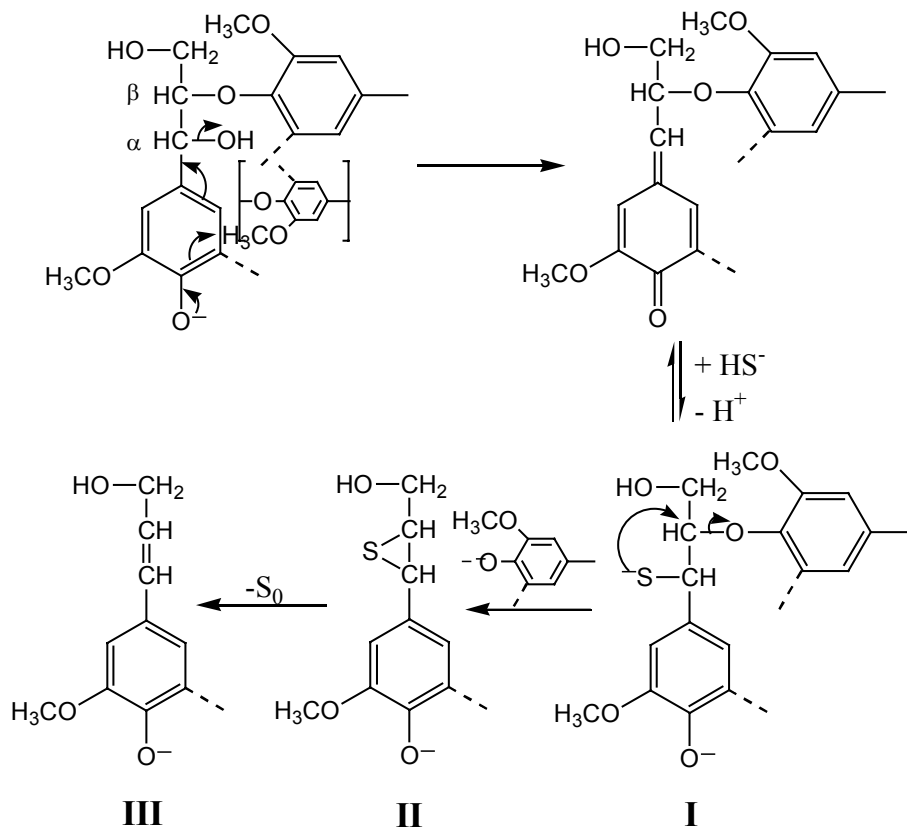
Gierer teilte die Delignifizierung des Kraftprozesses in drei Phasen - Initialphase, Hauptphase und Restphase - aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeit und deren Abhängigkeit von der Konzentration aktiver Komponenten in der Kochlauge. Dafür verantwortlich sind die unterschiedlichen dominierenden Reaktionen in jeder Phase, was auf die intramolekularen Bindungsarten der Phenylpropan-Einheiten des Lignins zurückzuführen ist.

Initialphase

Die Initialphase umfasst die Imprägnierung der Holzhackschnitzel bis zu der Hochheizphase bevor die Kochtemperatur erreicht ist ($<140^\circ\text{C}$). Dabei finden hauptsächlich die Diffusion und Adsorption der Kochchemikalien in und an Holzhackschnitzel statt, welche eine gleichmäßige Delignifizierung der Holzhackschnitzel in der Hauptphase und somit die Qualität des daraus resultierten Zellstoffs gewährleisten sollen.

Die löslichen Extraktstoffe werden in dieser Phase fast vollständig entfernt. Ein Teil des Lignins und der Kohlenhydrate reagiert auch schon mit den Kochchemikalien.

In der Initialphase werden 20% des Gesamtlignins gelöst. Die Hauptreaktionen des Lignins in dieser Phase sind die Spaltung der α - und β -Arylalkyletherbindung in phenolischen Arylpropaneinheiten (Abbildung 17). Die Reaktion verläuft über eine alkali-katalysierte Umlagerung der Phenolate-Struktur zur entsprechenden Chinonmethid-Übergangsstruktur mit der Eliminierung des α -Substituenten (obere Abbildung 17). Eine reversible Addition des HS^- -Ions führt zur Benzylmercaptid-Struktur (**I**). Es folgt eine Thiiran-Übergangsstruktur (**II**) durch den intramolekularen Angriff des Mercaptid-Anions am β -C-Atom unter der Eliminierung des β -Substituenten. Schließlich bildet sich die p-Hydroxylstyrol-Struktur (**III**) nach einer weiteren Eliminierung des elementaren Schwefels. Dabei hat *Gierer* feststellen können, dass die Bildung der Chinonmethid-Übergangsstruktur der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Die Spaltungsreaktion ist eine Reaktion 1. Ordnung. Die Delignifizierungsgeschwindigkeit ist proportional zu der Menge der entsprechenden Struktureinheiten des Lignins (Substrat). Die Geschwindigkeit hängt weder von der OH-Konzentration noch von der SH-Konzentration ab.

Alkalische Spaltung der α -Aryletherbindung in phenolischen Arylpropaneinheiten.Sulfidolytische Spaltung der β -Aryletherbindung in phenolische Arylpropaneinheiten*Abbildung 17: Spaltung der phenolischen Arylpropaneinheiten*

Die sogenannte Peelingreaktion, die für den Abbau der Kohlenhydrate hauptverantwortlich ist, startet ebenso in dieser Phase und läuft durch den ganzen Aufschlussprozess. Die allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismen der Peelingreaktion, ausgehend von der reduzierenden Endgruppe der Polysaccharidkette, zeigt die Abbildung 18. Der Halbacetal-Isomer (I) steht im raschen Gleichgewicht mit dem azyklischen Isomer mit Aldehyd-Endgruppe (II). Das saure C2-Atom verliert im alkalischen Milieu leicht ein Proton; es resultiert ein Carbanion mit stabilisierenden Resonanzstrukturen (III), das wieder durch die Umlagerung zu mehreren Struktureinheiten (IV-VII) konvertiert und mit diesen im Gleichgewicht steht, wovon die Ketose-Endeinheit (VII) überwiegend ist. Nach dem Abstrahieren eines Protons am C3-

Atom der Struktureinheit (VII) resultiert die Resonanzstrukturen (VIII). Diese sind so instabil, dass anschließend die Eliminierung der RO⁻ (restliche Polysaccharidkette) – die eigentliche Peelingreaktion – erfolgt. Die entstandene Struktur (IX) wandelt sich schnell zur α -Diketonstruktur (X) um, die durch Benzil-Umlagerung diverse Isosaccharinsäuren (XI) bildet.

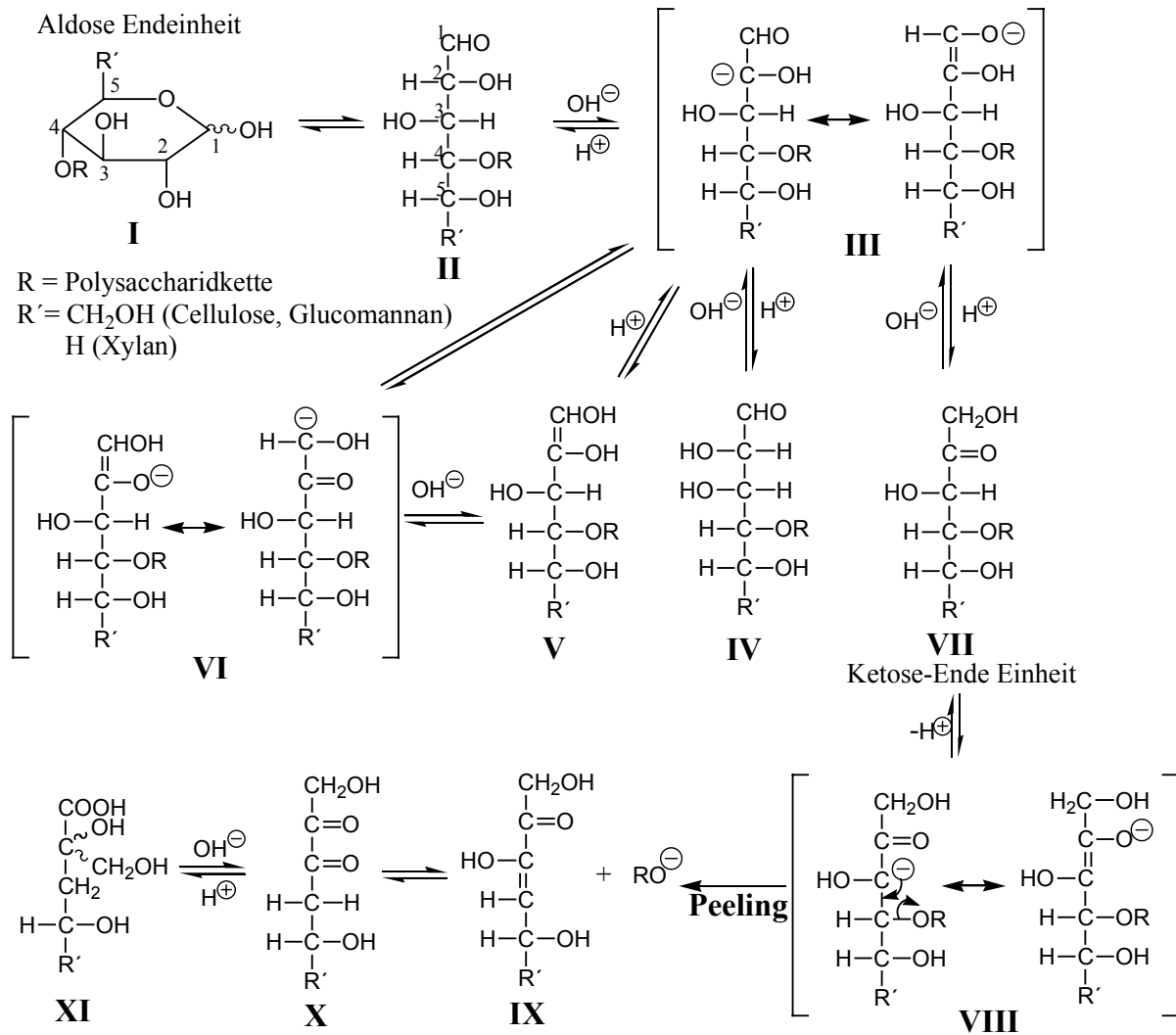


Abbildung 18: Peelingreaktion der 1,4-gebundenen Polysaccharidkette wie Zellulose, Glucomannan und Xylan

Die eliminierte restliche Polysaccharidkette RO⁻ besitzt erneut eine reduzierende Endgruppe, kann in ähnlicher Weise durch die Peelingreaktion weiter abgebaut werden. Die Peelingreaktion läuft solange ab, bis die reduzierende Endgruppe durch eine sogenannte Stopreaktion - Umlagerung der Aldehyd-Endgruppe zur Carboxyl-Endgruppe - (Abbildung 19) stabilisiert wird und somit gegen weiteren Abbau durch die Peelingreaktion resistent ist.

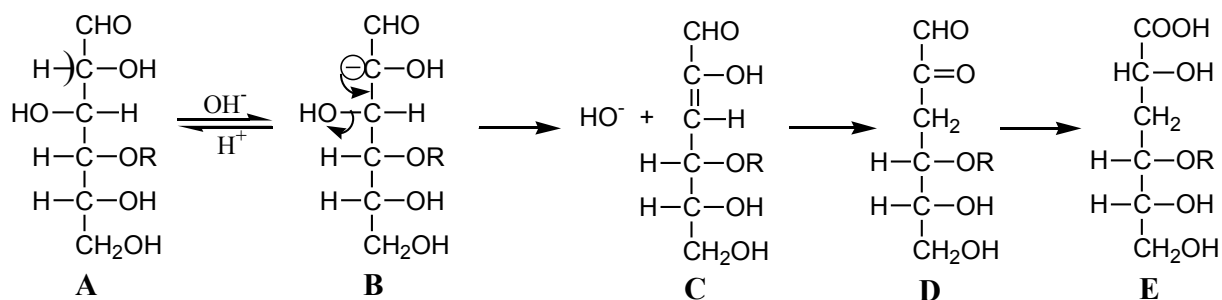


Abbildung 19: Stopreaktion - Bildung der Carboxyl-Endgruppe

Das Hauptabbauprodukt der Peelingreaktion - Isosaccharinsäure - bleibt in der Lösung, verursacht den Hauptanteil des Alkaliverbrauchs. Zur Neutralisation der Säure aus den Extraktstoffe wird Alkali ebenfalls verbraucht. Dadurch sinkt der pH-Wert bzw. die OH⁻-Konzentration während des ganzen Aufschlusses, besonders stark in der Initialphase und der frühen Hauptphase.

Hauptphase

Mit der erhöhten Kochtemperatur steigt die Delignifizierungsgeschwindigkeit enorm. Ab 140°C beginnt die Hauptphase der Delignifizierung. In dieser Phase werden 70-80% des Gesamtignin herausgelöst. Die dominierende Reaktion in dieser Phase ist die relativ langsame OH⁻-katalysierte Spaltung der β-Aryletherbindung in nicht phenolischen Arylpropaneinheiten, dargestellt in der Abbildung 20. In stark alkalischem Milieu dissoziiert die OH-Gruppe am C-Atom zum entsprechenden Alkoxid-Anion. Das stark nukleophile Alkoxid-Ion greift das β-C-Atom an und bildet dadurch die Oxiran-Übergangsstruktur (IV) unter Eliminierung des β-Substituenten. Nach *Gierer* ist der letztere Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeit hängt proportional sowohl von dem Substrat bzw. der Startkonzentration der Lignineinheit als auch von OH⁻-Ion ab.

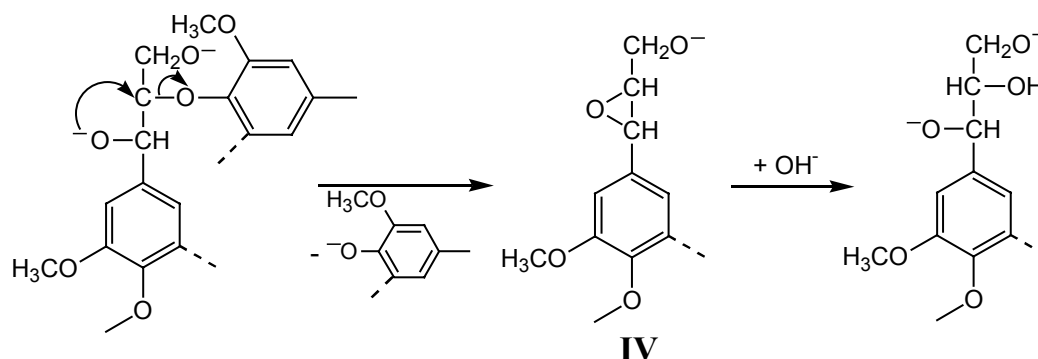


Abbildung 20: Alkalische Spaltung der β-Aryletherbindung in nicht phenolischen Arylpropaneinheiten

Die sulfidolytische Spaltung, die in der Initialphase schon stattfindet, schreitet in der Hauptphase weiter fort. Wie schon in dem Abschnitt 2.1.2.3 erwähnt, ist β-Aryletherbindung der Bindung zwischen den Ligninbausteinen - Arylpropaneinheiten - am stärksten vertreten. Des-

halb trägt die alkalische und die sulfidolytische Spaltung dieser Bindung maßgeblich zum Herauslösen des Lignins bei.

Eine Reihe von Reaktionen findet nebenbei statt. Nennenswert ist die Methylaryletherbindung, die fast in allen Arylpropaneinheiten vorkommt. Diese unterwirft in beachtlicher Masse der sulfidolytischen Spaltung, bildet dadurch die Methylmercaptan CH_3SH und Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, die für die Geruchsbelästigung bei dem Kraftprozess verantwortlich sind. Anders wie bei der Aryletherbindung, verläuft die sulfidolytische Spaltung der Methylaryletherbindung über ein $\text{S}_\text{N}2$ -Mechanismus, d.h. der nukleophile Angriff (von SH^- oder $(\text{CH}_3)\text{S}^-$ -Ionen) und die Eliminierung der Abgangsgruppe ($-\text{OAr}$) laufen simultan.

Parallel zur Delignifizierung nimmt der Abbau der Kohlenhydrate in dieser Phase bedeutend zu. Neben der Peeling-Reaktion spielt die alkalische Hydrolyse der Glucosidbindung (Abbildung 21) zwischen den Zuckereinheiten bei der Degradation der Kohlenhydrate eine wichtige Rolle. Diese Reaktion ist nur bei erhöhter Temperatur ($>150^\circ\text{C}$) möglich. Durch die Spaltung der Glucosidbindung entstehen erneut die Polysaccharidketten mit reduzierenden Endeinheiten, die weiter durch die Peelingreaktion abgebaut werden können.

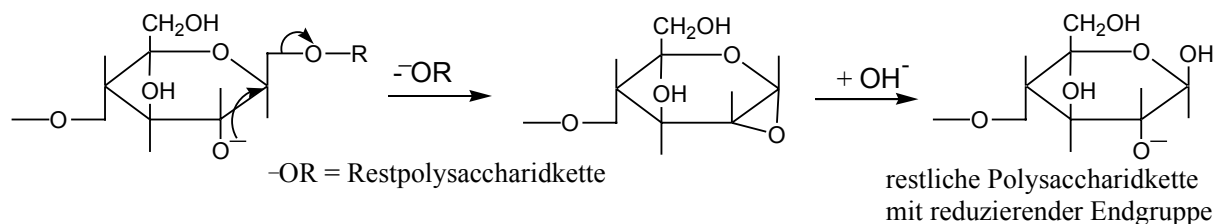


Abbildung 21: Alkalische Hydrolyse der Glucosidbindung

Restphase

Nach der Hauptphase ist über 90% des Gesamtlignin in die Kochlösung gegangen. Eine drastische Abnahme der Delignifizierungsgeschwindigkeit in der Restphase ist zu verzeichnen. Die Delignifizierung erfolgt durch Spaltung der relativ stabilen Arylalkyl- und Alkylalkyl- C-C-Bindungen. In der Abbildung 22 werden einige mögliche Spaltungsreaktionen und deren Reaktionsmechanismen gezeigt.

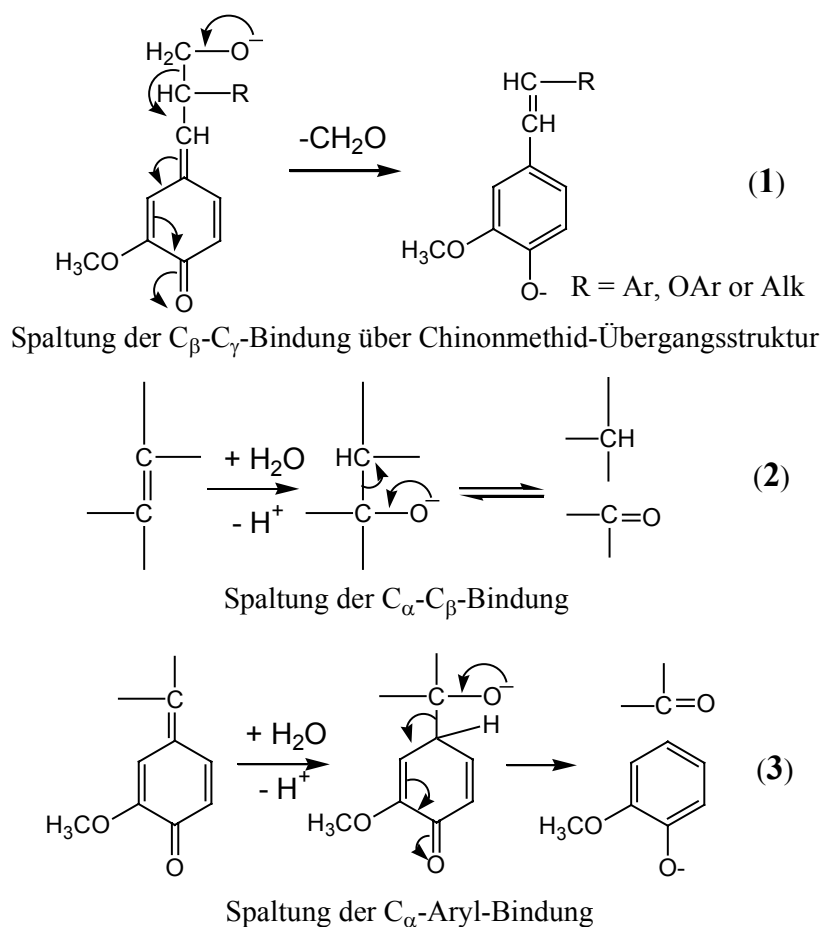


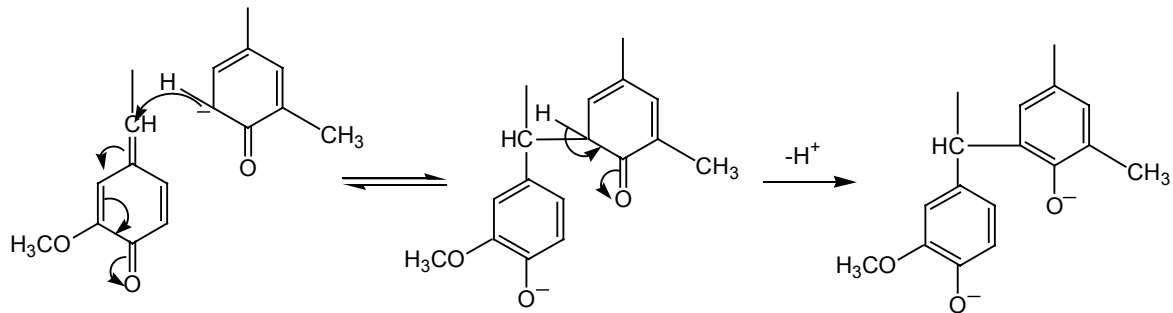
Abbildung 22: Spaltung der Arylalkyl- und Alkylalkyl-C-C-Bindungen

Reaktion 1 erfolgt über eine Chinonmethid-Übergangsstruktur. Diese Reaktion trägt nicht zur Delignifizierung bei. Im Gegenteil, das entstandene Formaldehyd kann mit diversen phenolischen Strukturen eine Kondensationsreaktion eingehen (siehe 3. Reaktion in Abbildung 23) und begünstigt die Kondensation des Lignins. Reaktion 2 und 3 sind die Umkehrreaktion der Aldol-Addition, ausgehend von der konjugierten Übergangsstrukturen, die aus der Spaltung der β - bzw. α -Arylether-Bindung resultiert sind. Die Delignifizierung in der Restphase ist nur von geringer Bedeutung für die gesamte Delignifizierung.

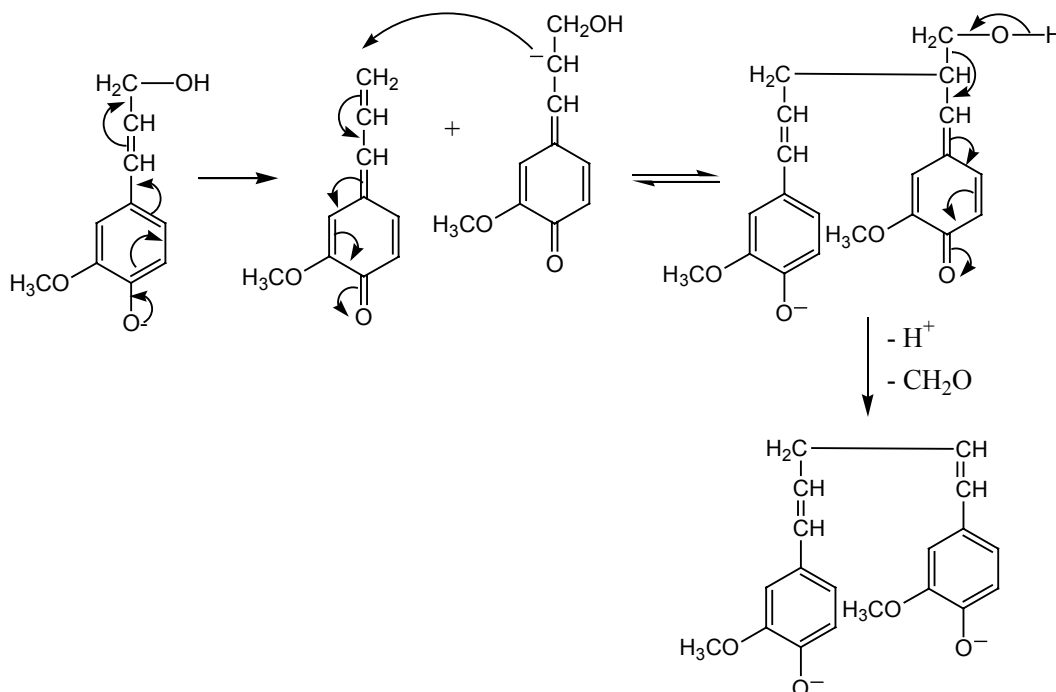
Im Vergleich zur Delignifizierung ist der Abbau der Kohlenhydrate signifikanter in der Restphase, zu dem die Spaltung der C-C-Bindung maßgeblich beiträgt. Die Geschwindigkeit des Abbaus der Kohlenhydrate ist im Vergleich zu der der Delignifizierung sogar geringfügig größer. Ähnlich wie bei der Delignifizierung erfolgt die Spaltung der C-C-Bindung nach dem Reaktionsmechanismus einer Retro-Aldol-Reaktion.

Die phenolischen Abbauprodukte des Lignins sind elektronenreich. Durch nukleophile Addition an der partial positiv geladenen Position neigen diese zur Rekondensation. Die Reaktionen verlaufen teilweise über eine Chinonmethid-Übergangsstruktur (Abbildung 23). Im stark alkalischen Medium herrscht großer Überschuss von OH^- -Ionen, die Kondensation wird da-

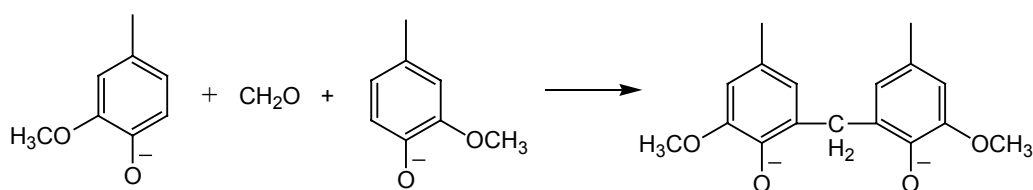
durch unterdrückt. In der Restphase wird der größte Teil der OH⁻-Ionen u.a. zur Neutralisation der sauren Abbauprodukte der Kohlenhydrate verbraucht, die Effektiv-Alkali-Konzentration lässt nach. Unter dieser Bedingung wird die Kondensation des Lignins wieder begünstigt. Das rekondensierte Lignin ist schwerer abzubauen als das native Lignin. Es verhindert nicht nur die weitere Delignifizierung, es bringt auch Schwierigkeiten beim Folgeprozess Bleichen.



1. Primäre Kondensation: Nukleophile Addition am Chinonmethid-Übergangsstruktur aus der Lignineinheit nach der Eliminierung eines α -Substituenten (Abspaltung der α -Aryletherbindung)



2. Sekundäre Kondensation: Nukleophile Addition an der Lignineinheit nach der Abspaltung der β -Aryletherbindung



3. Kondensation des Formaldehyd mit phenolischen Lignineinheit

Abbildung 23: Beispiele der Kondensationsreaktionen des Lignins

Für die Zellstoffherstellung sind die Kondensation des Lignins und der Abbau der Kohlenhydrate unerwünscht. Es ist also entscheidend in der Restphase, die Reaktion rechtzeitig zu unterbrechen beim Erreichen eines bestimmten Delignifizierungsgrades, ohne die Rekondensation des Lignins und den Abbau der Kohlenhydrate zu weit fortschreiten zu lassen.

Der entscheidende Vorteil des Sulfatverfahrens im Vergleich zum Sulfitverfahren ist, dass dieses für den Aufschluss aller zellulosehaltigen Rohstoffe geeignet ist. Es stellt keine hohen Anforderungen an die Qualität der Holzhackschnitzel. Dabei ist sogar ein höherer Rindenanteil erlaubt. Außerdem hat der Sulfatzellstoff hohe Festigkeit. Zudem ist die Ausbeute des Sulfatprozesses relativ hoch. Ein anderer wichtiger Vorteil des Sulfatverfahrens liegt darin, dass die für den Aufschluss verwendeten Chemikalien mit hohem Wirkungsgrad regeneriert werden können. Dadurch ist die Umweltbelastung durch Abwasser geringer. Nichtsdestotrotz ist dieses Verfahren auch mit Nachteilen behaftet. Zum einen ist der Zellstoff dunkler, stellt daher hohe Anforderungen an Bleichen. Zum anderen ist die schwefelhaltige zum Teil übelriechende Gasemission, und die damit verbundene Umweltbelastung und eventuell Explosionsgefahr bei der Zellstoffkochung.

2.3.3 IDE-Verfahren

Das IDE-Verfahren ist ein neuartiger schwefelfreier Zellstoffherstellungsprozess [1, 14]. IDE ist die Kürzung für **I**mprägnierung, **D**elignifizierung (**D**epolymerisation) und **E**xtraktion, die hintereinander folgenden Teilaufschlussprozesse. Das IDE-Verfahren ist eine aussichtsreiche Variante der Organosolv-Aufschlussverfahren [15]. Als Organosolv-Verfahren werden jene Prozesse bezeichnet, bei denen organische Lösungsmittel im Aufschlussprozess eingesetzt werden. Die höhere Löslichkeit von Lignin im organischen Lösungsmittel soll das Herauslösen von Lignin erleichtern. Außerdem erreicht das organische Lösungsmittel ein besseres Eindringen von aktiven Chemikalien ins Holz, so dass eine bessere Verteilung der aktiven Chemikalien und somit eine gleichmäßigere Zellstoffqualität erzielt werden kann. Der Idealfall ist, auch im Sinne des Umweltschutzes, durch den Einsatz geeigneter Lösungsmittel oder Katalysatoren auf die Anwendung von Schwefelverbindungen zu verzichten und dabei den Zellstoff mit vergleichbarer Qualität und Ausbeute zu produzieren. Das IDE-Verfahren ist ein schwefelfreies alkalisches Organosolv-Verfahren, wobei Ethanol als organisches Lösungsmittel verwendet wird. Für die Auswahl des Ethanols als Lösungsmittel sprechen einigen Fakten. Dazu gehört der Sicherheitsaspekt. Ethanol ist nicht giftig und kann aus der Lauge durch Destillation wiedergewonnen und im Kreislaufprozess wiederverwendet werden. Außerdem ge-

hört Ethanol zu den nachwachsenden Rohstoffen, die aus natürlichen Ressourcen erhalten werden können.

Bei dem IDE-Verfahren (Abbildung 24) werden die Holzhackschnitzel in einer (8-10%iger) NaOH-Lösung in Ethanol-Wasser-Gemisch (mit einem Ethanol-Anteil zwischen 20-70 Vol.-%) bei 100°C für 1-3 Stunden imprägniert. Dabei wird die Kochlauge mit aktiven Chemikalien durch die Diffusion (aufgrund des Konzentrationsunterschieds) und die Penetration (unter Druck) in das Holzinere transportiert. Ein Teil des Alkalis wird in dieser Phase verbraucht durch folgende Reaktionen: Neutralisierung der im Holz natur vorhandenen und der durch Peeling Reaktion entstandenen Säure; Hydrolyse der Acetylgruppe; Verseifung und Ionisierung der freien Phenolgruppe aus Lignin. Durch die Imprägnierung soll eine gleichmäßige Verteilung der Kochchemikalien in den Holzchips erzielt werden. Anschließend folgt die Delignifizierungsphase, die Hauptphase des Ausschlussprozesses. Die imprägnierten Holzchips werden in vorgewärmter Kochlösung – 10-14%iger NaOH-Lösung in Ethanol-Wasser-Gemisch – bei einer Temperatur von 140-160°C gekocht, wobei das meiste Lignin herausgelöst wird. Je nach Kochtemperatur kann diese Phase 1-4 Stunden dauern. Die Delignifizierungsphase ist auch die Hauptphase des Abbaus der Kohlenhydrate. In dieser Phase wird eine geringfügige Menge von Anthrachinon der Kochlösung zugegeben. Diese soll dazu beitragen, dass die Delignifizierungsreaktion katalysiert und gleichzeitig die Kohlenhydratdegradation unterdrückt wird. Zum Schluss werden die Spaltungsprodukte des Lignins, die zum Teil noch in Holzstrukturen adsorbiert sind, mit frischen Lösungsmitteln (alkalische Wasserlösung) ohne Beheizen bei sinkender Temperatur für ca. 1 Stunde extrahiert. Wie bei anderen Aufschlussverfahren wird die Kochung im geschlossenen Kocher unter Druck (7-8 bar beim Zielkochtemperatur) durchgeführt. Der Anteil des Ethanols entscheidet auch über den Druck im Kocher und die höchst mögliche Kochtemperatur.

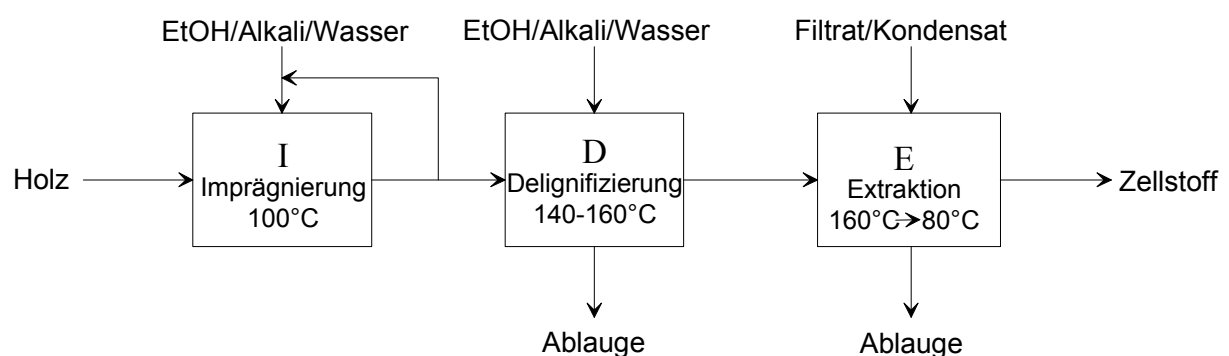


Abbildung 24: IDE-Verfahren

Das IDE-Verfahren befindet sich noch in intensiven Forschungsphasen. Die Optimierungsarbeit im Labormaßstab ist abgeschlossen, und wird im Moment in einer Pilotanlage durchge-

führt. Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen, im Vergleich zum Kraftprozess, dass die Ausbeute an Zellstoff nach IDE-Prozess um 2-3% bei gleichem Delignifizierungsgrad gesteigert werden kann.

Die Ethanol-Wasser-Mischung als Aufschlussmittel zur Trennung der Holzkomponenten ist nicht neu. Im Jahre 1932 haben *Kleinert* und *Tayenthal* die Ethanol-Wasser-Mischung bereits als Aufschlusslauge schon patentieren lassen [16]. Dazwischen hat sich wenig getan bis Anfang der 1990er. Die Suche nach umweltfreundlicheren Alternativaufschlussverfahren in den letzten Jahrzehnten hat neue Impulse in diesem Bereich gegeben. Ethanol hat einen relativ hohen Siedepunkt, dessen Mischung mit Wasser als Lösungsmittel es ermöglicht, die Kochung bei ausreichend hoher Temperatur durchzuführen, ohne großen Verlust durchs Verdampfen. *Kleinert* hat auch beweisen können, dass ein Ethanol-Wasser-Gemisch leichter in den Holzchip eindringen kann und einen gleichmäßigeren Aufschluss garantiert. Es reduziert gleichzeitig die Oberflächenspannung des Holzes und erleichtert so die Diffusion der Aufschlusschemikalien in den Holzchips [17]. Über die aktive Rolle des Ethanols bei den Aufschlussreaktionen, nämlich die Frage, ob es bei der Bindungsspaltung des Lignins beteiligt ist, herrscht noch Unklarheit. Es gibt zwar eine Reihe von Forschungsarbeiten, die meisten beschränken sich jedoch auf die Reaktionsmechanismen im saueren Medium [18] [19, 20].

Bei dem IDE-Prozess herrschen ähnliche Reaktionsbedingungen wie bei dem Kraftprozess, wie z.B. die Alkalikonzentration, Kochtemperatur und die Unterteilung des Aufschlussprozesses: Der Unterschied liegt nur an dem Zusatz von Ethanol statt der Schwefelverbindung bzw. HS^- -Ion. Eine weitgehende Analogie zwischen dem IDE-Prozess und dem Kraftprozess hinsichtlich der Reaktionen und Reaktionsmechanismen von der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation wird deshalb vermutet. Ethanol dient im IDE-Prozess in erster Linie als Lösungsmittel, das die Abbauprodukte des Lignins besser aufnimmt und somit deren Lösevorgänge begünstigt. Es kann eventuell das Lösen von Kohlenhydraten verhindern aufgrund der schlechteren Löslichkeit. In stark alkalischer Lösung entsteht durch die Ionisation von Ethanol nukleophiles Ethanolat (EtO^-), eine ähnlich starke Base wie das HS^- -Ion im Kraftprozess, die, wie die HS^- -Ionen im Kraftprozess, als Katalysator die Spaltung des Lignins beschleunigen kann.

Untersuchungen des Kraftprozesses haben schon gezeigt, dass die Addition des Anthrachinons in geringer Menge in der Kochlösung das Aufschlussresultat verbessert, d.h. höherer Delignifizierungsgrad und bessere Ausbeute [13]. Dabei soll das Redox-System Anthrachinon (AQ) und Anthrahydrochinon (AHQ) die entscheidende Rolle spielen (Abbildung 25). Die reduzierende Eigenschaft von AHQ katalysiert die Fragmentierung des Lignins, stabilisiert

die Abbauprodukte des Lignins, verhindert die Kondensationsreaktion (Abbildung 26); Die oxidierende Eigenschaft von AQ stoppt die Peelingreaktion, indem die reduzierende Endgruppe zur Carboxylgruppe überführt und so den weiteren Abbau der Kohlenhydrate verhindert.

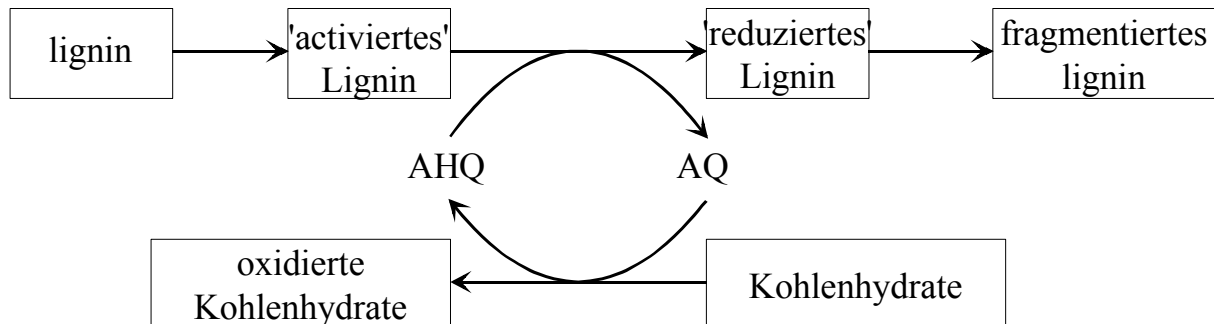


Abbildung 25: Funktion des Redox-Systems: Anthrachinon(AQ)-Anthrahydrochinon(AHQ) beim alkalischen Aufschluss

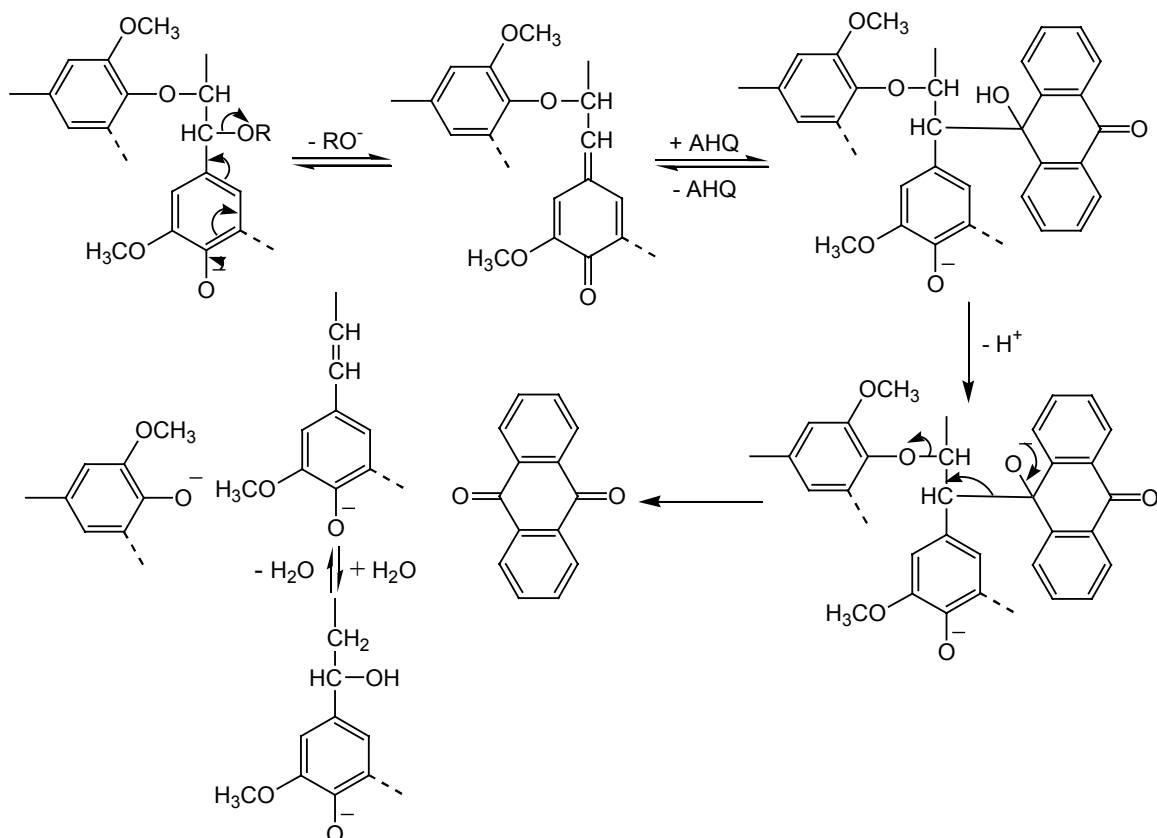


Abbildung 26: Reaktionsmechanismus der alkalischen Spaltung der β -Aryletherbindung unter katalytischer Wirkung des Redox-Systems Anthrahydrochinon (AHQ)-Anthrachinon (AQ)

Die katalytische Wirkung des Redox-Systems Anthrachinon (AQ) -Anthrahydrochinon (AHQ) bei der Delignifizierung ähnelt der von Sulfid (S^{2-})- und Hydrosulfid (HS^-)-Ionen im Kraftprozess. In beiden Fällen erfolgt die Spaltung der β -Aryletherbindung über eine konju-

gierte Ringstruktur, die durch die nukleophile Addition der reduzierenden Form des Redox-Systems (AHQ) an der Chinonmethid-Übergangsstruktur und am β -C-Atom resultiert ist. Anschließend entsteht die oxidierende Form des Redox-Systems (AQ), die wiederum durch die Oxidation der reduzierenden Endgruppe zur Stabilisierung der Kohlenhydrate führen kann. Dabei wird die reduzierende Form des Redox-Systems (AHQ) wieder regeneriert.

Die positive Wirkung des Anthrachinons – Begünstigung der Delignifizierung und Verhinderung der Peeling-Reaktion – ist im IDE-Verfahren zu erwarten, und zwar nach dem gleichen Prinzip wie im Kraft-Prozess. *Valladares et al.* [21] haben die katalytische Wirkung des Anthrachinons bei dem Aufschluss von Zuckerrohr in der NaOH-Ethanol-Wasser-Lösung untersucht und haben feststellen können, dass der Zusatz von Anthrachinon im System die Selektivität der Delignifizierung und die Ausbeute des Zellstoffs erhöhen kann. *Janson* konnte zeigen, dass die Kombination von Ethanol und Anthrachinon ein besseres Aufschlussergebnis erzielen kann als die jeweilige Komponente alleine [22].

2.4 Chemikalien- und Energierückgewinnung bei der Zellstoffproduktion

Der Prozess zur Chemikalien- und Energierückgewinnung wird Regenerierungsprozess (*Recovery process*) genannt. Nach dem Aufschlussprozess wird der gewonnene Zellstoff von der Kochlauge getrennt und weiter verarbeitet. In den Ablaugen bleiben die organischen Abbauprodukte von Lignin, zum Teil auch von der Zellulose und Hemizellulosen, und die Extraktstoffe. Diese zumeist in ionisierter Form in der Lösung. Die anorganischen Aufschlusschemikalien, zum Teil als Gegen-Ionen der organischen Abbauprodukte, zum Teil auch unverbraucht, sind auch in der Ablauge enthalten. Die Ablauge wird durch Verdampfen eingedickt. Die organischen Komponenten können zur Energiegewinnung genutzt oder als wertvolle Naturstoffe isoliert werden. Aus den anorganischen Komponenten werden die Aufschlusschemikalien regeneriert.

Die Chemikalien- und Energierückgewinnung ist entscheidend für die Wirtschaftlichkeit der Zellstoffproduktion. Die effiziente Chemikalien- und Energierückgewinnung und -wiederbenutzung senkt nicht nur die Betriebskosten, sondern schont auch die Umwelt. Dass der Sulfatprozess sich gegenüber den Sulfitprozess bei der Zellstoffherstellung durchgesetzt hat, verdankt auch seiner effizienten Regenerierungstechnologie. Der zufolge konnten die Fabrikationskosten gesenkt und die Umweltbelastung durch die Abwässer reduziert werden. Bei den modernen Varianten des Sulfitverfahrens ist die Tendenz erkennbar, dass das klassische Aufschlussmittel auf Calciumbasis durch solche Sulfit Salze ersetzt wird, bei denen das Regenerieren möglich ist.

2.4.1 Verwertung der Sulfitablauge

Beim Sulfitaufschluss werden die aus dem Holz herausgelösten organischen Komponenten weniger abgebaut als beim Sulfatverfahren. Wertvolle organische Komponenten können aus der Sulfitablauge [9] gewonnen werden, wie z.B. Lignosulfonate, Ethanol, Proteine, Hefe und Vanillin. Darin liegt die Hauptverwertung der Sulfitlauge.

Die restliche Ablauge wird eingedickt und anschließend verbrannt. Die daraus entstandene Energie wird für die Kochung benutzt. Die Chemikalien werden in den klassischen Sulfidprozess auf Calcium-Basis nicht regeneriert, da die Reduktion des unlöslichen Calciumsulfat, entstanden durch die Verbrennung der Sulfitlauge, fast unmöglich ist. Außerdem ist Kalkstein als Rohchemikalien so billig, dass dessen Rückgewinnung nicht rentabel ist. Die Verbrennungsprodukte finden zumeist Anwendung in landwirtschaftlichen Bereichen. In den Bundesrepublik Deutschland ist das klassische Calciumsulfitverfahren weitgehend durch Magnesiumsulfitprozess abgelöst worden. Bei der modernen Variante der Sulfidprozesse auf Magnesium-, Natrium- und Ammonium-Basis werden die Chemikalien regeneriert durch komplexe Verfahren, darunter die aufwendige Gaswäsche. Die Regenerierung ist weniger wirtschaftlich. Die Umweltbelastung durch Abwasser ist einer der größten Nachteile des Sulfitverfahrens.

2.4.2 Kraft-Regenerierungsprozess

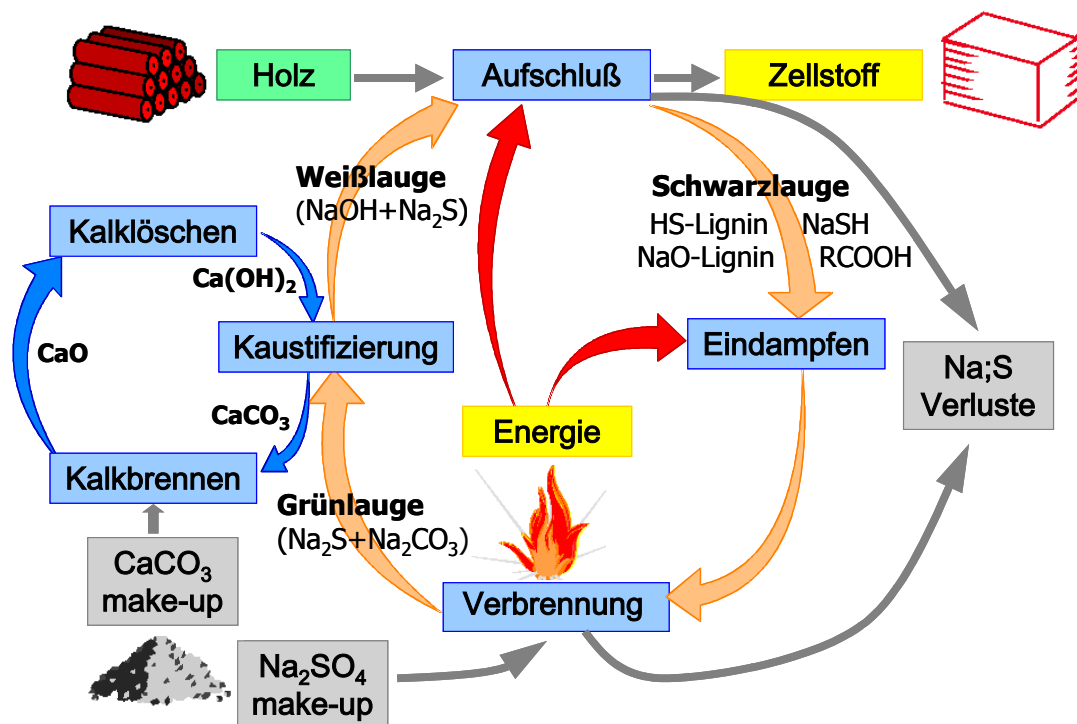
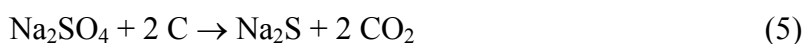
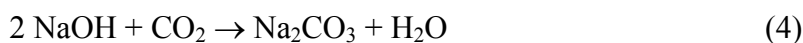
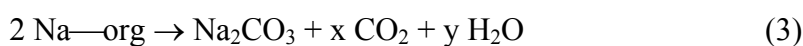


Abbildung 27: Energie- und Chemikalienkreislauf im Kraftprozess

Bei dem Kraftprozess werden zwar einige organische Nebenprodukte wie Tallöl, Methanol und Ethanol aus der Ablauge gewonnen, das Hauptziel des Kraft-Regenerierungsprozesses bleibt die Rückgewinnung von Kochchemikalien und Energie [11]. Durch die moderne Technik kann mehr Energie aus der Ablauge generiert werden als die für die ganze Zellstoffproduktion benötigt wird. Die Chemikalien werden auch weitgehend zurückgewonnen und wieder in der Produktion eingesetzt. Abbildung 27 zeigt den Energie- und Chemikalienkreislauf im Kraftprozess.

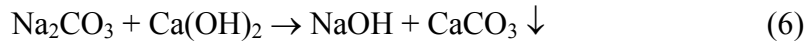
Die Ablauge aus dem Aufschlussprozess ist zu verdünnt für die Verbrennung, heißt daher auch Schwachschwarzlauge. Die zur Verbrennung geeignete „Starkschwarzlauge“ enthält etwa 60% Feststoff, und wird durch das Abdampfen des überflüssigen Wassers von Schwachschwarzlauge erhalten. Diese zähflüssige Starkschwarzlauge wird in einem speziellen Rückgewinnungskessel verbrannt. Dabei wird die Wärme aus der Verbrennung energiereicher organischer Komponenten zur Dampf- und Elektrizität-Erzeugung genutzt, die beispielsweise den Energiebedarf beim Aufschlussprozess und Eindampfen der Schwarzlauge deckt. Die anorganischen Komponenten, in Form von Na_2CO_3 und Na_2S , bleiben in der Schmelze am Boden des Kessels. Natriumsulfat (Na_2SO_4 20-25 kg pro Tonne gewonnener Zellstoff) wird zu der Starkschwarzlauge bei der Verbrennung zugegeben als Ergänzung (*makeup Chemical*) für Schwefel und Natrium, die bei dem Aufschluss- und Verbrennungsprozess verlorengegangen sind. Der Prozess bekam daher den Namen Sulfatprozess. Zugewetztes Natriumsulfat wird durch die reduktiven organischen Kohlenstoffverbindungen zum Na_2S umgesetzt. Die möglichen Reaktionen bei der Laugenverbrennung werden in der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichungen gelistet.



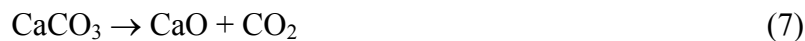
Die Reaktion (1) ist die allgemeine Verbrennungsreaktion der organischen Komponenten, und (2) die unvollständige Verbrennung. Reaktion (3) ist die Zersetzung der organischen Natriumverbindungen. Dabei kann Natriumoxid Na_2O als Zwischenstufe entstehen, das sofort mit CO_2 letztlich Na_2CO_3 bildet. CO_2 reagiert auch sehr schnell mit Restalkali in der Lauge, bildet ebenfalls Na_2CO_3 (4). Die Reduktion des Natriumsulfat zum Na_2S (5) ist die wichtigste Reaktion für die Regenerierung. Deren Reaktionsmechanismus ist noch nicht vollständig geklärt.

Es bildet dabei H_2S und SO_2 in der Gasphase. Ein Teil der Gase kann aus dem Reaktionsraum entfernen und Schwefelverlust verursachen.

Die Schmelze am Boden des Verbrennungskessels wird ausgeleitet und anschließend im Wasser aufgenommen, es entsteht die sogenannte Grünlauge. Bei der Kaustifizierung werden Na_2CO_3 in der Grünlauge durch die Reaktion mit Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$, in Form von Wassersuspension (*slaked lime*), zum NaOH umgesetzt (Reaktion (6)).



Die Lösung – die Weißlauge – enthält jetzt NaOH und Na_2S , wird zum Aufschluss von Holzchips im Kreislauf geführt. CaCO_3 fällt als Niederschlag aus, aus dem durch thermische Zersetzung CaO entsteht (7). Mit Wasser versetzt wird aus CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$ regeneriert (8), das bei der Kaustifizierung wieder eingesetzt werden kann.



Der Kraftprozess basiert auf der Wiederbenutzung der Energie und Chemikalien in einem effizienten Kreislauf. Das ist ein entscheidender Grund für die dominante Position des Sulfatprozesses in der Zellestoffproduktion.

2.4.3 Aspekte des Regenerierungsprozesses für IDE-Verfahren

Die Aufschlusschemikalien bestehen hauptsächlich aus NaOH , Ethanol und Wasser. Zusätzlich wird Na_2CO_3 als Puffer verwendet um ein alkalisches Medium während des Aufschlusses zu garantieren und die Ausfällung der Abbauprodukte des Lignin und der Kohlenhydrate zu verhindern. Im Prinzip kann die Chemikalien-Rückgewinnung bei dem IDE-Verfahren ähnlich wie bei dem Kraftprozess erfolgen. Beim Eindicken der Schwarzlaugen kann das azeotropische Ethanol(95%)-Wasser-Gemisch als Verdampfungskondensat erhalten und wieder verwendet werden. Durch die Verbrennung der organischen Komponente wird die Energie gewonnen, die wieder in den Prozess zurückgeführt werden. Die Verbrennungsreaktionen der Ablauge einzelnen Komponenten ähnelt sich der beim Kraftprozess, ohne die Reaktionen der Schwefelverbindung. In der Verbrennungsschmelze ist hauptsächlich Natriumcarbonat Na_2CO_3 zu erwarten. Das kann durch die Kaustifizierung zum NaOH überführt werden. Der Weg 1 in Abbildung 28 beschreibt diese Möglichkeit.

Alternativ zur Verbrennung bietet sich die Vergasung (*gasification*) der Ablauge zur Energierückgewinnung an (Weg 2 in Abbildung 28). Durch die Vergasung werden brennbare Gase aus flüssigen Brennstoffen produziert. Diese brennbaren Gase können die kombinierte Gas- und Dampfturbine betreiben und Elektrizität mit hohem Effizient gewinnen.

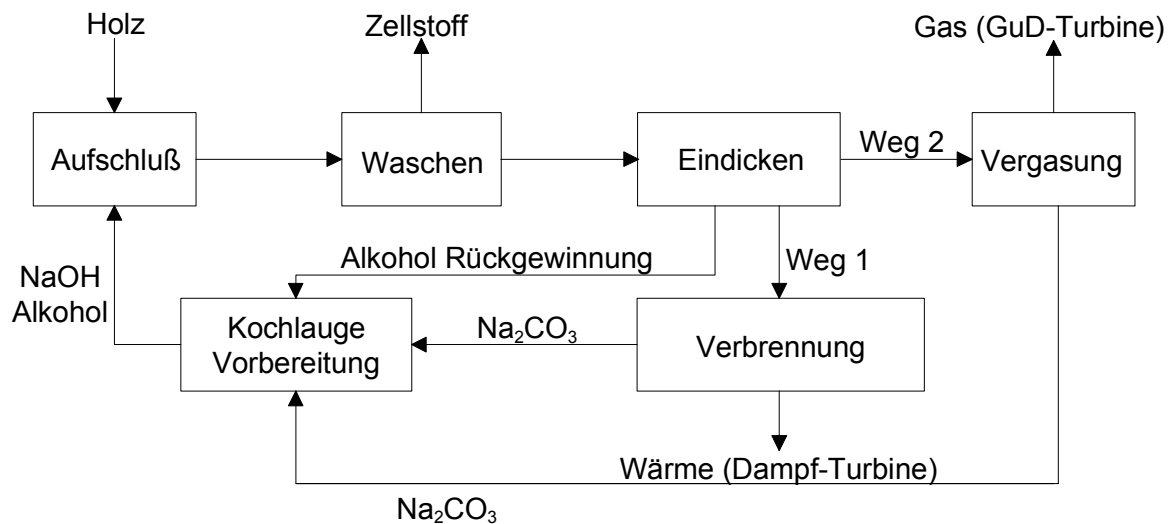


Abbildung 28: Mögliche Chemikalien und Energie-Kreisläufe bei dem IDE-Verfahren

In den 1990er-Jahren wurden intensive Studien durchgeführt über die Möglichkeit, die vorhandenen Verbrennungsverfahren bei Kraftprozess durch energieeffizientere Vergasung zu ersetzen. Die Untersuchungen bis jetzt haben gezeigt, dass die erhoffte Energie-Effizienz durch die Vergasung bei dem Regenerierungsprozess nicht erreicht werden konnte, aufgrund des Energieverlustes u.a. durch die nötige Gaswäsche der Prozessgase. Die Reduktion Na_2SO_4 zu Na_2S erfolgt nicht vollständig während der Vergasung und benötigt eine extra Anlage. Diese Schwierigkeiten haben dazu geführt, dass die Vergasung sich bei dem Regenerierungsverfahren des Kraftprozesses nicht durchsetzen konnte.

Da bei dem IDE-Verfahren keine Schwefelverbindungen eingesetzt werden, ist die Problematik der Konvertierung von Na_2SO_4 zu Na_2S , die bei dem Kraftprozess berücksichtigt werden muss, hier ohne Bedeutung. Es ist ebenfalls zu erwarten, dass die Vergasungsprodukte der IDE-Schwarzlauge geringere Anforderungen bei der Gaswäsche stellt, da SO_2 nicht in großen Mengen zu erwarten ist. Diese Überlegungen geben neuen Antrieb für die Vergasungsversuche der IDE-Ablaufe. Eine effektive Chemikalien- und Energierückgewinnung kann, auf der anderen Seite, der IDE-Prozess zur kommerziellen Anwendung in der Zellstoffindustrie verhelfen.

3 Online-Überwachung der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses mittels Infrarot-Spektroskopie

Untersuchungsobjekte dieser Arbeit sind die Kochlaugenproben aus der Delignifizierungsphase des schwefelfreien IDE-Verfahrens. Die Veränderung der Konzentrationen der Aufschlusschemikalien und Abbauprodukte der Holzkomponenten in der Kochlauge spiegelt den Verlauf der Aufschlussreaktionen wider. Anhand der Analyseergebnisse der Kochlauge werden die Kinetiken der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus ermittelt, die als Basis für die Optimierung und die Online-Überwachung des Aufschlussprozesses dienen.

Das Aufschließen des Zellstoffs aus dem Holz ist ein komplexer physikalischer und chemischer Vorgang, der von verschiedenen Faktoren beeinflusst werden kann. Makroskopisch gesehen findet der Aufschlussvorgang in einem heterogen System, das aus einer Festphase (Holzhackschnitzel) und einer Flüssigphase (Kochlauge) besteht, schrittweise statt, wie es in Abbildung 29 bildlich dargestellt wird.

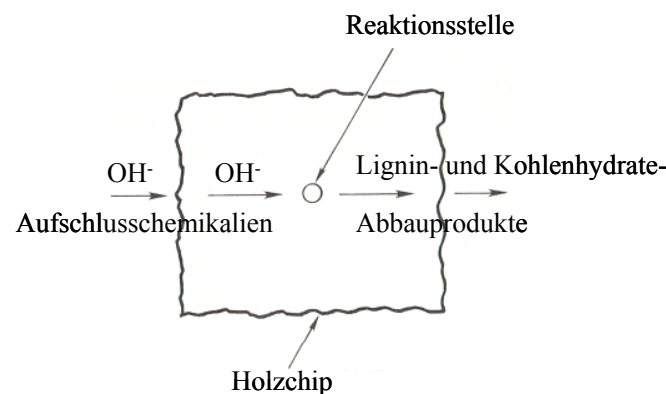


Abbildung 29: Schrittweiser Transport und Reaktionen beim Aufschlussprozess

Folgende Teilschritte sind zu erwarten:

1. Transport der Chemikalien von der Kochlauge an die Oberfläche des Holzchips
2. Diffusion der Chemikalien von der Oberfläche in das Holzinnere
3. Chemische Reaktion zwischen den Chemikalien und Holzkomponenten
4. Diffusion der Reaktionsprodukte aus dem Holzinneren zur Oberfläche
5. Transport der Reaktionsprodukte in die Kochlauge

Die früheren Untersuchungen des Kraftprozesses haben gezeigt, dass die in der Kochlauge imprägnierten dünnen (< 3 mm) Holzhackschnitzel durch die Einwirkung der Lauge aufgequollen sind und als homogenes Gel betrachtet werden können. Der Stofftransport und die Diffusion erfolgen relativ schnell. Die chemische Reaktion zwischen den Holzkomponenten und den Aufschlusschemikalien ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des ganzen Vorgangs.

Beim IDE-Prozess, wo die Imprägnierung der Holzhackschnitzel in der Imprägnierungsphase ausgiebig erfolgt, wird die Homogenität des Systems noch verstärkt. Das Ethanol in der Lauge senkt zusätzlich die Oberflächenspannung und beschleunigt somit die Transport- und Diffusionsgeschwindigkeit. Es kann angenommen werden, dass die Konzentration und Zusammensetzung der einzelnen Komponenten (Aufschlusschemikalien, Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate) im Reaktionszentrum der Kochlauge gleicht. Das ist eine Grundvoraussetzung für die Kinetikuntersuchungen der Aufschlussreaktionen mit Hilfe der Kochlaugeanalyse. Diese Annahme ist auch für die Online-Überwachung des Aufschlussprozesses durch online Kochlaugemessung mittels NIR-Spektroskopie grundlegend.

Das Ziel dieses Teiles der Arbeit ist ein Konzept für die Online-Überwachung des IDE-Prozesses mittels NIR-Spektroskopie zu entwickeln. Zum Erlangen dieses Zieles sind folgende Schlüsselschritte die absolut notwendigen Voraussetzungen:

- 1.) Erstellung von Kinetikmodellen der wichtigsten Reaktionen des Prozesses auf der Datenbasis der Kochlaugeanalyse;
- 2.) Online-Messung der Kochlauge mittels NIR-Spektroskopie und die Erstellung der dafür benötigten Kalibrationsmodelle.

Die Kochlaugeanalyse ist die Basis für die Erstellung der Kinetikmodelle der Aufschlussreaktionen. Die wichtigste Analysemethode dafür in der vorliegenden Arbeit ist die Infrarotspektroskopie.

3.1 Infrarot-Spektroskopie

Seit der Entdeckung der Infrarotstrahlung durch *Wilhelm Herschel* im Jahre 1800 hat sich die Infrarot-Spektroskopie zu einer ausgereiften Untersuchungsmethode entwickelt. Die IR-Spektroskopie ist eines der universellsten Analyseverfahren und eignet sich für Analyse von festen, flüssigen und gasförmigen Substanzen mit entsprechenden Aufnahmetechniken [23]. Mit Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) [24] lassen sich IR-Spektren sekunden-schnell aufnehmen und haben hohen Informationsgehalt. Mit geeigneten Auswertungsmethoden lassen sich anhand der IR-Spektren qualitative und quantitative Aussagen machen.

Molekülschwingungen und -rotationen werden durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung im infraroten Bereich angeregt. Der infrarote Bereich des elektromagnetischen Spektrums befindet sich etwa zwischen den Wellenlängen (λ) 0.7 μm bis 50 μm (Wellenzahl $\tilde{\nu}$: 14300 cm^{-1} -200 cm^{-1}). Die IR-spektroskopische Messung ist die Messung der Lage der Absorption (qualitativ) und der Intensität (quantitativ). Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann in Einheiten Wellenlänge (λ in μm) oder Wellenzahl ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}) ausgedrückt werden. Zwischen der Wellenlänge und Wellenzahl besteht folgende Beziehung:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \text{ für die Umrechnung der beiden Einheiten gilt: } \tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda(\mu\text{m})}.$$

Die IR-Strahlung lässt sich in drei feinere Bereiche unterteilen: das nahe Infrarot (NIR), das mittlere Infrarot (MIR) und das ferne Infrarot (FIR). In der Tabelle 1 sind die drei Bereiche mit den zugehörigen Wellenlängen, den Wellenzahlen und die Art der jeweiligen Schwingungen dargestellt.

Tabelle 1: Unterteilung der Infrarotstrahlungsbereiche

Bereiche	Übergänge	Wellenlänge λ [μm]	Wellenzahl $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]
NIR	Ober- und Kombinationsschwingungen	0.7-2.5	14300- 4000
MIR	Grundschnwingungen und Rotationsübergänge	2.5-50.0	4000-200
FIR	Rotationsübergänge	50.0-1000.0	200-10

Die Schwingungsfrequenz eines zweiatomigen Moleküls hängt von den Atommassen und der Bindungsstärke ab. Sie lässt sich vereinfacht mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ wobei } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \text{ die reduzierte Masse, } k \text{ die Kraftkonstante bedeutet. Die}$$

Kraftkonstante k ist ein Maß für die Bindungsstärke zwischen den beiden Atomen.

Aus der Schrödinger-Gleichung erfolgt:

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots: \text{ Schwingungsquantenzahl}$$

$$\Delta E_{\text{vib}} = E_{n+1} - E_n = h\nu \quad h: \text{ Planck-Wirkungsquantum, } E_{\text{vib}}: \text{ Schwingungsenergie}$$

Der Übergang von $n = 0$ nach $n = 1$ ist die Grundschnwingung, von $n = 0$ nach $n = 2$ handelt es sich um die erste Oberschnwingung, die ungefähr die doppelte Frequenz aufweist. Die Wahrscheinlichkeit dieser Übergänge und damit die Intensität der Absorptionsbanden nimmt mit zunehmender Größe des Quantensprunges stark ab.

Das Auftreten und die Intensität der Absorptionsbanden hängen außer von Quantenbedingungen noch vom Dipolmoment eines Moleküls ab. Eine Schwingung ist nur IR-aktiv, wenn sich während des Schwingungsvorgangs das Dipolmoment ändert. In einem Molekül mit Symmetriezentrum sind alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum erfolgen, IR-inaktiv [23, 25].

Die MIR- und NIR-Spektroskopie sind die zwei wichtigsten Analysemethoden, worauf die Kinetikmodelle und das Konzept der Online-Überwachung in der vorliegenden Arbeit aufbauen. Die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate enthalten weiterhin die für die Stoffklasse signifikanten funktionellen Gruppen. Diese zeigen charakteristische Schwingungen, denen Absorptionsbanden in definierten Bereichen des IR-Spektrums entsprechen. Somit sollte es möglich sein, diese zwei Stoffklassen anhand der IR-Spektren der Kochlaugenproben zu identifizieren. Die gesamte Menge der abgebauten Lignine und Kohlenhydrate muss proportional zu der in der Kochlauge sich befindenden Menge der jeweiligen funktionellen Gruppen sein, die wiederum proportional zu der Intensität der Absorptionsbanden der jeweiligen funktionellen Gruppen sein müssen. Somit wird es möglich, durch die IR-Messung der Kochlauge den Verlauf der Aufschlussreaktionen zu verfolgen.

3.1.1 Mittlere Infrarot Spektroskopie (MIR)

Ein komplexes Molekül besitzt viele Schwingungsmöglichkeiten, die im mittleren Infrarotbereich Absorptionsbanden verursachen. Es werden unterschieden die Valenzschwingungen (ν), wobei sich die Bindungslänge ändert, und die Deformationsschwingungen (δ in der Ebene und γ aus der Ebene), bei denen sich die Bindungswinkel ändern, während die Bindungslängen konstant bleiben. Zusätzlich unterscheiden sich nach dem Symmetrieverhalten symmetrische Schwingungen (Index s), die unter Symmetrieerhalt verlaufen, und antisymmetrische Schwingungen (Index as), die unter Verlust der Symmetrieelemente erfolgen.

Ein IR-Spektrum besteht aus zwei großen Bereichen: Oberhalb 1500 cm^{-1} treten die Absorptionsbanden der einzelnen funktionellen Gruppen hervor, während unterhalb 1500 cm^{-1} sich viele Banden befinden, die das Molekül als Ganzes charakterisieren. Dieser Bereich wird deshalb als „*fingerprint*“-Region bezeichnet.

Es ist beabsichtigt, die Konzentrationen der Chemikalien und Abbauprodukte in der Kochlauge aus deren MIR-Spektren zu ermitteln. Deswegen ist eine direkte Messung der Probe in seiner originalen Form ohne Vorbehandlung oder Präparation von großem Vorteil. Diese erlaubt die ATR (*Attenuated Total Reflectance*: abgeschwächte Totalreflexion)-Technik [26],

die sich eine physikalische Eigenschaft bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze macht (Abbildung 30).

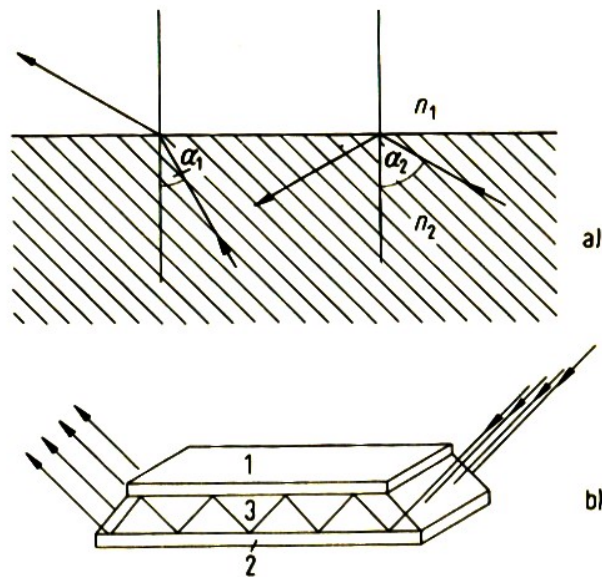


Abbildung 30: Prinzip der ATR-Technik

a): Verlauf des Lichtweges an der Grenzfläche vom optisch dichteren Medium (n_2) zum optisch dünneren Medium (n_1) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α ($\alpha_1 < \alpha_2$)

b): Die Probenpositionierung bei der ATR-Technik: 1: Probe, 2: Spiegel, 3: ATR-Kristall

Trifft ein Lichtstrahl in einem dichteren Medium (mit hohem Brechungsindex) auf die Grenzfläche zu einem optisch dünneren Medium mit einem Einfallswinkel, der den Grenzwinkel der Totalreflexion übersteigt, tritt Totalreflexion auf. Das Licht wird in das optisch dichtere Medium zurückreflektiert, dabei kann ein Teil der elektromagnetischen Energie einige Wellenlängen tief in das optisch dünnere Medium eindringen und dort absorbiert werden. Darauf beruht die ATR-Technik. Das optisch dichtere Medium, der sogenannte ATR-Kristall oder auch das Reflexionselement, ist ein trapezförmiges infrarotdurchlässiges Prisma aus ZnSe (durchlässig zwischen 20000 bis 650 cm^{-1}). Die zu messende Kochlauge - das optisch dünnere Medium - wird direkt auf die Oberseite des Kristalls aufgebracht. Der IR-Strahl wird mehrfach im Kristall reflektiert, wobei die Absorption durch die aufgebrauchte Probe erfolgt.

Die MIR-Spektren haben hohen Informationsgehalt. In der flüssigen Probe werden die Rotationsübergänge unterdrückt. Die von den Grundschwingungen der charakteristischen funktionellen Gruppen verursachten Absorptionsbanden haben in der Regel scharfe Form und können eindeutig zugeordnet werden. Nachdem die Absorptionsbanden identifiziert worden sind, kann anhand der Intensität der Bande oder eines Teils des Wellenzahlbereiches der Banden die Konzentration der dazu gehörigen Substanz ermittelt werden. Diese beruht auf dem *Lambert-Beer-Gesetz*, das den Zusammenhang zwischen absorbiertem Licht und Stoffkonzentration beschreibt. Demnach gilt die folgende Gleichung:

$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = E_\lambda$ wobei $\frac{I_0}{I}$: das Intensitätsverhältnis vor und nach der Absorption

$\lg \frac{I_0}{I} \equiv E_\lambda$: Extinktion; ε : Extinktionskoeffizient

d: durchstrahlte Schichtdicke: c: die Konzentration

Die strenge Gültigkeit des *Lambert-Beer*-Gesetzes beschränkt sich allerdings auf bestimmte Konzentrationsbereiche, unter Ausschuss von möglichen Störfaktoren wie Lichtstreuung und -reflexion. Für die quantitative Bestimmung der Konzentrationen der Komponenten in der Kochlauge in dieser Arbeit wurde jedoch angenommen, dass das *Lambert-Beer*-Gesetz für den gesamten Konzentrationsbereich gültig ist.

3.1.2 Nahinfrarot Spektroskopie (NIR)

Im Nahinfrarot-Bereich treten fast ausschließlich die Absorptionsbanden der Ober- und Kombinationsschwingungen der Moleküle auf. Die Banden entstehen durch die Übergänge der Schwingungszustände mit $\Delta n = \pm 2, \pm 3$ etc. und durch die Wechselwirkung zweier oder mehrerer Schwingungen. Diese Banden befinden sich im Frequenzbereich der Summen oder Differenzen ihre Grundschnwingungen, die nur dann auftreten, wenn zwei Schwingungen gekoppelt sind unter Beteiligung von Bindungen, die entweder über ein gemeinsames Atom oder Mehrfachbindungen verbunden sind. Für die Frequenz der Bande der Kombinationsschwingungen gilt: $\nu_{komb.} = \Delta n_1 \nu_1 \pm \Delta n_2 \nu_2$. Die Häufigkeit des Auftretens solcher seltenerer Übergänge, im Vergleich zu den Grundschnwingungen, die im MIR-Bereich beobachtet werden können, ist entsprechend klein. Die resultierenden Absorptionsbanden sind breiter, haben geringere Intensitäten und sind häufig miteinander überlappt. Eine eindeutige Zuordnung der Absorptionsbanden zu den entsprechenden funktionellen Gruppen der Substanz oder der Mischung ist schwierig oder gar unmöglich. Der Informationsgehalt des NIR-Spektrums ist auch im Vergleich zu dem des MIR-Spektrums gering. Obwohl jede einzelne Molekülschwingung Ursache für die Ober- und Kombinationsschwingungen im NIR sein kann, hängt die Schwingungsenergie dennoch von der reduzierte Masse ab. Deshalb werden im NIR-Bereich hauptsächlich die Ober- und Kombinationsschwingungen von Valenzschwingungen und Valenz- und Deformationsschwingungen zwischen leichten Atomen wie C-H, O-H, N-H beobachtet. Ein entscheidender Vorteil der NIR-Spektroskopie gegenüber der MIR-Spektroskopie ist jedoch die einfache, kostengünstige und robuste Apparatur und die online Messfähigkeit [27-29]. Der Lichtleiter aus preiswerten Quarz- oder Kunststofffasern ermöglicht eine „Remote Sensing“ – die Trennung des Messkopfes von der Spektrometereinheit – im NIR-Bereich. Für die Messung der Flüssigkeit dient häufig eine Tauchsonde als Messkopf, die direkt in die

Probe eingetaucht wird. Die Messung erfolgt online und ohne Probenvorbereitung. In Abbildung 31 wird das Prinzip der Tauchsonde abgebildet. Der Lichtstrahl aus der Lichtquelle des NIR-Spektrometers wird von dem Lichtleiter zur Tauchsonde geleitet. Der durch das Fenster passierte Lichtstrahl wird von der in Tauchsonde befindlichen Flüssigkeitsprobe absorbiert, und anschließend vom Spiegel reflektiert. Nach nochmaliger Absorption durch die Flüssigkeitsprobe passiert der Lichtstrahl durch das Fenster und wird letztendlich von dem Lichtleiter zum Spektrometer zurück transportiert.

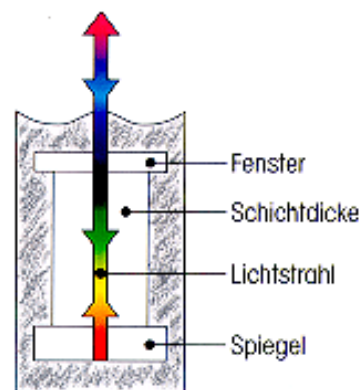


Abbildung 31: Grafische Darstellung einer Tauchsonde

Die NIR-Strahlung wird durch einen Lichtleiter unterschiedlicher Länge und Dicke zur Spektrometereinheit transportiert. Die Entfernung der Messkopfes wird durch den erlaubten Verlust der Lichtstärke durch den Lichtleiter bestimmt. Die ausreichende Eindringtiefe in die Proben aufgrund der kleineren Extinktionskoeffizienten im NIR erlaubt sogar die berührungslose Messung. Hingegen ist im MIR Bereich die Verwendung eines Lichtleiters aus Glas oder Kunststoff nicht möglich aufgrund der geringeren oder gar nicht vorhandenen Lichtdurchlässigkeit [28]. Diese Einschränkung behindert den MIR-spektroskopischen Einsatz in der industriellen Messtechnik.

Für die Anwendung der NIR-Spektroskopie zur Quantifizierung ist ein geeignetes Kalibrationsmodell vorausgesetzt, welches nur mit chemometrischen Auswertungsmethoden für die Informationsgewinnung aus NIR-Spektren mit oft stark überlappenden schwachen Banden möglich ist. Die Entwicklung der NIR-Spektroskopie ist daher eng mit der Entwicklung der chemometrischen Verfahren verbunden. Allgemeines über die Chemometrie wird im Abschnitt 3.2 kurz beschrieben.

AOTF-Technik

Das Kernstück der Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FTIR), das Interferometer, erzeugt ein Interferogramm, welches durch die Fourier-Transformation zum IR-Spektrum umgewandelt wird (Abbildung 32). Das Interferometer arbeitet mit einem sich ständig bewegenden

Spiegel, der gewisse Einschränkungen für den Einsatz unter rauen Prozessbedingungen mit sich bringt.

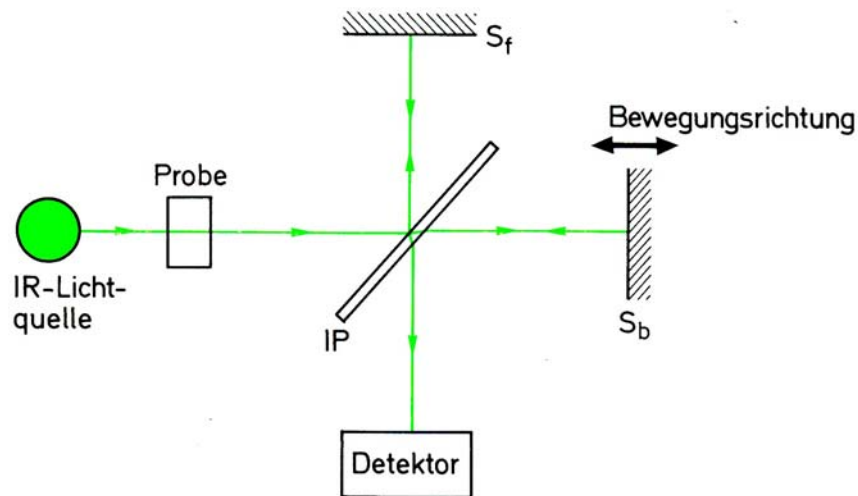


Abbildung 32: Funktionsprinzip des Interferometers [25]

(S_f : feststehender Spiegel, S_b beweglicher Spiegel, IP: Interferometerplatte)

Mit dem AOTF (Acousto Optic Tunable Filter)-Spektrometer kann diese Problematik umgangen werden. Die AOTF-Technik basiert auf einem akustooptischen Effekt, der auf die Wechselwirkung zwischen den akustischen Wellen und elektromagnetischen Wellen zurückzuführen ist. Das Funktionsprinzip der AOTF-Technik und der Online-Messung mit AOTF-NIR ist in Abbildung 33 dargestellt.

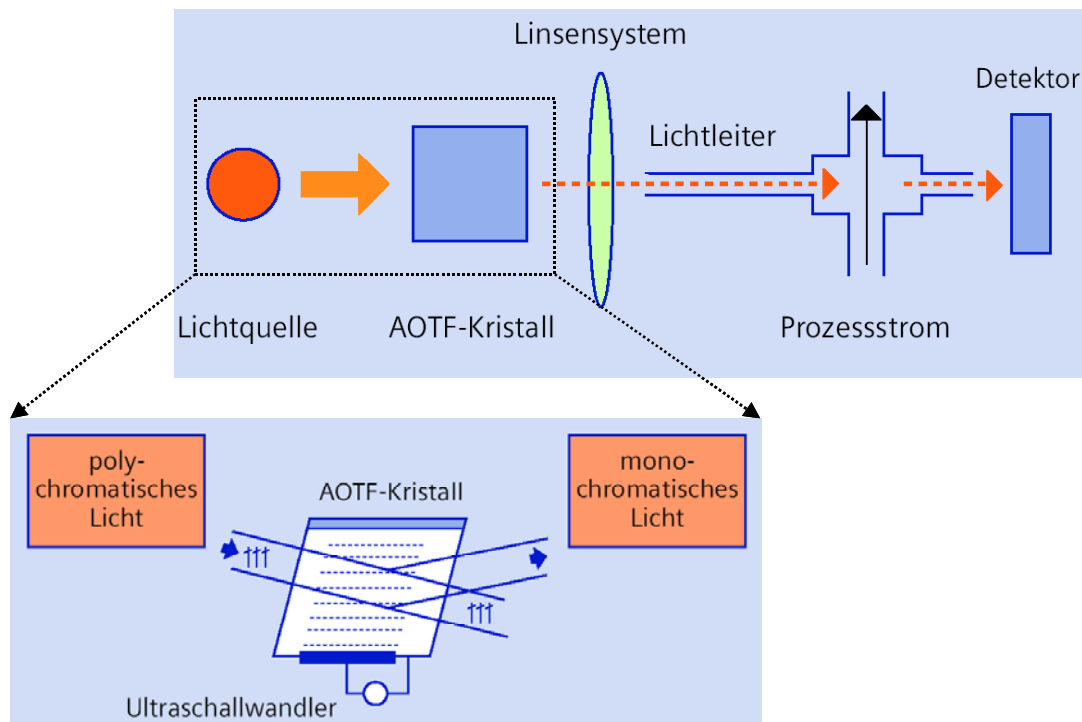


Abbildung 33: Schema einer Online-Messung mit AOTF-NIR-Spektrometer mit Funktionsprinzip der AOTF-Technik

Mit AOTF-Technik wird monochromatisches Licht verschiedener Wellenlängen im Nahinfrarotbereich aus polychromatischem Licht durch einen AOTF-Kristall mit einem Ultraschallwandler als Lichtfilter erzeugt. Das Material für den AOTF-Kristall ist üblicherweise ein optisch orientierter TeO_2 -Kristall. Das monochromatische Licht dient als Lichtquelle für die Spektrenaufnahme und wird von der Probe unterschiedlich absorbiert.

Die Aufnahme eines Spektrums kann zwar nicht sekundenschnell wie mit der Fourier-Transform-Technik erfolgen, erfüllt jedoch mit einer Aufnahmedauer mit AOTF-NIR-Spektrometer in einer Größenordnung von einer Minute die Anforderungen an die Schnelligkeit industrieller Prozessüberwachungen. Der Vorteil des AOTF-NIR-Spektrometers gegenüber dem FT-NIR-Spektrometer liegt in der Robustheit und dem günstigeren Apparatpreis, der für industrielle Einsätze sehr wünschenswert ist.

3.1.3 Vergleich der MIR- und NIR-Spektroskopie

Ein direkter Vergleich der MIR- und NIR-Spektroskopie hinsichtlich der Frequenzbereiche, der charakteristischen Absorptionsbanden und der Aufnahmetechnik ist in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Vergleich der MIR- und NIR-Spektroskopie

	MIR	NIR
Schwingungsarten	Grundswingungen und Rotationsübergänge	Ober- und Kombinationsswingungen von Grundswingungen
Absorptionsbanden	<ul style="list-style-type: none"> - schmal, aufgetrennt - viele funktionellen Gruppen mit spezifischen Wellzahlbereichen können zugeordnet werden - Einfachere Quantifizierung durch Bestimmung der Intensität der Bande 	<ul style="list-style-type: none"> - breit, stark überlappend - hauptsächlich von CH-, NH- und OH-, Zuordnungen nahezu unmöglich - Quantifizierung nur mit chemometrischen Methoden möglich
Fenstermaterial	KBr-, NaCl-, ZnSe-Kristalle	Quarz
Signale	<ul style="list-style-type: none"> - Hohe Extinktion → - hohe Auflösung - hohes Signal zu Rauchverhältnis (S/N) 	<ul style="list-style-type: none"> - Niedrige Extinktion → - Niedrige Auflösung - niedriges Signal zu Rauchverhältnis (S/N)
Sensitivität	hoch	niedrig
„remote sensing“	<ul style="list-style-type: none"> - In Forschung, möglich nur mit teureren Materialien wie Saphir - Berührungslose Messung wegen starker Störung nicht möglich 	<ul style="list-style-type: none"> - kostengünstiger Lichtleiter aus Glas- und Kunststofffasern - Berührungslose Messung möglich

Wie schon erwähnt, haben beide IR-spektroskopischen Methoden Vorzüge: die Informationsvielfältigkeit von MIR-Spektroskopie und die Onlinefähigkeit der NIR-Spektroskopie. Zugleich besteht zwischen den Absorptionsbanden der MIR- und NIR-Bereiche gewisse Korrelationen aufgrund der Zusammenhänge der Schwingungen. Basierend auf dieser Korrelation und mit Hilfe der chemometrischen Verfahren können die MIR- und NIR-Spektroskopie sich gegenseitig ergänzen und in Kombination miteinander als onlinefähige quantitative analytische Lösung in vielen industriellen Anwendungsbereichen benutzt werden. Das ist der Grundgedanke und die Lösung für die Kochlaugeanalyse zur Online-Überwachung des Aufschlussprozesses bzw. bei der Delignifizierungsphase des IDE-Verfahrens in der vorliegenden Arbeit.

Chemometrie ist für die Spektrenauswertung und Modellerstellung ein notwendiges mathematisches Hilfsmittel. Allgemeines über die chemometrischen Methoden wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.2 Chemometrie

Chemometrie [30] ist die Teildisziplin der Chemie, bei der mathematische und statistische Methoden verwendet werden zur

- Planung und Auswahl optimaler Messverfahren und Experimente und zur
- Gewinnung maximaler chemisch relevanter, problembezogener Informationen bei der Auswertung der experimentellen Messdaten.

Die Anwendungsbereiche der Chemometrie reichen von Signalverarbeitung, Versuchsplanung, Auswertung bzw. Mustererkennung und Klassifizierung, Modellierung bis hin zur Validierung etc..

Damit stellt die Chemometrie das Bindeglied nicht nur zwischen Chemie und Mathematik, sondern darüber hinaus zur Mess- und Gerätetechnik sowie Informatik dar. Gegenüber herkömmlichen Anwendungen von Mathematik und Statistik in der Chemie ist die neue Qualität chemometrischer Untersuchungen durch die Vieldimensionalität, hohe Variabilität und Korrelation der Daten gekennzeichnet sowie die Komplexität der zu lösenden Probleme. Daraus ergibt sich folgerichtig der multidimensionale Charakter der chemometrischen Techniken.

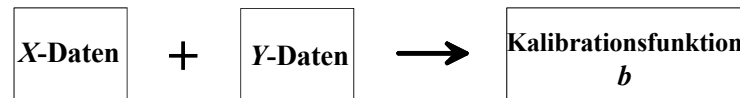
Eine der wichtigsten Anwendungen der Chemometrie liegt in der quantitativen Analyse. Die Datenbasis für die Kinetikuntersuchung und die Kalibration von NIR-Spektren in dieser Arbeit sind die MIR-Spektren der Kochlauge. Mit Hilfe der Spektren wollen wir quantitative Aussagen über die Komponenten in der Kochlauge machen. Ein Spektrum liegt als Vektoren

($\bar{s} = s_i$ mit $i = 1, \dots, n$) aus n Spektralpunkte (Absorptionswerten) in einem gegebenen Wellenzahlabstand vor. Mehreren Spektren können somit in einer Matrix (s_{ij} mit $j = 1, \dots, m$) zusammengefasst werden. Mit der Datenvorverarbeitung sollen die Rohspektren so vorbehandelt werden, dass Störungen (wie z.B. Rauschsignale, Schwankungen der Kondition des Spektrometers und Einflüsse der Aufnahmetechnik) in Spektren minimiert werden. Dabei werden eine Reihe von mathematischen Methoden angewendet. Nach Bedarf werden Glättung oder Ableitung der Spektren vorgenommen, um die Rauschsignale zu eliminieren und die charakteristischen Veränderungen der Spektralstrukturen besser zu erkennen. Durch Zentrierung, Skalierung oder Normierung der Spektren werden die gerät- und aufnahmeabhängigen Störungen reduziert. Dabei werden mathematische Transformationen, aufgelistet in Tabelle 3, an Spektren aufgeführt. Die Wahl der Vorverarbeitungsmethoden kann die Auswertungsergebnisse stark beeinflussen.

Tabelle 3: Mathematische Transformation der Spektren

Datenvorverarbeitungen	Mathematische Transformationen
Zentrierung	$s_{ij}^* = s_{ij} - \frac{\sum_{j=1}^m s_{ij}}{m}$
Skalierung	$s_{ij}^* = \frac{s_{ij} - \frac{\sum_{j=1}^m s_{ij}}{m}}{std_i(s_{ij})}$ mit $std_i(s_{ij}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^n (s_{ij} - \bar{s}_j)^2}{n-1}}$: Standardabweichung der Variablen i
Vektornormierung	$s_{ij}^* = \frac{s_{ij}}{\ s_j\ }$ mit $\ s_j\ = \sqrt{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}$

Jedes quantitativ arbeitende Messverfahren hat die Aufgabe, aus einer messbaren Systemgröße X eine bestimmte Systemeigenschaft Y quantitativ zu bestimmen. Dazu werden zwei Schritte benötigt: die Kalibration und die Analyse (Vorhersage). Während der Kalibration wird das sogenannte Kalibrationsmodell anhand bekannter Daten (Referenzdaten) gesucht, das den Zusammenhang zwischen der Messgröße X und der Systemeigenschaft Y beschreibt. Bei der Vorhersage wird dann anhand der Messgröße mit Hilfe des Kalibrationsmodells die unbekannte Systemeigenschaft Y bestimmt (vorhergesagt). Diese Vorgehensweise wird in Abbildung 34 schematisch dargestellt.

1. Schritt: Kalibration

$$\text{Kalibrationsmodell: } Y = X \cdot b$$

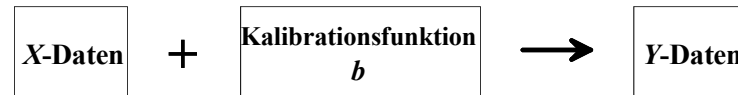
2. Schritt: Analyse (Vorhersage)

Abbildung 34: Vorgehensweise zur quantitativen Bestimmung

Im Falle der quantitativen Auswertung der IR-Spektren sind die Messgröße die Absorptionsspektren mit den Extinktionswerten bei den entsprechenden Wellenzahlen und die Systemgröße die Konzentrationen bestimmter Komponenten. Im MIR-Bereich sind die Absorptionsbanden für charakteristische Bindungen scharf und aufgelöst. Die Konzentrationen bestimmter Komponenten können nach der klassischen univariaten Kalibrationsmethode durch die Bestimmung der Extinktionswerte oder der Integrationsfläche des geeigneten Absorptionspeaks ermittelt werden. Bei der Auswertung der NIR-Spektren einer Mischung, in unserem Falle der Kochlauge, wo die Absorptionsbanden breit und stark überlappend sind, können relevante Informationen über stoffliche Systeme nur mit Hilfe der chemometrischen Methoden ermittelt werden. Dabei wird nicht nur ein spektraler Datenpunkt sondern eine gesamte spektrale Struktur zur Kalibration herangezogen. Bei der sogenannten multivariaten Kalibration erfolgt die Entwicklung der Kalibrationsfunktion und Vorhersage mit mehreren Variablen. Die wichtigsten multivariaten Kalibrationsmethoden sind **MLR** (*M*ultiple *L*inear *R*egression), **PCR** (*P*rinciple *C*omponent *R*egression), **PLS** (*P*artial *L*east *S*quares *R*egression) und neuronale Netze. Bei der Erstellung der Kalibrationsmodelle und auch bei der Erstellung von Kinetikmodellen der Aufschlussreaktionen in dieser Arbeit wird vorwiegend der PLS-Algorithmus angewendet.

Das PLS-Verfahren [31, 32] verwendet *ridge*-Funktionen h_k , die die Variablen des Eingangsvektors (X -daten, der Messgröße) \bar{x}_i in einem neuen zu bestimmenden Vektorraum \bar{u}_k darstellen und nutzt die Projektion zum Auffinden der Schätzfunktion. Die Anzahl der *ridge*-Funktionen approximiert dann die Modellfunktion ϕ in der Form nach folgender Gleichung:

$$\bar{y}_i = \hat{\phi}(\bar{x}_i) = \sum_{k=1}^r h_k(\bar{u}_k \bar{x}_i) + \bar{e}_i$$

Die Anzahl der *ridge*-Funktionen r wird als Rang bezeichnet. Der Vorhersagefehler \bar{e}_i des Modells ist abhängig vom Rang r . Bei einem bestimmten Rang erreicht das Modell ein Minimum der Vorhersagefehler. Die Korrelation zwischen den Messdaten (X -Daten) und den Systemeigenschaften (Y -Daten), verknüpft durch die Modellfunktion, gibt die Güte des Modells wieder. Das gesuchte Modell soll die bestmögliche Korrelation liefern.

Die Bewertung des Modells, wie exakt die Vorhersage zutrifft, erfolgt, indem die Vorhersagewerte ($y_{predict}$) mit den tatsächlichen Werten der Systemeigenschaft ($y_{referent}$) verglichen werden, was als Validierung bezeichnet wird. Als Maß des Unterschiedes wird der mittlere quadratische Fehler (**RMSE**: *root mean square error*) berechnet:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{i,predict} - y_{i,referent})^2}$$

Es bestehen zwei häufig angewandte Validierungsmethoden: die CROSS-Validierung und die Test-Set-Validierung. Für Validierungen mit wenig zur Verfügung stehenden Datensätzen eignet sich die CROSS-Validierung. Dazu wird jeweils ein Datensatz aus dem Gesamtdatensatz entfernt, mit den restlichen Datensätzen wird ein chemometrisches Modell erstellt, anhand dessen eine Vorhersage für den entfernten berechnet wird. Dies wird sukzessive für jeden Datensatz durchgeführt und der mittlere quadratische Vorhersagefehler **RMSECV** (*root mean square error of cross validation*) wird berechnet. Für die Test-Set-Validierung werden die Datensätze geteilt. Mit einem Teil der Datensätze wird das Modell erstellt, mit dem anderen Teil und dem erstellten Modell wird die Vorhersage gemacht und der mittlere quadratische Fehler **RMSEP** (*root mean square error of prediction*) berechnet. Gute Modelle zeichnen sich durch niedrige Werte der entsprechenden Fehlerberechnung aus.

In dieser Arbeit wird die CROSS-Validierung für die Bewertung der Kalibrationsmodelle für die NIR-Spektren und die Test-Set-Validierung für die Gültigkeitsprüfung der Kinetikmodelle benutzt.

Tabelle 4: Allgemeines Vorgehen bei der Modellerstellung

Nr.	Schritt	Methodik
1.	Datenvorverarbeitung	Glättung, Ableitung Korrektur (Normierung, Skalierung, Zentrierung...)
2.	Modellerstellung	PCR PLS Neuronale Netze
3.	Validierung	CROSS-Validierung Test-Set-Validierung

Die allgemeine Schrittfolge und Methodik für die Erstellung der Kinetikmodelle und der NIR-Kalibrationsmodelle in dieser Arbeit sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

3.3 Kinetikmodelle der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus

Das Verständnis der Aufschlusskinetik ist die Grundlage für die Verbesserung und Optimierung der vorhandenen Prozesse oder auch für die Entwicklung der neuen Prozesse. Die Annahme, dass das Aufschlusssystem als homogenes System betrachtet werden kann und dass die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erlaubt die Fokussierung des Aufschlussprozesses auf die chemischen Reaktionen. Die von der Lauge aufgequollenen Holzchips können als ein Miniaturreaktor betrachtet werden, in dem freier Zugang der Kochchemikalien aus der umgebenden Kochlösung gewährleistet wird. Und umgekehrt, die gelösten Substanzen im Holzchip können auch sofort in die Kochlösung gelangen, sodass eine direkte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Kochchemikalien in der Kochlauge besteht. Die Zusammenhänge zwischen der Geschwindigkeit des Aufschlusses und der Zusammensetzung des Holzes und der Kochlösung und der Temperatur bestimmen das Aufschlussverhalten.

Der Verlauf einer chemischen Reaktion wird durch die Reaktionskinetik beschrieben. Die Kinetik gibt die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und den Einflussfaktoren – Konzentrationen der Ausgangsstoffe und Temperatur – durch eine Geschwindigkeitsgleichung (Kinetikmodell) wieder. Die Kinetikuntersuchung einer chemischen Reaktion beinhaltet die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten zu verschiedenen Zeiten (und bei unterschiedlichen Temperaturen) und anschließend die Herstellung des Zusammenhangs zwischen den Werten der Reaktionsgeschwindigkeit und der Stoffkonzentrationen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist definiert als

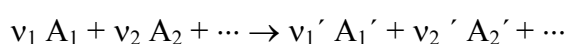
$$r = \frac{d\xi}{dt} \quad \text{mit} \quad r: \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$$

t : Reaktionszeit

ξ : Laufzahl der Reaktion, ein Maß für das Fortschreiten einer Reaktion, es gilt: $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ wobei n_i : Molzahl der jeweiligen

Komponenten ist

und für eine allgemeine stöchiometrische Gleichung:



$$\text{gilt: } r = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_1} \frac{dn_1}{dt} = -\frac{1}{\nu_2} \frac{dn_2}{dt} = \frac{1}{\nu'_1} \frac{dn'_1}{dt} = \frac{1}{\nu'_2} \frac{dn'_2}{dt} = \dots$$

beim konstanten Volumen des Systems gilt:

$$r = \frac{d\xi}{dt} = -\frac{V}{\nu_1} \frac{dc_1}{dt} = -\frac{V}{\nu_2} \frac{dc_2}{dt} = \frac{V}{\nu'_1} \frac{dc'_1}{dt} = \frac{V}{\nu'_2} \frac{dc'_2}{dt} = \dots,$$

wobei c_i : die Konzentration der jeweiligen Komponenten ist.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt oft vom Produkt einer Anzahl von Konzentrationen ab. Der mathematische Ausdruck dafür ist wie folgt:

$$\frac{-dc_{A_1}}{dt} = kc_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} c_{A_1}^{a_1} c_{A_2}^{a_2} \dots \quad \text{wobei}$$

a_1, a_2 : Reaktionsordnung

k : Geschwindigkeitskonstante, nach Arrhenius gilt: $k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$

E_a : Aktivierungsenergie

k_0 : präexponentieller Faktor

T : Reaktionstemperatur in Kelvin

R : molare Gaskonstante

Die Aufgabe der Kinetikuntersuchung besteht darin, die Reaktionsordnung der Reaktionsbeteiligten und die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen. Die Reaktionsordnung entscheidet, wie stark die Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Komponenten abhängt, die Aktivierungsenergie gibt Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

Die Hauptreaktionen beim Aufschlussprozess sind die Delignifizierung und der Kohlenhydratabbau, deren Reaktionskinetik getrennt betrachtet werden müssen. Aufgrund der Analogie zwischen dem Kraftprozess und dem IDE-Prozess können die vorhandenen Kinetikmodelle des Kraftprozesses als Referenzen für die Erstellung der zu untersuchenden Kinetik des IDE-Prozesses dienen.

3.3.1 Kinetikmodelle des Kraftprozesses

Es gibt zwei grundsätzlich unterschiedliche Arten von Modellen: empirische und theoretische Modelle.

Empirische Modelle

Die empirischen Modelle basieren ausschließlich auf experimentellen Ergebnissen. Diese Art von Modellen beschreibt direkt die Zusammenhänge zwischen den kontrollierbaren Reakti-

onsbedingungen (Kochparametern) und der Produktqualität wie z.B. Ausbeute, Kappazahl und Viskosität des Zellstoffs.

Zu den empirischen Modellen zählen das H-Faktor-Modell, Hatton-Modell, Tasman-Modell, Lin-Modell und Kappa-Modell. Hierzu werden im Folgenden die wichtigsten Aspekte der Modelle erläutert.

H-Faktor-Modell

Das H-Faktor-Modell [33] ist das älteste Modell für den Kraftprozess und wird traditionell für die Kontrolle des Kraftprozesses genutzt. Mit dem Modell kann man sowohl die Zellstoffausbeute als auch das Restlignin im Zellstoff, als Funktion anhand der Kochtemperatur, Kochzeit und Anfangsalkalikonzentration, vorhersagen.

Der H-Faktor wird durch folgende Gleichung definiert:

$$H = \int_0^t k_r dt \quad \text{wobei} \quad H: \text{H-Faktor}$$

t : Kochzeit in Stunden

k_r : relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

nach *Arrhenius* ist k_r stark temperaturabhängig. Für k_r gilt folgende empirische Gleichung:

$$k_r = \exp\left(43.2 - \frac{16113}{T}\right) \quad \text{wobei} \quad T: \text{Kochtemperatur in Kelvin}$$

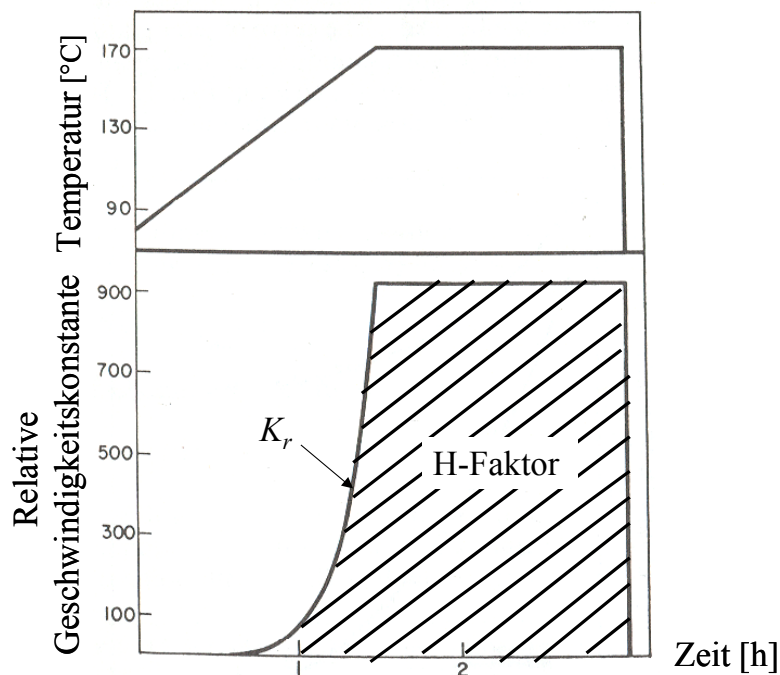


Abbildung 35: Grafische Darstellung des H-Faktors eines Zeit-Temperatur-Zyklus

Damit vereint der H-Faktor die zwei wichtigsten Prozessparameter des Aufschlusses – die Zeit und die Temperatur, wie die grafische Darstellung in Abbildung 35 verdeutlicht. Bei konstanten restlichen Aufschlussbedingungen ergibt sich aus unterschiedlichen Kochungen

mit gleichem H-Faktor (unterschiedlichen Kochzeiten und Temperaturen) ein gleicher Delignifizierungsgrad. Danach können die benötigten Temperatur-Zeit-Zyklen für Kochungen zur Erreichung eines bestimmten Delignifizierungsgrades berechnet werden.

Hatton-Modell

Das Hatton-Modell [34-36] versucht die Zusammenhänge zwischen Ausbeute und Kappazahl des Zellstoffs mit den Kochparametern mit folgenden Gleichungen wiederzugeben:

$$Y = A - B \cdot (\log H) \cdot (EA^{n_1}) \quad K = \alpha - \beta \cdot (\log H) \cdot (EA^{n_2})$$

wobei Y : Ausbeute

K : Kapazahl

H : H-Faktor

EA : Effektiv-Alkali

$A, B, \alpha, \beta, n_1, n_2$: regulierbare Konstanten

Mit den regulierbaren Konstanten können die beiden Gleichungen an entsprechende Holzarten oder Mischungen innerhalb bestimmter Variationsbereiche angepasst werden. Der Nachteil des Hatton-Modells ist dessen beschränkte Fähigkeit, das Aufschlussergebnis bei veränderter Sulfidität und verändertem Lauge-zu-Holz-Verhältnis (m_{Lauge} / m_{Holz} , *liquor-to-wood ratio*) vorherzusagen.

Tasman-Modell

Die wichtigsten Kochparameter – H-Faktor (H), Effektiv-Alkali (EA) und Sulfidität (S) – werden im Tasman-Modell [37] als Variable berücksichtigt. Für die Berechnung der Ausbeute (Y) gilt die folgende Gleichung:

$$\log Y = \frac{a - b(EA \cdot \log S / \log EA)}{H} + I \quad \text{wobei } I = (c + d \cdot \log S) / \log EA \text{ für Weichhölzer;}$$

$$I = c - d \cdot \log EA \text{ für Harthölzer}$$

a, b : regulierbare Konstante

und für das Vorhersagen des Ligningehaltes im Zellstoff (L_p) gilt:

$$L_p = \alpha' - \beta' \log H (EA \log S)^{n_3} \quad \text{wobei } \alpha', \beta', n_3: \text{ regulierbare Konstanten}$$

Ähnlich wie das Hatton-Modell eignet sich das Tasman-Modell gewissermaßen für eine grobe Schätzung des zu erwartenden Zellstoffs anhand der Kochparameter.

Lin-Modell

Anders als andere Modelle wird der Einfluss vom Lauge-zu-Holz-Verhältnis auf die Kappazahl des Zellstoffs im Lin-Modell [38] in Betracht gezogen. Anstatt des Effektiv-Alkaliwertes wird das Alkali-zu-Holz-Verhältnis als Variable in das Modell eingesetzt. Mit folgender Gleichung wird die Kappazahl (K) einer Kraft-Kochung vorhergesagt:

$$K = (A'D_0^{0.136}) / (Q_0^{1.171} H^{0.175}) \quad \text{wobei } D_0: \text{ Lauge-zu-Holz-Verhältnis}$$

Q_0 : Alkali-zu-Holz-Verhältnis

A' : regulierbare Konstante

Mit einer einzigen Konstante wird die Gleichung für die Kappazahlvorhersage der verschiedenen Holzsorten angepasst. Für den Aufschluss einer Reihe von Harthölzern weist das Lin-Modell ein ausgezeichnetes Vorhersageergebnis auf. Allerdings wird hier der Einfluss der Sulfidität auf das Aufschlussergebnis außer Acht gelassen.

Kappa-Modell

Das Kappa-Modell gilt nur für den diskontinuierlich betriebenen Kocher und gibt die mathematischen Beziehungen zwischen Kappazahl (K), H-Faktor (H) und dem gemessenen Effektiv-Alkali-Wert zu bestimmten Zeitpunkten am Anfang der Hauptphase der Delignifizierung nach der Initialphase (EA^i) mit folgender Gleichung wieder:

$$\frac{1}{H} = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m a_{ij} EA^i K^j$$

a_{ij} sind Konstanten, die durch Multilinear-Regression der experimentellen Daten aus dem Aufschluss bestimmter Holzarten ermittelt werden. Es wird angenommen, dass das Alkali in der Initialphase die Schwankungen der Holzchipqualität und -zusammensetzung, die nicht direkt gemessen werden können, aufzufangen und zu kompensieren hat. Zum Zeitpunkt der Alkali-Messung sollen diese ausgeglichen sein und nur das restliche Alkali in der Lauge nimmt aktiv an der Aufschlussreaktionen teil. Mit diesem Messwert des Effektiv-Alkali-Wertes soll ein besseres Vorhersageergebnis erzielt werden. Leider ist der Gültigkeitsbereich dieses Modells, ebenso wie der anderer empirischer Modelle, sehr beschränkt.

Der entscheidende Vorteil der empirischen Modelle ist, dass sie leicht zu erstellen und umzusetzen sind. Deswegen werden diese Art von Modellen in der Praxis häufig entwickelt und angewandt. Die Nachteile sind u.a. die fehlende generelle Gültigkeit und Flexibilität. Da die empirischen Modelle auf einer Reihe von experimentellen Daten aufgebaut sind, haben sie spezielle Gültigkeitsbereiche. Sie sind generell nicht in der Lage, die Kochungen mit veränderten Kochparametern, welche außerhalb des Variationsbereiches der Parameter von durchgeführten Experimenten liegen, vorherzusagen und können auch schwer von einem auf den anderen Kocher übertragen werden. Kleine Veränderungen von Holzsorten, -mischung und -qualität können die Anwendbarkeit solcher Modelle in Frage stellen. Einflüsse vieler Variablen auf die Aufschlussergebnisse können nicht von empirischen Modellen erfasst werden. Abweichungen der prozessunabhängigen Variablen können ebenfalls zu schlechten Vorhersageergebnissen führen.

Theoretische Modelle

Die komplexen Aufschlussreaktionen und unvollständigen Kinetikkenntnisse über den Kraftprozess erlauben uns nicht, für jede ablaufende Reaktion eine exakte mathematische Geschwindigkeitsgleichung zu erstellen. Es genügt jedoch, den Prozess mit vereinfachter Kinetikgleichung für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum Kontrollzweck zu beschreiben. Mit dieser Absicht sind viele theoretische Modelle für den Kraftprozess erstellt worden. Sie sind zwar auch aus experimentellen Daten ermittelt worden, unterscheiden sich jedoch von den empirischen Modellen dadurch, dass die Grundansätze für die theoretischen Modelle die mehr oder weniger vereinfachten kinetischen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen sind. Vereinfachungen (Näherungen) setzen jedoch Kenntnisse der Kinetik der jeweiligen Reaktion voraus.

Kerr-Modell

Das Kerr-Modell [39, 40] ist das erste auf der Kinetik basierende Modell. Er geht davon aus, dass die Delignifizierungsgeschwindigkeit r von der Temperatur, Alkali-Konzentration (C) und dem Ligningehalt im Holz (L) abhängig ist:

$$\text{Gleichung 1} \quad r = -\frac{dL}{dt} = k(C)(L)$$

Es wird zusätzlich angenommen, dass die Alkalikonzentration eine Funktion des Ligningehaltes im Holz ist. Mit $C = f(L)$ kann die Gleichung 1 wie folgt umgestellt werden:

$$\text{Gleichung 2} \quad \int_{L_i}^{L_f} \frac{dL}{L \cdot f(L)} = \int_0^t k dt$$

Kerr ersetzte die rechte Seite der Gleichung 2 durch den H-Faktor. Er nimmt gleichzeitig an, dass eine lineare Abhängigkeit des Ligningehaltes im Holz von der Alkali-Konzentration sowohl in der Initial- als auch in der Hauptphase besteht und dass für die Initialphase $C = a_1 \cdot L + b_1$ und für die Hauptphase $C = a_2 \cdot L + b_2$ gelten. Nach Integration der Gleichung 2 ergibt sich:

$$\text{Gleichung 3} \quad \frac{1}{b_1} \ln \frac{L}{L + b_1 / a_1} \Big|_{L_i}^{L_t} + \frac{1}{b_2} \ln \frac{L}{L + b_2 / a_2} \Big|_{L_t}^{L_f} = a_3 H + a_4$$

wobei L : prozentualer Ligningehalt im Holz [%]

L_i : Anfangsligningehalt [%]

L_t : Ligningehalt in der Übergangsphase zwischen Initial- und Hauptphase [%]

L_f : Ligningehalt am Ende der Hauptphase [%]

a_1, a_2, a_3, a_4 : regulierbare Konstanten

Da *Kerr* erkannte, dass in der Gleichung 3 der Term für die Initialphase im Vergleich zu dem für die Hauptphase vernachlässigbar klein ist, erfolgte eine weitere Vereinfachung:

$$\text{Gleichung 4} \quad \frac{1}{b_2} \ln \frac{L}{L + b_2/a_2} \Big|_{L_f}^{L_i} = a_3 H + a_4 \quad b_2 = a_5 \cdot C_i + a_6$$

Gleichung 4 weist eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Mit dem Kerr-Modell wird in der Praxis der H-Faktor berechnet, der für den Kraftprozess zum Erreichen einer bestimmten Kappazahl (den Restligningehalt im Zellstoff) nötig ist.

Edwards/Norberg-Modell

Das Edwards/Norberg-Modell [41] geht auch von Gleichung 1 aus, wonach die Delignifizierungsgeschwindigkeit proportional zu der Alkali-Konzentration (C) und dem Ligningehalt (L) im Holz ist. Die Variablen werden jedoch zu dimensionslosen Größen modifiziert und daraus die folgende Gleichung hergeleitet:

$$\text{Gleichung 5} \quad \frac{dL^*}{d\theta} = -(L^*)(C^*)$$

wobei $L^* = (L - L_f)(L_0 - L_f)$ mit L_f : nicht entfernbares Lignin

L_0 : Anfangsligningehalt

$C^* = C/C_0$ C_0 : Anfangsalkalikonzentration

θ ist die dimensionslose Zeit, gegeben durch:

$\theta = (k)(C_0)(t)$ mit k : Geschwindigkeitskonstante

Zusätzlich definiert Edwards durch folgende Gleichung den Tau-Faktor τ , der proportional zur dimensionslosen Zeit θ ist:

$$\text{Gleichung 6} \quad \tau = \left(\frac{S}{2-S} \right) \left(\frac{EA}{L:W} \right)^2 (H)$$

wobei S : Sulfidität, $L:W$: Lauge-zu-Holz-Verhältnis (*Liquor-to-wood ratio*)

Für die Kochungen mit konstanter Sulfidität kann Gleichung 6 wie folgt modifiziert werden:

$$\text{Gleichung 7} \quad \tau_s = \left(\frac{EA}{L:W} \right)^2 (H)$$

Zusammen mit Gleichung 5 ergibt sich:

$$\text{Gleichung 8} \quad [\beta] \left[\frac{dC^*}{d\theta} \right] = -(L^*)(C^*)$$

Dabei ist β eine dimensionslose Zahl und definiert als das Verhältnis zwischen der Anfangsalkalikonkonzentration und der für die Delignifizierung benötigten Alkalikonkonzentration. Die Ausbeute des Lignins ist so gesehen eine Funktion des dimensionslosen τ (Tau-Faktors) und β .

Das Modell gibt eine nützliche Korrelation zwischen den Aufschlussparametern und kann in begrenztem Alkalikonkonzentrations- und Sulfiditätsbereich die Auswirkungen der Veränderungen von Effektiv-Alkali-Wert und Lauge-zu-Holz-Verhältnis (*liquor-to-wood ratio*) gut vorhersagen.

In einer Reihe von Untersuchungen wurden die Reaktionen in Initial-, Haupt- und Restphase getrennt betrachtet. Deren Geschwindigkeitsabhängigkeit von den Konzentrationen und die Reaktionsordnung sowie die Aktivierungsenergie wurden ermittelt. In Tabelle 5 sind einige Untersuchungsergebnisse über die Delignifizierungskinetik in Kraft-Prozessen zusammengestellt.

Die bisherigen Kinetikuntersuchungsergebnisse zeigen, dass beim Kraft-Prozess die Geschwindigkeit der Delignifizierungsreaktionen in der Initial- und Restphase von der Alkalikonkonzentration und dem Ligningehalt im Holz abhängig sind. Die Sulfid-Konzentration hat kaum Einfluss auf die Geschwindigkeit. In der Hauptphase hingegen spielt die Sulfid-Konzentration eine Rolle, und zwar bei den sulfidolytischen Spaltungen der β -Aryletherbindungen in den nicht-phenolischen Arylpropaneinheiten. Basierend auf dieser Erkenntnis wurden bei einigen Kinetikmodellen, wie z.B. bei dem LeMon- und Edwards-Modell, für die Hauptphase zwei Terme für die beiden parallel laufenden Reaktionen eingesetzt. Einer der Terme (Sulfid-Ionen-Konzentration mit bestimmter Reaktionsordnung beteiligt) steht für die Geschwindigkeit der sulfidolytischen Spaltung und trägt der in der Hauptphase zur Delignifizierung aktiv bei, und der andere Term steht für die sulfid-unabhängigen alkalischen Bindungsspaltungen.

Tabelle 5: Zusammenfassung und Vergleich einiger Untersuchungsergebnisse der Delignifizierungskinetik im Kraft-Prozessen

Delignifizierung	Geschwindigkeitsgleichung	Aktivierungsenergie E_a	Arbeitsgruppe/Literaturquelle
Initialphase	$r = -\frac{dL}{dt} = k[L]^1[OH^-]^0[SH^-]^0$ (Diffusion geschwindigkeitsbestimmend)	40 kJ/mol	Olm und Tistad [42, 43]
	$r = -\frac{dL}{dt} = k[L]^1[OH^-]^0[SH^-]^0$ (chemische Reaktion geschwindigkeitsbestimmend)	73kJ/mol (spätere Initialphase)	Kondo und Sarkanen [44]
Hauptphase	$-\frac{dL}{dt} = (1.6[OH^-] + 2.3[OH^-]^{-0.5} \cdot [HS^-]^{0.4}) \cdot [L]$	150kJ/mol	LeMon und Teder [45]
	$-\frac{dL}{dt} = k \cdot [OH^-]^{0.7-0.8} \cdot [HS^-]^{0.1-0.4} \cdot [L]$	-	Olm und Teder [46]
	$-\frac{dL}{dt} = (2.082 + 11.1[HS^-]^{0.66}) \cdot [OH^-]^{0.49} \cdot ([L] - 1.1)$	133kJ/mol	Edwards und Norberg [47]
	$-\frac{dL}{dt} = k \cdot [OH^-]^{0.75} \cdot [HS^-]^{0.25} \cdot [L]$	-	Tyler [48, 49]
	$-\frac{dL}{dt} = 7.49 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{-29863}{RT}} \cdot [OH^-]^{0.5} \cdot [SH^-]^{0.6} \cdot [L]$	29.9kJ/mol	Vanchinathan und Krishnagopalan [50]
Restphase	$-\frac{dL}{dt} = k \cdot [OH^-] \cdot [SH^-]^0 \cdot [L]$	90-130kJ/mol	Kleinert [51]

Die Kinetik des Kohlenhydratabbaus wurde vergleichsweise weniger untersucht. Jedoch ist sie für die Ausbeute und Qualität (Viskosität und Faserlänge) des Zellstoffs von enormer Bedeutung. *Gierer* hat die Analogie der Reaktionsmechanismen zwischen den Abbaureaktionen von Lignin und Kohlenhydraten feststellen können (Abbildung 36). Die Spaltung der α -Aryletherbindung in phenolischen Lignineinheiten durch die Umlagerung der Phenolat-Anionen über die Chinonmethid-Übergangsstruktur mit der Eliminierung des Aroxyl-Substituenten erfolgt nach gleichem Mechanismus wie die Peelingreaktion durch die Umlagerung der Enolat-Anionen mit der Eliminierung der benachbarten Zuckereinheiten. Ebenso vergleichbar sind die Mechanismen der alkalischen Spaltung der β -Aryletherbindung in nicht-phenolischen Lignineinheiten und die Spaltung der Glucosidbindungen. Beide Reaktionen verlaufen über eine Oxiran-Übergangsstruktur. Diese Analogie liefert die Erklärung dafür, dass beim Aufschließen des Zellstoffs nicht nur Lignin selektiv abgebaut und herausgelöst wird. Unter gegebenen Bedingungen ist die Degradation der Kohlenhydrate und somit der Verlust an Ausbeute und Viskosität des Zellstoffs unvermeidlich.

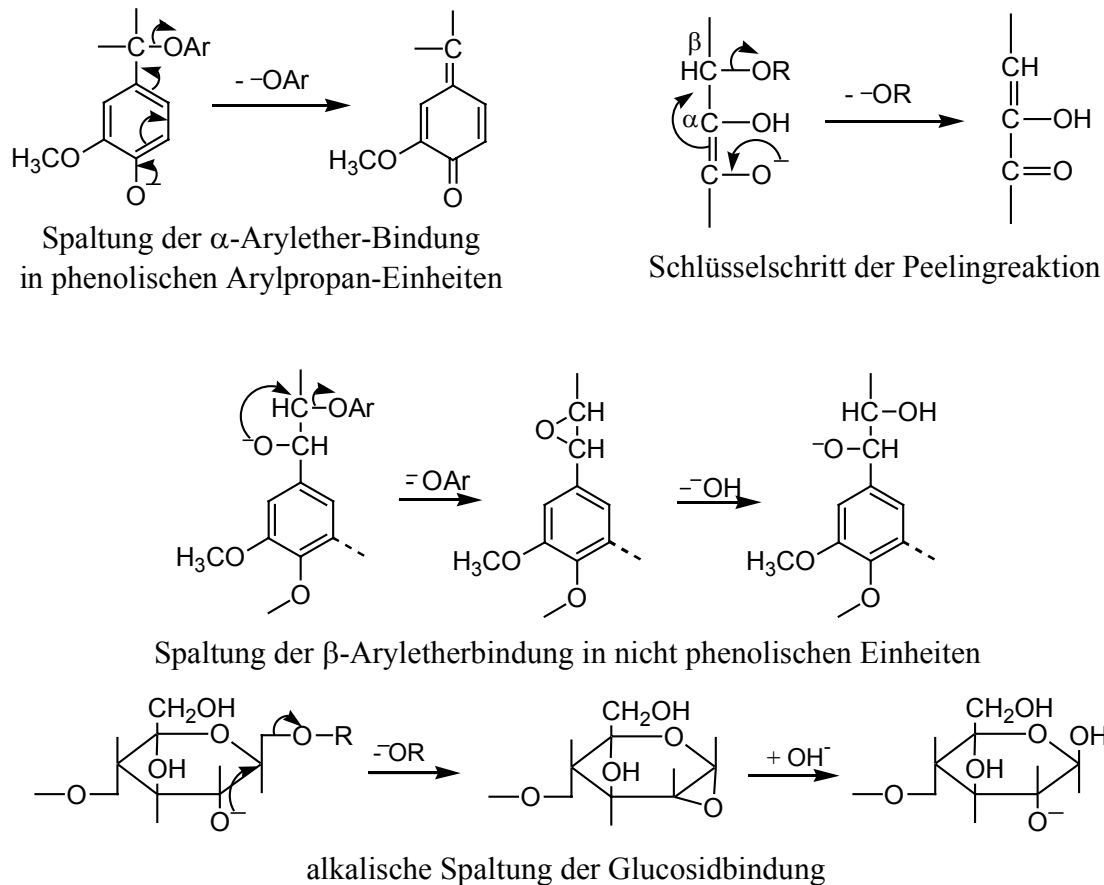


Abbildung 36: Analogie der Reaktionsmechanismen zwischen Delignifizierung und Kohlenhydratabbau

Aufgrund der Analogie der Reaktionsmechanismen liegt es nahe, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Kohlenhydratabbaus in ähnlicher Weise von den Konzentrationen der Aufschlusschemikalien wie bei der Delignifizierung abhängt. Ähnliche Ansätze für die Geschwindigkeitsgleichungen bei der Kinetikmodellerstellung können für die beiden Reaktionen angewendet werden. Mit Gleichung 9 konnten die experimentellen Daten der Kinetikuntersuchung des Kohlenhydratabbaus von *Christensen* et al. [52, 53] am besten angefitet werden. Die Aktivierungsenergie liegt schätzungsweise bei 93 kJ/mol.

$$\text{Gleichung 9} \quad -\frac{dC}{dt} = \{k' \cdot [\text{OH}] + k'' \cdot [\text{OH}^-]^a \cdot [\text{HS}^-]^b\} \cdot (C - C_0)$$

Wobei : C : Kohlenhydratgehalt im Holz [% von Holz]

C_0 : nicht abbaubarer Kohlenhydratgehalt im Holz [% von Holz]

Johnsson leistete Pionierarbeit bei Versuchen, den Kraftprozess mit einem Satz von mathematischen Modellen unter Berücksichtigung des Massentransfers und der Diffusion besser zu beschreiben [54]. Dabei wurden die Initial-, Haupt- und Restphase der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation getrennt behandelt. Auf Basis der *Johnsson*-Modelle gelang es *Gustafson*, Kinetikmodelle zu erstellen, die den Kraft-Prozess detailliert beschreiben [55]. Die

Geschwindigkeitsgleichungen der Kohlenhydratdegradation beruht auf der Analogie der Reaktionsmechanismen von Delignifizierung und Kohlenhydratabbau.

Gustafson-Modelle

Für das Aufschließen der Weichhölzer gelten folgende Gleichungen [55]:

Initialphase:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 10} \quad \frac{dL}{dt} &= 36.2 \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{-4807.69}{T}} \cdot L \\ \frac{dC}{dt} &= 2.53 \cdot [OH^-]^{0.11} \cdot \frac{dL}{dt} \end{aligned}$$

Hauptphase:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 11} \quad \frac{dL}{dt} &= \left\{ e^{\left(\frac{35.19 - 17200}{T}\right)} \cdot [OH^-] + e^{\left(\frac{29.23 - 14400}{T}\right)} \cdot [OH^-]^{0.5} \cdot [HS^-]^{0.4} \right\} \cdot L \\ \frac{dC}{dt} &= 0.47 \cdot \frac{dL}{dt} \end{aligned}$$

Restphase:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 12} \quad \frac{dL}{dt} &= e^{\left(\frac{19.64 - 10804}{T}\right)} \cdot [OH^-]^{0.7} \cdot L \\ \frac{dC}{dt} &= 2.19 \cdot \frac{dL}{dt} \end{aligned}$$

wobei L: Ligningehalt im Holz [% vom Holz]

C: Kohlehydrategehalt im Holz [% vom Holz]

Es wird zusätzlich angenommen, dass die Abbaureaktion jeder Komponente zu dem Gesamtalkaliverbrauch beiträgt. Es gilt:

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \left(0.0187 \frac{dA}{dt} - 0.00478 \frac{dL}{dt} - 0.0181 \frac{dC}{dt} \right) \cdot \frac{\rho}{\varepsilon}$$

wobei A: Acetylgehalt im Holz [% vom Holz]

ρ : Dichte des Holzes [g/cc]

ε : Porenanteil des Holzes

Die Kinetik der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus in der Initialphase (Gleichung 10) werden von der Diffusionsgeschwindigkeit geprägt, die, im Vergleich zu der Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen, von der Temperatur weniger abhängig ist.

Im Vergleich zu empirischen Modellen basieren die theoretischen Modelle auf Kinetikkenntnissen über die chemischen Reaktionen und haben deshalb einen breiteren Gültigkeitsbereich. Sie erlauben uns Einblick, auch wenn sehr beschränkt, in die elementaren Reaktionsmechanismen. Die theoretischen Modelle können sich mit mehreren Variablen befassen und für die

unterschiedlichen Kocher und Prozessbedingungen angepasst werden. Im Prinzip können die theoretischen Modelle die komplizierten Vorgänge und die Uneinheitlichkeit des Aufschluss-systems akkurater beschreiben. Die Nachteile der theoretischen Modelle sind jedoch die schwere Zugänglichkeit und Umsetzbarkeit in der Praxis. Die Schwierigkeiten liegen erstens bei der Auswahl von ausreichend signifikanten Prozessparameter (Variable im Modell). Zu viele Variablen in einem Modelleinsatz führen meistens zu erhöhtem mehr Aufwand und zunehmender Ungenauigkeit bei der Ermittlung des Modells in der Praxis. Eine zweite Schwierigkeit liegt in der Anwendung der Modelle. Da die Modelle die direkten Verbindungen der Prozessparameter mit den Aufschlussresultaten, wie z.B. der Ausbeute und den Qualitäts-merkmalen des Zellstoffs, nicht wiedergeben, benötigen sie für die Praxis entsprechende Um-setzungen. Nicht zuletzt fordert dies entsprechende Rechnerleistung, um die rechenzeitauf-wendige numerische Integration durchzuführen und gleichzeitig die partiellen Differential-gleichungen zu lösen.

3.3.2 Ermittlung der Kinetikmodelle in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses

Es gibt bis dato keine empirischen oder theoretischen Modelle zur Beschreibung des IDE-Prozesses. Eine Reihe von Laborversuchen zur Optimierung des Prozesses wurden jedoch durchgeführt, u.a. auch im Rahmen des EU-Projektes EFPRO. Bei dem Aufschluss von Stroh nach dem IDE-Verfahren [56] wurde der Einfluss der Dauer der Imprägnierungsphase auf die Zellstoffqualität untersucht. Es wurde festgestellt, dass eine Imprägnierungsdauer von 30 Minuten ausreichend ist, und eine Verlängerung der Imprägnierungszeit auf bis zu 120 Minuten zu einer leichten Senkung der Ausbeute bei fast unverändertem Delignifizierungsgrad führt. Ebenfalls untersucht ist der Einfluss der Temperatur in der Delignifizierungsphase. Im Variationsbereich von 140-170°C wurde festgestellt, dass die Ausbeute mit der steigender Temperatur sinkt. Eine Ethanolkonzentration von 40-50 Vol.-% in der Kochlauge scheint optimal für die Delignifizierungsphase zu sein. *Robertsen* et al. haben die Einflüsse der Dicke der Holz-chips, der Zeit, der Alkalikonzentration und der Temperatur in der Imprägnierungsphase bei Aufschluss von Fichte und Kiefer untersucht [57-59]. Die Ergebnisse zeigten, dass die Dicke der Holzchips innerhalb eines Variationsbereichs von 2-8 mm keinen signifikanten Einfluss auf die Imprägnierung hat und dass hohe Alkalikonzentrationen zu niedrigerer Viskosität des Zellstoffs führen - ein Indiz für ein größeres Ausmaß der Kohlenhydratdegradation. Es wurde ebenfalls festgestellt, dass der Alkaliverbrauch fast unabhängig von der Anfangsalkalikon-zentration ist, aber mit der steigender Imprägnierungstemperatur steigt. Die Schlussfolgerungen der Studien sind, dass bei einer Temperatur von 100°C und einer Dauer von 1-3 h und

einer NaOH-Konzentration von 1 mol/g für die Imprägnierungsphase das beste Aufschlussresultat erzielt werden kann. Die optimale Ethanolkonzentration für die Imprägnierungs- und Delignifizierungsphase liegt bei 50 Vol.-%. Ergebnisse aus einer weiteren Optimierungsarbeit des IDE-Prozesses zeigen, dass eine Aufteilung der Alkalizugabe auf die Imprägnierungsphase und die Delignifizierungsphase die Ausbeute erhöhen kann. Zu höheren Ausbeuten führen ebenfalls niedrigere Temperaturen in der Delignifizierungsphase und insbesondere in der Imprägnierungsphase.

Die Delignifizierungsphase ist die entscheidende Phase des IDE-Prozesses, in der der größte Anteil des Lignins aus dem Holz herausgelöst wird. Die Kohlenhydratdegradation in dieser Phase ist auch für den gesamten Kohlenhydratverlust hauptverantwortlich. Für den noch in der Entwicklungsphase befindlichen IDE-Prozess sind die Kenntnisse über die Reaktionskinetik der beiden Reaktionen von großer Wichtigkeit. Aufgrund der Komplexität der Strukturen und diversen reaktiven funktionellen Gruppen sind keine einfachen elementaren Reaktionen zur Beschreibung der Reaktionen des Lignins und Kohlenhydrate zu erwarten. Mehrere Parallel- und Folgereaktionen laufen zeitgleich ab. Die Kinetikmodelle sollen die Gesamtkinetik für die Delignifizierung und für den Kohlenhydratabbau beschreiben und zur Optimierung und Prozessüberwachung des Prozesses dienen können.

3.3.2.1 Versuchsplanung

Für die Kinetikstudien der vorliegenden Arbeit stand eine begrenzte Anzahl von Kochungen nach dem IDE-Verfahren im Rahmen des EU-Projektes EFPRO zur Verfügung. Diese Kochungen wurden im Forschungslaboratorium des Projektpartner *UPM-Kymmene* in Finnland durchgeführt. Der Kocher besitzt ein Fassungsvermögen von 33 Litern. Das Rohmaterial für die Kochungen sind die Birke-Holzhackschnitzel aus der Fabrik von *UPM-Kymmene Wisaforest*. Die Durchschnittsdicke der Holzchips liegt bei 6 mm.

Schwerpunkte der Untersuchungen sind die Kinetiken der beiden Hauptreaktionen in der Delignifizierungsphase. Um die Delignifizierungsphasen untereinander vergleichen zu können, wurden alle Kinetikkochungen unter den gleichen Imprägnierungsbedingungen durchgeführt, die bei den früheren Untersuchungen als optimal für die Imprägnierungsphase des IDE-Prozess festgestellt wurden.

Da die Anzahl der Kochungen nur sehr begrenzt ist, sind nur die Variationen der wichtigsten Einflussparameter in der Delignifizierungsphase, der Alkalikonzentrationen und der Temperaturen in dem Versuchsplan vorgesehen. In der ersten Versuchreihe wurden vier Kochungen durchgeführt. Vier Versuchskochungen lassen jeweils zwei Variationsstufen für jeden Para-

meter zu. Basierend auf den bisherigen Ergebnissen der Optimierungsarbeit und unter Berücksichtigung der Limitierung hinsichtlich der Prozessführung wurde der erste Versuchsplan festgelegt (Tabelle 6). Die Ethanolkonzentration und die Konzentration des Katalysators Anthrachinon in der Delignifizierungsphase wurden bei allen vier Kochungen konstant gehalten, nämlich 60 Vol.-% für Ethanol und 0.025% für Anthrachinon.

Tabelle 6: Der erste Versuchsplan für die Kochungen nach IDE-Verfahren im Labor-Maßstab zur Kinetikuntersuchung (EA: Effektiv-Alkali)

Bezeichnung der Kochung	EA: C _{NaOH} = 10 %	EA: C _{NaOH} = 14 %
T = 140°C	KI1	KI2
T = 160°C	KI3	KI4

Beim Erreichen der Zielkappazahl von 19 wurden die Kochungen abgebrochen. Die Kochdauer hing stark von den Kochparametern ab. Die Kochungen bei 140°C benötigen wesentlich mehr Zeit als die bei 160°C. Bei gleicher Temperatur waren die Kochungen mit niedrigerer NaOH-Konzentration geringfügig langsamer als die mit höherer NaOH-Konzentration. Bei den Kochungen wurden Kochlaugeproben (400 ml je Probe) in bestimmten Zeitabständen aus dem Reaktor entnommen. Mit diesen Proben sollten die Verläufe der Aufschlussreaktionen verfolgt werden.

Theoretisch gilt, je mehr Proben, desto genauer können die Konzentrationsveränderungen der einzelnen Komponenten in der Kochlauge und somit die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt werden. Zu viele Probenahmen führen jedoch zur merklichen Reduktion der Kochlaugevolumina und der Gesamtalkalimenge. Die Konzentrationen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate können deshalb von der einer normalen Kochung ohne Probenahme abweichen. Dann sind die Kochungen und die entnommenen Proben für die vorgegebenen Reaktionsbedingungen nicht mehr repräsentativ. Aus diesem Grund sollte nur eine begrenzte Anzahl von Proben (< 20) aus der Kochlauge einer Kochung entnommen werden. Auf der anderen Seite können die Proben apparaturbedingt maximal alle 10 Minuten entnommen werden.

In Erwägung all dieser Faktoren wurde folgender Probenahmeplan in Tabelle 7 erstellt. Bei langsamen Kochungen wurden die Proben am Anfang häufiger entnommen, da die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten aufgrund der höheren NaOH-Konzentration größer sind und mit entsprechend häufigerer Probenahme verfolgt werden müssen.

Tabelle 7: Probenahmeplan für die Kochungen nach IDE-Verfahren im Labor-Maßstab zur Kinetikuntersuchung

Kochung	Kochdauer [min]	Zeitpunkte der Probenahme
		[min]
KI1	300	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160, 180, 200, 240, 260, 280, 300
KI2	240	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160, 180, 200, 240
KI3	70	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70
KI4	70	0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70

In den Proben wurden die Konzentrationen der Kochchemikalien und der Abbauprodukte aus dem Holz analysiert. Die Bestimmung der Alkalikonzentrationen der Kochlaugenproben erfolgte durch die nasschemische Titration. Der Fehler bei dieser Methode beträgt ± 0.5 g/l. Die ermittelten Werte in g/l werden direkt als NaOH-Konzentration für die Modellerstellung genutzt. Von allen Proben wurden MIR-Spektren (mit Hilfe der ATR-Technik) und NIR-Spektren (sowohl mit FT-NIR- als auch AOTF-NIR-Spektrometer) genommen. Mit Hilfe der MIR-Spektren der Proben wurde die zeitliche Zunahme der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate ermittelt.

Auf dieser Datenbasis wurden die Kinetiken der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus ermittelt. Die Kinetiken der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus wurden unabhängig von einander behandelt. Ermittelt wurden die Gesamtkinetiken aller Delignifizierungsreaktionen und aller Kohlenhydratabbaureaktionen, ohne die einzelnen Delignifizierungsreaktionen und die einzelnen Kohlenhydratdegradationsreaktionen voneinander zu unterscheiden. Die Delignifizierungsgeschwindigkeit wurde aus der ersten Ableitung der Gesamtligninkonzentrations-Zeit-Kurve hergeleitet und die Geschwindigkeit der Kohlenhydratdegradation wurde ebenfalls aus der ersten Ableitung der Gesamtkohlenhydratkonzentrations-Zeit-Kurve gebildet.

Sowohl bei den Delignifizierungsreaktionen als auch bei den Kohlenhydratabbaureaktionen werden Alkali bzw. OH⁻-Ionen verbraucht. Die Geschwindigkeit des Alkaliverbrauchs wurde demnach von der Delignifizierungsgeschwindigkeit und der Kohlenhydratdegradationsgeschwindigkeit bestimmt. In dieser Arbeit wird jedoch für den Vorhersagezweck die Geschwindigkeit des Alkaliverbrauchs als unabhängiges Kinetikmodell aus den experimentellen Daten ermittelt.

Mit Hilfe der Laugenproben aus den ersten vier IDE-Kochungen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Geschwindigkeit der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation mit Hilfe der MIR-Spektren von Laugenproben zu ermitteln. Anhand dieser Daten wurden die mathematischen Ansätze für die Geschwindigkeitsgleichung angefitet, die mögliche Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstante der jeweiligen Kochung ermittelt. Trotz der geringen Aussagekraft der daraus resultierten Ergebnisse aufgrund der geringen Zahl der Kochungen und mangelhaften Datenquellen, wurde die angewandte Methodik für die Kinetikermittlung jedoch bestätigt. Zur Verbesserung der Datenlage wurden weitere Kochungen durchgeführt. Der Versuchsplan für die Kochungen ist in Abbildung 37 grafisch dargestellt.

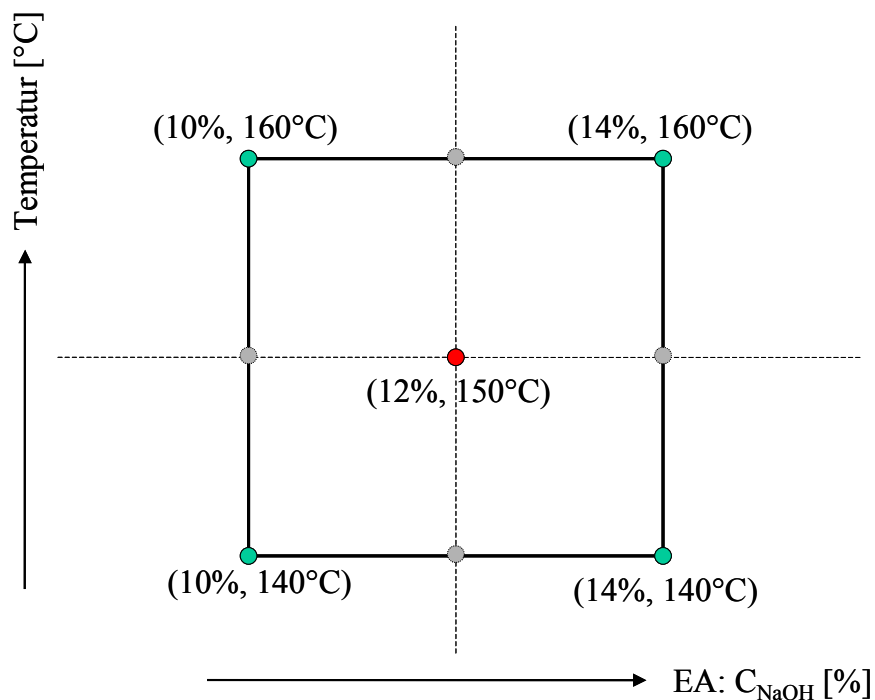


Abbildung 37: Auf die Sternversuche (4 Eckpunkte in grün und ein Zentralpunkt in rot) reduzierter dreistufiger Versuchsplan mit zwei Einflussparametern (EA: Effektiv-Alkali)

Für eine dreistufige Variation der beiden Kochparameter (Alkalikonzentration und Temperatur) werden mindestens 9 Kochungen benötigt. Bei begrenzter Anzahl von Kochungen wird der Versuchsplan am sinnvollsten auf die gekennzeichneten 5 Sternversuche reduziert. Die Versuche wurden jeweils einmal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Kochung zu prüfen. Die Kochparameter der gesamten IDE-Kochungen für die Kinetikmodellierung in dieser Arbeit sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Gesamte IDE-Kochungen für die Kinetikmodellierung

Bezeichnung der Kochung	Kochdauer [min]	Anzahl der Proben	EA: C _{NaOH} [%]	Temperatur [K]	Ethanol [Vol.-%]	AQ [%]
DKI1	300	19	10	413	60	0.025
DKI2	240	19	14	413	60	0.025
DKI3	70	8	10	433	60	0.025
DKI4	70	8	14	433	60	0.025
DKI5	300	21	10	413	60	0.025
DKI6	70	8	10	433	60	0.025
DKI7	240	17	14	413	60	0.025
DKI8	70	8	14	433	60	0.025
DKI9	180	36	12	423	60	0.025
DKI10	180	36	12	423	60	0.025
DKI11	240	48	14	413	60	0.025

3.3.2.2 Qualitative Auswertung der MIR-Spektren der Kochlaugenproben

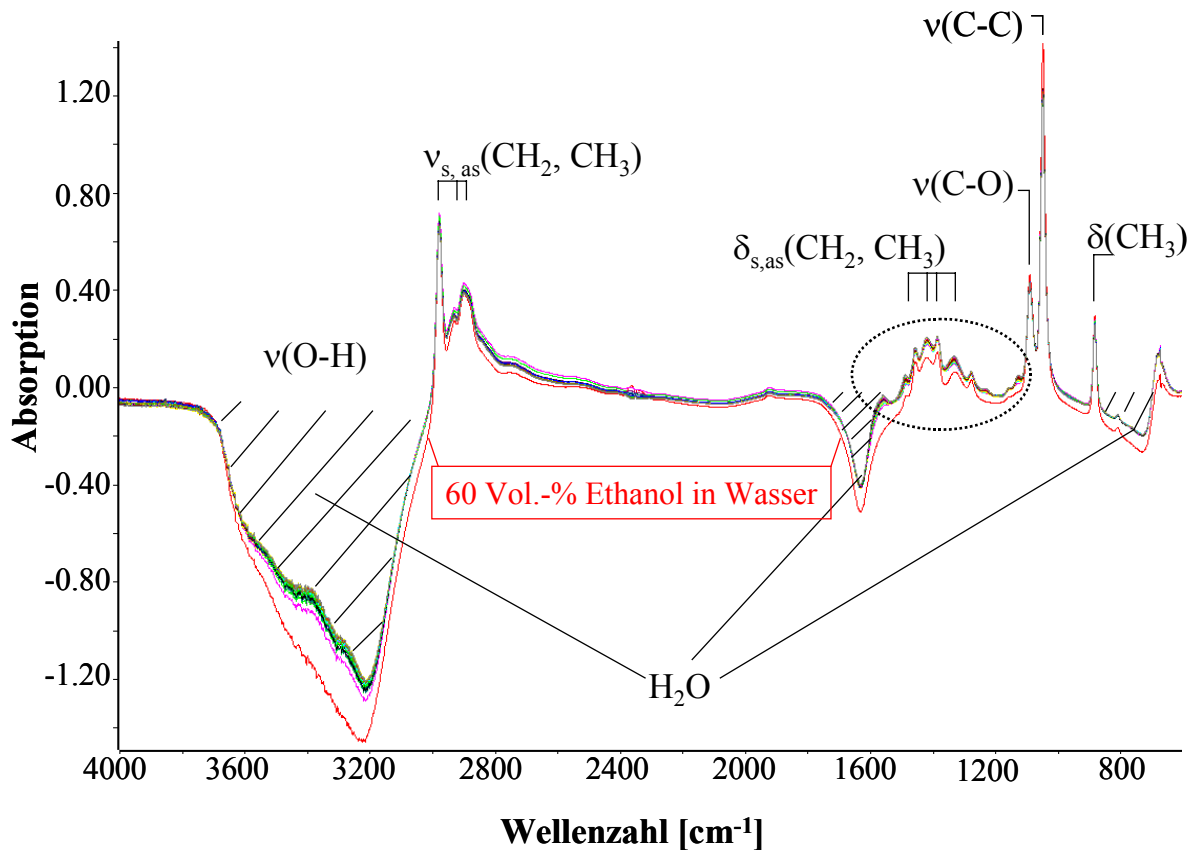


Abbildung 38: Vergleich der MIR-Spektren der Kochlaugenproben aus der Kochung KII mit dem des Lösungsmittels (60 Vol.-% Ethanol in Wasser).

Alle Spektren sind mit Spektrum des entionisierten Wassers referenziert. Die Absorptionsbereiche mit negativen Absorptionswerten, resultieren aus dem Referenzieren mit Wasser und sind gekennzeichnet. Die Zuordnung der Absorptionsbanden des Ethanol werden dargestellt.

Der wichtigste Bereich für die Auswertung wurden mit der dotierter Ellipse eingekreist

In Abbildung 38 sind MIR-Spektren von Laugenproben aus der Kochung DKII zu sehen. Das Spektrum von 60 Vol.-% Ethanol in Wasserlösung ist als rote Linie ebenfalls in Abbildung 38 zu erkennen. Alle Spektren sind mit entionisiertem Wasser referenziert.

Durch die Mischung bzw. Verdünnung mit Ethanol in der Lösung nehmen die Intensitäten der O-H-Schwingungen des Wassers ab, was die Erklärung für negative Absorptionswerte in den drei gekennzeichneten Bereichen ist. Die Spektren der Kochlaugenproben werden aufgrund ihrer hoher Konzentration von der Absorptionsmuster des Ethanol dominiert.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden des Ethanol wird in Abbildung 38 ebenfalls gezeigt. Die ausgeprägten Strukturänderungen in den Spektren der Laugenproben, für die die Abbauprodukte aus den Aufschlussreaktionen verantwortlich sind, treten im Bereich mit den Wellenzahlen zwischen $1700-1100\text{ cm}^{-1}$ auf und haben für die qualitative und quantitative Auswertung der Spektren der Laugenproben größte Bedeutung.

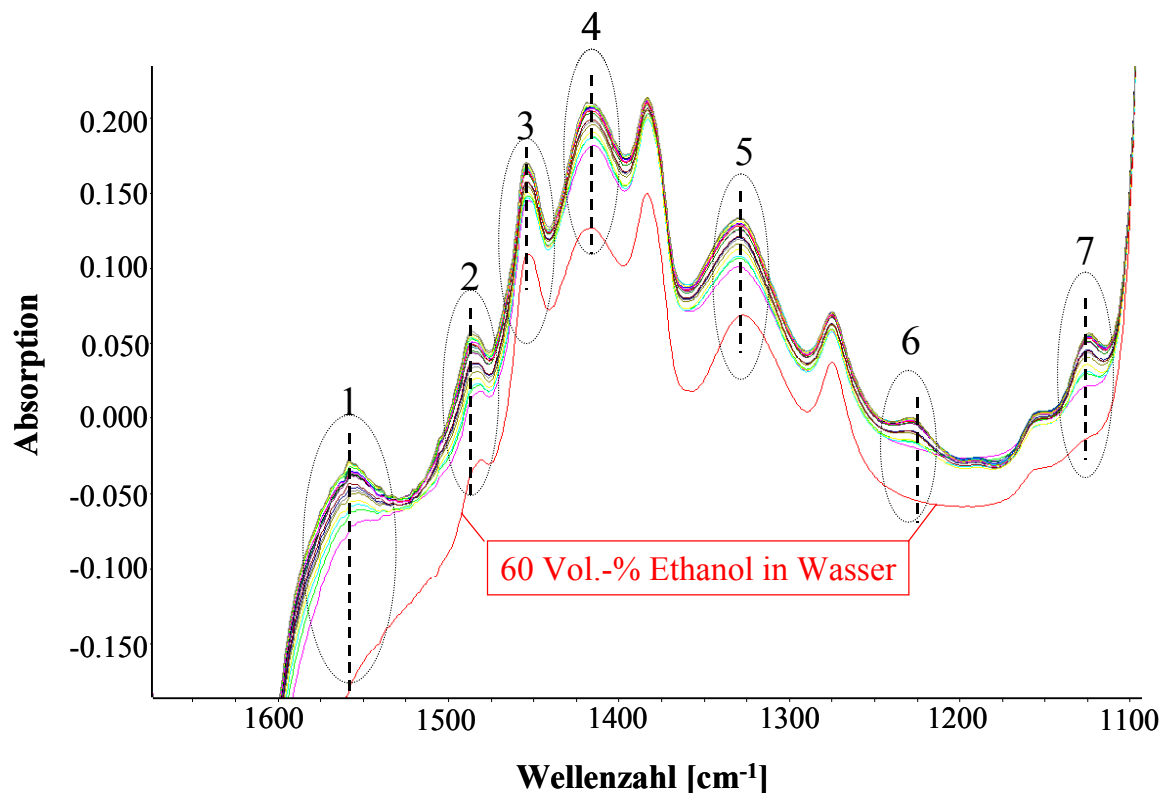


Abbildung 39: Intensitätsänderungen einiger Absorptionsbanden und Entstehung von neuen Absorptionsbanden in MIR-Spektren der Kochlaugenproben. Die Zuordnungen befinden sich in Tabelle 9.

In der vergrößerten Abbildung dieses Spektralbereichs in Abbildung 39 sind die Intensitätsveränderungen einiger Absorptionsbanden und die Entstehung von neuen Absorptionsbanden

in den Spektren der Kochlaugenproben deutlich zu erkennen. Das zeigt, dass anhand der Spektren der Kochlaugenproben Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Lauge und den Verlauf der Aufschlussreaktion gezogen werden können. Die möglichen Zuordnungen dieser Banden und die dazu gehörenden Abbauprodukte sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9: Zuordnungen der wichtigsten Absorptionsbanden in MIR-Spektren der Kochlaugenproben aus den Versuchskochungen nach IDE-Verfahren

Absorptionsbanden	Schwingungen	Zugehörige Abbauprodukte
1 (1600-1525 cm ⁻¹)	$\nu_{as}(\text{COO}^-)$: asymmetrische Streckschwingungen der konjugierten C=O-Bindungen der Carboxylgruppe	Lignin und Kohlenhydrate
2 (1502-1475 cm ⁻¹)	$\nu(\text{arom. C=C})$: Streckschwingungen der aromatischen Ringe	Lignin
3 (1460-1440 cm ⁻¹)	$\nu(\text{arom. C=C})$, $\delta_{as}(\text{C-H})$: Streckschwingungen der aromatischen Ringe und asymmetrische Deformationsschwingungen der C-H-Bindungen	Lignin und Kohlenhydrate
4 (1440-1395 cm ⁻¹)	$\nu(\text{arom. C=C})$, $\delta_s(\text{C-H})$, $\nu_{sy}(\text{COO}^-)$: Streckschwingungen der aromatischen Ringe, symmetrische Deformationsschwingungen der C-H-Bindungen und symmetrische Streckschwingungen der konjugierten C=O-Bindungen der Carboxylgruppe	Lignin und Kohlenhydrate
5 (1360-1290 cm ⁻¹)	$\nu(\text{C-O})$, $\delta(\text{arom. C-H})$: Streckschwingungen der C-O-Bindung der -COOH-Gruppe und der Syringyl-, Guaiacylringe	Lignin und Kohlenhydrate
6 (1240-1200 cm ⁻¹)	$\nu(\text{phenol. C-O})$: Streckschwingungen der phenolischen C-O-Bindungen	Lignin
7 (1146-1110 cm ⁻¹)	$\nu(\text{sek. u. tert. C-O})$: C-O Streckschwingungen der sekundären und tertiären Alkohole	Kohlenhydrate

Um die quantitativen Informationen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate aus den MIR-Spektren der Kochlaugenproben zu erhalten, müssen die charakteristischen funktionellen Gruppen der beiden Komponenten, die eindeutig von einander unterschieden werden können, festgelegt und deren entsprechende Absorptionssignale in den MIR-Spektren zugeordnet werden. Die Bausteine des Lignins unterscheiden sich von denen der Kohlenhydrate durch die aromatische Ringstruktur. Diese bleibt auch nach der Delignifizie-

rungsreaktion in den Abbauprodukten des Lignins erhalten. Die Valenzschwingungen der aromatischen Ringe verursachen einige Absorptionsbanden in MIR-Spektren und können eindeutig zugeordnet werden. Die Abbauprodukte der Kohlenhydrate bestehen aus verschiedenen Stoffklassen, trotzdem sind auch gemeinsame Bindungseinheiten und somit gemeinsame Absorptionsbanden in den MIR-Spektren vorhanden. Eine charakteristische Bindung, die alle Abbauprodukte der Kohlenhydrate gemeinsam haben, ist die C-O-Einfachbindung, und zwar speziell die Bindung vom Sauerstoff aus OH-Gruppe mit dem tertiären Kohlenstoff. Deren Deformationsschwingungen verursachen im MIR-Bereich Absorptionsbanden, die sich signifikant von anderen Absorptionsbanden unterscheiden.

In Abbildung 39 sind die Valenzschwingungen der aromatischen Ringe $\nu(\text{C}=\text{C})$ (2) mit dem Absorptionsmaximum bei 1485 cm^{-1} und die Valenzschwingungen der C-O-Einfachbindung $\nu(\text{C}-\text{O})$ von tertiären und sekundären Alkoholen (7) mit dem Absorptionsmaximum bei 1123 cm^{-1} als einzelne relativ scharfe Absorptionsbanden zu erkennen, die von anderen Absorptionsbanden gut getrennt sind. Die Intensitäten der beiden Absorptionsbanden zeigen eindeutig zunehmende Tendenz mit der Reaktionszeit, wie es in Abbildung 40 dargestellt ist, wenn man die Intensitäten der Absorptionsmaxima der beiden Banden gegen die Zeit der Probenahme aufträgt. Die Absorptionsbande der phenolischen C-O-Valenzschwingung mit dem Absorptionsmaximum bei 1227 cm^{-1} ist zwar charakteristisch für die Ligninabbauprodukte, weist jedoch zu niedrige Intensitäten auf und ist deshalb ungeeignet für die quantitative Auswertung.

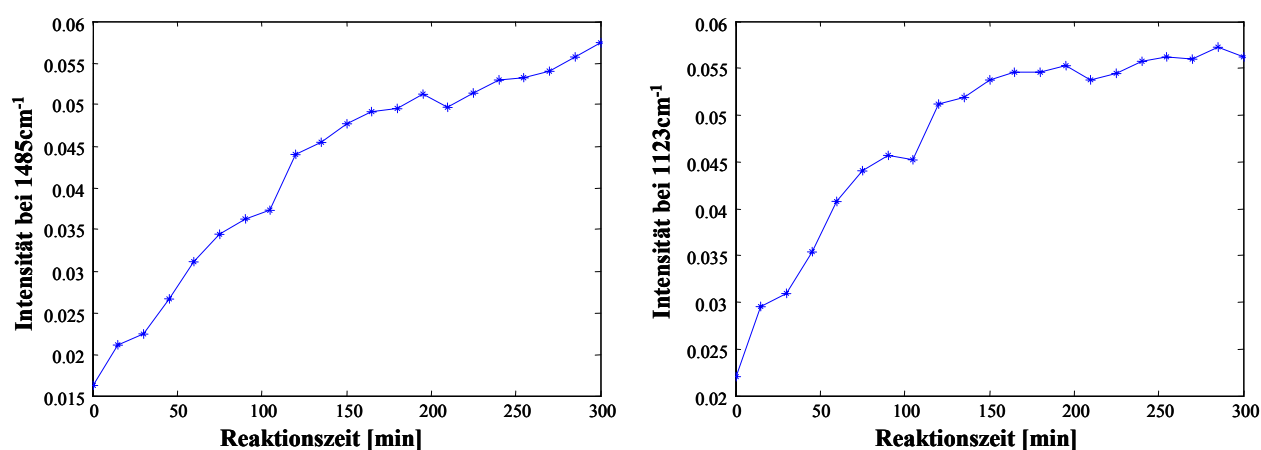


Abbildung 40: Intensitätssteigerung mit der Reaktionszeit bei den Wellenzahlen 1485 cm^{-1} und 1123 cm^{-1} der MIR-Spektren der Kochlaugenproben aus Kochung K11

3.3.2.3 Quantitative Auswertung der MIR-Spektren

Es wurde durch die qualitative Analyse der MIR-Spektren der Kochlaugenproben festgestellt, dass die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate charakteristische Absorptionsbanden in den MIR-Spektren aufweisen. Nach dem *Lambert-Beer-Gesetz* müssen die Intensi-

täten der Banden bzw. deren Integrationsflächen proportional zu den Konzentrationen der entsprechenden Komponenten in den Kochlaugeproben sein. So können die Mengen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate in der Kochlauge mit Hilfe der MIR-Spektren bestimmt werden. Die Bestimmung der Ethanol-Konzentrationen in den Laugenproben kann ebenfalls durch Ermittlung der Integrationsflächen seiner charakteristischen Absorptionsbanden erfolgen. Vorher muss die Vergleichbarkeit der Spektren sichergestellt werden. Dazu werden die Spektraldaten einer Datenvorverarbeitung mit dem Ziel unterworfen, das Signal/Rausch-Verhältnis der Spektren zu verbessern, die Intensitätsstörung durch Rauschsignale zu minimieren und Abweichungen durch ungleiche Bedingungen bei der Spektrenaufnahme auszugleichen.

Korrektur der durch unterschiedliche NaOH-Konzentrationen der Kochlaugeproben verursachten Intensitätsunterschiede der MIR-Spektren

Das NaOH in der Kochlauge wurde während des Fortschreitens der Aufschlussreaktion zum großen Teil verbraucht. Die Laugenprobe aus einer Kochung hat deshalb unterschiedliche NaOH-Konzentrationen, die durch die nasschemische Titration bestimmt worden sind. Die Differenzen können bis zu 10 g/l betragen. NaOH in der Lauge verursacht zwar keine neuen Absorptionsbanden, verändert aber die Struktur der Spektren, in dem es über die Konzentration der OH⁻-Ionen die Stärke der Wasserstoffbrücken-Bindungen den Zustand der Wasser-Ethanol-Mischung verändert. Dieser Einfluss ist konzentrationsabhängig und wird durch die *Debye-Hückel*-Theorie beschrieben. Für die Korrektur der Strukturveränderungen der MIR-Spektren durch die OH⁻-Ionen wurden Kalibrationslösungen mit unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen (0 g/l, 5 g/l, 10 g/l, 15 g/l, 20 g/l) in gleichen Wasser-Ethanol-Mischungen erstellt und MIR-spektroskopisch (ATR-Technik) vermessen. Der NaOH-Konzentrationsbereich der Kalibrationslösungen (0-20 g/l) deckt die NaOH-Konzentrationen der gesamten Kochlaugeproben (3-17 g/l) ab. Die Spektren mit Auschnittsvergrößerung sind in Abbildung 41 zu sehen. Eine lineare Steigung der Intensität mit der NaOH-Konzentration ist zu erkennen. Aus den MIR-Spektren der Kalibrationslösungen werden Korrekturfaktoren pro 1 g/l (die Steigung und der Abschnitt der Linie) für jede Wellenzahl berechnet. Die MIR-Spektren der Kochlaugeproben können somit mit Hilfe der Korrekturfaktoren auf beliebige NaOH-Konzentration korrigiert werden. Für diese Arbeit wurden die MIR-Spektren aller Proben auf die Durchschnittskonzentration von 8 g/l korrigiert. Die Menge der Abbauprodukte in der Lauge wurde anhand der auf die gleiche NaOH-Konzentration korrigierten Spektren aus den spezifischen Absorptionsflächen der charakteristischen funktionellen Gruppen ermit-

telt, so dass die unterschiedlichen NaOH-Konzentrationen der Laugenproben die Ergebnisse nicht mehr beeinträchtigen.

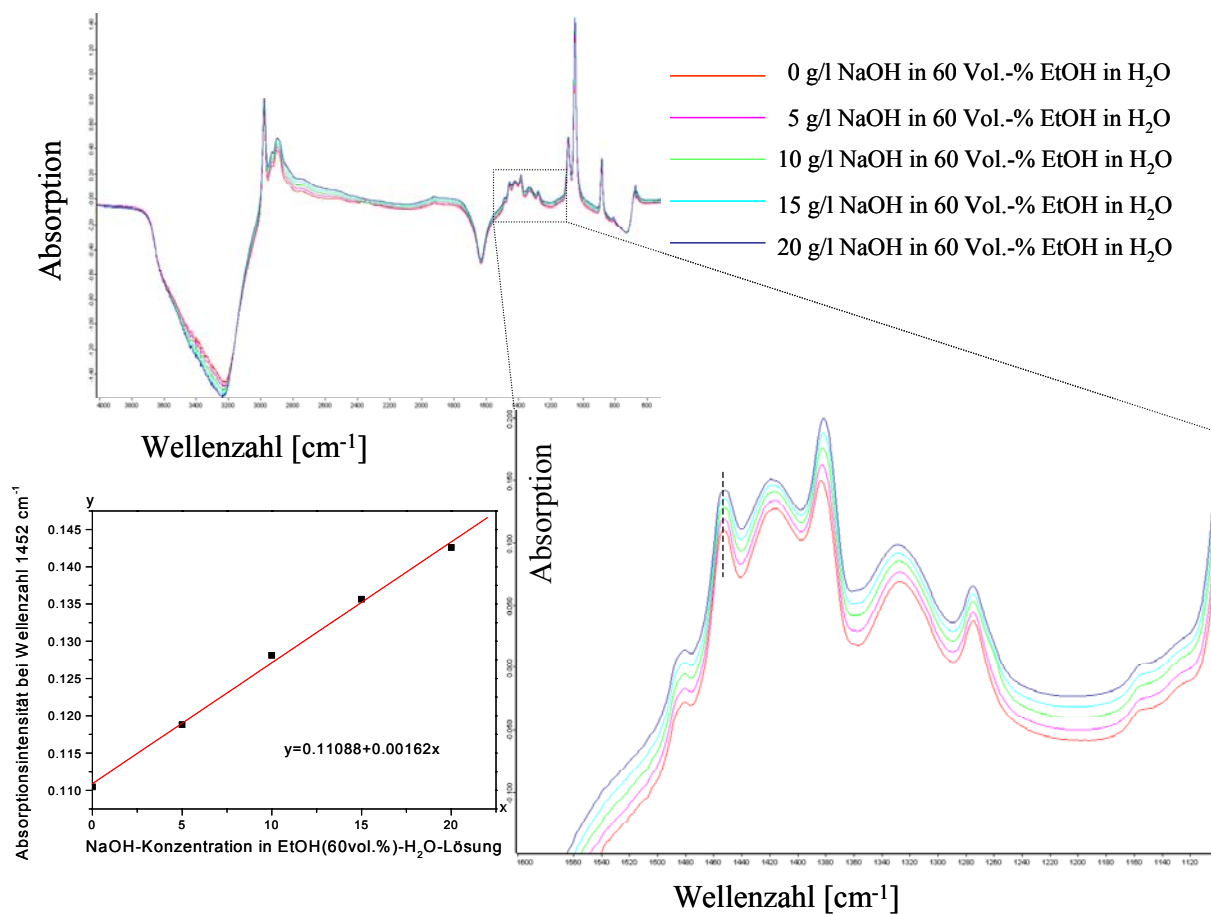


Abbildung 41: MIR-Spektren (Referenz: entionisiertes H₂O, ATR Technik) der Kalibrationslösungen für die Korrektur der Intensitätsveränderung durch unterschiedliche NaOH-Konzentration in der Lösung

Grundlinien-Korrektur

Die Grundlinien-Korrektur dient zur Eliminierung der unerwünschten Auswirkungen der Konditionierung (Temperatur, Streuung, etc.) bei der Spektrenaufnahme. Nachdem die Spektren der Laugenproben auf die gleiche NaOH-Konzentration korrigiert sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Grundlinien aller Spektren, wo keine Absorption auftritt, im idealen Fall auf gleichem Niveau liegen. Unterschiedliche Grundlinienniveaus der Spektren werden durch eine Grundlinien-Korrektur ausgeglichen. Hierzu werden Spektralpunkte, wo keine Absorption auftritt, als Nullpunkte für alle Spektren festgelegt und die restlichen Spektralpunkte durch mathematische Methoden unter Beibehalten der Gesamtspektren (Relativintensität) angepasst.

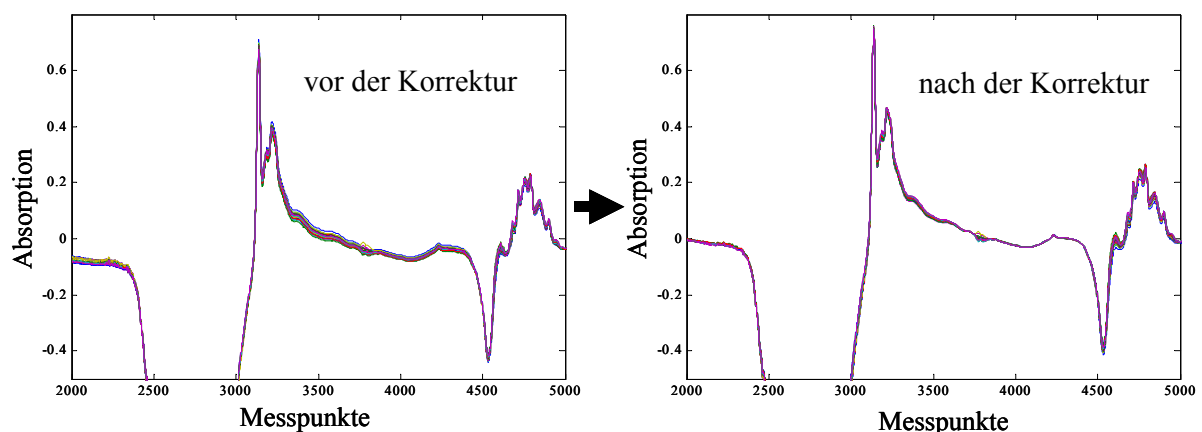


Abbildung 42: Ausschnitt der MIR-Spektren der Kochlaugenproben aus Kochung K11 vor und nach der Korrektur

Nach der NaOH- und Grundlinienkorrektur zeigen sich im Vergleich zu vor den Korrekturen (Abbildung 40) eine stetigere Zunahme der Intensitäten der Absorptionsbanden bei den Wellenzahlen 1485 cm^{-1} und 1123 cm^{-1} , die jeweils für die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate charakteristisch sind (Abbildung 43).

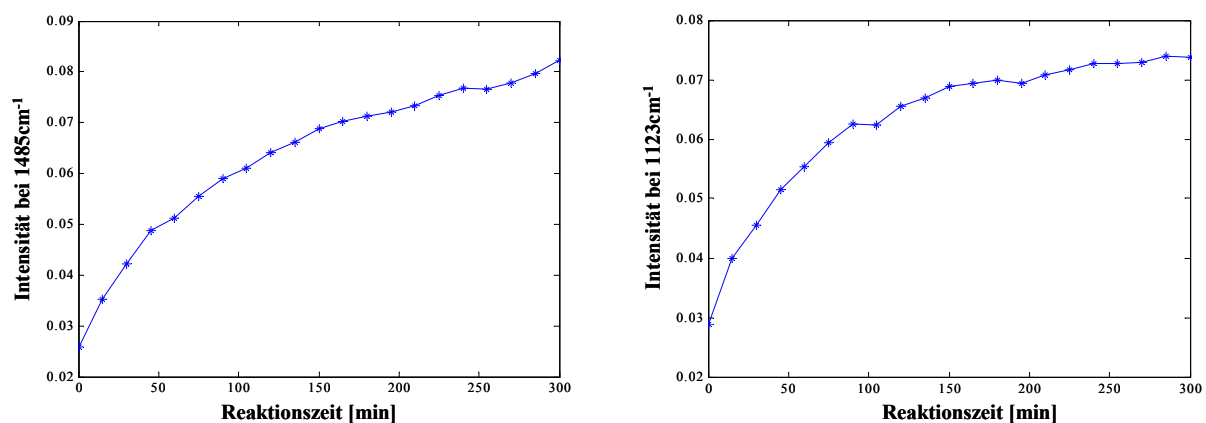


Abbildung 43: Intensitätssteigerung mit der Reaktionszeit bei den Wellenzahlen 1485 cm^{-1} und 1123 cm^{-1} der MIR-Spektren der Kochlaugenproben aus Kochung K11 nach NaOH- und Grundlinienkorrektur

Integrationsmethode

Die Abbauprodukte des Lignins in der Kochlauge können als ganzes anhand der MIR-Spektren der Kochlaugenproben bestimmt werden, d.h. aufgrund der gemeinsamen funktionellen Gruppen - des aromatischen Rings, und der aus den Streckschwingungen resultierenden Absorptionsbanden im MIR-Bereich. Wichtig für die quantitative Bestimmung ist es, den geeigneten Wellenzahlbereich (ν_1 - ν_2) zu finden. In diesem Wellenzahlbereich sollen sich gemeinsame Schwingungsfrequenzen der aromatischen Ringe aller Ligninabbauprodukte mit unterschiedlichen Substituenten befinden, und gleichzeitig keine Schwingungsbanden anderer

funktioneller Gruppen auftreten. Nur so kann davon ausgegangen werden, dass die Integralflächen $A_{(\nu_1-\nu_2)} = \int_{\nu_1}^{\nu_2} I \cdot d\nu$ proportional zur Menge der Ligninabbauprodukte in den Laugenproben sind.

Für die quantitative Bestimmung der Abbauprodukte der Kohlenhydrate gilt das gleiche Prinzip. Die charakteristische funktionelle Gruppe der Kohlenhydratabbauprodukte, die sich von denen des Lignins unterscheidet, ist die C-O-Einfachbindung zwischen sekundärem Kohlenstoff und dem Sauerstoff aus der OH-Gruppe. Ebenfalls entscheidend ist die Auffindung des entsprechenden Integrationsbereichs.

Die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate sind Mischungen verschiedener Teilchen mit gemeinsamen funktionellen Gruppen. Die Absorptionsbande einer funktionellen Gruppe erstreckt sich über bestimmte Frequenzbereiche, da die unterschiedliche Beschaffenheit der Nachbargruppen der funktionellen Gruppen eine gewisse Abweichung der Absorptionsmaxima verursacht. Eine strenge Definition der Frequenzbereiche für die Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen in MIR-Spektren gibt es deswegen nicht. Die Festlegung der optimalen Integrationsgrenze für die Bestimmungen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate muss daher anhand der experimentellen Daten in Verbindung mit der Kinetikuntersuchung und Modellierung erfolgen. Entscheidend ist, wie die Integralwerte die auf der Reaktionskinetik basierenden Modellansätze anfitzen. Für die Startwerte der Integrationsgrenze werden die Wendepunkte der beiden Absorptionssignale genommen, für die Ligninabbauprodukte ($1475-1492 \text{ cm}^{-1}$) und für die Kohlenhydratabbauprodukte ($1115-1135 \text{ cm}^{-1}$).

Für die Bestimmung der Ethanol-Konzentration wird die Absorptionsbande der Deformationsschwingung der $-\text{CH}_3$ -Gruppe gewählt. Ein relativ enger Wellenzahlbereich ($870-885 \text{ cm}^{-1}$) wurde festgelegt, um die Störung der Absorptionsintensität durch Fremdsignale zu vermeiden.

3.3.2.4 Kinetikmodelle der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation

3.3.2.4.1 Modellansatz

Die Geschwindigkeit der Delignifizierung im IDE-Verfahren hängt von der NaOH-Konzentration und selbstverständlich von der Konzentration des Substrats Lignin im Holz ab. Aufgrund der begrenzten Anzahl der Kochungen wird das Mischverhältnis Wasser / Ethanol in der Kochlauge in der Kochungsreihe für die Kinetikuntersuchung konstant gehalten. Die nukleophilen Ethanolat(EtO^-)-Ionen, die in der stark alkalischen Lauge durch das Gleichge-

wicht $EtOH + OH^- \Leftrightarrow EtO^- + H_2O$ entstehen, können sich an der Spaltung der β -Aryletherbindung durch die nukleophile Addition am β -C-Atom aktiv beteiligen und so die Delignifizierungsreaktion beschleunigen. Deren Konzentrationen hängen jedoch letztendlich von der Ethanol-Konzentration und der OH^- -Ionen-Konzentration, gemäß der Gleichung 13, ab:

$$\text{Gleichung 13} \quad [EtO^-] = \frac{K_{a,EtOH}}{K_w} [EtOH] \cdot [OH^-]$$

Wobei, $K_{a,EtOH}$: Dissoziationskonstante des Ethanols
 K_w : Dissoziationskonstante des Wassers

Einige mögliche Ansätze für Geschwindigkeitsgleichung zur Beschreibung der Delignifizierung in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses sind denkbar. Den einfachsten Ansatz für die Delignifizierungsgeschwindigkeit stellt die Gleichung 14 dar, unter der Annahme, dass die Delignifizierungsgeschwindigkeit nur von den Substrat- und OH^- -Konzentrationen abhängig ist. Der mögliche Einfluss der Ethanolat-Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird in dem der OH^- -Ionen einberechnet:

$$\text{Gleichung 14} \quad r_L = -\frac{d[L_w(t)]}{dt} = -k_L(T) \cdot ([L_w(t)]^a \cdot [OH^-(t)]^b)$$

wobei,

$[L_w(t)]$: Konzentration des Lignins im Holz als Funktion der Zeit;

$[OH^-(t)]$: Konzentration der OH^- -Ionen im Holz und in der Kochlauge als Funktion der Zeit (Nach der Imprägnierungsphase ist anzunehmen, dass die OH^- -Ionen-Konzentration im Holz der in der Kochlauge gleicht);

a, b : Reaktionsordnungen;

$k_L(T)$: Geschwindigkeitskonstante als Funktion der Reaktionstemperatur T .

Nach *Arrhenius*-Gleichung gilt:

$$k_L(T) = k_{0,L} \cdot e^{\frac{-E_{a,L}}{RT}}$$

wobei, $k_{0,L}$: präexponentieller Faktor

$E_{a,L}$: Aktivierungsenergie der Delignifizierung

Lignin besteht aus uneinheitlichen Markomoleküle mit Arylpropan-Einheiten, die durch verschiedenen Bindungsarten gebunden sind. Bei der Delignifizierung werden hauptsächlich die Bindungen zwischen den Arylpropan-Einheiten gebrochen. Mit dem Vorschreiten der Delignifizierung werden diese Arylpropan-Einheiten, einzeln oder mehrere verbunden, vom Lignin abgespalten und gehen in die Lauge über. Die Menge dieser Einheiten in der Lauge

kann den Delignifizierungsgrad gut beschreiben und kann mit Hilfe der MIR-Spektren der Kochlaugenproben bestimmt werden. Die MIR-spektroskopisch ermittelten Ligninkonzentrationen in dieser Arbeit entsprechen nicht genau der Mol-Konzentration in klassischem Sinne. Sie besitzen keine physikalische Einheit und sind nur ein hypothetisches Maß für die Menge der aromatischen Einheiten. Da bei den Delignifizierungsreaktionen diese aromatischen Einheiten kaum zerstört werden, bleibt die gesamte Zahl der aromatischen Einheiten im Holz und in der Kochlauge konstant. Unter dieser Annahme gilt:

$$[L_w(t)] + [L_l(t)] = [L_{w0}] + [L_{l0}] = [L_0]$$

wobei,

$[L_{w0}]$: Anfangsligninkonzentration im Holz;

$[L_{l0}]$: Anfangsligninkonzentration in der Lösung;

$[L_0]$: Gesamte Ligninkonzentration beim Start;

Für die Ligninkonzentration im Holz gilt: $[L_w(t)] = [L_0] - [L_l(t)]$,

eingesetzt in Gleichung 14:

$$\begin{aligned} r_L &= -\frac{d[L_w(t)]}{dt} = -\frac{d([L_0] - [L_l(t)])}{dt} = \frac{d[L_l(t)]}{dt} \\ &= -k_L(T) \cdot ([L_w(t)]^a \cdot ([OH^- (t)])^b) = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a \cdot ([OH^- (t)])^b \end{aligned}$$

ergibt sich dann die Gleichung 15 für die Delignifizierungsgeschwindigkeit:

$$\text{Gleichung 15} \quad r_L = \frac{d[L_l(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a \cdot ([OH^- (t)])^b$$

Auf Basis der Gleichung 15 können die Geschwindigkeitsgleichungen für alternative Ansätze zur Beschreibung der Delignifizierungskinetik modifiziert werden. Folgende Variante (Gleichung 16, Gleichung 17) nach dem Vorbild des Kraft-Prozesses können in Betrachtung gezogen werden:

$$\text{Gleichung 16} \quad r_L = \frac{d[L_l(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a \cdot ([OH^- (t)])^b \cdot ([EtO^-])^c$$

Gleichung 17

$$r_L = \frac{d[L_l(t)]}{dt} = \left\{ k_{L,1}(T) \cdot ([OH^- (t)])^b + k_{L,2} \cdot ([OH^- (t)])^d \cdot ([EtO^-])^c \right\} \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a$$

Beim Ansatz für die Delignifizierungsgeschwindigkeit mit Gleichung 16 wird angenommen, dass die EtO^- -Ionen, zusätzlich zu den OH^- -Ionen, die Geschwindigkeit der Delignifizierung in gesonderter Weise beeinflussen können. Ähnlich wie HS^- -Ionen beim Kraft-Prozess haben EtO^- -Ionen eine andere Reaktionsordnung (c) als die (b) von OH^- -Ionen.

Gleichung 17 beschreibt die Delignifizierung in Delignifizierungsphase mit zwei parallelen Reaktionen mit unterschiedlichen Reaktionsmechanismen. Die Geschwindigkeit einer der

Reaktionen (alkalische Spaltung der β -Arylether-Bindungen in nicht phenolischen Arylpropan-Einheiten des Lignins) hängt nur von der OH^- -Konzentration ab, mit einer Geschwindigkeitskonstant $k_{L,1}$ und Reaktionsordnung b für OH^- -Ionen. Die Parallel-Reaktion, die Spaltung der β -Arylether-Bindungen in phenolischen Arylpropan-Einheiten, erfolgt durch die nukleophile Addition der EtO^- -Ionen am β -C-Atom in alkalischem Medium nach dem Mechanismus der sulfidolytischen Spaltung. Die Geschwindigkeit dieser Art der Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstant $k_{L,2}$ hängt sowohl von der OH^- -als auch von der EtO^- -Konzentration ab. Die Reaktionsordnungen sind d für OH^- -Ionen und c für EtO^- -Ionen.

Aufgrund der Analogie der Reaktionsmechanismen zwischen der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation können die Ansätze für die Geschwindigkeitsgleichung der Kohlenhydratdegradation nach gleicher Überlegung wie bei der Delignifizierung hergeleitet werden:

$$\text{Gleichung 18} \quad r_C = \frac{d[C_l(t)]}{dt} = k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha \cdot ([\text{OH}^-(t)])^\beta$$

$$\text{Gleichung 19} \quad r_C = \frac{d[C_l(t)]}{dt} = k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha \cdot ([\text{OH}^-(t)])^\beta \cdot ([\text{EtO}^-])^\gamma$$

Gleichung 20

$$r_C = \frac{d[C_l(t)]}{dt} = \left\{ k_{C,1}(T) \cdot ([\text{OH}^-(t)])^\beta + k_{C,2} \cdot ([\text{OH}^-(t)])^\delta \cdot ([\text{EtO}^-])^\gamma \right\} \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha$$

wobei,

$[C_l(t)]$: Konzentration der Kohlehydrate in der Lösung als Funktion der Zeit;

$[C_0]$: Gesamte Kohlenhydratkonzentration beim Start;

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: Reaktionsordnungen;

$k_C(T)$: Geschwindigkeitskonstante der Kohlenhydratdegradation als Funktion der Reaktionstemperatur T . Nach *Arrhenius*-Gleichung gilt:

$$k_C(T) = k_{0,C} \cdot e^{\frac{-E_{a,C}}{RT}}$$

wobei: $k_{0,C}$: präexponentieller Faktor

$E_{a,C}$: Aktivierungsenergie des Kohlenhydratabbaus

Die Konzentration der OH^- -Ionen nimmt im Verlauf der Delignifizierungsphase stetig ab. Der Verbrauch von OH^- -Ionen wird sowohl durch die Delignifizierungsreaktionen als auch die Abbaureaktionen der Kohlehydrate verursacht. Der Bedarf der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation an OH^- -Ionen ist jedoch unterschiedlich. Die meisten OH^- -Ionen werden zur Neutralisierung der durch die Peelingreaktion entstandenen Säuren verbraucht. Verhältnismäßig wenig werden OH^- -Ionen bei der Delignifizierungsreaktion tatsächlich verbraucht.

Die Wichtigkeit der OH⁻-Ionen liegt mehr darin, dass sie ein starkes alkalisches Milieu gewährleisten, was für die Delignifizierung notwendig ist und die Rekondensation der Ligninfragmente verhindert. Der Verbrauch von OH⁻-Ionen kann unter Berücksichtigung der Teilchenbilanz mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$-\Delta[\text{OH}^-] = A \cdot \Delta[L_i] + B \cdot \Delta[C_i]$$

Dabei sind A und B die Proportionalitätskonstanten mit der Annahme, dass für die Abbaureaktion einer Lignineinheit A OH⁻-Ionen und einer Zuckereinheit B OH⁻-Ionen verbraucht werden. Für die Geschwindigkeit des Alkaliverbrauchs r_{OH} in der Delignifizierungsphase soll demzufolge folgende Gleichung gelten:

$$\text{Gleichung 21} \quad r_{\text{OH}} = A \cdot r_L + B \cdot r_C$$

Der Alkaliverbrauch verbindet somit die Abbaureaktionen des Lignins und der Kohlenhydrate. Ersetzen wir die Geschwindigkeiten der Delignifizierung (r_L) und der Kohlenhydratdegradation (r_C) in der Gleichung 21 mit der Gleichung 15 und Gleichung 18, erhalten wir die folgende Gleichung:

Gleichung 22

$$r_{\text{OH}} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = A \cdot \left\{ k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_i(t)])^a \cdot ([\text{OH}^-(t)])^b \right\} + B \cdot \left\{ k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_i(t)])^a \cdot ([\text{OH}^-(t)])^b \right\}$$

3.3.2.4.2 Daten aus der Kochlaugeanalyse

Abnahme der NaOH-Konzentrationen bei den Kochungen

Mit Hilfe der nasschemischen Titration wurden die NaOH-Konzentrationen in der Laugenproben (in g/l) bestimmt. Die Verläufe der OH⁻-Ionen-Konzentrationen mit der Kochzeit bei den Kochungen mit variierenden Kochtemperaturen und Anfangseffektivalkali-Werten (EA) werden in Abbildung 44 grafisch dargestellt.

Abgesehen von den Abweichungen (innerhalb der Bestimmungsgrenze der Methode) gegen Ende der Kochung, zeigen die zeitlichen Verläufe der NaOH-Konzentrationen eine abfallende exponentiale Kurvenform, die sich mathematisch in folgender Gleichung ausdrücken lässt:

$$\text{Gleichung 23} \quad [\text{OH}^-(t)] = K \cdot e^{-\gamma t}$$

wobei K, γ : Konstante

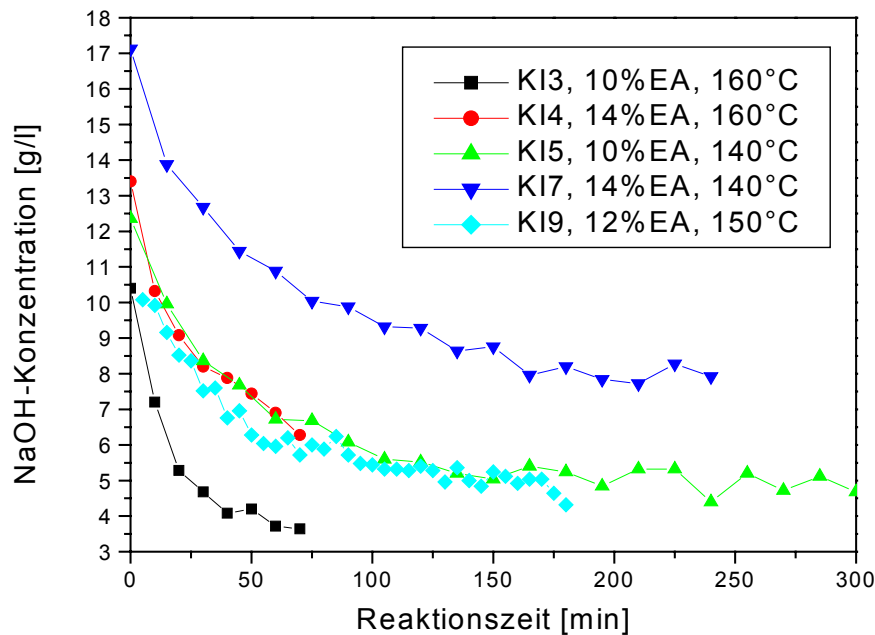


Abbildung 44: Abnahme der NaOH-Konzentrationen mit der Reaktionszeit bei Kochungen mit verschiedenen Kochtemperaturen und Anfangseffektivalkali(EA)-Werten.

Die NaOH-Zeit-Kurve von Kochungen mit unterschiedlichen Anfangseffektivalkali(EA)-Werten und gleicher Temperatur verlaufen fast parallel zueinander (Abbildung 45). Der absolute Verbrauch von NaOH bei den Kochungen ist vergleichbar groß. Innerhalb des untersuchten Variationsbereiches hängt der Verbrauch von NaOH nicht von seiner Anfangskonzentration ab.

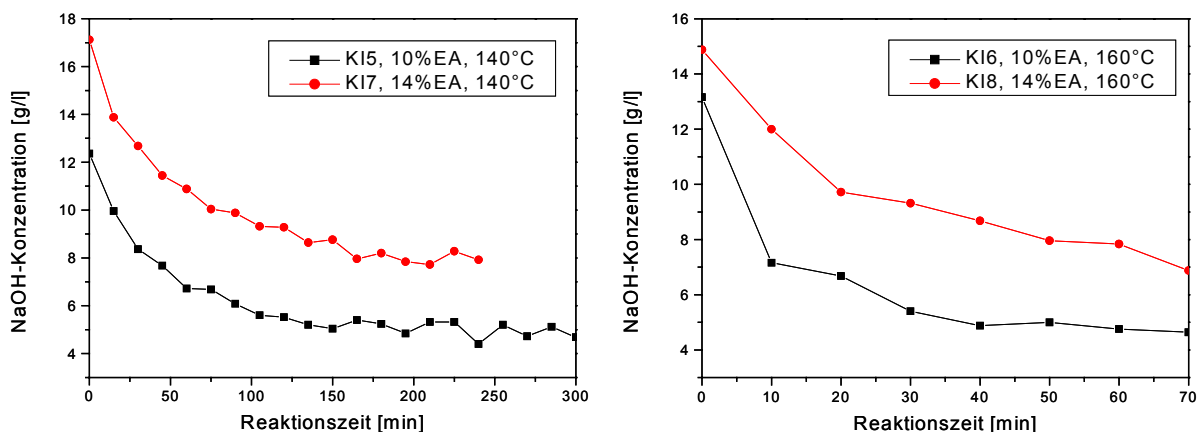


Abbildung 45: Vergleich der zeitlichen NaOH-Konzentrationsverläufe bei den Kochungen mit unterschiedlichen Anfangsalkali-Werten bei gleicher Temperatur

Die Geschwindigkeit des NaOH-Verbrauchs hängt stark von der Kochtemperatur ab. Je höher die Kochtemperatur ist, desto schneller nimmt die NaOH-Konzentration ab. Diese hängt mit der erhöhten Geschwindigkeit der Aufschlussreaktion bei höherer Temperatur zusammen. Die Kochungen mit hoher Temperatur benötigen deshalb entsprechend viel kürzere Kochzeiten um die gleiche Zielkappazahl zu erreichen als die mit niedriger Temperatur. Der absolute

Verbrauch von NaOH zwischen den Kochungen mit unterschiedlicher Temperatur beim Erreichen der gleichen Kappazahl ist jedoch vergleichbar.

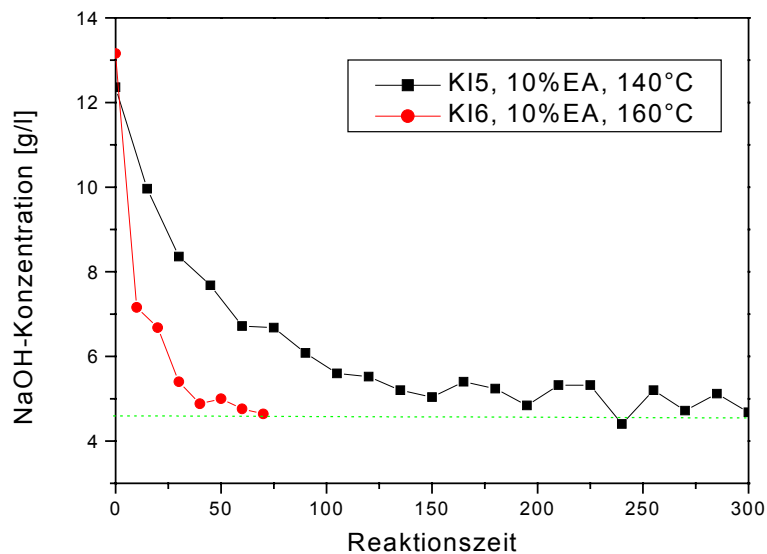


Abbildung 46: Vergleich des NaOH-Verbrauchs bei unterschiedlichen Kochtemperaturen

Zunahme der Konzentrationen der Abbauprodukte während der Kochung

Durch die quantitative Auswertung der MIR-Spektren der Kochlaugenproben nach obengenannten Datenverarbeitungsmethoden wurden Informationen über die Konzentrationen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate für die Kinetikuntersuchung bzw. -modellierung erhalten.

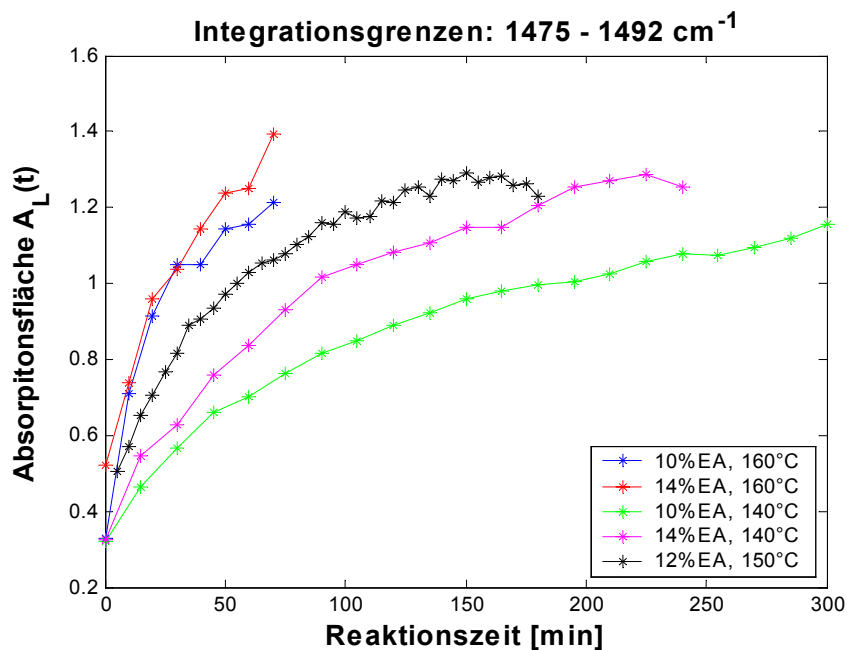


Abbildung 47: Zeitliche Verläufe der spezifischen Absorptionsflächen (Konzentrationen) der Ligninabbauprodukte in Kochungen mit verschiedenen Kochtemperaturen und Anfangsalkalikonzentrationen

Abbildung 47 zeigt eine Übersicht der zeitlichen Zunahme der spezifischen Absorptionsflächen (Konzentration) der Ligninabbauprodukte in Kochungen mit unterschiedlichen Temperaturen und Anfangsalkalikonzentrationen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass auch hier die Kochtemperatur eine entscheidende Rolle spielt. Die Zunahme der Ligninabbauprodukte in der Kochung mit 160°C (die rote und blaue Kurve) sind steiler als die mit den niedrigeren Temperaturen. Auch bei der Kochung mit 150°C und mittlerer Anfangsalkalikonzentration steigt die Konzentration der Ligninabbauprodukte schneller als bei den beiden Kochungen bei 140°C. Dabei spielt die Anfangsalkalikonzentration eine untergeordnete Rolle. Deren Einfluss auf die zeitliche Zunahme der Abbauprodukte in der Kochlauge ist zwar kleiner, aber auch erkennbar. Bei Kochungen mit gleicher Temperatur ist dann diejenige mit höherer Anfangsalkalikonzentration schneller als die mit der niedrigeren. Das zeigt die Abbildung 48 noch deutlicher.

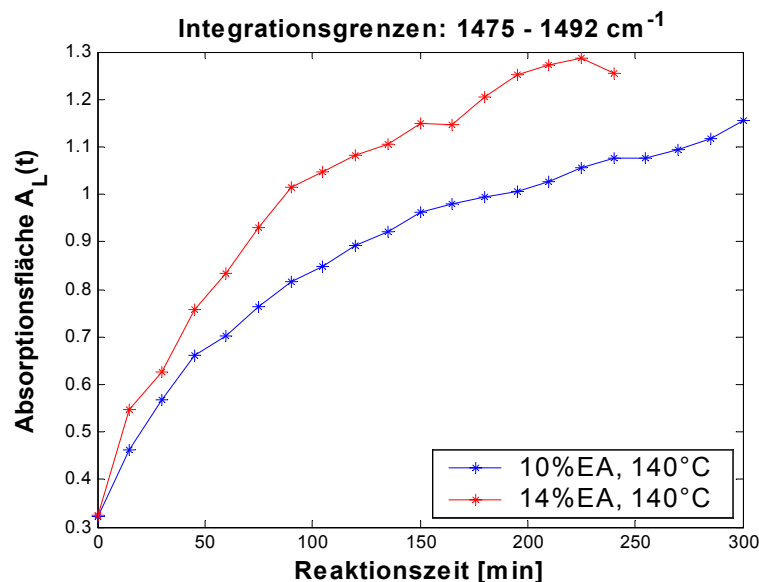


Abbildung 48: Einfluss der Anfangsalkalikonzentration auf die Abbaureaktion des Lignins.

Ähnliche Abhängigkeiten von der Temperaturen und Anfangsalkalikonzentrationen zeigen die Kohlenhydratabbaureaktionen (Abbildung 49). Innerhalb des Variationsbereiches weisen die Kochungen mit höheren Temperaturen eine schnellere Zunahme der Kohlenhydratabbauprodukte in der Kochlauge auf als die mit niedrigeren Temperaturen, unabhängig von der Anfangsalkalikonzentration. Aber bei Kochungen mit gleicher Temperatur wird der Einfluss der Anfangseffektivalkalikonzentration auf den Abbau der Kohlenhydrate deutlich, wie Abbildung 50 zeigt. Die höhere Anfangseffektivalkalikonzentration begünstigt ebenfalls die Abbaureaktionen der Kohlenhydrate. In der Tat ergeben sich für die Kochungen mit höheren Anfangsalkalikonzentration niedrigere Ausbeuten und Viskositäten des Zellstoffs, was auf die

Begünstigung der Kohlenhydratabbaureaktionen durch höhere Alkalikonzentrationen zurückzuführen ist.

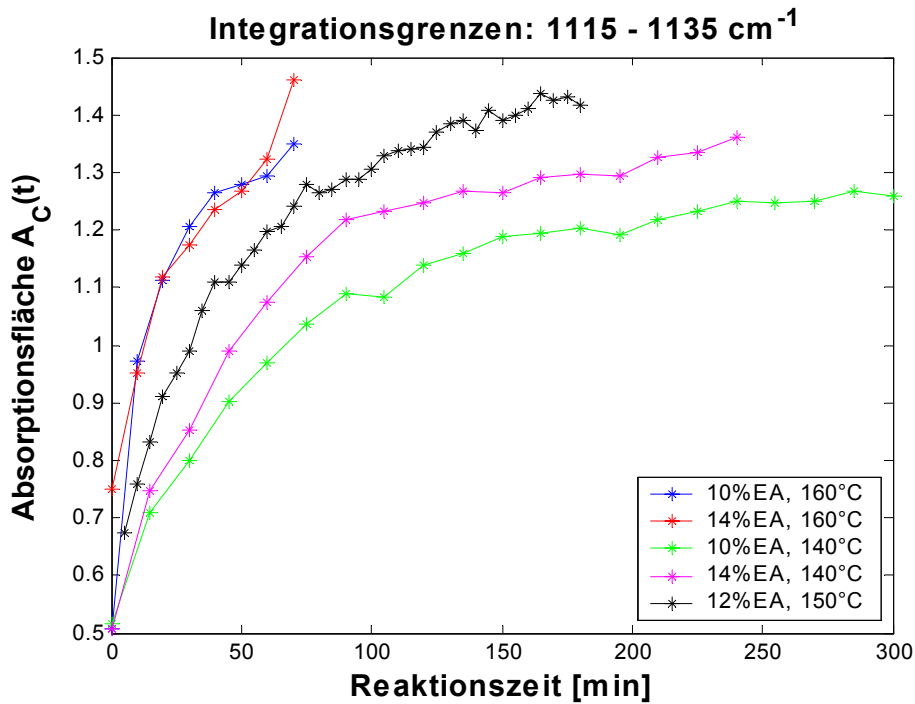


Abbildung 49: Zeitliche Verläufe der spezifischen Absorptionsflächen (Konzentrationen) der Kohlenhydratabbauprodukte in Kochungen mit verschiedenen Kochtemperaturen und Anfangsalkalikonzentrationen

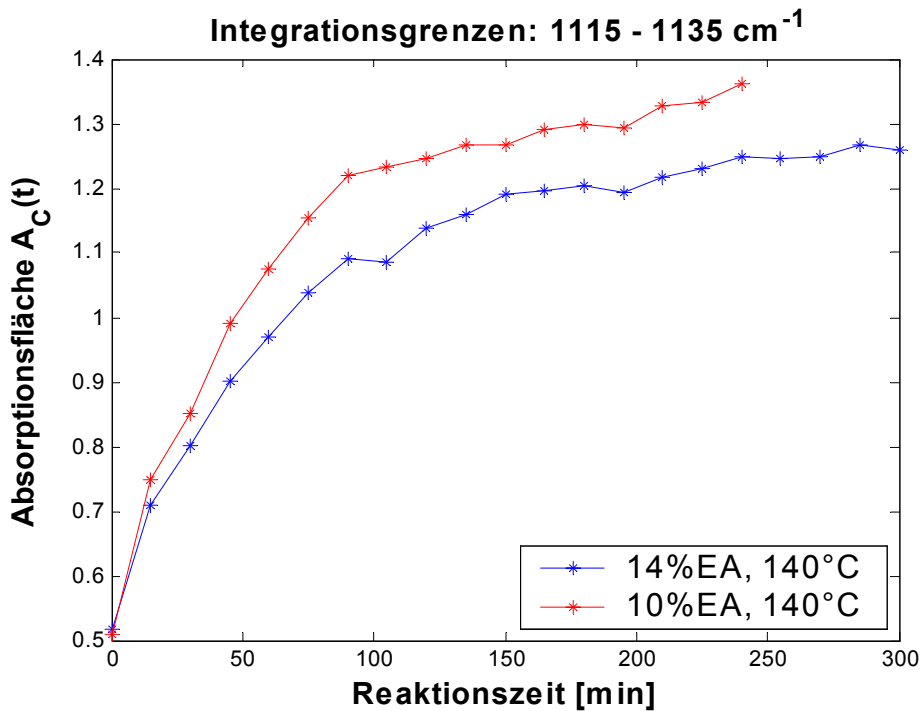


Abbildung 50: Einfluss der Anfangsalkalikonzentrationen auf die Abbaureaktion des Lignins.

Ethanol- und Ethanolat-Konzentrationen während der Kochungen

Die Untersuchung der Ethanol- und Ethanolat-Konzentrationen während der Kochungen sollen Aufschluss über die Funktion des Ethanols im IDE-Prozess geben. Wie schon erwähnt, wurde die Konzentration des Ethanols durch die spezifischen Absorptionsflächen des Ethanols (Wellenzahlbereich $870\text{-}885\text{ cm}^{-1}$) den MIR-Spektren der Kochlaugenproben ermittelt. In Abbildung 51 sind die zeitlichen Verläufe der Absorptionsflächen des Ethanols in Kochungen mit Ethanolvolumenkonzentrationen von 0, 30 bis 60% grafisch dargestellt.

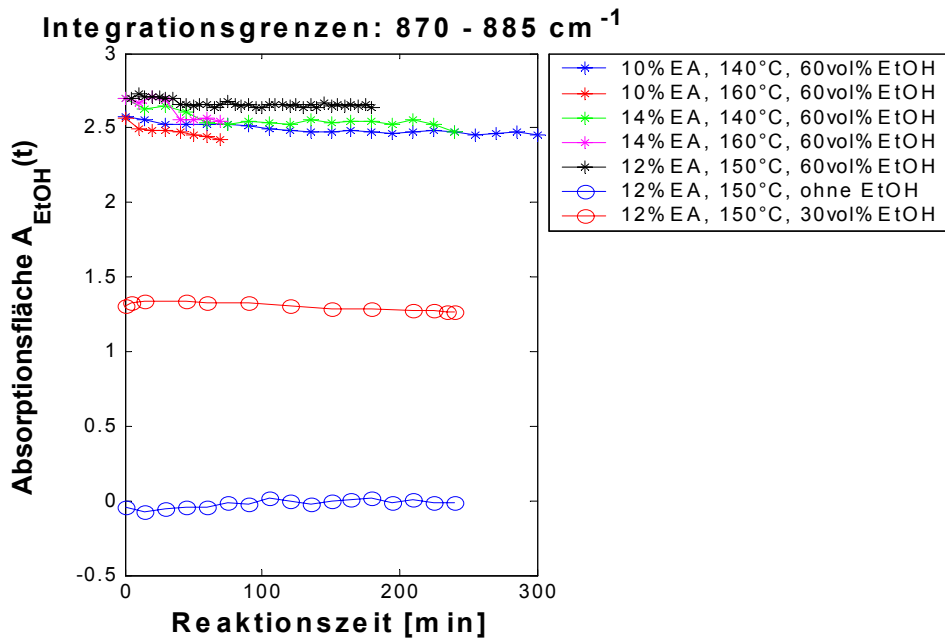
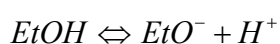
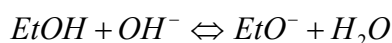
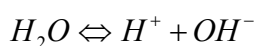
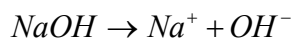


Abbildung 51: Zeitliche Verläufe der Absorptionsflächen des Ethanols in den Kochungen mit Ethanol.

Abbildung 51 zeigt, dass die spezifischen Absorptionsflächen die Volumenkonzentrationen des Ethanols in der Kochlauge sehr gut wiedergeben können. Die Kochlaugen von der Kochung ohne Ethanol (blaue Kreise) zeigen in dem Wellenzahlbereich keine Absorption, während die von den Kochungen mit 60 Vol.-% Ethanol die doppelte Absorptionsfläche aufweisen wie die mit 30 Vol.-%. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Ethanol-Konzentrationen während der Kochungen nahezu konstant bleiben. D.h., Ethanol wird nicht bei den Aufschlussreaktion verbraucht.

Ethanol ist eine sehr schwache Säure mit einem K_a -Wert von 10^{-16} . Im stark basischen Milieu, wie im Falle der Kochlauge, stellen sich folgende Gleichgewichte ein:



$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$K_a = \frac{[\text{EtO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{EtOH}]} = 10^{-16}$$

Bei konstanten Ethanolanteil im Wasser hängt die Ethanolat-Ionen-Konzentration $[EtO^-]$ nur von der OH^- -Ionen-Konzentration $[OH^-]$ ab. Die linke Grafik der Abbildung 52 zeigt die lineare Abhängigkeit der Ethanolat-Ionen-Konzentration $[EtO^-]$ von der OH^- -Ionen-Konzentration $[OH^-]$ in dem Alkalikonzentrationsbereich des IDE-Prozesses und bei einer Ethanolkonzentration von 60 Vol.-%. Die Konzentration der Ethanolat-Ionen ist weitaus kleiner als die der OH^- -Ionen, nahezu ein Hundertstel davon. Während der Kochung nimmt die OH^- -Ionen-Konzentration ab, entsprechend sinken auch die Ethanolat-Ionen-Konzentration. Bei einem pH-Wert von 11-12 kommen nur noch wenige Ethanolat-Ionen in der Kochlauge vor.

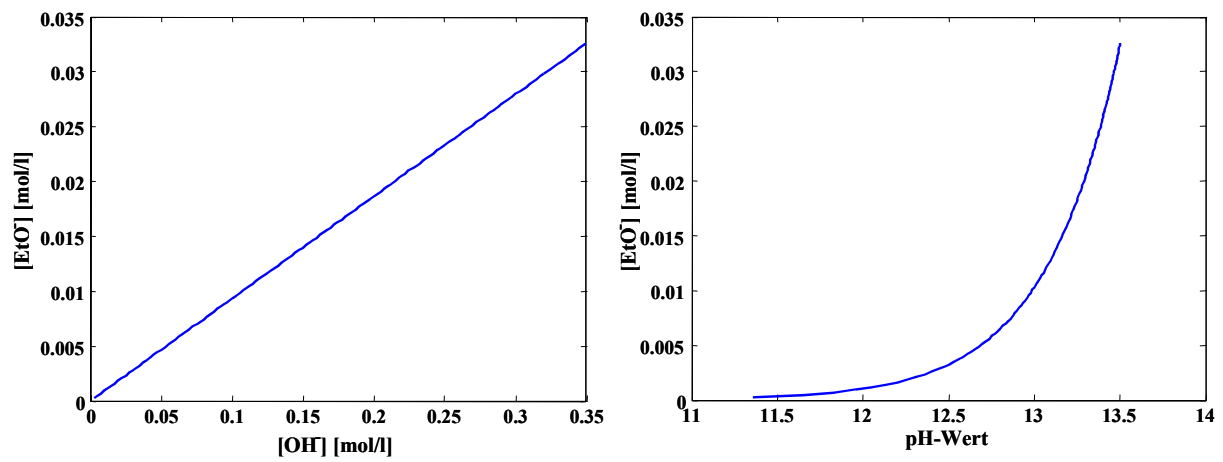


Abbildung 52: Abhängigkeit der Ethanolat-Ionen-Konzentration $[EtO^-]$ von der OH^- -Ionen-Konzentration $[OH^-]$ bzw. vom pH-Wert in einer 60 Vol.-%iger Ethanol-Wasser-Lösung

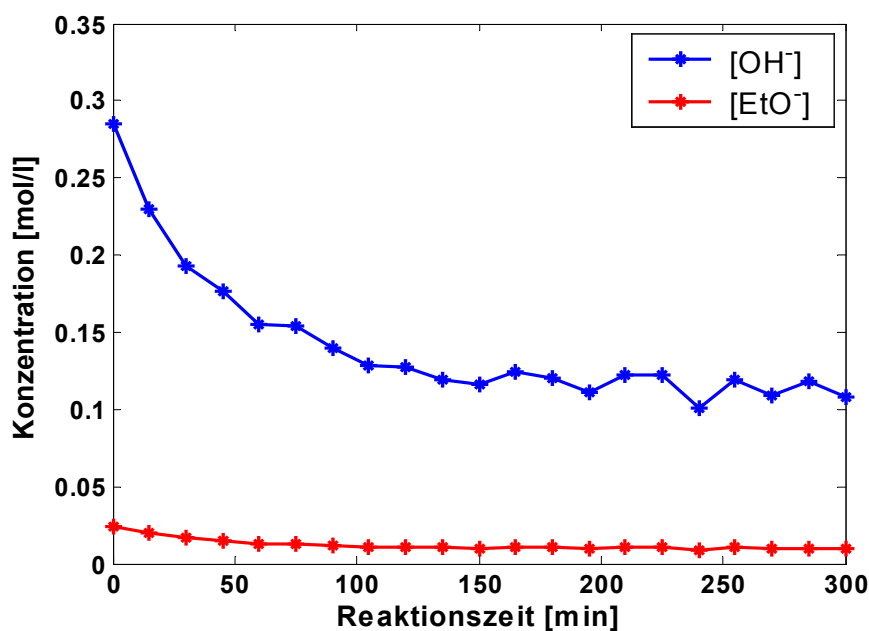


Abbildung 53: Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellungen berechnete zeitliche Verläufe der $[OH^-]$ - und $[EtO^-]$ -Konzentrationen in der Kochung K11

Abbildung 53 zeigt die zeitlichen Verläufe einer $[OH^-]$ - und $[EtO^-]$ -Konzentrationen in der Kochlauge von Kochung K11, die unter der Berücksichtigung der Gleichgewichtseinstellun-

gen aus den Alkalikonzentrationen (NaOH in g/l) berechnet sind. Diese wurden mit Hilfe der nasschemischen Titration ermittelt.

3.3.2.4.3 Modellberechnung

Die Modellberechnung bzw. die Bestimmung der Konstanten in der Geschwindigkeitsgleichung, sowie die Reaktionsordnungen und die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten, erfolgen durch das Anfitten im Sinne des kleinsten quadratischen Fehlers der Ansätze der Kinetikmodelle (Geschwindigkeitsgleichungen) für die Delignifizierung und den Kohlenhydratabbau mit Variablen wie $[OH(t)]$, $[L(t)]$ und $[C(t)]$, die experimentell aus den Versuchungskochungen ermittelt werden können.

Aus den MIR-Spektren der Laugenproben werden die Integrationsflächen A der charakteristischen Absorptionsbanden von Lignin- und Kohlehydratabbauprodukten berechnet, die nach *Lambert-Beer-Gesetz* proportional zu den Konzentrationen der Lignin- und Kohlehydratabbauprodukte in der Lauge sind. Es gilt:

$$\text{Gleichung 24} \quad [L_l(t)] = g_L \cdot A(t)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})} = g_L \cdot \int_{\nu_{L,1}}^{\nu_{L,2}} I(t) \cdot d\nu$$

$$\text{Gleichung 25} \quad [C_l(t)] = g_C \cdot A(t)_{(\nu_{C,1}-\nu_{C,2})} = g_C \cdot \int_{\nu_{C,1}}^{\nu_{C,2}} I(t) \cdot d\nu$$

wobei g_L : Umrechnungsfaktoren für Ligninkonzentration
 g_C : Umrechnungsfaktoren für Kohlenhydratkonzentration
 $\nu_{L,1}, \nu_{L,2}$: Integrationsgrenze für Lignin
 $\nu_{C,1}, \nu_{C,2}$: Integrationsgrenze für Kohlenhydrate

Für die Modellberechnung in dieser Arbeit werden die dimensionslosen Integrationsflächen $A(t)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})}$ und $A(t)_{(\nu_{C,1}-\nu_{C,2})}$ direkt als die Konzentrationen der Lignin- und Kohlenhydratabbauprodukte $[L_l(t)]$ und $[C_l(t)]$ in die Geschwindigkeitsgleichungen eingesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Delignifizierung $\frac{d[L(t)]}{dt}$ und den Kohlenhydratabbau $\frac{d[C(t)]}{dt}$

wurden aus der ersten Ableitung von $[L_l(t)]$ und $[C_l(t)]$ errechnet. Als Beispiel zeigt die Abbildung 54 die zeitlichen Verläufe der Lignin- und Kohlehydratkonzentration (Absorptionsfläche) in der Kochlauge aus der Delignifizierungsphase der Kochung KI1. Aus der ersten

Ableitung der Kurve ergeben sich die Reaktionsgeschwindigkeiten $\frac{d[L(t)]}{dt}$ für die Delignifizierung und $\frac{d[C(t)]}{dt}$ für den Abbau der Kohlenhydrate.

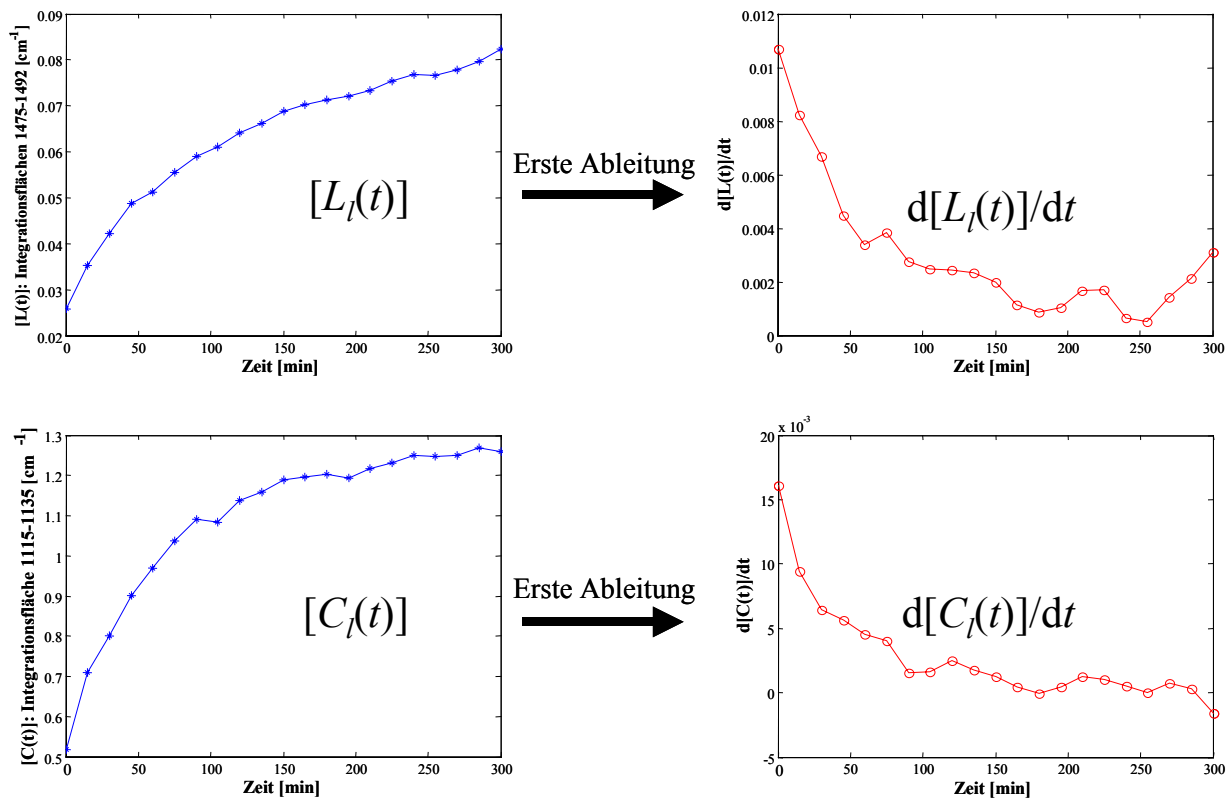


Abbildung 54: Zeitliche Verläufe der Konzentration der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate (linke Grafiken). Aus der ersten Ableitungen der Kurven wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation ermittelt (rechte Grafiken).

Die Datensätze aus der Kochlaugenanalyse von den Kochungsreihen KI1-11- eine Reihe von zeitabhängigen Daten $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ und $[OH(t)]$ - wurden als Variablen in die Geschwindigkeitsgleichungen für die Delignifizierung (Gleichung 15) und die Kohlenhydratdegradation (Gleichung 18) eingesetzt und im Sinne des kleinsten quadratischen Fehlers angefitet. Daraus wurden die Konstanten in der Gleichung: die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_L(T)$ bzw. $k_C(T)$, die Reaktionsordnungen: a , b bzw. α , β , und ebenso die Gesamtkonzentrationen an Lignin $[L_0]$ und Kohlenhydraten $[C_0]$ als Ergebnisse ermittelt. Gesucht wurden ebenfalls die optimalen Integrationsgrenzen der Absorptionsflächen innerhalb der Zuordnungsbereiche für die spezifischen Absorptionen des Lignins und der Kohlenhydrate, da diese nicht genau auf bestimmte Wellenzahlen definiert sind.

Bei der mathematischen Lösung des Gleichungssystems sind zwei Optimierungsschleifen eingebaut. Durch die innere Schleife werden die Werte von L_0 bzw. C_0 und k_L bzw. k_C ange-

nähert, durch die äußere Schleife werden die Integrationsgrenzen der Absorptionsflächen $\nu_{L,1} - \nu_{L,2}$ bzw. $\nu_{C,1} - \nu_{C,2}$ optimiert. Die zwei Schleifen dienen dazu, die optimale Lösung des Gleichungssystem zu finden.

Die Aktivierungsenergie der Delignifizierung $E_{a,L}$ und die des Kohlenhydratabbaus $E_{a,C}$ wurden aus den ermittelten temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten $k_L(T)$ bzw. $k_C(T)$ gemäß der *Arrhenius*-Gleichung berechnet:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \Rightarrow \quad \ln(k(T)) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}$$

Der Steigung der Linie, die durch die Auftragung der $\ln(k(T))$ -Werte (Y-Achse) gegen $-\frac{1}{8,314 \times T}$ -Werte (X-Achse) erhalten wird, entspricht die gesuchte Aktivierungsenergie E_a und der Schnittpunkt der Linie mit der Y-Achse entspricht $-\ln k_0$.

Die nach oben genannten Methoden angefitzten Werte der Konstanten für die Geschwindigkeitsgleichung der Delignifizierung

Gleichung 15
$$r_L = \frac{d[L_L(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_L(t)])^a \cdot ([OH^-(t)])^b$$

sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Errechnete Modellparameter des Kinetikmodells für die Delignifizierung in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses

Bezeichnung der Parameter	Symbol der Parameter	Wert	Einheit
Integrationsgrenzen	$\nu_{L,1} - \nu_{L,2}$	1477-1493	cm ⁻¹
Gesamtkonzentration Lignin	$[L_0]$	1.5967	Spektralfläche
Reaktionsordnung für Lignin	a	1.0243	
Reaktionsordnung für $[OH^-]$	b	0.7560	
Aktivierungsenergie	$E_{a,L}$	6.6872×10^4	J/mol
präexponentieller Faktor	$k_{0,L}$	2.8525×10^5	

Die ermittelten Konstanten für die Geschwindigkeitsgleichung des Kohlenhydratabbaus

Gleichung 18
$$r_C = \frac{d[C_C(t)]}{dt} = k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_C(t)])^a \cdot ([OH^-(t)])^b$$

sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Errechnete Modellparameter des Kinetikmodells für den Kohlenhydratabbau in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses

Bezeichnung der Parameter	Symbol der Parameter	Wert	Einheit
Integrationsgrenzen	$\nu_{C,1} - \nu_{C,2}$	1112-1135	cm^{-1}
Gesamtkonzentration Kohlenhydrate	$[C_0]$	2.32	Spektralfläche
Reaktionsordnung für Kohlenhydrate	α	2.966	
Reaktionsordnung für $[OH]$	β	0.635	
Aktivierungsenergie	$E_{a,C}$	7.835×10^4	J/mol
präexponentieller Faktor	$k_{0,C}$	6.623×10^6	

Da bei der Modellierung die dimensionslose spezifische Absorptionsfläche als Konzentration der Ligninabbauprodukte $[L_l(t)]$ und der Kohlenhydratabbauprodukte $[C_l(t)]$ eingesetzt wurde, sind die dadurch berechneten $[L_0]$, $[C_0]$ -Werte auch dimensionslos und besitzen nicht die ursprüngliche physikalische Bedeutung als Konzentration, sondern bezeichnen die spektrale Absorptionsfläche des gesamten Lignins bzw. der gesamten Kohlenhydrate, die proportional zu deren Konzentrationen sind. Sie entsprechen den spezifischen Absorptionsflächen des MIR-Spektrums einer Kochlauge, in der das gesamte Lignin bzw. sämtliche Kohlenhydrate des Holzes in der Kochlauge aufgelöst wären. Demnach gilt:

$$[L_0] = g_L \cdot A(t_\infty)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})} = g_L \cdot \int_{\nu_{L,1}}^{\nu_{L,2}} I(t_\infty) \cdot d\nu,$$

$$[C_0] = g_C \cdot A(t_\infty)_{(\nu_{C,1}-\nu_{C,2})} = g_C \cdot \int_{\nu_{C,1}}^{\nu_{C,2}} I(t_\infty) \cdot d\nu$$

Für den Delignifizierungsgrad gilt: $\frac{[L_l(t)]}{[L_0]} = \frac{A(t)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})}}{A(t_\infty)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})}}$.

Für die Ausbeute des Zellstoffs soll gelten: $\frac{[L_0] - [L_l(t)]}{[L_0]} = \frac{A(t_\infty)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})} - A(t)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})}}{A(t_\infty)_{(\nu_{L,1}-\nu_{L,2})}}$

$[L_0]$ und $[C_0]$ hängen von den Eigenschaften der Holzhackschnitzel ab, und sind für jede Kochung individuell zu bestimmen.

Dabei ist ebenfalls zu beachten, dass die so aus dem Gleichungssystem errechnete Geschwindigkeitskonstante $k_L(T)$ bzw. $k_C(T)$ den Umrechnungsfaktor zwischen den Konzentrationen und Integrationsflächen beinhaltet. Diese hat jedoch keinen Einfluss auf den ermittelten Wert und die Einheit der Aktivierungsenergie. Nur der präexponentielle Faktor k_0 , der die gleiche

Einheit wie die Geschwindigkeitskonstante besitzt, wird vom Umrechnungsfaktor beeinflusst. Deshalb soll der präexponentielle Faktor ebenfalls für jede Kochung einzeln bestimmt werden.

Das Kinetikmodell für die Delignifizierung in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses kann somit mit folgender Gleichung 26 beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 26} \quad r_L &= \frac{d[L_l(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a \cdot ([OH^-(t)])^b \\ &= k_{0,L} \cdot e^{\frac{8.06 \times 10^3}{T}} \cdot ([L_0] - [L_l(t)]) \cdot ([OH^-(t)])^{0.75} \end{aligned}$$

Folgende Gleichung 27 beschreibt das Kinetikmodell für den Kohlenhydratabbau in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 27} \quad r_C &= \frac{d[C_l(t)]}{dt} = k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha \cdot ([OH^-(t)])^\beta \\ &= k_{0,C} \cdot e^{\frac{9.42 \times 10^3}{T}} \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^{3.0} \cdot ([OH^-(t)])^{0.64} \end{aligned}$$

Die aus dem Anpassen der Modellgleichung mit den experimentellen Daten resultierenden Modelle mit den kleinsten quadratischen Fehlern, sowohl für die Delignifizierung als auch für den Kohlenhydratabbau, sind die einfachsten Modellansätze, bei denen die Geschwindigkeiten nur von der Substrat- und Alkalikonzentration abhängig sind. Die Ansätze für die Geschwindigkeitsgleichungen, bei denen die Konzentration der Ethanolat-Ionen als extra Term in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht und zusätzlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben sollte, lassen sich nicht besser mit den experimentellen Daten in Übereinstimmung bringen. Dies spricht dafür, dass Ethanol im IDE-Prozess hauptsächlich als Lösungsmittel für die Abbauprodukte der Delignifizierungsreaktionen fungiert. Der Anteil des Ethanols im Lösungsmittel hat durchaus Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, indem Ethanol die Abbauprodukte stabilisiert, die Diffusion der Chemikalien ins Reaktionszentrum und umgekehrt den Transport der Abbauprodukte aus dem Reaktionszentrum in die Lösung fördert. Diese Auswirkungen werden wahrscheinlich in die Geschwindigkeitskonstante k bzw. k_0 eingehen.

Die Geschwindigkeiten der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus hängen von der NaOH-Konzentration ab, wie die Ergebnisse aus der Modellrechnung zeigen. Bei beiden Reaktionen werden OH⁻-Ionen als Reaktionspartner verbraucht. Die Geschwindigkeit des OH⁻-Ionen-Verbrauchs während der Delignifizierungsphase wird streng genommen von beiden Abbaugeschwindigkeiten bestimmt (Gleichung 22). Die vielen unbekanntenen Konstanten in der Gleichung machen diese jedoch für die praktische Anwendung unbrauchbar. Dennoch

weisen zeitliche Verläufe der OH⁻-Ionen-Konzentrationen aller Kochungen einheitlich eine exponential abnehmende Kurvenform auf (siehe Abbildung 44), die mathematisch mit Gleichung 23 beschrieben werden kann. Diese Verläufe sind auf der anderen Seite, wie die Abbaugeschwindigkeiten des Lignins und der Kohlenhydrate, stark temperaturabhängig. Es liegt also nahe, die Gesamtabbaugeschwindigkeit mit einer Geschwindigkeitsgleichung für den Verbrauch von NaOH in der Delignifizierungsphase zu beschreiben (Gleichung 28), in der die Geschwindigkeit nur von der Temperatur und OH⁻-Ionen-Konzentration abhängig ist. Der Verbrauch von NaOH kann somit als eine Gesamtabbaureaktion betrachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit kann mit der *Arrhenius*-Gleichung beschrieben werden.

$$\text{Gleichung 28} \quad -\frac{d[OH(t)]}{dt} = k_{OH}(T) \cdot [OH^-(t)]^\chi$$

$$\text{mit} \quad k_{OH}(T) = k_{0,OH} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}}$$

wobei,

k_{OH} : temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante;

$k_{0,OH}$: präexponentieller Faktor (temperaturunabhängig);

$E_{a,OH}$: Aktivierungsenergie;

χ : Reaktionsordnung.

Die experimentell ermittelte exponentiell abnehmende Kurve der zeitlichen OH⁻-Ionen-Konzentrationsverläufe lässt annehmen, dass die Reaktionsordnung χ gleich eins sein muss, so dass die Gleichung 28 sich durch Integration in Gleichung 29 umschreiben lässt, deren Konzentrationsverlauf der exponentiell abnehmenden Kurvenform entspricht.

$$\text{Gleichung 29} \quad [OH^-(t)] = [OH^-(t_0)] \cdot e^{-k_{OH}(T)t} = K \cdot e^{-\gamma}$$

Die Gleichung 28 kann somit wie folgt vereinfacht werden:

$$\text{Gleichung 30} \quad -\frac{d[OH^-(t)]}{dt} = k_{OH}(T) \cdot [OH^-(t)] = k_{0,OH} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(t)]$$

Gleichung 30 wird mit experimentellen Daten aus den Kinetikkochungen angefitet und die Konstante ermittelt. Für die Aktivierungsenergie $E_{a,OH}$ wurde ein Wert von 7.9×10^4 J/mol ermittelt und der Wert des präexponentiellen Faktors $k_{0,OH}$ betrug 2.6×10^7 .

Das Kinetikmodell für den Alkaliverbrauch in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses kann somit mit Gleichung 31 beschrieben werden:

$$\text{Gleichung 31} \quad -\frac{d[OH^-(t)]}{dt} = k_{0,OH} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(t)] = 2.6 \times 10^7 \cdot e^{\frac{9.5 \times 10^3}{T}} \cdot [OH^-(t)]$$

3.3.2.5 Anwendung der Kinetikmodelle zur Online-Prozessvorhersage

Die Konstanten in den Kinetikmodellen (Gleichung 26 für die Delignifizierung, Gleichung 27 für den Kohlenhydratabbau und Gleichung 31 für den Alkaliverbrauch) wurden anhand der experimentellen Daten der Delignifizierungsphase von Kochungen, durchgeführt unter vorgegebenen Kochparametern für die Kinetikuntersuchungen, ermittelt. Die Kochtemperaturen und Anfangswerte der Effektiv-Alkali-Konzentrationen wurden innerhalb des Grenzbereichs für IDE-Prozesse dreistufig variiert: Temperaturen zwischen 140, 150, 160°C und Effektiv-Alkali-Werte von 10%, 12% und 14%. Die optimalen Kochbedingungen liegen in diesem Variationsbereich. Die Initialphasen dieser Kochungen wurden unter einheitlichen Bedingungen durchgeführt. Die Ethanolkonzentration in der Kochlauge wurde für diese Kochungen bei 60 Vol.-% konstant gehalten. Die unter diesen Voraussetzungen ermittelten Konstanten haben deshalb beschränkte Gültigkeit für andere IDE-Prozesse, die sich hinsichtlich reaktionsspezifischen und prozessabhängigen Konstanten unterscheiden. Zu den reaktionsspezifischen gehören die Reaktionsordnungen und die Aktivierungsenergien, die nur von den chemischen Reaktionen abhängig sind. Für die Aufschlussreaktionen in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses werden die gleichen Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien erwartet und deren Zahlenwerte besitzen generelle Gültigkeit. Anders werden die Zahlenwerte von Größen wie $[L_0]$, $[C_0]$, $k_{0,L}$ und $k_{0,C}$ von den Prozessbedingungen und -durchführungen beeinflusst. Wie es schon beschrieben wurde, sind $[L_0]$ und $[C_0]$ fiktive Absorptionsflächen des Gesamtlignins bzw. der Gesamtkohlenhydrate. Sie können je nach eingesetztem Holz und den Reaktionsbedingungen der Initialphase von Prozess zu Prozess unterschiedlich sein. Da bei der Modellberechnung die spezifischen Integrationsflächen des Lignins und der Kohlenhydrate als Konzentrationen eingesetzt wurden, beinhalten die daraus berechneten $k_{0,L}$ und $k_{0,C}$ außer den ursprünglichen präexponentiellen Faktoren auch die Umrechnungsfaktoren für die Konzentrationen. Der Einfluss der Ethanolkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Geschwindigkeitskonstanten k_L und k_C widerspiegelt, die direkt durch die *Arrhenius*-Gleichung eng mit $k_{0,L}$ und $k_{0,C}$ verbunden sind. Die Zahlenwerte von $k_{0,L}$ und $k_{0,C}$ sind deshalb prozessspezifisch. Für Anwendungen der Kinetikmodelle zur Vorhersage müssen diese prozessspezifischen Konstanten für jeden Prozess individuell bestimmt werden.

Für die Online-Prozessvorhersage sind Messungen der Variablen $[OH^-(t)]$, $[L_i(t)]$ und $[C_i(t)]$ bei diskreten Zeitpunkten t_1, \dots, t_i am Anfang der Delignifizierungsphase erforderlich. Diese Messwerte werden in die Kinetikmodelle eingesetzt, und die Vorhersagen für die Variablen für die Zeitpunkte t_n , $n = i+1, i+2, \dots$ erfolgen gemäß folgenden mathematischen Berechnungen:

a) Vorhersagen der $[OH(t_n)]$

Aus der Gleichung 31 in Form der ersten Ableitung:

$$-\frac{d[OH(t)]}{dt} = k_{OH}(T) \cdot [OH^-(t)] = k_{0,OH} \cdot e^{-\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(t)]$$

kann $[OH(t_n)]$ direkt durch Integration aus den gemessenen Startwerten t_1, \dots, t_i auf t_n berechnet werden. Gemittelt über alle Messwerte erhalten wir:

$$\text{Gleichung 32} \quad [OH^-(t_n)] = \frac{1}{i} \cdot \sum_{j=1}^i [OH^-(t_j)] \cdot e^{k_{OH}(T)(t_j - t_n)}$$

b) Vorhersagen der $[L_l(t_n)]$ basierend auf dem Kinetikmodell der Delignifizierung

Die Differentialgleichung des Kinetikmodells der Delignifizierung kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\frac{L_{i+1} - L_i}{t_{i+1} - t_i} = k_L(T) \cdot ([L_0] - L_i) \cdot ([OH_i])^b$$

wobei: $L_i = [L_l(t)]$, $[OH_i] = [OH^-(t_i)]$, und $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$.

Nach der Umstellung der obigen Gleichung erhalten wir:

$$\begin{aligned} L_{i+1} &= k_L(T) \cdot ([OH_i])^b \cdot \Delta t_i \cdot [L_0] + (1 - k_L(T) \cdot ([OH_i])^b \cdot \Delta t_i) \cdot L_i \\ &= \alpha_i \cdot [L_0] + (1 - \alpha_i) \cdot L_i = \alpha_i \cdot [L_0] + \beta_i \cdot L_i \end{aligned}$$

Falls i Messungen bei diskreten Zeitpunkten t_1, \dots, t_i vorhanden sind, können die $[L_0]$ und L_l durch Lösen des folgenden Gleichungssystems im Sinne des kleinsten quadratischen Fehlers ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \text{Gleichung 33} \quad L_1 &= 0 \cdot [L_0] + 1 \cdot L_1 \\ L_2 &= \alpha_1 \cdot [L_0] + \beta_1 \cdot L_1 & i = 1, \dots, n-2 \\ L_{i+2} &= (\alpha_1 + \beta_{i+1} \cdot \alpha_i) \cdot [L_0] + \beta_{i+1} \cdot \beta_i \cdot L_1 \end{aligned}$$

c) Vorhersagen der $[C_l(t_n)]$ basierend auf dem Kinetikmodell des Kohlenhydratabbaus

Die Berechnung von $[C_0]$ und die Vorhersagen von $[C_l(t_n)]$ erfolgen anhand des Kinetikmodells des Kohlenhydratabbaus Gleichung 27 nach gleichem Prinzip wie für die Delignifizierung gemäß oben beschriebenem mathematischen Vorgehen.

3.3.2.5.1 Modellvorhersage für die Kinetikkochungen

Die Genauigkeit der auf dem Kinetikmodell basierenden Vorhersagen für die NaOH-Konzentrationen in der Delignifizierungsphase zeigen die Abbildung 55 und Abbildung 56 anhand der Vergleiche von Messwerten mit den Modellvorhersagewerten.

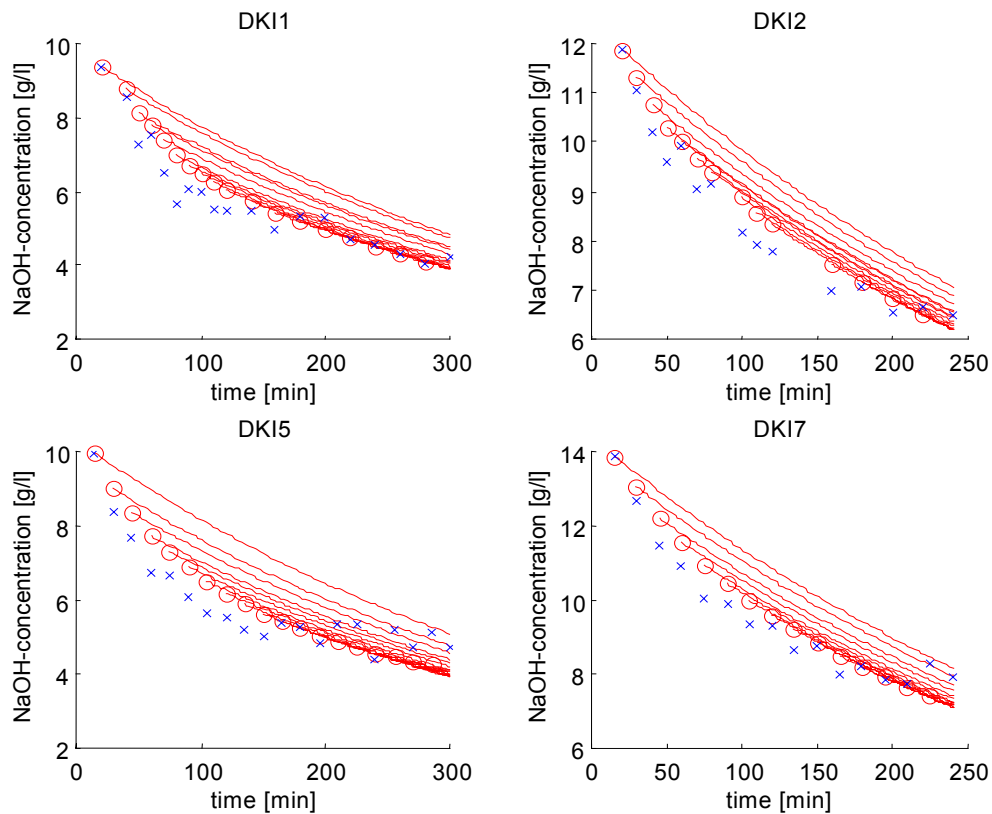


Abbildung 55: Vergleich der NaOH-Konzentrationen zwischen den Messwerten (blaue Kreuze) und den Modellwerten (rote Linien) in der Delignifizierungsphase der Kochungen KI1, KI2, KI5 und KI7 mit der Kochtemperatur von 413K (140°C).

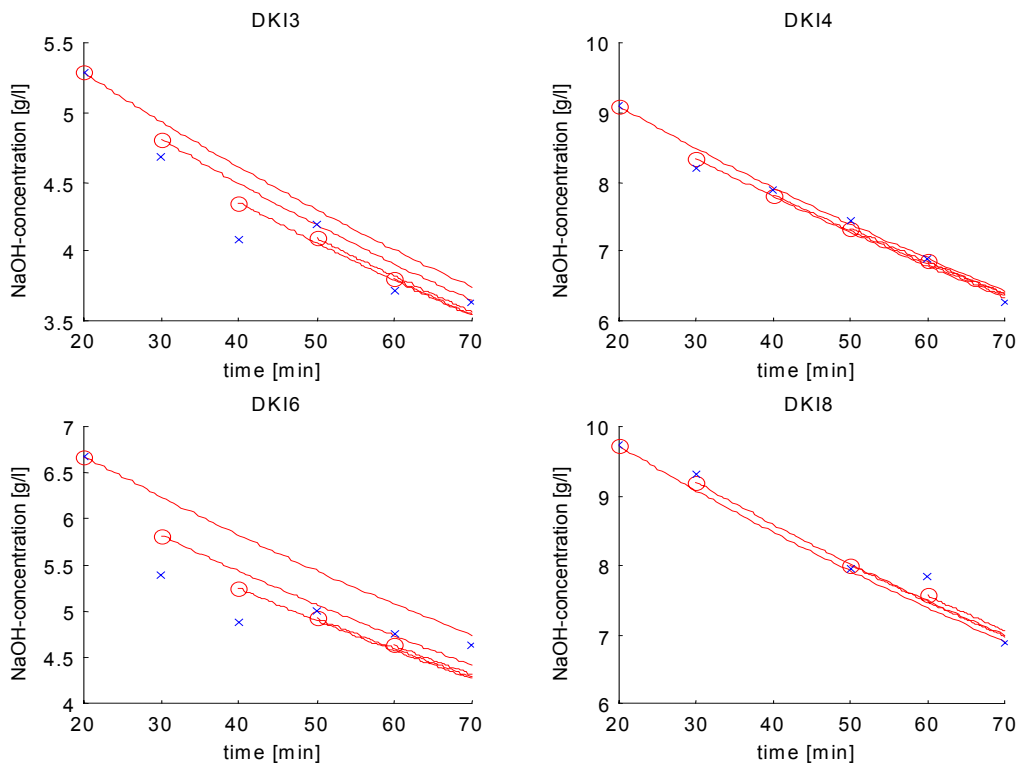


Abbildung 56: Vergleich der NaOH-Konzentrationen zwischen den Messwerte (blaue Kreuze) und den Modellwerten (rote Linien) in der Delignifizierungsphase der Kochungen KI3, KI4, KI6 und KI8 mit der Kochtemperatur von 433K (160°C).

Hier wurden die Daten aus der Kochungsreihe für die Kinetikuntersuchung (Tabelle 8) entnommen. Die Messwerte sind mit blauen Kreuzen markiert, die roten Linien sind die Modellvorhersagewerte. Ausgegangen wird immer von jeweiligen aktuellen Messwerten, die mit roten Kreisen gekennzeichnet sind. Mit vorschreitender Kochzeit kommen neue Messwerte hinzu. Die Vorhersagewerte werden mit dem neu hinzukommenden Messwert unter Berücksichtigung der vorherigen Messwerte gemäß Gleichung 32 neu berechnet.

Abbildung 57 und Abbildung 58 sollen einen Eindruck von der Genauigkeit der Modellvorhersagen für die Ligninkonzentrationen geben. Hier werden die Werte von Modellvorhersagen mit den Messwerten verglichen. Die Messwerte sind mit blauen Kreuzen markiert, und die rote Linien sind die Modellvorhersagewerte, ausgegangen von den jeweiligen aktuellen Messwerten, die mit roten Kreise gekennzeichnet sind. Die Konzentrationen des Lignins sind hierbei die spezifischen Absorptionsflächen der Ligninabbauprodukte in den MIR-Spektren der Kochlaugen.

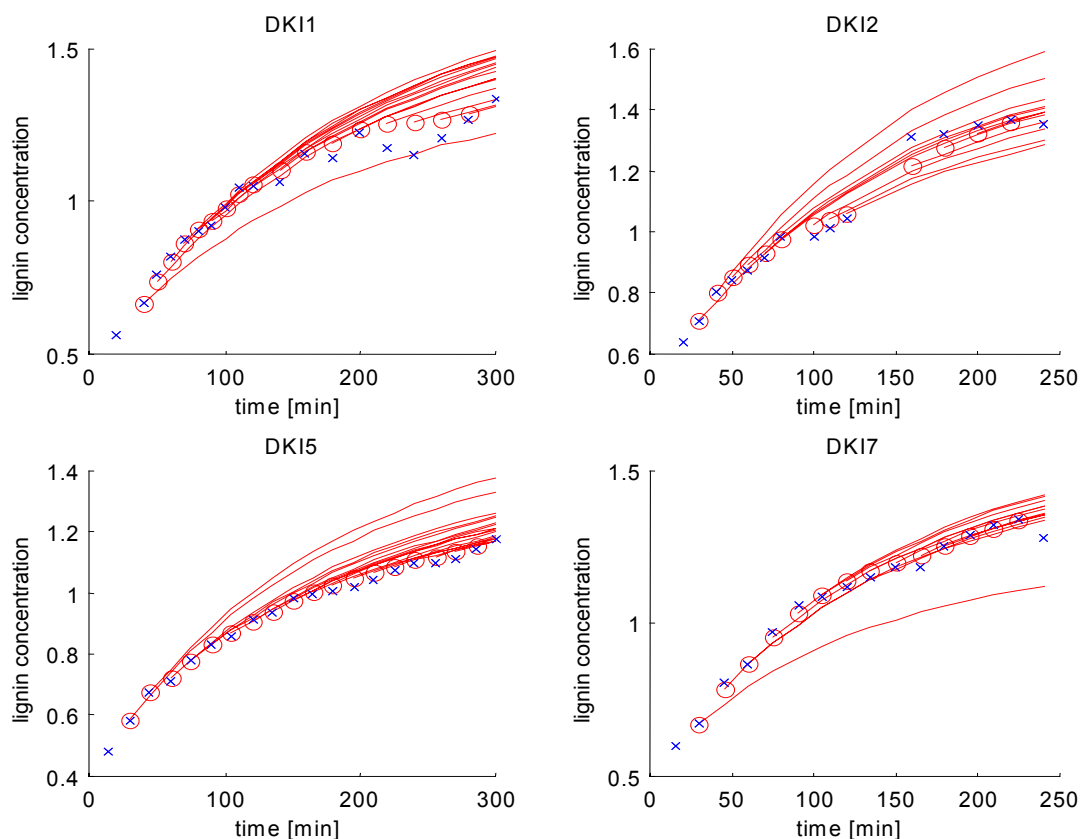


Abbildung 57: Zeitliche Verläufe der Ligninkonzentrationen in der Delignifizierungsphase der Kinetikkochungen KI3, KI4, KI5, KI7 mit einer Kochtemperatur von 413K (140°C). Die blauen Kreuze symbolisieren die(IR-spektroskopischen) Messwerte der Ligninkonzentrationen und die roten Linien die Modellvorhersagewerte mit den jeweiligen aktuellen Messpunkten als Ausgangspunkte der Vorhersage, gekennzeichnet mit einem roten Kreis.

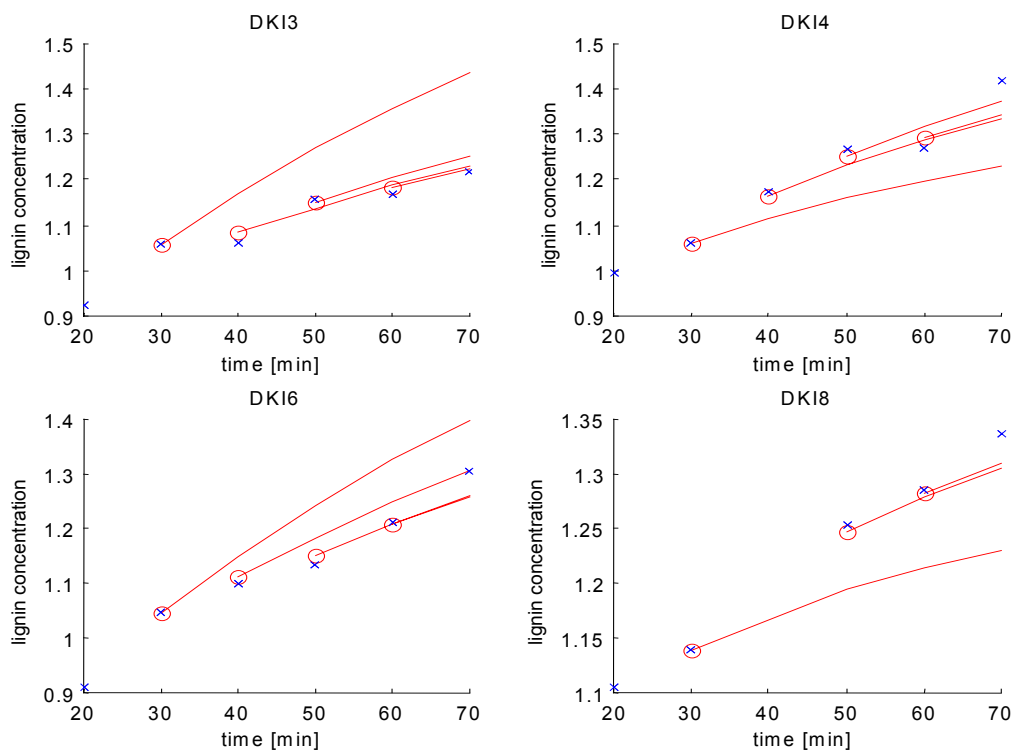


Abbildung 58: Zeitliche Verläufe der Ligninkonzentrationen in der Delignifizierungsphase der Kinetikkochungen KI3, KI4, KI5, KI7 mit der Kochtemperatur von 433K (160°C), vergleiche auch Abbildung 57

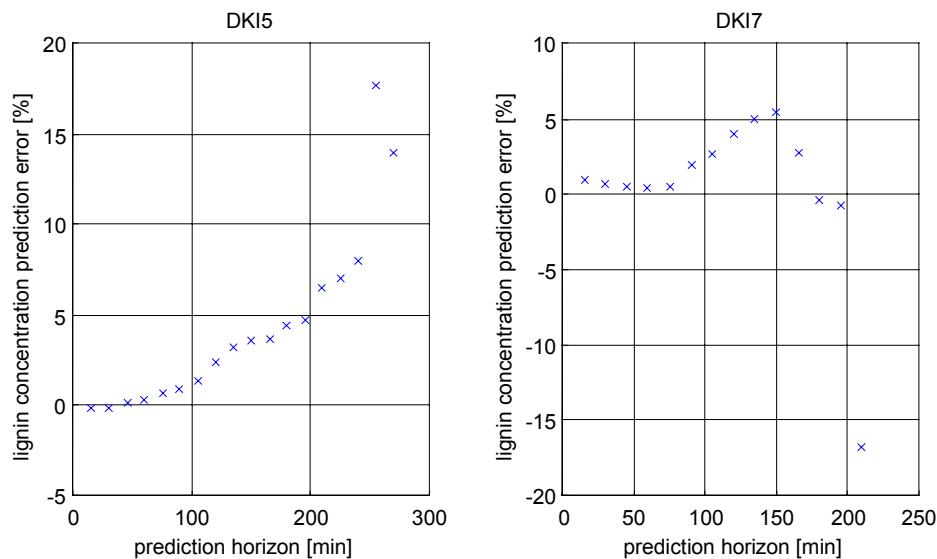


Abbildung 59: Vorhersagefehler der Ligninkonzentration in den Kochlaugen mit dem hier entwickelten Kinetikmodell für die Delignifizierung

Abbildung 59 stellt die Vorhersagefehler : $\frac{[L(t)]_{\text{modell}} - [L(t)]_{\text{gemessen}}}{[L(t)]_{\text{gemessen}}} \times 100\%$ für die Kochung

KI5 in der linken Grafik und für die Kochung KI7 in der rechten Grafik dar. Bei der Fehlerberechnung wurden alle Messwerte der Ligninkonzentration in der Delignifizierungsphase der

Kochung berücksichtigt. Auf der x -Achse ($y = 0$) der beiden Grafiken liegen die entsprechenden Messwerte.

Die prozessspezifischen Konstanten L_1 und $[L_0]$ resultieren aus der Lösung des Gleichungssystems Gleichung 33. Mit zunehmender Zahl der zur Verfügung stehenden Messwerte für die Ligninkonzentration im Laufe der Kochung werden L_1 und $[L_0]$ erneut angefitzt. Abbildung 60 zeigt die angefitzten L_1 -Werte und Abbildung 61 die $[L_0]$ -Werte in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Messwerten. In beiden Fällen weisen die berechneten L_1 - und $[L_0]$ -Werte konstante Verläufe auf, unabhängig von der Zahl der zur Verfügung stehenden Messwerte. Dies ist ein Beweis für die Robustheit des Kinetikmodells.

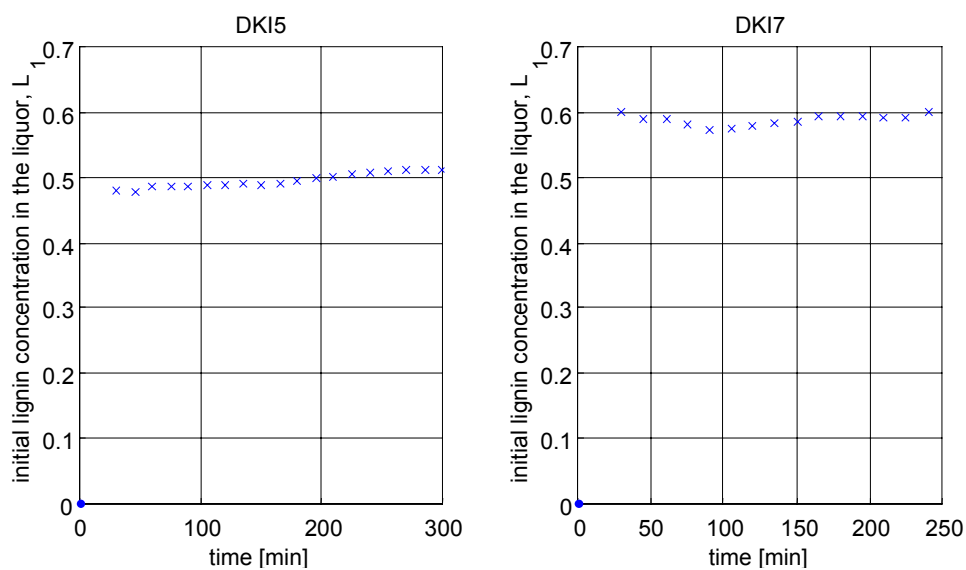


Abbildung 60: Angefitzte Werte für die Anfangsligninkonzentration L_1 in der Delignifizierungsphase der Kinetikkochungen KI5 (links) und KI7 (rechts) in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Messwerten der Ligninkonzentrationen.

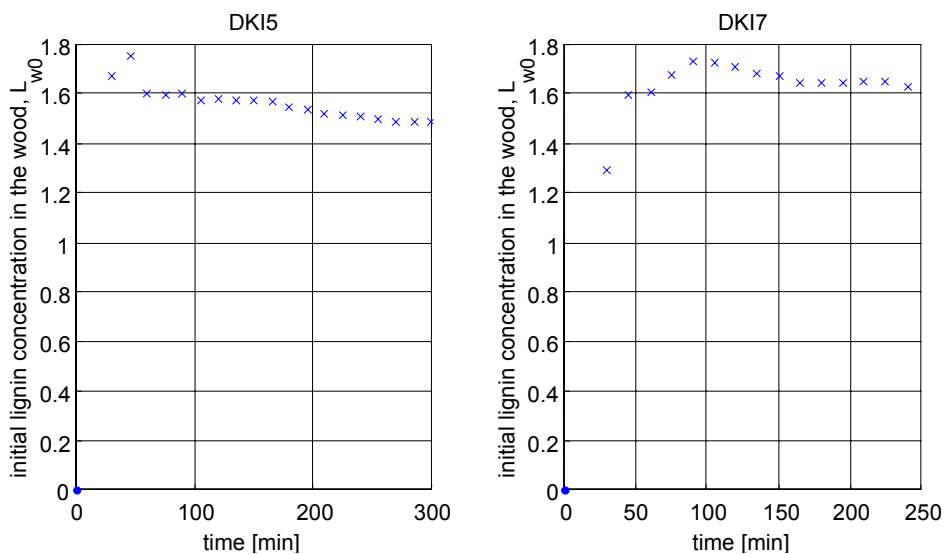


Abbildung 61: Angefitzte Werte für die Gesamtligninkonzentration $[L_0]$ im Holz in der Delignifizierungsphase der Kinetikkochungen KI5 (links) und KI7 (rechts) in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Messwerten der Ligninkonzentrationen.

3.3.2.5.2 Modellvorhersagen für die Pilotkochungen

Parallel zu den Kochungen im Labor-Maßstab wurden im Rahmen des EFPRO-Projektes IDE-Kochungen in einer Pilotanlage durchgeführt. Die Kochbedingungen für die „Pilotkochungen“ wurden von den optimierten Kochbedingungen für die Laborkochungen übernommen, liegen also innerhalb des Gültigkeitsbereichs der ermittelten Kinetikmodelle. Unter diesen sind die Kochungen mit Bezeichnungen A1 und A3. Die Kochbedingungen der beiden Kochungen sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Kochparameter der IDE-Pilotkochungen A1 und A3 in der Delignifizierungsphase DA1 und DA3.

Bezeichnung der Kochung	Kochdauer [min]	Anzahl der Proben	EA: C _{NaOH} [%]	Temperatur [K]	Ethanol [Vol.-%]	AQ [%]
DA1	240	14	12	418	30	0.025
DA3	240	14	12	418	40	0.025

Kochlaugenproben wurden in der Delignifizierungsphase aus der Kochlauge der Pilotkochungen DA1 und DA3 in bestimmten Zeitabständen entnommen. Die Proben wurden IR-spektroskopisch vermessen, deren Effektiv-Alkali-Konzentrationen wurden durch nasschemische Titrationen ermittelt. Diese Daten wurden für die Validierung der Kinetikmodelle herangezogen.

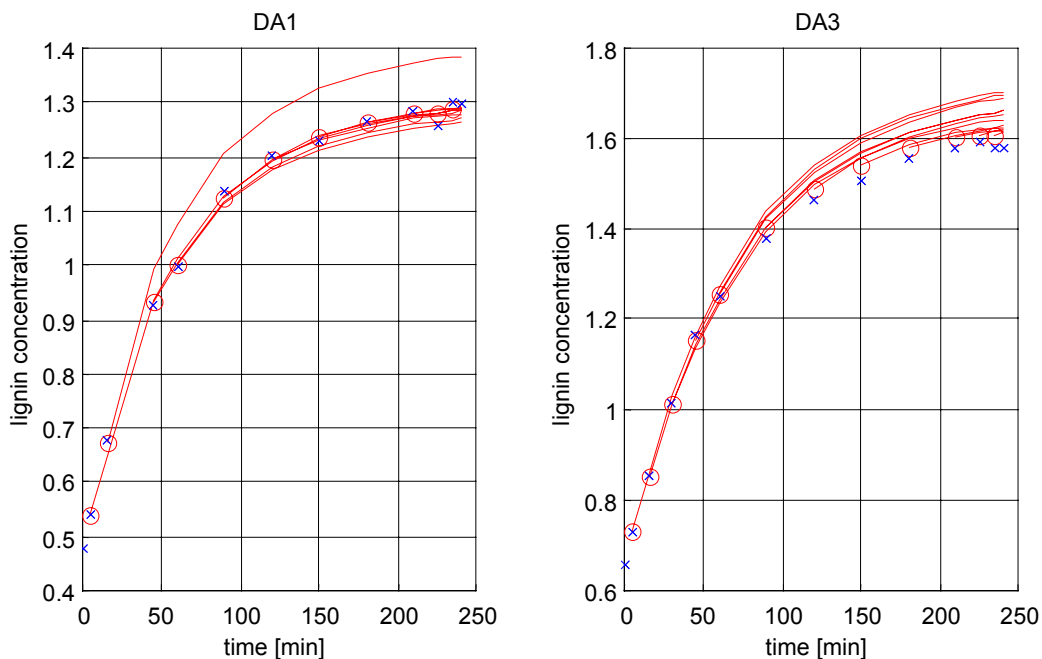


Abbildung 62: Vergleich der Modellvorhersagewerte mit den Messwerten der Lignin-Konzentration in der Delignifizierungsphase der Pilotkochungen DA1 (links) und DA2 (rechts). Die blauen Kreuze symbolisieren die(IR-spektroskopischen) Messwerte der Lignin-Konzentrationen und die roten Linien die Modellvorhersagewerte mit den jeweiligen aktuellen Messpunkten als Ausgangspunkte der Vorhersage, gekennzeichnet mit roten Kreisen.

Abbildung 62 zeigt die auf der Delignifizierungskinetik basierenden Modellvorhersagewerte für die Ligninkonzentrationen in der Kochlauge als rote Linien für die Delignifizierungsphase DA1 auf der linken Grafik und DA3 auf der rechten Grafik. Die Messwerte der Ligninkonzentrationen in den Laugenproben sind als blaue Kreuze gekennzeichnet.

Es ist zu erkennen, dass nach dem dritten Messwert das Kinetikmodell der Delignifizierung in der Lage ist, die Ligninkonzentrationen in der Kochlauge mit ausreichender Genauigkeit vorherzusagen. Abbildung 63 stellt die Vorhersagenfehler/Abweichungen der Modellwerte von den Messwerten der Ligninkonzentrationen in Prozent dar. Die Modellwerte der DA1 und DA3 stimmen ziemlich gut mit den Messwerten der Ligninkonzentrationen überein, wobei die Modellwerte der DA1 generell kleiner sind als die Messwerte wo hingegen die Modellwerte der DA3 größer sind. Diese einheitliche Tendenz zu positiven oder negativen Vorhersagenfehlern in einer Kochung kann auf die geringfügige Abweichung der Kochtemperatur in der Delignifizierungsphase bei beiden Kochungen zurückgeführt werden. Die Temperatur der DA1 ist leicht niedriger und die Temperatur der DA3 geringfügig höher als die angegebene Temperatur von 418K (145°C).

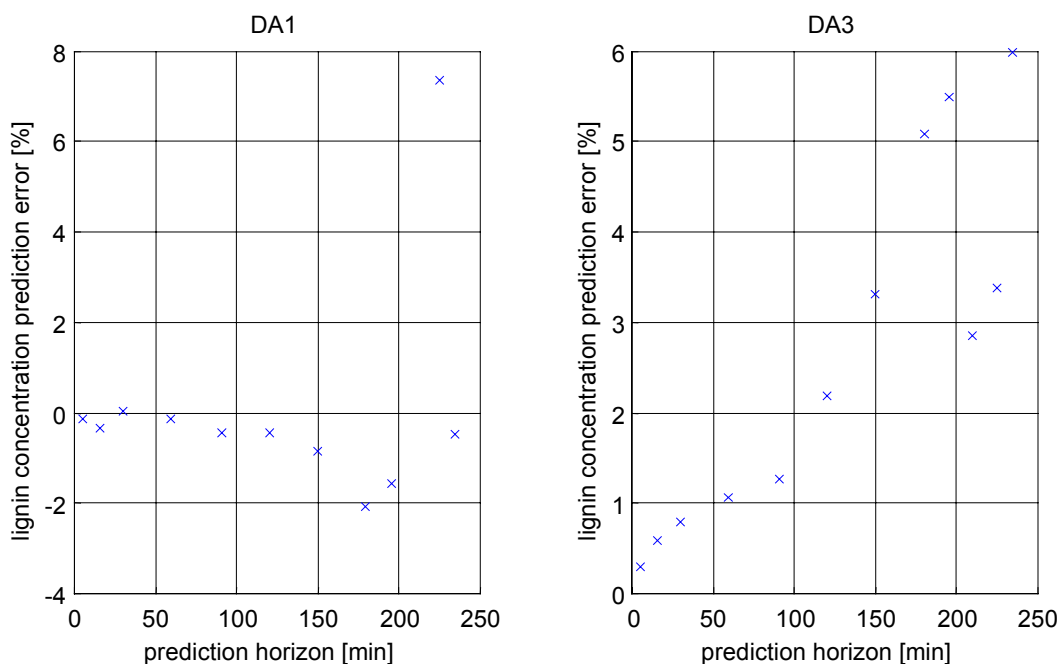


Abbildung 63: Vorhersagenfehler der Kinetikmodelle für die Pilotkochung A1 (links) und A3 (rechts). Die Messwerte liegen auf der x-Achse ($y=0$)

Für die Pilotkochungen DA1 und DA3 wurden die Werte der prozessspezifischen Konstanten L_1 und $[L_0]$ in Abhängigkeit von der für die Modellberechnungen zur Verfügung stehenden Messwerte berechnet, dargestellt in Abbildung 64 für L_1 und Abbildung 65 für $[L_0]$. Hier weisen die berechneten L_1 - und $[L_0]$ -Werte ebenfalls konstante Verläufe auf, unabhängig von den zur Verfügung stehenden Messwerten. Für die Kochung DA3 wurden jedoch wesentlich hö-

here L_1 - und $[L_0]$ -Werte ermittelt. Der mögliche Grund dafür ist, dass bei der Kochung DA3 die Kochlauge benutzt wurde, die aus der Kochlauge der vorherigen Kochung regeneriert und wiedereingesetzt wurde. Ein Teil des gelösten Lignins bleibt in der Kochlauge. Dieses wurde mitgemessen als eine Art Bodenkonzentration – „*dead load*“ des Lignins in der Lauge.

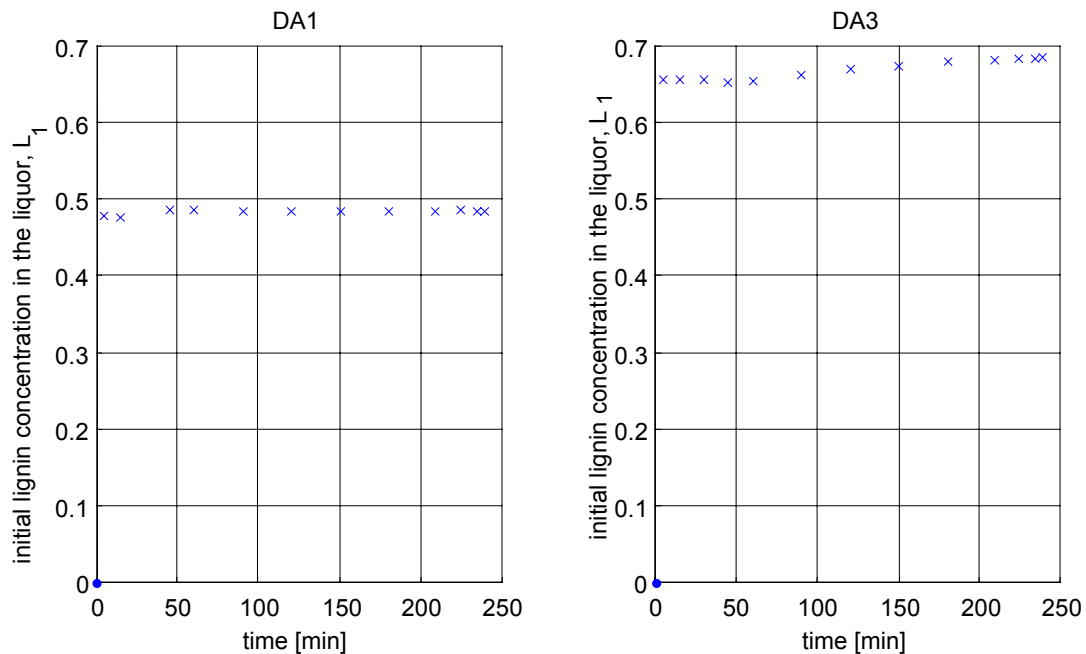


Abbildung 64: Aus dem Kinetikmodell der Delignifizierung berechnete Anfangsligninkonzentration in der Kochlauge L_1 in der Delignifizierungsphase der Pilotkochungen DA1 (links) und DA3 (rechts) in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Messwertender Ligninkonzentrationen

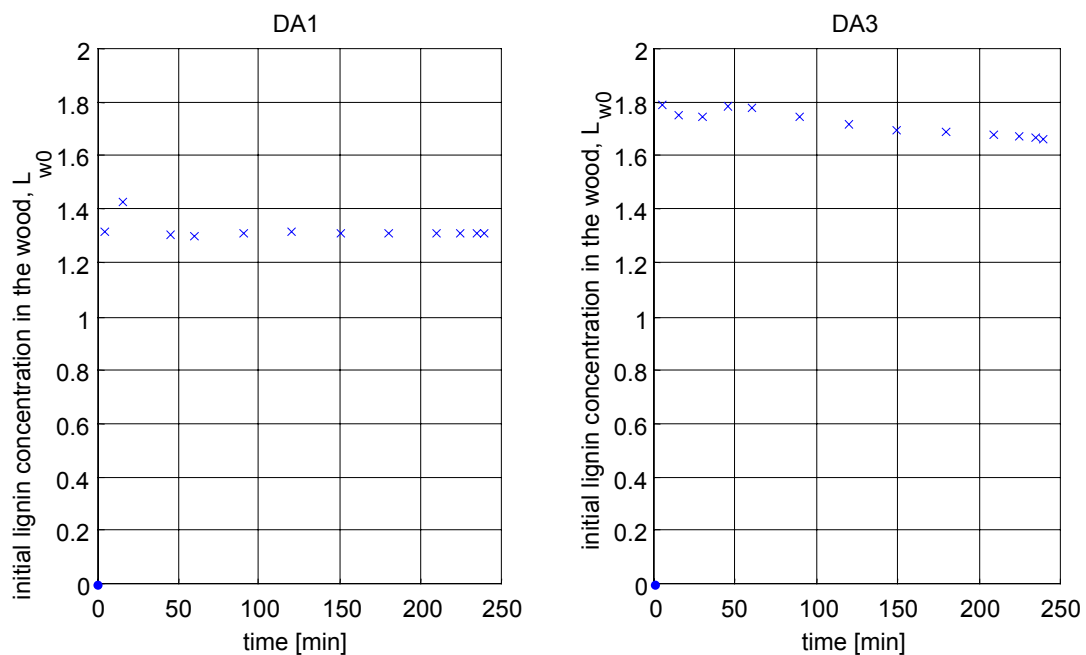


Abbildung 65: Aus dem Kinetikmodell der Delignifizierung berechnete Gesamtligninkonzentration $[L_0]$ in der Delignifizierungsphase der Pilotkochungen DA1 (links) und DA3 (rechts) in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Messwerten der Ligninkonzentrationen

Obwohl die Kochungen A1 und A3 in einem größeren Maßstab durchgeführt wurden und sich die Ethanolkonzentrationen der Kochlaugen von denen der Kinetikkochungen unterscheiden, auf deren Datenbasis die Kinetikmodelle ermittelt worden sind, konnten mit diesen Modellen die Kochungen gut vorhergesagt werden. Das beweist die Übertragbarkeit der Modelle auf andere IDE-Kochungen. Aufgrund dessen ist es durchaus denkbar, dass diese Modelle zur Prozessüberwachung und für Vorhersagen in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses im realen Kocher eingesetzt werden können.

3.4 Kalibrationsmodelle für die NIR-Messungen

Die Anwendung der Kinetikmodelle für die online Prozessüberwachung und -vorhersagen setzt eine Online-Messung der Modellvariablen $[OH^-(t_i)]$, $[L_l(t_i)]$ und $[C_l(t_i)]$ voraus. Für die Kinetikuntersuchungen wurden die Variablen offline MIR-spektroskopisch (für $[L_l(t)]$ und $[C_l(t)]$) und durch nasschemische Titration (für $[OH^-(t)]$) bestimmt. Es zeigte sich, dass die auf dieser Datenbasis ermittelten Kinetikmodelle in der Lage sind, anhand der Messwerte der $[OH^-(t_i)]$, $[L_l(t_i)]$, $[C_l(t_i)]$ und der oben beschriebenen Methoden die $[OH^-(t_n)]$, $[L_l(t_n)]$ und $[C_l(t_n)]$ ($n = i + 1, i + 2, \dots$) vorherzusagen. Onlinefähige Titrationsautomaten zur Bestimmung der Alkalikonzentration sind sehr störungsanfällig, erfordern hohen Wartungsaufwand und sind bisher wenig geeignet für die Messung in der Zellstoffproduktion. MIR-Spektrometer können nicht für die Online-Messung eingesetzt werden, da zur Zeit noch kein geeigneter Lichtleiter für die Kopplung des Spektrometers mit der Messsonde zur Verfügung steht.

Für die Online-Messung eignet sich die NIR-Spektroskopie, die durch ihre einfache Durchführbarkeit immer mehr Anwendungen zur Prozessüberwachung in der Industrie findet (siehe auch Abschnitt 3.1.2).

Untersuchungen haben gezeigt, dass mittels NIR-Spektroskopie die OH⁻-Ionen-Konzentration in der Lösung mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann [60, 61]. Die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate verursachen auch Lichtabsorptionen im NIR-Wellenzahlbereich. Die Absorptionsbanden im NIR-Bereich haben geringere Intensitäten und sind häufig überlappt, so dass eine eindeutige Zuordnung zu Bindungen kaum möglich ist. Die quantitativen Auswertungen der NIR-Spektren setzten daher die entsprechenden Kalibrationsmodelle für OH⁻-Ionenkonzentrationen und für Abbauproduktkonzentrationen des Lignins und der Kohlenhydrate voraus. Die Erstellung der Kalibrationsmodelle kann mit geeigneten Referenzdaten und mit Hilfe chemometrischer Methoden erfolgen. Als Referenzdaten

bieten sich die Analysedaten der Kochlaugenproben an, die auch für die Erstellung der Kinetikmodelle verwendet worden sind. Dabei werden Korrelationen zwischen den Messgrößen und Referenzdaten mittels PLS-Verfahren ermittelt. Die Messgrößen hierfür sind die NIR-Spektren bzw. bestimmte Wellenzahlbereiche der NIR-Spektren der Kochlaugenproben. Die Referenzdaten sind die NaOH-Konzentrationen, ermittelt aus der nasschemischen Titration, und die Abbauproduktkonzentrationen des Lignins und der Kohlenhydrate aus den spezifischen Absorptionsflächen der MIR-Spektren der entsprechenden Kochlaugenproben. Die Vorzüge der spezifischen Absorptionsflächen der MIR-Spektren als Referenzdaten für die Kalibrationsmodelle des Lignins und der Kohlenhydrate liegen auf der Hand. Erstens sind die Kinetikmodelle, die für die Prozessüberwachung der Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation angewendet werden, auf gleicher Datenbasis erstellt. Die Kalibrationsmodelle stellen somit die direkte Verbindung zwischen der Messgröße (NIR-Spektren) und der Variablen in den Kinetikmodellen (Konzentrationen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate aus spezifischen Absorptionsflächen der MIR-Spektren) dar. Die Messgrößen des Prozesses (NIR-Spektren der Kochlauge) können somit ohne weiteres in die Kinetikmodelle eingesetzt werden. Zweitens, die Messungen der MIR-Spektren erfolgen schnell und sind mit wenig Aufwand verbunden. Die MIR-Spektren liefern gleichzeitig Informationen über Lignin- und Kohlenhydratkonzentrationen. Im Vergleich dazu sind die nasschemischen TAPPI-Methoden zur Bestimmung der Lignin- und Kohlenhydratgehalte sehr arbeitsaufwendig und nur unzureichend genau, abgesehen von den Zufallsfehlern, die durch den Operator bei der Bestimmung verursacht werden können. Drittens ist die MIR-Spektroskopie empfindlich genug.

Für diese Arbeit standen zwei auf verschiedenen Messprinzipien basierende NIR-Spektrometer für die Aufnahme der NIR-Spektren der Kochlaugenproben zur Verfügung: ein auf Fourier-Transform-Technik basierendes FT-NIR-Spektrometer und ein auf AOTF-Technik basierendes AOTF-NIR-Spektrometer.

3.4.1 Kalibrationsmodelle für die FT-NIR-Spektren

Abbildung 66 zeigt die NIR-Spektren der Kochlaugenproben aus der Kochung und das Spektrum des reinen Lösungsmittels (60 Vol.-% Ethanol in Wasser) mit Zuordnungen einiger wichtiger Absorptionsbanden. Die Spektren wurden mit dem FT-NIR-Spektrometer der Firma *Bruker* (IFS 66v), gekoppelt über Lichtleiter aus Quarz mit einer Tauchsonde der Firma *HELLMA* mit der Seriennummer 661.622 aufgenommen. Der messbare Wellenzahlbereich des Spektrometers liegt zwischen $10000\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$. Alle Spektren sind gegen das Spektrum von

entionisiertem Wasser referenziert worden. Die negative Absorptionsbande (in der Abbildung mit schwarzer Schattierung markiert) entspricht der Kombinationsschwingung der O-H-Valenzschwingungen, die im Wasserspektrum mit höherer Intensität auftritt. Aufgrund seiner hohen Konzentration in der Laugenlösung sind die Spektren der Kochlaugenproben von dem Absorptionsmuster des Ethanols geprägt. Die Intensitätsänderungen bei bestimmten Wellenzahlbereichen sind trotzdem zu erkennen. Dieser Teil der Spektren ist vergrößert dargestellt. Es wurden nur die Zuordnungen der Schwingungen zu den wichtigsten Bindungsarten vorgestellt.

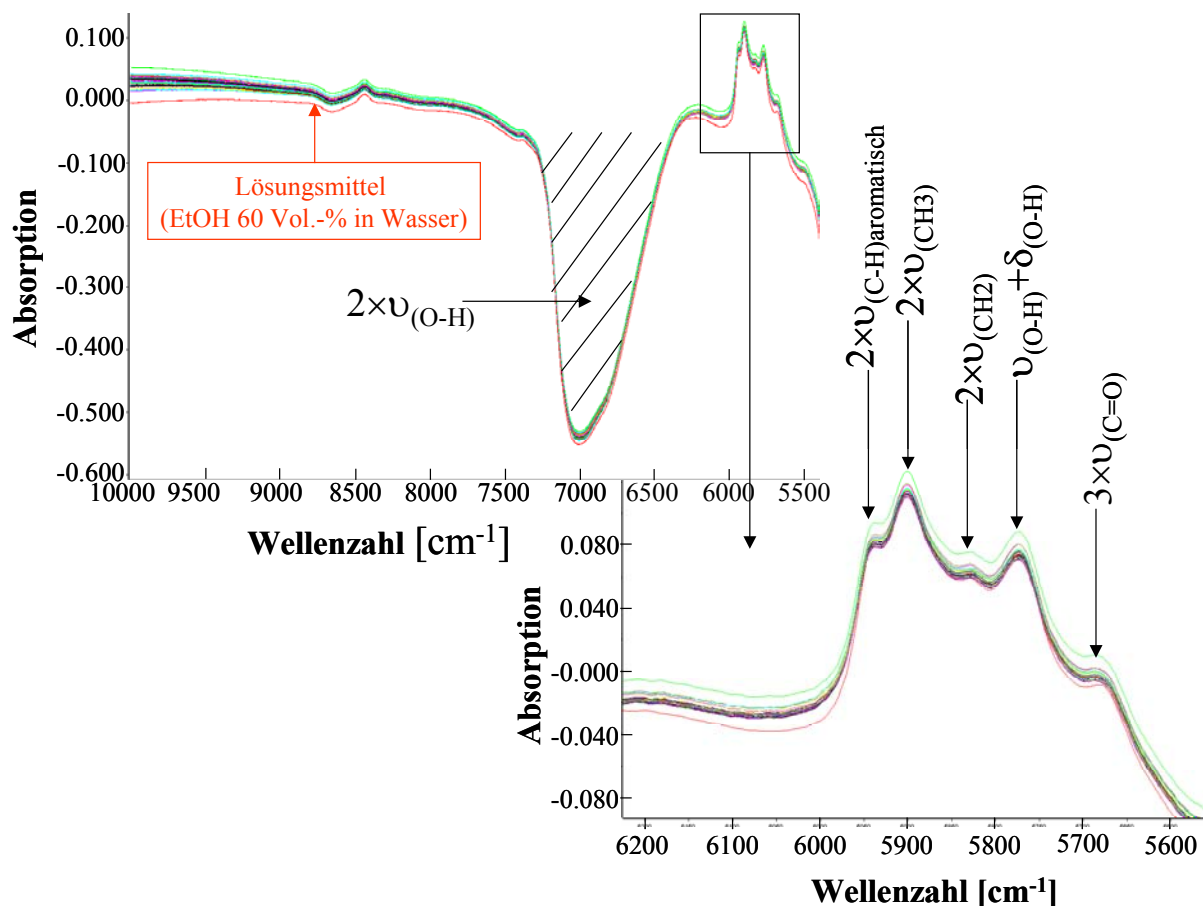


Abbildung 66: FT-NIR-Spektren der Kochlaugenproben aus der Kochung KI9 und Spektrum des Lösungsmittels (60 Vol.-% EtOH in Wasser) und die möglichen Zuordnungen der Absorptionsbanden. Die Spektren sind mit NIR-Spektren des entionisierten Wassers referenziert. Der Absorptionsbereich mit negativen Absorptionswerten resultiert durch Referenzieren mit Wasserspektren und ist mit schwarzer Schattierung gekennzeichnet.

Die Erstellung der Kalibrationsmodelle erfolgte in drei Schritten: Datenvorverarbeitung, Modellerstellung und Validierung. Bei der Datenvorverarbeitung werden die NIR-Spektren zur Rauschminimierung nach Savitzky-Golay-Verfahren geglättet [30]. Die weitere Vorverarbeitung umfasst die Zentrierung, Skalierung und Normierung. Da die Spektralbereiche unterschiedliche Informationen über die zu kalibrierenden Komponenten enthalten, wird anschließend nach optimalen Wellenzahlbereichen oder Kombinationen mehrerer Bereiche jeweils

für die Kalibrationen der Alkali, Lignin- und Kohlenhydratkonzentrationen gesucht, indem die entsprechenden Wellenzahlbereiche bzw. Kombinationen zur Erstellung der Kalibrationsmodelle zusammen mit den geeigneten Datenvorverarbeitungsmethoden herangezogen werden. Die Erstellung der Kalibrationsmodelle erfolgt nach PLS-Verfahren. Zur Validierung der Kalibrationsmodelle diente die Methodik der CROSS-Validierung. Dabei wird jeweils eine Messung aus dem Datensatz entfernt, das Kalibrationsmodell mit diesem reduzierten Datensatz berechnet und mit diesem die Vorhersage für die „entfernte“ Messung berechnet. Diese Prozedur wird für alle Messungen durchgeführt. Die daraus resultierenden mittleren quadratischen Fehler dienen zur Beurteilung der Kalibrationsmodelle. Die Modelle, mit denen die kleinsten quadratischen Fehler erreicht wurden, wurden für die Modellerstellungen eingesetzt.

Folgende Abbildungen zeigen die Ergebnisse der CROSS-Validierung der Kalibrationsmodelle der FT-NIR-Spektren für die NaOH-Konzentration (Abbildung 67), für die Lignin-Konzentration (Abbildung 68) und die Kohlenhydrat-Konzentration (Abbildung 69) in der Kochlauge des IDE-Prozesses.

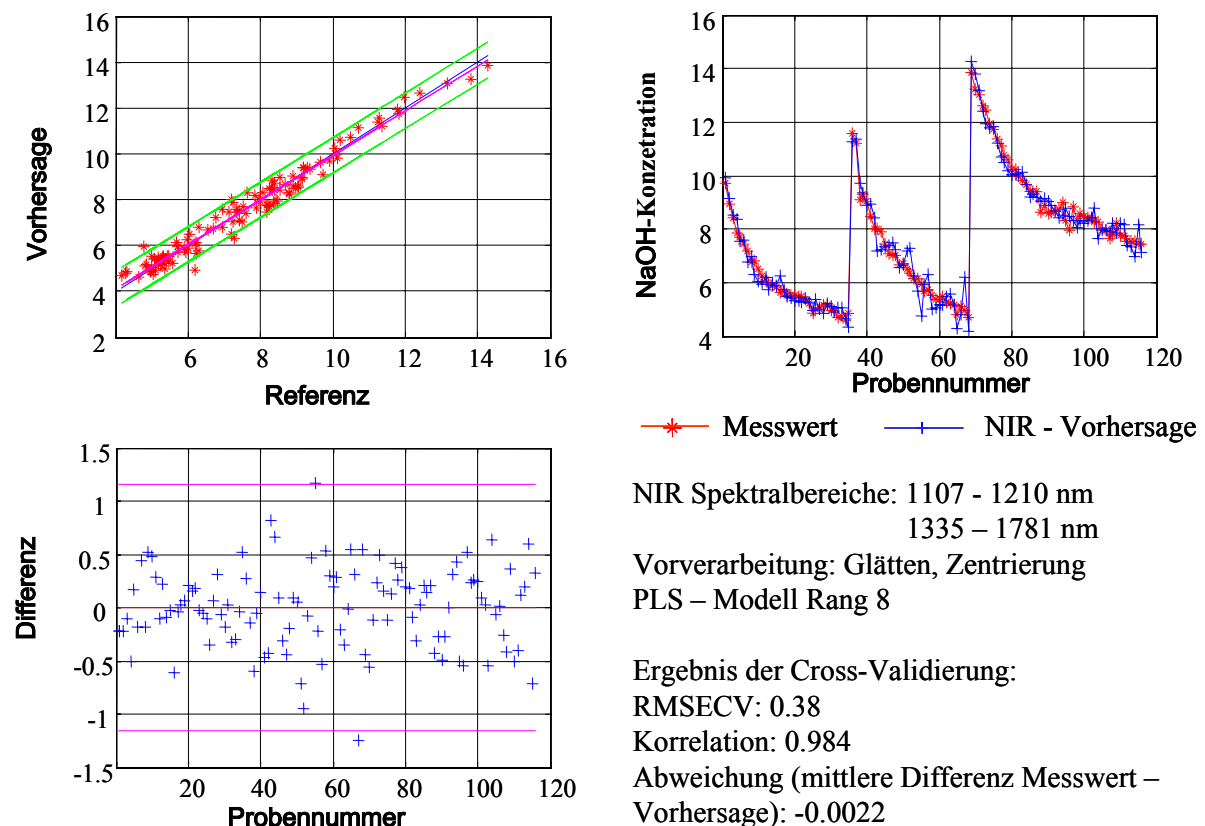


Abbildung 67: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der FT-NIR-Spektren für die NaOH-Konzentration

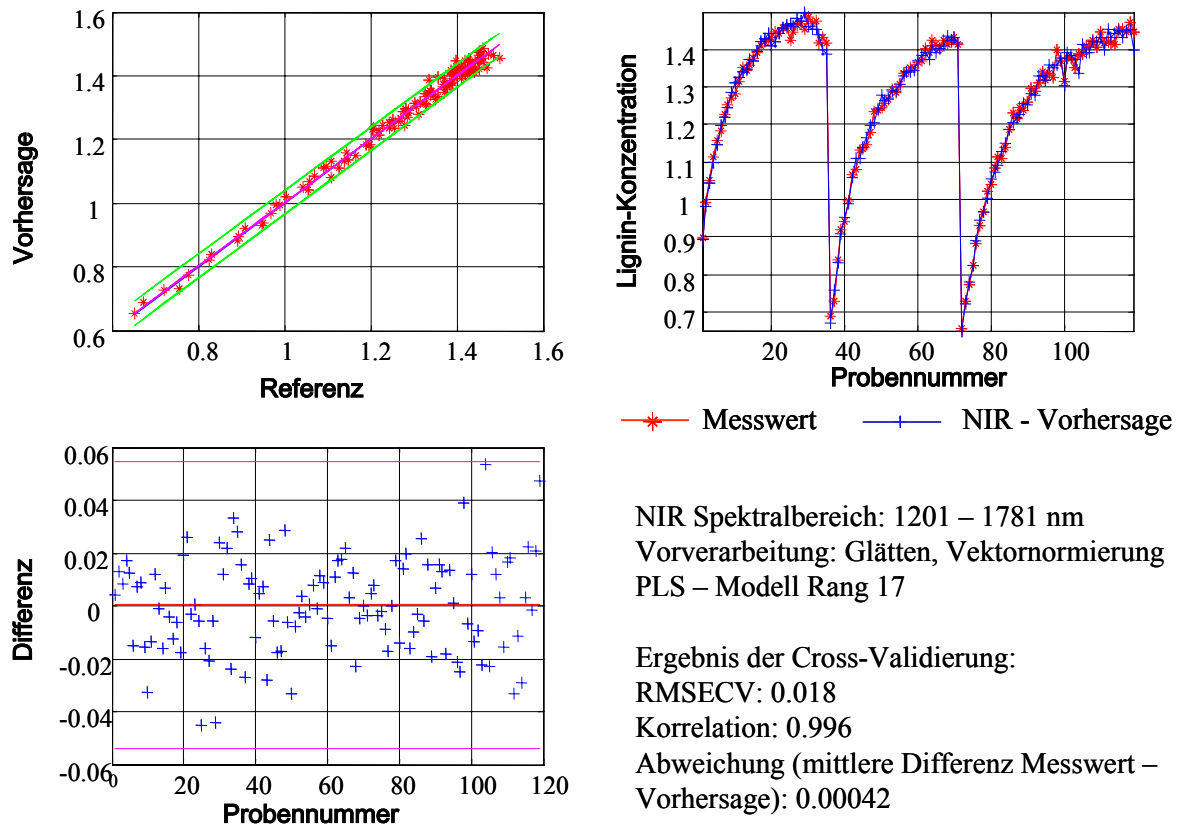


Abbildung 68: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der FT-NIR-Spektren für die Lignin-Konzentration

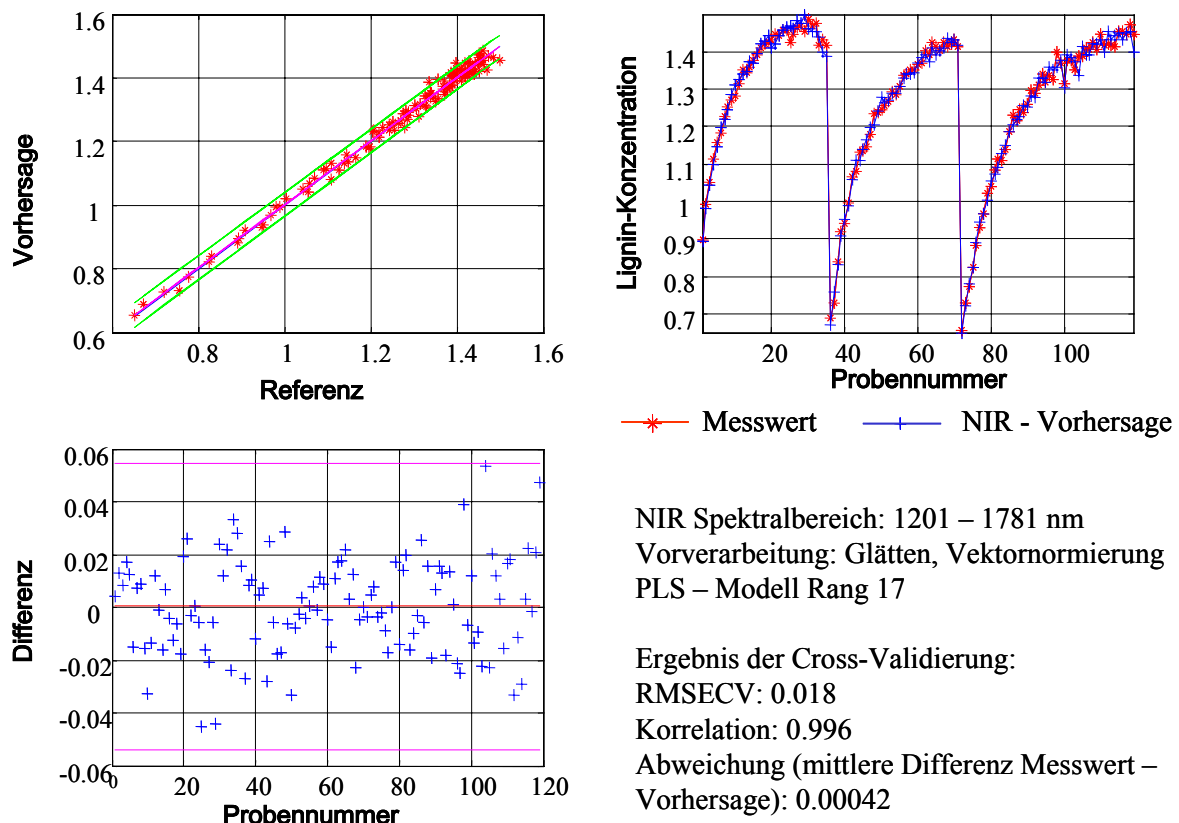


Abbildung 69: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der FT-NIR-Spektren für die Kohlenhydrat-Konzentration

Die drei Grafiken der obigen Abbildungen (Abbildung 67, Abbildung 68, Abbildung 69) zeigen den Vergleich der Messwerte (Referenz) mit denen durch die entsprechenden Kalibrationsmodelle berechneten Vorhersagewerte in unterschiedlicher Weise. Die Grafik oben links stellt die Korrelation der Messwerte mit den Vorhersagewerten in Form eines 45-Grad Plots dar. Auf der roten Linie, die 45-Grad-Linie mit Steigung = 1, liegen die Messwerte. Die Vorhersagewerte sind mit blauen Sternpunkten gekennzeichnet. Die Steigung der blauen Linien entspricht dem Verhältnis $\frac{\text{Vorhersage}}{\text{Referenz}}$ bzw. der Korrelation zwischen den Vorhersagewerten und den Messwerten, deren Zahlenwert auf dem Textfeld unten rechts als Korrelation extra beschriftet wird. Die Grafik oben links zeigt den direkten Vergleich der Referenz (Messwerte als rote Sterne) und der Vorhersage (als blaue Kreuze). Die Grafik unten links bildet die Abweichungen bzw. die Differenzen (als blaue Kreuze) der Modellvorhersagewerte von den Messwerten (die rote Linien $y=0$) ab. Die zwei Linien in Magenta stellen die maximale Abweichung dar. Alle drei Kalibrationsmodelle weisen sehr gute Korrelationen zwischen den Messdaten und den Referenzdaten auf. Der mittlere quadratische Fehler aus der CROSS-Validierung des Kalibrationsmodells für NaOH-Konzentrationen beträgt 0.38 g/l und liegt innerhalb des Fehlerbereichs der Bestimmungsmethode für die NaOH-Konzentrationen durch die nasschemische Titration. Die Korrelationswerte der Messdaten (NIR-Spektralbereiche) und der Referenzdaten (spezifische Absorptionsflächen der MIR-Spektren) bzw. die Verhältnisse $\frac{\text{Vorhersage}}{\text{Referenz}}$ für Lignin und Kohlenhydrate liegen beide höher als 0.99, was eine nahezu hundertprozentige Übereinstimmung der Vorhersagewerte mit den Messwerten bedeutet. Außer den Korrelationswerten wurden im Textfeld unten rechts die NIR-Spektralbereiche und die Methodik der Datenvorverarbeitung für die NIR-Spektren, die für die Erstellung der Kalibrationsmodelle benutzt worden sind, schriftlich angegeben. Im Textfeld wurden ebenfalls die durchschnittlichen Differenzen (Abweichungen) der Vorhersagewerte von den Messwerten aus der CROSS-Validierung zusätzlich zu den mittleren quadratischen Fehlern und den Korrelationswerten beschriftet.

Aufgrund der guten Vorhersageergebnisse kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass mit der NIR-Spektroskopie die Online-Messungen zur Prozessüberwachung erfolgen können. Durch die Kalibrationsmodelle können die online aufgenommenen NIR-Spektren die Messdaten liefern, die für die auf dem Kinetikmodell der Delignifizierungsphase basierende Onlineprozessüberwachung des IDE-Prozesses benötigt werden.

3.4.2 Kalibrationsmodelle für die AOTF-NIR-Spektren

Die Aufnahme der NIR-Spektren erfolgte mit einem Prototyp des AOTF-NIR-Spektrometers SINIS A der Firma *SIEMENS AG*, ebenfalls gekoppelt durch Lichtleiter mit der gleichen Tauchsonde wie bei den Aufnahmen der FT-NIR-Spektren. Abbildung 70 zeigt die mit dem AOTF-NIR-Spektrometer aufgenommenen Spektren der Kochlaugenproben aus der Kinetik-kochung KI9. Als optische Referenz diente reines entionisiertes Wasser.

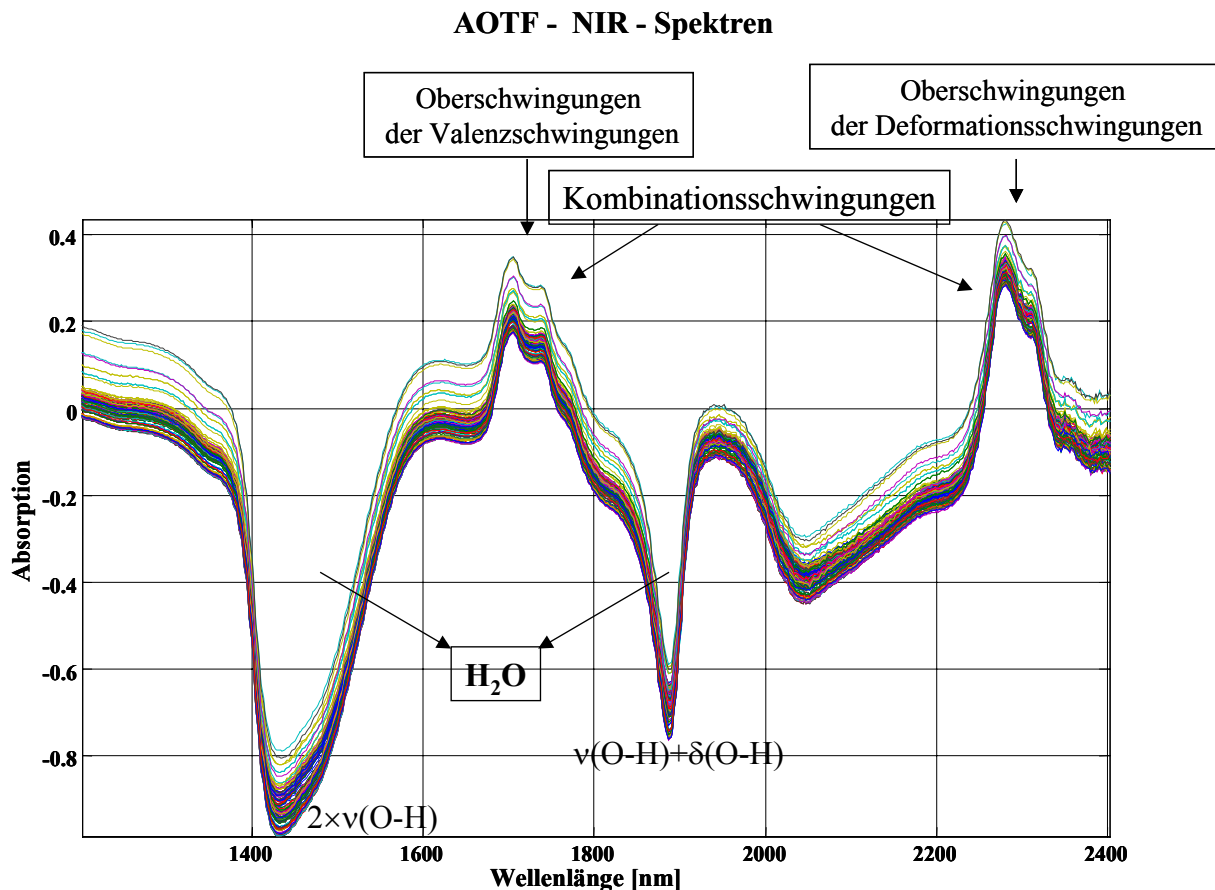


Abbildung 70: AOTF-NIR-Spektren der Kochlaugenproben aus der Kochung KI9-KI11 und die möglichen Arten von Schwingungen in den Absorptionswellenlängenbereichen. Die Spektren sind gegen Spektrum des entionisierten Wassers referenziert. Der Absorptionsbereich mit negativem Absorptionswert resultiert aus dem Referenzieren gegen Wasserspektrum; die dazugehörigen Schwingungen des Wassermoleküls sind gekennzeichnet.

Die erreichbare Auflösung des AOTF-NIR-Spektrometers ist geringer als die des FT-NIR-Spektrometers. Dies wird deutlich, wenn man die Spektralstrukturen der Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich zwischen 1700-1800 nm beider Spektren miteinander vergleicht. Die Absorptionsbanden der FT-NIR-Spektren zeigen deutlich mehr aufgelöste Feinstrukturen, während die von den AOTF-NIR-Spektren stärker überlappt sind. Jedoch ist das AOTF-NIR-Spektrometer in der Lage, einen breiteren Wellenzahlbereich zu messen, der von 10000 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} umfasst.

Die Erstellung und Validierung der Kalibrationsmodelle für die AOTF-NIR-Spektren erfolgten auf die gleiche Weise und mit den gleichen Referenzdaten wie bei der für FT-NIR-Spektren. Die Ergebnisse der CROSS-Validierung der Kalibrationsmodelle für die NaOH-, Lignin-, und Kohlenhydrat-Konzentrationen sind in Abbildung 71, Abbildung 72, und Abbildung 73 dargestellt. Die grafischen Darstellungen der Ergebnisse in den Abbildungen haben die gleiche Reihenfolge wie die für die Kalibrationsmodelle der FT-NIR-Spektren. Analog sind die entsprechenden Erläuterungen für die einzelnen Grafiken und Textfelder, die im Abschnitt 3.4.1 zu entnehmen sind.

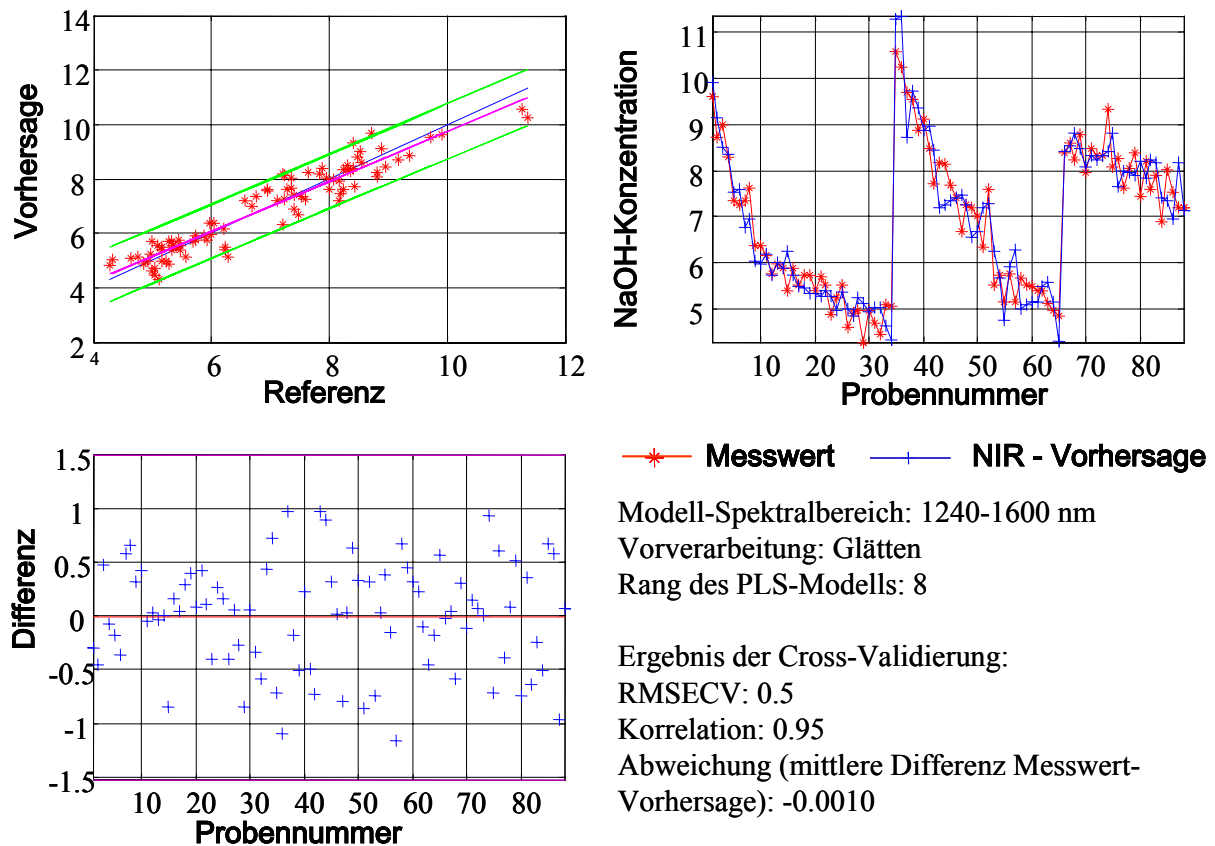


Abbildung 71: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der AOTF-NIR-Spektren für die NaOH-Konzentration

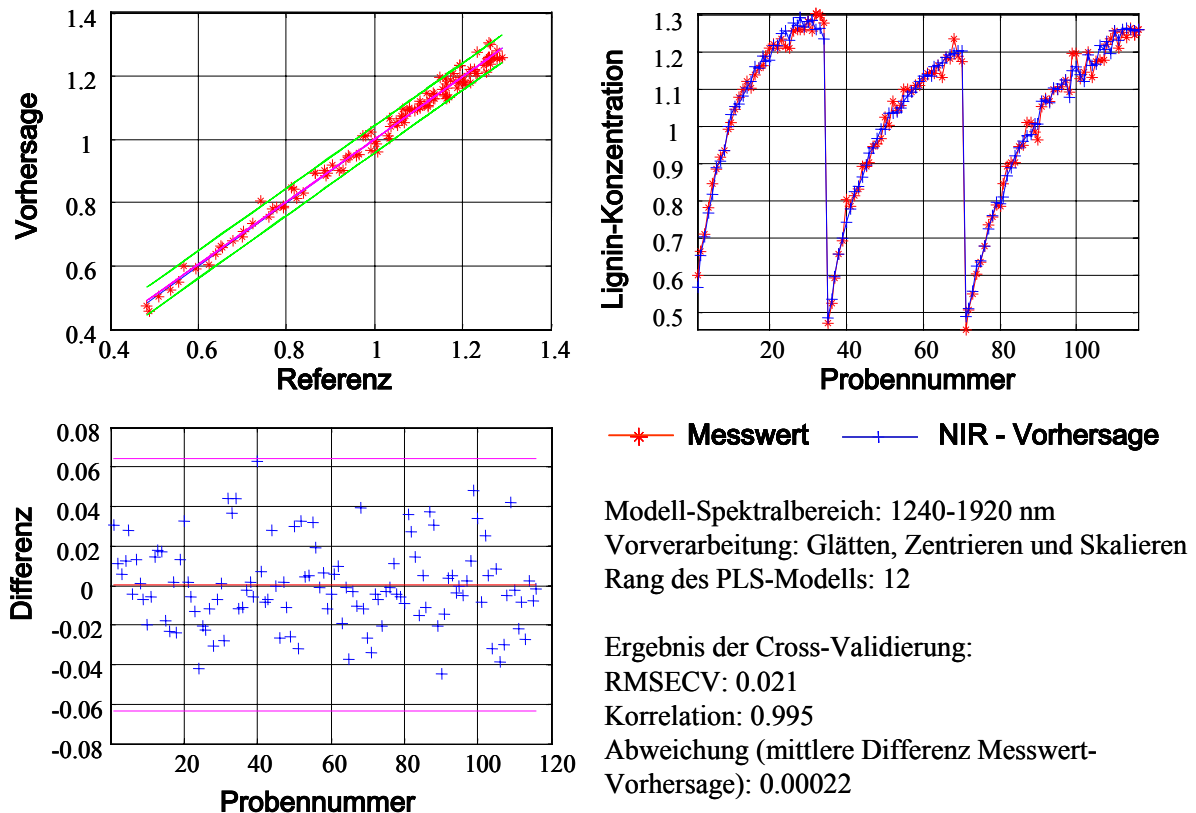


Abbildung 72: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der AOTF-NIR-Spektren für die Lignin-Konzentration

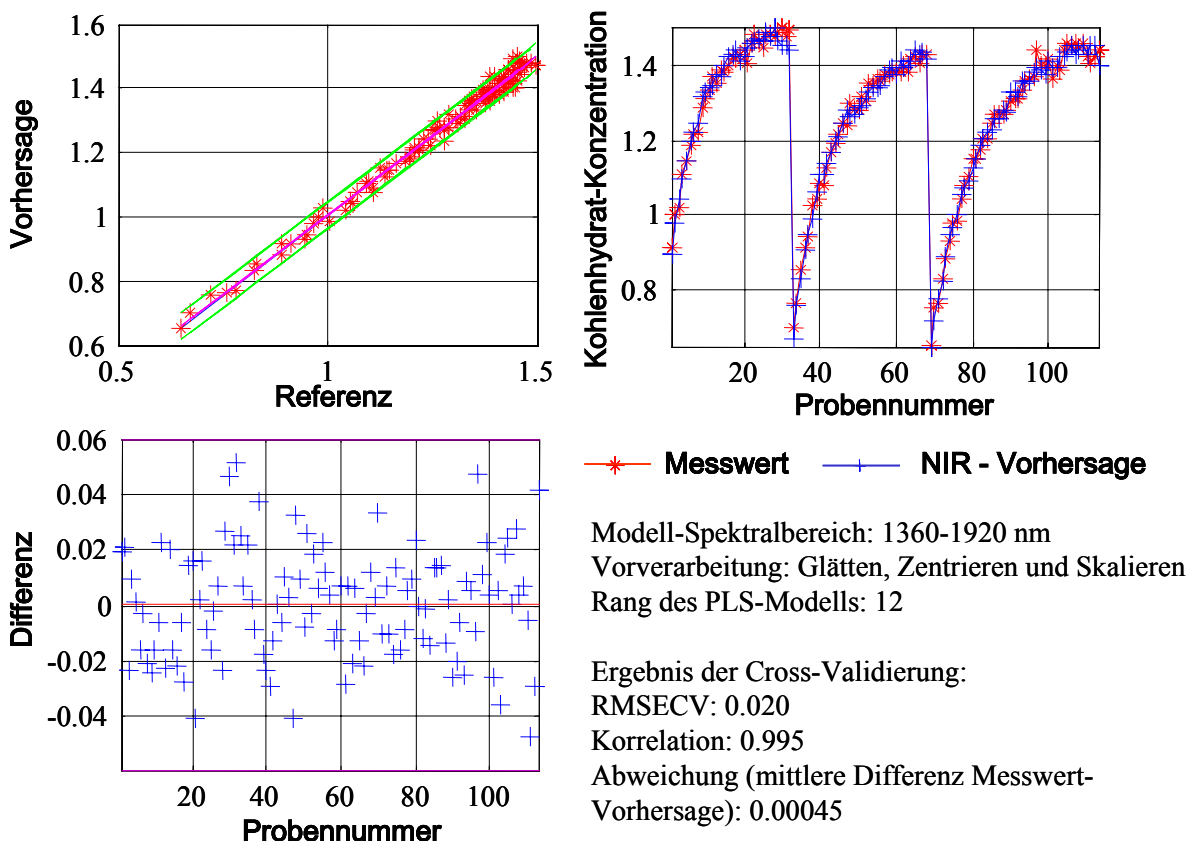


Abbildung 73: Ergebnisse der CROSS-Validierung des PLS-Kalibrationsmodells der AOTF-NIR-Spektren für die Kohlenhydrat-Konzentration

Tabelle 13: Ergebnisvergleich der Kalibrationsmodelle von FT-NIR-Spektren und AOTF-NIR-Spekten

Modelle	NaOH		Lignin		Kohlenhydrate	
	FT-NIR	AOTF-NIR	FT-NIR	AOTF-NIR	FT-NIR	AOTF-NIR
Vorverarbeitung	Glätten Zentrieren	Glätten	Glätten Vektor- normieren	Glätten Zentrieren Skalieren	Glätten Vektor- normieren	Glätten Zentrieren Skalieren
Wellenlängen- bereich[nm]	1107-1210 und 1335-1781	1240-1600	1201-1781	1240-1920	1106-1210	1360-1920
Rang des PLS- Modells	8	8	17	12	17	12
RMSECV	0.380	0.500	0.018	0.021	0.021	0.020
Korrelation	0.984	0.950	0.996	0.995	0.995	0.995
Abweichung	-2.2×10^{-3}	-1.0×10^{-3}	4.2×10^{-4}	2.2×10^{-4}	1.1×10^{-3}	4.5×10^{-4}

Aus Tabelle 13, wo die Ergebnisse der Kalibrationsmodelle von FT- und AOTF-NIR-Spektren direkt miteinander verglichen werden, wird deutlich, dass mit beiden Spektrometern vergleichbar gute Kalibrierungsergebnisse für die NaOH-, Lignin- und Kohlenhydrat-Konzentration erzielt werden können, und das trotz der geringeren Auflösung des AOTF-Spektrometers. Die Fehler der Kalibrationsmodelle für alle drei Konzentrationen durch die AOTF-Spektroskopie sind zwar geringfügig größer, aber dafür ist das AOTF-NIR-Spektrometer wesentlich kostengünstiger und robuster. Diese Vorteile können bei der Durchsetzung des AOTF-NIR-Spektrometers für Routinemessungen in der Industrie eine entscheidende Rolle spielen.

3.5 Konzept der Online-Prozessüberwachung mittels NIR-Spektroskopie

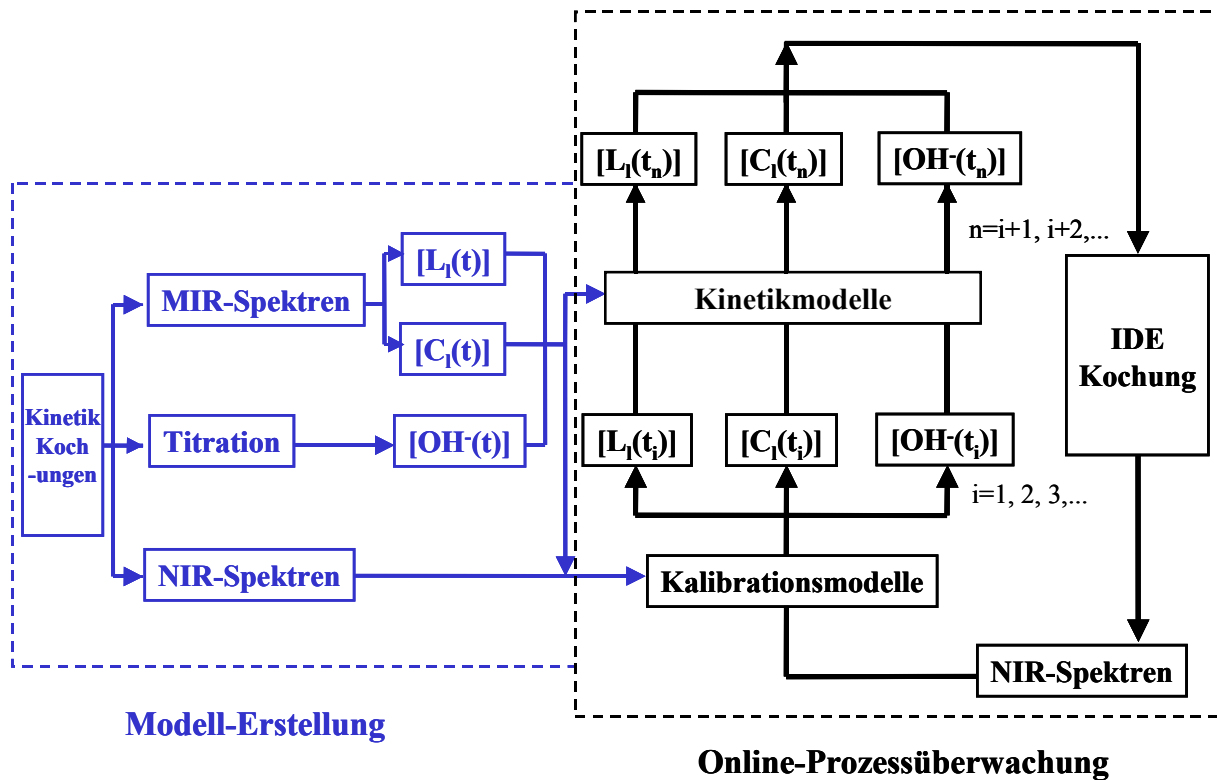


Abbildung 74: Konzept der Online-Prozessüberwachung mittels NIR-Spektroskopie

Abbildung 74 stellt ein Schema des Konzepts für die Online-Prozessüberwachung mittels NIR-Spektroskopie aus der vorliegenden Arbeit als Flussdiagramm dar. Zum Erreichen des eigentlichen Zieles, nämlich der Online-Prozessüberwachung, hier im Diagramm mit schwarzgestricheltem Viereck eingerahmt, setzt die Modell-Erstellung, hier im Flussdiagramm mit blaugestricheltem Viereck begrenzt, voraus. Für die Modell-Erstellung werden Kinetikkochungen nach dem IDE-Verfahren benötigt. Diese können in Labormaßstab oder im realen Kocher erfolgen, wobei die jenigen im Labormaßstab mit weniger Aufwand verbunden sind. Die Prozessparameter der Kinetikkochung wie Kochtemperaturen und Alkalikonzentration müssen innerhalb der Grenzbereiche des realen Prozesses variieren. Die Modellerstellung basiert auf der Analyse der Kochlaugenproben, die während der Kochung in bestimmten zeitlichen Abständen entnommen werden. Dabei werden die Kinetikmodelle für die Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation (gemäß Abschnitt 3.3.2) erstellt. Als analytische Methoden der Kochlaugenproben dienen die nasschemische Titration zur Bestimmung der Effektiv-Alkali-Werte $[OH^-(t)]$ und die MIR-Spektroskopie zur Bestimmung der Konzentrationen der in den Laugen aufgelösten Abbauprodukte des Lignins $[L_1(t)]$ und Kohlenhydrate $[C_1(t)]$. Die Analytik der Kochlaugenproben hierfür erfolgt offline. Die wichtigsten Konstanten der Kinetikmodelle, die Aktivierungsenergie (E_a) und die Reaktionsordnungen für die beiden parallel

laufenden Reaktionen werden hierbei bestimmt. Da diese Konstanten nur von der Reaktion abhängig sind, gelten sie auch für die Kochungen im realen Kocher. Anders sind die Konstanten wie die Geschwindigkeitskonstante k und die Gesamtligninkonzentration L_0 und die Gesamtkohlenhydratkonzentration C_0 im Holz, die von der Ethanolkonzentration in der Lauge und/oder der Holzart der Hackschnitzel abhängig sind. Sie müssen deshalb individuell für die jeweilige Kochung bestimmt werden. Die analytischen Daten $[OH(t)]$, $[L_l(t)]$ und $[C_l(t)]$, die für die Erstellung der Kinetikmodelle verwendet werden, dienen gleichzeitig als Referenzdaten für die Erstellung der Kalibrationsmodelle der NIR-Spektren (gemäß Abschnitt 3.4). Die Aufnahme der NIR-Spektren der Kochlaugeproben aus den Kinetikkochungen hierfür erfolgte ebenfalls offline. Bei der Erstellung der Kalibrationsmodelle werden die Korrelationen zwischen den NIR-Spektren bzw. bestimmten Spektralbereichen der NIR-Spektren und den ermittelten Konzentrationen $[OH(t)]$, $[L_l(t)]$ und $[C_l(t)]$ gesucht. Kalibrationsmodelle geben die beste Korrelation bzw. die kleinsten Abweichungen zwischen Messdaten und Referenzdaten wieder.

Die Kinetikmodelle der Delignifizierung und der Kohlenhydratdegradation zusammen mit den Kalibrationsmodellen der NIR-Spektren sind die wichtigsten Voraussetzungen für die online Prozessüberwachung. Erstmals wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass die Auswertungsdaten der MIR-Spektren der Kochlauge als Konzentrationen der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate zur Ermittlung der Kinetikmodelle der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus und zugleich als Referenzdaten für die Erstellung der Kalibrationsmodelle der NIR-Spektren geeignet sind.

Die online Messungen für die Prozessüberwachung im realen Kocher erfolgen dann durch NIR-Spektroskopie, gekoppelt durch einen Lichtleiter mit einer Sonde, die direkt in der Kochlauge im Kocher montiert werden kann. Die Kalibrationsmodelle übersetzen die zu den Zeitpunkten t_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) aufgenommenen NIR-Spektren in Konzentrationen der Ligninabbauprodukte $[L_l(t_i)]$, der Kohlenhydratabbauprodukte $[C_l(t_i)]$ und des Effektiv-Alkali-Wertes $[OH(t_i)]$. Somit können die Kochverläufe verfolgt oder auch mit Hilfe der Kinetikmodelle vorhergesagt werden, beispielsweise für die Konzentrationen von Effektiv-Alkali $[OH(t_n)]$, der Ligninabbauprodukte $[L_l(t_n)]$, der Kohlenhydratabbauprodukte $[C_l(t_n)]$ für einen späteren Zeitpunkt t_n ($n = i+1, i+2, i+3, \dots$). Aus der Modellberechnung ergeben sich auch die prozessspezifischen fiktiven Werte der Gesamtkonzentration des Lignins im Holz L_0 und der Kohlenhydrate C_0 , die zur Berechnung des Delignifizierungsgrades $\frac{[L_l(t)]}{L_0}$ und des Degradations-

grades der Kohlenhydrate $\frac{[C_l(t)]}{C_0}$ benötigt werden. Ferner besteht die Möglichkeit, anhand der Daten die Zellstoffqualität vorherzusagen, da zwischen dem gelösten Lignin und dem Restlignin im Zellstoff, definiert als die Kappazahl, ein direkter Zusammenhang besteht, der wie folgt beschrieben werden kann: Kappazahl $\propto L_{rest} = L_0 - [L_l(t_n)]$. Von großer Bedeutung ist auch die Kohlenhydratdegradation, die direkten Einfluss auf die Zellstoffqualität hat und mit der Zellstoffausbeute und einer Reihe von Zellstoffeigenschaften wie z.B. Viskosität und Faserlänge direkt korreliert. Da mit den Online-Messungen in kurzer Zeit nach Beginn der Kochung die Aufschlussergebnisse vorausberechnet werden können, kann der optimale Zeitpunkt des Abbruches der Kochung im Voraus bestimmt werden. Im Falle von Abweichungen vom Ziel des Prozesses während einer Kochung, die durch die Online-Überwachung festgestellt werden kann, ist dann die Möglichkeit gegeben, nach Bedarf die Prozessparameter, wie z.B. die Effektiv-Alkalikonzentration oder die Kochtemperatur so zu regeln, dass der Prozess in die gewünschte Richtung läuft. Darüber hinaus ermöglichen Onlineüberwachung und -vorhersage ein verbessertes Management bei der Zellstoffproduktion hinsichtlich der Stoff- und Energieplanung.

Für die Kochungen in kontinuierlich betriebenen Kochern, die in der Verfahrenstechnik als kontinuierliches Strömungsrohr behandelt werden, ist es ebenfalls möglich, nach oben beschriebenem Konzept die Online-Überwachung durchzuführen. Im diskontinuierlichen Kocher, wo die Kochlauge und die herausgelösten Abbauprodukte in homogener flüssiger Phase vorliegen, sind die Konzentrationen der Komponenten an jeder Stelle des Kochers gleich und hängen nur von der Reaktionszeit ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird demzufolge als die zeitliche Abhängigkeit der Konzentrationen definiert. Hingegen bleiben die Konzentrationen der einzelnen Komponenten an jeder Stelle des Kochers während einer stationär laufenden kontinuierlichen Kochung zeitlich konstant. Es bestehen aber die Konzentrationsprofile für die einzelnen Komponenten in Abhängigkeit von der axialen Position x entlang des Produktionsflusses. Dies ist vergleichbar mit den zeitlichen Konzentrationsprofilen im diskontinuierlichen Kocher. Die Reaktionsgeschwindigkeit im kontinuierlich betriebenen Kocher wird demnach als die örtliche Abhängigkeit der Konzentration definiert. Die Geschwindigkeitsgleichungen für den Verbrauch an Effektiv-Alkali NaOH, die Delignifizierung und Kohlenhydratdegradation für die kontinuierlichen Kochungen können somit ähnlich wie die für die diskontinuierliche Kochung beschrieben werden, nur dass anstatt der zeitlichen die örtlichen Konzentrationen als die Variablen in den Gleichungen herangezogen werden. Gleichung 26, Gleichung 27 und Gleichung 31 können somit wie folgt umformuliert werden:

$$\text{Gleichung 34} \quad r_L = \frac{d[L_i(x)]}{dx} = \frac{k_L(T)}{v_0} \cdot ([L_0] - [L_i(x)])^a \cdot ([OH^-(x)])^b$$

$$\text{Gleichung 35} \quad r_C = \frac{d[C_i(x)]}{dx} = \frac{k_C(T)}{v_0} \cdot ([C_0] - [C_i(x)])^a \cdot ([OH^-(x)])^b$$

$$\text{Gleichung 36} \quad -\frac{d[OH(x)]}{dt} = \frac{k_{OH}(T)}{v_0} \cdot [OH^-(x)] = \frac{k_{0,OH}}{v_0} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(x)]$$

Dabei ist v_0 die Flussgeschwindigkeit im kontinuierlich betriebenen Kocher. Für die Erstellung der Kinetikmodelle werden Proben an verschiedenen Stellen des Kochers entlang des Produktionsflusses x_1, x_2, \dots, x_n entnommen, mit deren analytischen Daten $[OH(x)]$, $[L_i(x)]$ und $[C_i(x)]$ werden die Kinetikmodelle (Gleichung 34, Gleichung 35, Gleichung 36) angefitet. Durch die Online-NIR-Messung der Kochlauge an einigen Positionen am Anfang des Produktflusses x_i ($i = 1, 2, \dots$), ist es möglich, mit Hilfe der Kalibrationsmodelle und der Kinetikmodelle die Prozessparameter am Ende des Produktflusses x_n ($n = i+1, i+2, \dots$) vorherzusagen.

Der wichtigste Baustein des Konzeptes ist die Verwendung der MIR-Spektraldaten der Kochlaugeproben als Konzentrationen der Lignin- und Kohlenhydratabbauprodukte zur Erstellung der Kinetikmodelle und der Kalibrationsmodelle der NIR-Spektren. Die Messdaten der Online-NIR-Messungen können direkt durch die einmalig mit den MIR-Spektraldaten als Referenz erstellten Kalibrationsmodellen zu den für die Vorhersage benötigten Modellvariablen umgewandelt werden. Dies kann auch für die Online-Überwachung der Zellstoffkochung der vorhandenen konventionellen Sulfat(Kraft)- und Sulfit-Prozesse angewendet werden. Obwohl sich deren Reaktionsmechanismen von denen des IDE-Prozesses unterscheiden, besteht jedoch die Möglichkeit, durch die charakteristischen Absorptionsbanden im MIR-Spektralbereich die Konzentrationen der Edukte und der Abbauprodukte in der Kochlauge zu bestimmen. Auf dieser Datenbasis können Kinetikmodelle für die Abbaureaktionen und die entsprechenden Kalibrationsmodelle für die NIR-Spektroskopie erstellt werden. Mit deren Hilfe können die Online-Überwachung der Kochprozesse durch die direkte NIR-spektroskopische Messung der Kochlauge in den vorhandenen Kochern realisiert werden. Die bisherigen Schwierigkeiten beim Einsatz der NIR-Spektroskopie für die Online-Überwachung der Zellstoffkochung lagen in fehlenden geeigneten Kalibrationssystemen für die NIR-Spektroskopie. Die klassische Vorgehensweise hierfür ist, mit geeigneten Modellsubstanzen künstliche Kalibrationslösungen mit vorgegebenen Konzentrationen herzustellen, die als Referenzen für die Kalibration dienen. Diese Methode ist nur für die anorganischen Aufschlusschemikalien wie NaOH, Na_2CO_3 und Sulfit durchführbar, ist aber für die Abbauprodukte des

Lignins und der Kohlenhydrate aufgrund der Komplexität ihrer Zusammensetzung nahezu unmöglich. Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Konzentrationen des Lignin und der Kohlenhydrate in der Kochlauge ist die nasschemische Ausfällungsmethode nach TAPPI-Vorschriften. Durch die Ausfällung können nicht alle Abbauprodukte erfasst werden und die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate können sich bei der Konzentrationsbestimmung gegenseitig stören. Daher ist diese Methode ungenau, abgesehen von den möglichen Durchführungsfehlern durch den Operator. Mit dem in dieser Arbeit entwickelten Konzept ist diese Problematik umgangen worden, und der Einsatz der NIR-Spektroskopie zur Online-Überwachung des Kochprozesses bei der Zellstoffstellung einen entscheidenden Schritt weiter gekommen.

4 Vergasung der IDE-Ablauge zur Stoff- und Energierückgewinnung

Nach dem Aufschlussprozess bleiben die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate in der Schwarzlauge zurück, die zur Energiegewinnung genutzt werden. Die anorganischen Aufschlussmittel, die sich ebenfalls in der Schwarzlauge befinden, werden weitgehend regeneriert und für die Aufschlussprozesse erneut eingesetzt. Das seit 1930 etablierte Regenerierungsverfahren zur Stoff- und Energierückgewinnung für den Kraftprozess erfolgt durch die Verbrennung der Schwarzlauge im sogenannten *Thomlison*-Verbrennungskessel [62].

Die Vergasung stellt eine vielversprechende Alternative zur Verbrennung beim Regenerierungsprozess der Schwarzlauge zur Energie- und Stoffrückgewinnung dar [63, 64]. Die erreichbare Energieeffizienz durch Vergasung kombiniert mit einer Gas- und Dampfturbine ist vielfach höher als der konventionelle Verbrennungsprozess [65-67]. Das ist die treibende Kraft für die Entwicklung von neuartigen Vergasungsprozessen. Durch Verbrennen der gereinigten Produktgase aus dem Vergasungsprozess in einer Gasturbine, die mit einem Abhitze-kessel und einer Dampfturbine gekoppelt ist (Kraft-Wärme-Kopplung) [68, 69], wird der Energieinhalt der Ablauge mit hohem Wirkungsgrad genutzt. Zu den potentiellen Vorteilen der Schwarzlaugenvergasung gehören auch die niedrigen Emissionswerte und die fehlende Gefahr der Schmelzwasserexplosion (Fachbegriff für die Explosionen beim Schwarzlaugenverbrennungsprozess, die durch Kontakt von Wasser in Laugentropfen mit heißer Schmelze am Boden des Reaktors verursacht werden). Aufgrund der besseren energetischen Nutzung wird viel weniger CO₂ pro eingesetzter Schwarzlaugeneinheit durch Vergasung als durch Verbrennung freigesetzt.

Der Begriff BLGCC (*black liquor gasification combined cycle*) kennzeichnet die Verfahren der Schwarzlaugenvergasung mit integrierter Energiegewinnung durch kombinierten Dampf- und Gas-Kreislauf [70, 71]. Für den Kraft-Prozess ist diese Technologie in den letzten 15 Jahren intensiv erforscht worden. Einige weit entwickelte Verfahren befinden sich derzeit in der Erprobung im kommerziellen Maßstab [72, 73]. Das Kennzeichen der Vergasung ist die unterstöchiometrische Verbrennung bei einem Luftverhältnis $\lambda \approx 0.3$, wodurch ein Produktgas mit hohem Brennwert entsteht. Je nach eingesetztem Vergasungsmittel, z. B. Luft, Wasser-

dampf oder reinem Sauerstoff, kann der Heizwert des Gases entsprechend beeinflusst werden. Es wird zwischen Hoch- und Niedertemperaturvergasung unterschieden. Die Hochtemperaturverfahren werden bei einer Temperatur von 950-1000°C durchgeführt, die oberhalb des Schmelzpunktes der anorganischen Natriumverbindungen liegt. Als Rückstand wird eine Schmelze erhalten. Die Betriebstemperaturen der Niedertemperaturverfahren liegen unterhalb 700°C, wobei der Rückstand der Vergasung in fester Pulverform vorliegt.

Für den Einsatz in einer Gasturbine werden an die in der Vergasung erzeugten Produktgase gewisse Anforderungen gestellt [74, 75]. Um einen möglichst hohen Wirkungsgrad zu erzielen, sollte das Gas möglichst nicht abgekühlt werden. Dadurch wird eine technisch anspruchsvolle Heißgasreinigung notwendig. Das Gas sollte außerdem einen möglichst hohen Heizwert und niedrigen Teer- und Staubgehalt aufweisen. Die kritische Größe für den Einsatz in Gasturbinen ist der Gehalt an gasförmigen Alkalimetall-Verbindungen, die bei der Abkühlung in der Gasturbine kondensieren und die Anlage beschädigen. Für eine Ausscheidung in der Gasreinigung muss das Gas mindestens unter 600°C abgekühlt werden [76]. Im Falle der Vergasung von Schwarzlauge, die Natrium mit einem durchschnittlichen Massenanteil von 20% aufweist, ist das Problem entsprechend signifikant.

Die bisherigen Erfahrungen bei der Vergasung der Kraftschwarzlauge [77-79] haben gezeigt, dass die Hauptschwierigkeiten der Schwarzlaugevergasung beim Kraftprozess im Energieverlust beim Reinigungsprozess der Produktgase liegen. Durch diesen Reinigungsprozess kann die erhoffte hohe Energieeffizienz realisiert werden. Zudem ist die Konvertierung der Schwefelverbindungen problematisch. Für die Reduktion der Schwefelverbindungen werden extra Prozesse benötigt. Unter den Betriebsbedingungen mit hoher Temperatur und hohem Druck treten starke Korrosionen der Anlage auf, was zusätzliche Anforderungen an die Werkstoffe für die Auskleidung der Reaktorwand stellt [80-82].

Bei dem neuartigen IDE-Verfahren, in dem keine Schwefelverbindungen als Aufschlusschemikalien eingesetzt werden, bleibt die Problematik der Reduktion der Schwefelverbindungen erspart. Ferner wird erwartet, dass die Reinigung der Vergasungsprodukte aufgrund der fehlenden Schwefelverbindungen weniger aufwendig ist.

Das Hauptziel dieses Teils der Arbeit war, Vergasungsversuche von Ablauge aus dem IDE-Verfahren unter verschiedenen Bedingungen (Temperaturen und Vergasungsmitteln) durchzuführen und die daraus resultierenden Gasprodukte, deren Zusammensetzung zu analysieren und deren Menge quantitativ zu bestimmen. Zusätzlich zu den Gasprodukten wurden die Rückstände untersucht, um Rückschlüsse auf den Verlust der Alkalimetallverbindungen (speziell Natriumverbindungen) zu ziehen.

4.1 Vergasungsvorgang

Allgemein wird Vergasung als thermische Umwandlung fester oder flüssiger organischer Substanz durch Pyrolyse oder partielle Pyrolyse und Oxidation in brennbare Gasprodukte definiert. Die Hauptprodukte dieser thermischen Umwandlung organischer Substanzen sind Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan.

Die Vergasung von Schwarzlauge besteht aus einer Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen, deren Ablauf noch nicht komplett geklärt ist. Wie beim Verbrennungsprozess wird die eingedickte Schwarzlauge vorgewärmt und mit einer sogenannten Laugenpistole in den Reaktor eingesprüht. Der durchschnittliche Durchmesser der Schwarzlaugentröpfchen beträgt 2-3 mm. Die folgenden Teilschritte, grafisch dargestellt in Abbildung 75, erfolgen nachdem sich die Tröpfchen im Reaktor befinden:

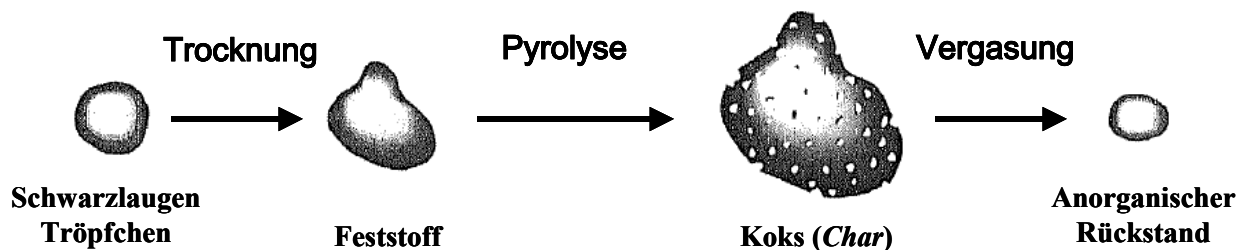


Abbildung 75: Teilschritte der Schwarzlaugenvergasung [83]

1. Trocknung: Verdampfung des Wassers aus der Schwarzlauge
2. Pyrolyse: Thermische Zersetzung der organischen Komponenten der Schwarzlauge. Dabei entstehen die niedermolekularen Pyrolysegase. Das Volumen des Tröpfchens vergrößert sich um ein Vielfaches durch den Schwelleffekt.
3. Vergasung: Reaktion des Pyrolysekokes mit den umgebenen Gasen wie H_2O und CO_2 . Zurück bleiben die anorganischen Salze, vorwiegend Natriumcarbonat.

Die Teilschritte verlaufen zwar hintereinander, zwischen ihnen gibt es jedoch keine klare Abgrenzung. Die Überschneidung der drei Phasen tritt insbesondere stark bei Tröpfchen mit Durchmessern von größer als 3 mm auf.

4.1.1 Trocknung

Die Trocknung, das Abdampfen des Wassers der Schwarzlauge, ist ein physikalischer Vorgang, wobei der Wärmetransport eine entscheidende Rolle spielt. Die Größe der Oberfläche des Tröpfchens bzw. die Kontaktfläche des Wärmeaustauschs und die Geschwindigkeit des Wärmetransports entscheiden über die Dauer der Trocknungsphase. Untersuchungen zeigen, dass die Trocknungszeit proportional zum Durchmesser des Tröpfchens und umgekehrt proportional zur Temperatur ist. Um eine Schmelzwasserexplosion zu vermeiden, die durch Vo-

lumenexpansion des Wasser bei Kontakt mit heißer Schmelze am Boden des Reaktors verursacht wird, dürfen die Schwarzlaugentröpfchen den Reaktorboden frühestens nach Beendigung der Trocknung erreichen. Größere Tröpfchen sollen daher vermieden werden.

Gleich nachdem das Schwarzlaugen-Tröpfchen hoher Temperatur ausgesetzt ist, vergrößert sich sein Volumen um das 1.3-1.6-fache. Beim Verdampfen des Wassers bleibt das Volumen des Tröpfchens konstant. Anschließend tritt die Pyrolyse normalerweise dann ein, wenn das Tröpfchen noch ca. 5% Feuchtigkeit enthält.

4.1.2 Pyrolyse

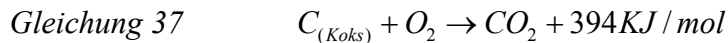
Die Pyrolyse dominiert bei weiter steigender Temperatur des Schwarzlaugentröpfchens, mit oder ohne Anwesenheit von Sauerstoff. Die organischen Komponenten in Schwarzlauge zersetzen sich in Gase wie Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O), sowie brennbare Kohlenmonoxid (CO), Wasserstoff (H_2) und niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (C_xH_y), dabei überwiegt Methan (CH_4). Je höher die Temperatur ist desto schneller werden die Pyrolysereaktionen. Die Zusammensetzung der Pyrolysegase und somit ihre Heizwerte hängen von der Pyrolysetemperatur ab.

Die Schwellung ist ein Begleitphänomen der Pyrolyse. Das Volumen des Tröpfchens kann sich dabei je nach Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit auf mehr als das 30-fache vergrößern. Die Abhängigkeit der Schwellung von der Zusammensetzung der Schwarzlauge und den Pyrolysebedingungen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Der in der Festphase verbliebene Anteil des Schwarzlaugentröpfchens wird als Koks (*Char*) bezeichnet. Dieser enthält ca. 85% anorganische Salze und 15% organischen Kohlenstoff. Durch die Quellung wird der Koks porös und schwammartig mit Hohlräumen und dadurch vergrößerter Oberfläche. Durch die vergrößerte Kontaktfläche kann die anschließende Vergasung beschleunigt werden.

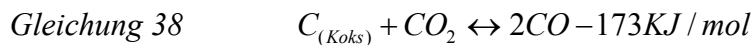
4.1.3 Vergasung

Die Vergasung schließt sich an die Pyrolyse an. Dabei gehen die kohlenstoffhaltigen Pyrolysekokse bei hoher Temperatur unter Zugabe eines Vergasungsmittels in gasförmigen Brennstoff über. Im Rückstand der Vergasung bleiben die anorganische Salze, die als Asche oder Schlacke bezeichnet werden. Als Vergasungsmittel werden Dampf, Kohlendioxid, Sauerstoff oder Luft verwendet. Die Zufuhr von Sauerstoff dient zur Energieerzeugung, die für die endothermen Reaktionen beim Vergasungsprozess benötigt werden. Die Vergasungsprodukte hängen von dem Vergasungsmittel ab. Abhängig von diesen läuft die Vergasung nach folgenden Reaktionsgleichungen ab:

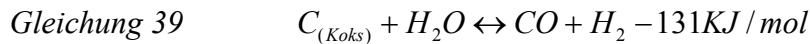
Oxidation (exotherm):



Boudouard-Reaktion (endotherm):



Wassergas-Reaktion (endotherm):



Boudouard- und Wassergas-Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen, die sowohl von der Temperatur als auch vom Druck im Reaktor stark abhängig sind. Es ist unwahrscheinlich, dass sich die Gasmischung im laufenden Vergasungsprozess im vollständigen Gleichgewicht befindet, das thermodynamische Gleichgewicht gibt jedoch die Reaktionsrichtung vor. Die Gasmischung wird bei den meisten theoretischen Untersuchungen vereinfacht als Gleichgewichtssystem betrachtet. Die *Boudouard*- und Wassergasreaktionen sind endotherm. Nach *Le Chatelier* führt eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung auf die Reaktionsprodukte. Die Verteilung von CO/CO₂ durch das *Boudouard*-Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur unter Atmosphärendruck ist in Abbildung 76 dargestellt. Hohe Temperaturen begünstigen die Bildung von CO. Ähnlich verläuft die Wassergasreaktion. Bei hoher Temperatur verschiebt sich das Wassergasgleichgewicht zur vermehrten Bildung von CO und H₂. Beide Reaktionen führen zur Volumenexpansion des Gasgemischs. Eine Erhöhung des Druckes bewirkt eine Verschiebung der Gleichgewichtslage zugunsten der Ausgangsstoffe, der Umkehrreaktion der Vergasung.

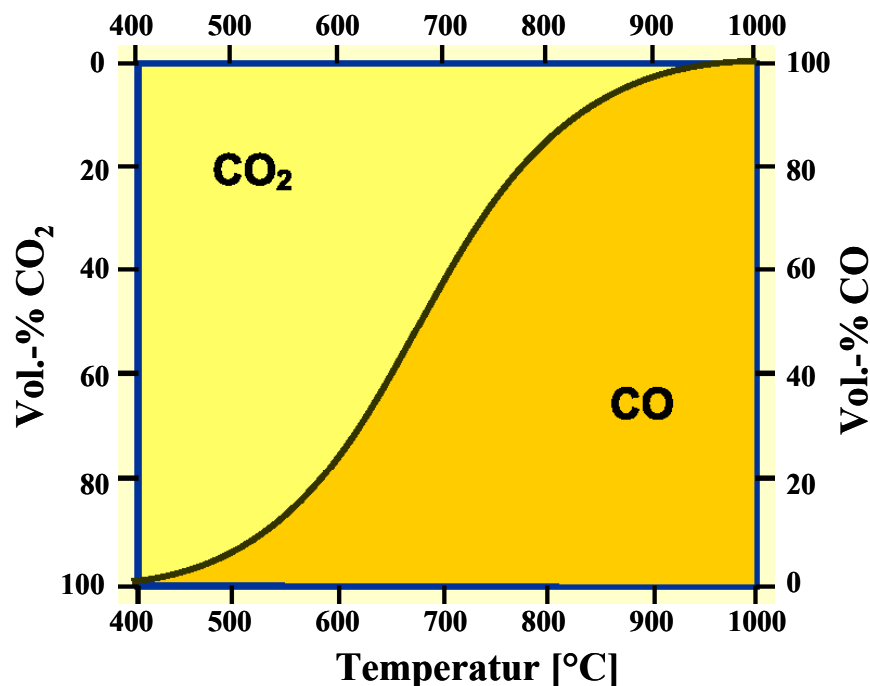


Abbildung 76: Gleichgewicht der Boudouard-Reaktion bei Atmosphärendruck

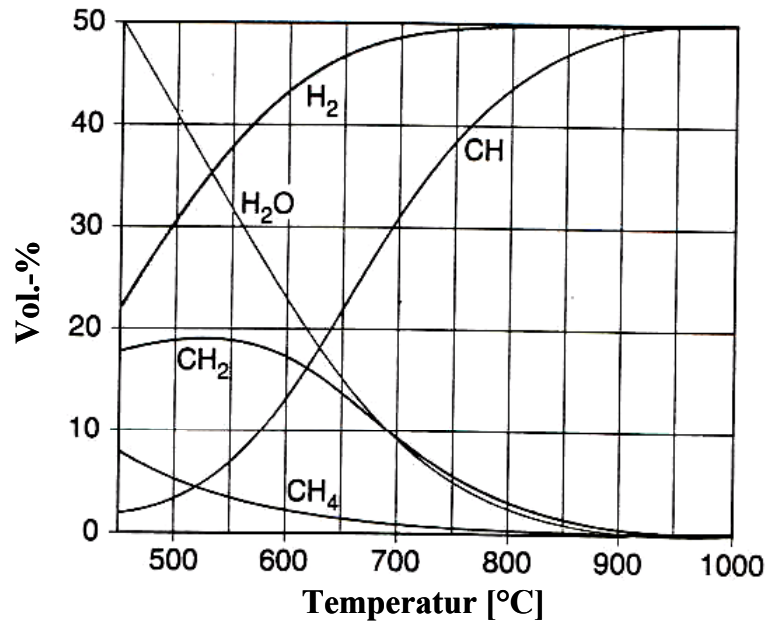


Abbildung 77: Gleichgewichtsgaszusammensetzung bei der Vergasung von Kohlenstoff mit Wasserdampf [84]

Abbildung 77 zeigt die erwarteten Gaszusammensetzungen bei der Vergasung von Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Voraussetzung dafür ist, dass sich die Gas Mischung im Gleichgewicht befindet.

Die große Oberfläche des porösen Kokes, verursacht durch die Schwellung während des Pyrolyseprozesses, begünstigt die heterogenen Vergasungsreaktionen.

Von den drei Teilschritten - Trocknung, Pyrolyse und Vergasung - wird angenommen, dass die Vergasungsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da die Vergasungsreaktionen zwischen festen und gasförmigen Reaktionspartnern stattfinden.

4.2 Eigenschaften der IDE-Ablauge

Für die Vergasungsversuche wurde Ablauge aus Laborkochungen nach dem IDE-Verfahren verwendet. Die Ablauge wird bei 105°C im Ofen eingedampft, der verbliebene trockene Feststoff wird zur Pulverform zermahlen und im Exsikkator aufbewahrt. Die Vergasungsversuche wurden mit diesem Ablaugenpulver durchgeführt.

Elementare Zusammensetzung

Die Ergebnisse der Elementaranalyse des Ablaugenpulvers aus den IDE-Kochungen wird mit denen aus dem Kraftprozess als Referenz in Tabelle 14 verglichen.

Der Trockenmasseanteil der Ablauge aus den IDE-Laborkochungen ist 9.5%, und daher kleiner als der der Kraft-Ablauge (17.3%). Ein wichtiger Grund dafür ist der Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel im IDE-Prozess anstatt von Natriumsulfid-Salz im Kraft-Prozess. Der Anteil von Schwefel in der IDE-Lauge reduziert sich auf unter 0.1%, während er in der Kraft-

Lauge 5-6% beträgt. Der Massenanteil von Kohlenstoff und Wasserstoff erhöht sich entsprechend in der IDE-Ablauge. Ähnliche Natrium-Anteile weisen die Ablaugen aus beiden Prozessen auf.

Tabelle 14: Elementare Zusammensetzung des IDE- und des Kraft-Laugenpulvers (Die Elementaranalysen wurden in Analyselabor der Firma Andritz (Finnland) durchgeführt.)

Elemente	IDE	Kraft
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
C	37.3	29.5
H	4.2	3.4
N	<0.1	<0.1
S	<0.1	5.55
Na	20.9	20.9
K	0.09	1.7
Cl	<0.1	0.42
O	37.1	38.4

Thermische Eigenschaften

Thermogravimetrie (TG), die gravimetrische Verfolgung der Massenänderung einer Probe, die einem Temperaturprogramm unterworfen wird, gibt die thermischen Eigenschaften und die Reaktivität der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die Differentialthermogravimetrie(DTG)-Kurve wird aus dem TG-Signal durch die Ableitung nach der Temperatur gebildet. Die Maxima der DTG-Kurve liegen an den Stellen, an denen die Probe die größte Massenänderung aufweist.

Abbildung 78 stellt die TG- (in rot) und DTG-Kurve (in blau) des IDE-Ablaugenpulvers dar. Die linke Grafik zeigt die TG- und DTG-Kurve aus der Messung, die unter N₂-Atmosphäre durchgeführt ist, und die rechte zeigt die Messergebnisse unter O₂-Atmosphäre. Bei den Messungen wurden die Proben von Raumtemperatur auf 1000°C aufgeheizt und zugleich die Massenänderungen der Proben verfolgt. Die Aufheizgeschwindigkeit der beiden Messungen betrug 3°C/min.

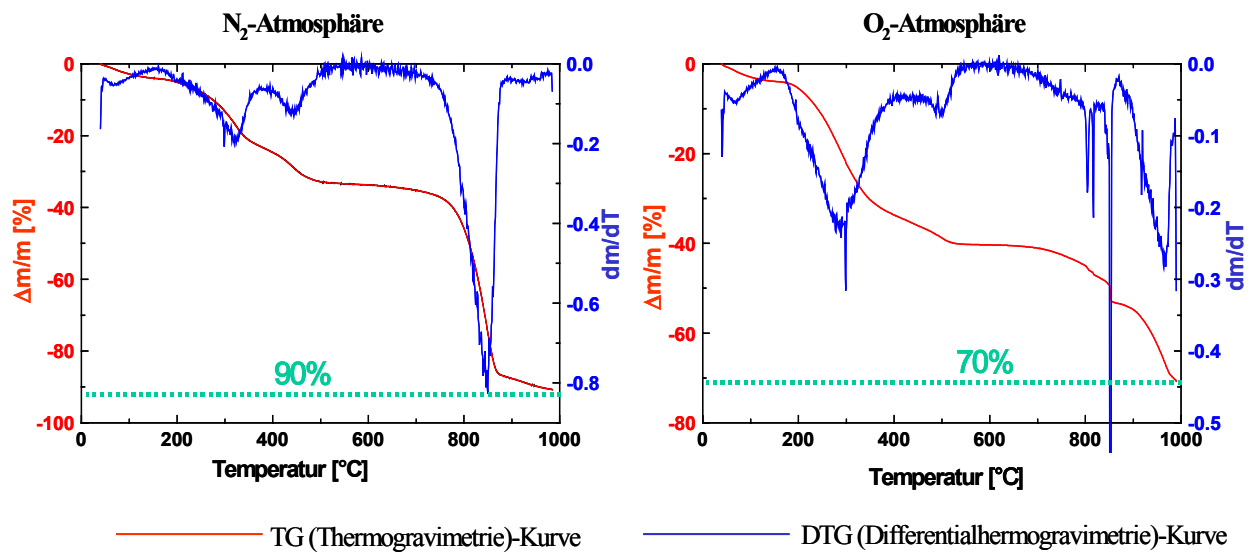
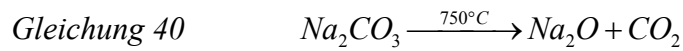


Abbildung 78: Thermogravimetrie- und Differentialthermogravimetrie-Kurve des IDE-Ablaugenpulvers unter N_2 - (links) und O_2 -Atmosphäre (rechts). Die Aufheizgeschwindigkeit beider Messungen beträgt $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Die unter N_2 -Atmosphäre gemessene TG- bzw. DTG-Kurve gibt den Pyrolysevorgang des IDE-Ablaugenpulvers wieder. Unter 200°C herrscht die physikalische Trocknung vor, wobei die Restfeuchte des Pulvers ausgetrieben wird. Das Maximum der DTG-Kurve in dieser Phase liegt bei 67°C . Danach verlangsamt sich der Massenverlust, bei 200°C liegt er bei nur 4%. Ab 200°C treten die Pyrolysereaktionen ein, wobei die Steigung der TG-Kurve deutlich zunimmt. Deren erstes Maximum liegt bei 320°C . Verantwortlich für den Massenverlust in dieser Phase der Pyrolyse sind hauptsächlich die Spaltungen der Seitengruppen der organischen Verbindungen, dabei werden Konstitutionswasser und Kohlendioxid gebildet. Die aliphatischen C-C-Bindungen beginnen auch in dieser Phase aufzubrechen, dabei entstehen niedermolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen, hauptsächlich Methan, während sich das Schwelgut an Kohlenstoff anreichert. Diese Reaktion verläuft in einem weiten Temperaturbereich, erreicht den Höhepunkt bei 440°C und klingt bei 500°C ab. Bei 500°C beträgt der Massenverlust des Ablaugenpulvers ca. 33%. Zwischen 500°C bis 700°C erlitt die Probe kaum Massenverlust. Die C-H-Bindungsbruch tritt erst bei hoher Temperatur ein, wobei Kohlenwasserstoffe Wasserstoff abspalten. Interessanterweise steigt der Massenverlust des Ablaugenpulvers ab 750° rasch an, und erreicht bei 850°C sein Maximum. Zwischen 750 - 890°C gehen 50% der Gesamtmasse verloren. Neben der Entstehung von Wasserstoff, die kaum zum Massenverlust beiträgt, wird dabei vermutlich CO_2 durch die Zersetzung von Natriumcarbonat gebildet (Gleichung 40), dessen Zersetzung ab 750°C startet und langsam mit der Temperatur steigt. Die Reaktion des Natriumcarbonats mit dem im Koks angereicherten reduktiven

Kohlenstoff (Gleichung 41) kann ebenfalls zum Massenverlust der Probe führen [85]. Außer Kohlendioxid und Kohlenmonoxid entsteht dabei gasförmiges elementares Natrium.



Ab 850°C beträgt der Massenanteil des Rückstands nur noch 20% und bei 1000°C nur noch 10%. Anzumerken ist, dass nach der Elementaranalyse Natrium allein 20% der Gesamtmasse des Ablaugenpulvers ausmacht. D.h. mindestens die Hälfte des Natriums geht bei der thermischen Behandlung von der Festphase in die Gasphase verloren.

Die Trocknungsphase des Ablaugenpulvers unter O₂-Atmosphäre bei einer Temperatur unter 200°C verläuft erwartungsgemäß identisch wie unter N₂-Atmosphäre. Ab 200°C zeigen die unter O₂ gemessene TG-Kurve bzw. DTG-Kurve den Massenverlust, der neben der Pyrolyse durch Oxidation der Ablaugeprobe verursacht wird. Im Temperaturbereich von 200-400°C liegt der Massenverlust unter O₂-Atmosphäre deutlich höher im Vergleich zu dem unter N₂-Atmosphäre. Bei 400°C hat die Probe ein Drittel ihrer Gesamtmasse verloren, während der Verlust unter N₂ nur ein Viertel beträgt. Das Maximum des Massenverlustes in diesem Temperaturbereich tritt auch früher ein und liegt bei 290°C. Das ist eine Folge der exothermen Oxidation, wobei Wärme erzeugt wird, die die Innentemperatur der Probe zusätzlich erhöht und die Reaktionen beschleunigt. Ab 400°C laufen die Reaktionen nur noch langsam ab und erreichen bei 500°C ein kleines Maximum, klingen jedoch schnell ab. Der Massenverlust bei 540°C beträgt 40%, höher als der unter N₂-Atmosphäre bei gleicher Temperatur (33%). Zwischen 540-700°C weist die Probe kaum Massenverlust auf, ähnlich wie bei der Pyrolyse unter N₂-Atmosphäre. Zwischen 700 bis 850°C steigt der Massenverlust wieder langsam um 13% auf 53% an, zu dem hauptsächlich die thermische Zersetzung des Natriumcarbonats beiträgt. Oberhalb 900°C steigt der Massenverlust erneut rasch an, bis sein Maximum bei 965°C erreicht wird. Der gesamte Massenverlust der Probe beträgt bei 1000°C 70%, davon 16% bei Temperaturen zwischen 900-1000°C.

Interessant ist die Beobachtung, dass der Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 750°C und 1000°C unter Sauerstoff nur 28% beträgt, während er im gleichen Temperaturbereich unter Stickstoff bei 53% liegt. Der Grund dafür kann der unterschiedliche Natriumverlust des Ablaugepulvers in unterschiedlicher Gasumgebung sein. Während der thermischen Behandlung wird reduzierender Kohlenstoff angereichert, der Natrium-Ionen zum elementaren Natrium reduzieren kann. Das Elementarnatrium besitzt einen viel niedrigeren Schmelz- bzw. Siedepunkt als Natriumsalze und kann leichter als diese verdampfen oder als kleine Par-

tikel in die Gasphase gehen. Unter oxidativer Atmosphäre (O_2) tendiert die Kohlenstoffkonvertierung in Richtung der Bildung von CO_2 durch Oxidation. Weniger Kohlenstoff bleibt in der Festphase, der zur Reduktion der Natrium-Ionen und damit zum flüchtigen Elementarnatrium führen kann. Auch das gebildete Elementarnatrium bleibt unter der oxidativen Gasumgebung nicht stabil und wird sofort zum Natriumsalz umgesetzt. Aufgrund geringerer Natriumverluste ist der Massenanteil des Rückstandes nach einer thermischen Behandlung unter Sauerstoff größer.

4.3 Vergasungsversuche

Ziel der Untersuchungen war, die Zusammensetzungen der Gasprodukte unter verschiedenen Vergasungsbedingungen – Temperatur und Vergasungsmittel – zu bestimmen. Aufmerksamkeit war auch korrosiven Gasen wie Essigsäure und Ameisensäure zu widmen, die über die Anforderungen an den Reaktor mit entscheiden. Aus dem Kondensat und dem Vergasungsrückstand können Rückschlüsse auf die Vergasungsreaktion gezogen werden.

4.3.1 Analytische Methoden

Zur Analyse der Gasprodukte standen ein FTIR-Spektrometer Typ IFS 66V von der Firma *Bruker* kombiniert mit einer Gaszelle (Abbildung 79) und ein Gasanalyse-System Omnistar GSD 300 O mit einem Quadrupol-Massenspektrometer als Kernstück von der Firma *Pfeiffer Vacuum* zur Verfügung. Die Gasprodukte aus den Vergasungsversuchen werden verzweigt und parallel in die Gaszelle des IR-Spektrometers und durch eine Kapillare aus Edelstahl in das Massenspektrometer eingeleitet.

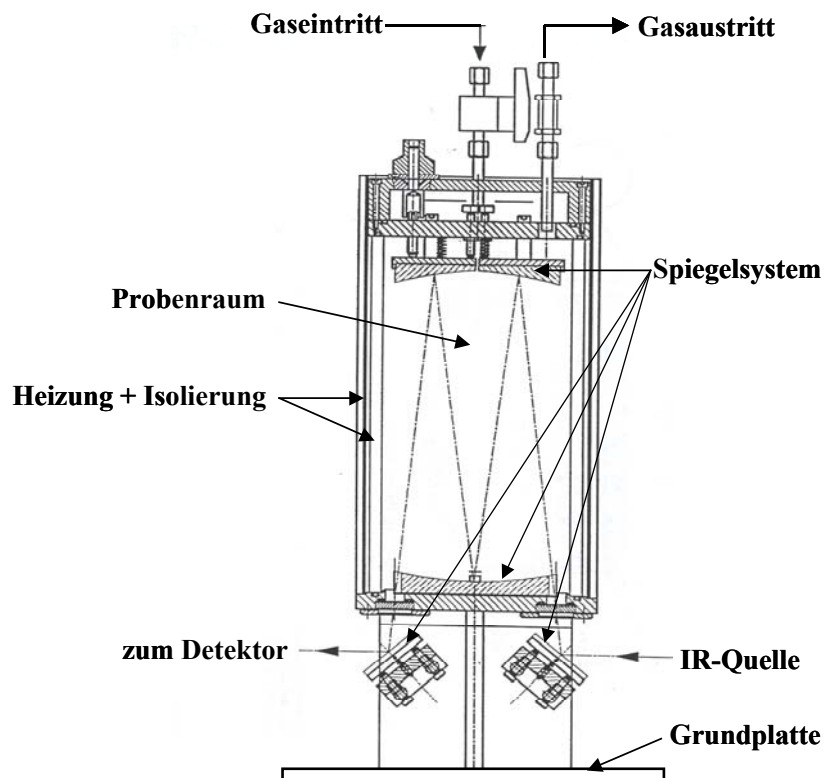


Abbildung 79: Grafische Darstellung der Gaszelle als Vorrichtung für die Gasmessung mittels IR-Spektroskopie. IR-Strahlung wird durch das Spiegelsystem im Probenraum mehrfach reflektiert, dabei von den im Probenraum befindlichen Gasen absorbiert und schließlich zum Detektor geleitet.

Das Massenspektrum einer Molekülverbindung kommt durch Ionisation der Moleküle und nachfolgenden Zerfall der beim Ionisationsprozess gebildeten primären Ionen zustande. Ein Massenspektrometer [86] lässt sich in vier Funktionsabschnitte unterteilen: Probenzufuhr, Ionen-Erzeugung, Massentrennung und Ionen-Registrierung. Das in dieser Arbeit verwendete Omnistar Quadropol-Massenspektrometer ist für die Analyse gasförmiger Substanzen geeignet. Ionen mit einem Masse/Ladungs-Verhältnis bis zu 300 m/e können damit detektiert werden.

Die zu analysierenden Gase gelangen über eine beheizbare Kapillare aus Edelstahl in ein ebenfalls beheizbares Vorratsgefäß, in dem der Druck durch eine Turbopumpe auf etwa 10^{-3} Torr gehalten wird. Das Vorratsgefäß ist durch ein sogenanntes Molekularleck aus Platin mit der Ionenquelle verbunden, in der der Druck auf 10^{-7} Torr durch eine weitere Turbomolekularpumpe gehalten wird. Durch das Molekularleck strömt ein feiner, konstanter Molekülstrahl in die Ionenquelle, wobei keine Entmischung des Gasgemisches stattfindet. Der Vorteil dieser Art des Einlasssystems ist die gute Reproduzierbarkeit. Es besteht somit die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung des Gasgemisches.

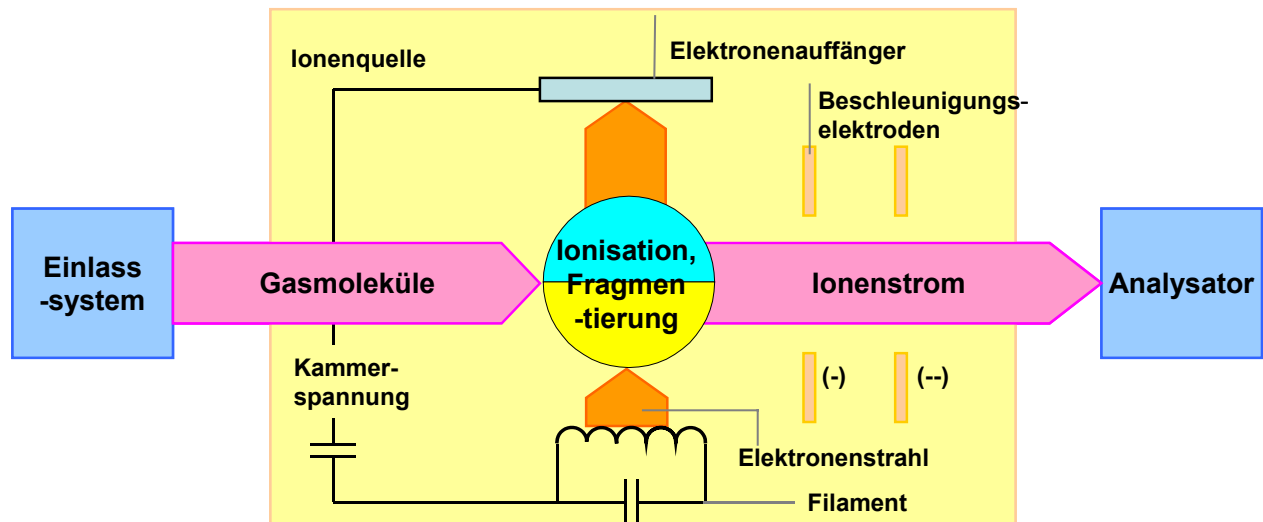


Abbildung 80: Funktionsprinzip der Elektronenstoß-Ionisation [87]

Die Ionen-Erzeugung erfolgt durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) (Abbildung 80). Dabei trifft der Molekülstrahl senkrecht auf einen Elektronenstrahl zwischen Wolframkathode (Filament) und Anode. Die Energie des Elektronenstrahls wurde bei den Messungen konstant auf 70 eV gehalten. Durch Wechselwirkung der Elektronen mit den Molekülen entstehen positive Molekül-Ionen oder entsprechende Fragment-Ionen, die beschleunigt und fokussiert werden. Die nicht ionisierten Teilchen werden durch die Hochvakuumumpfen aus dem Ionenquellen-Raum entfernt. Durch die Elektronenstoß-Ionisation können gute reproduzierbare Ionen-Ausbeuten erreicht werden.

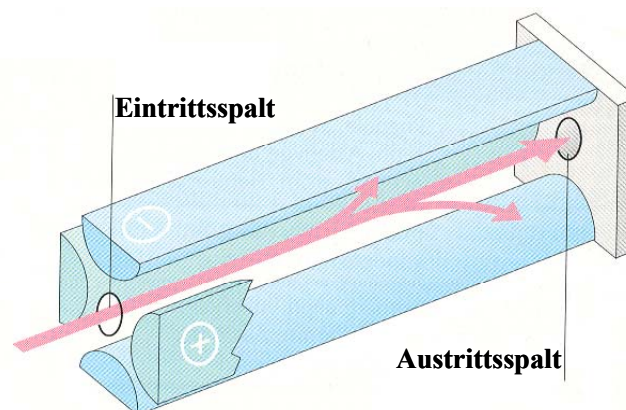


Abbildung 81: Methode der Ionen-Trennung: Quadrupol-Fokussierung [87]

Die Ionen-Trennung des in dieser Arbeit verwendeten Massenspektrometers erfolgt durch einen Quadrupol-Filter, deren Prinzip in einer Massentrennung durch Schwingungen der Ionen in einem elektrodynamischen Quadrupolfeld besteht (Abbildung 81). Der Ionenstrahl wird in Längsrichtung zwischen vier parallel zueinander angeordneten Metallstäben geführt. Die gegenüberliegenden Stäbe sind paarweise an eine variable jeweils entgegengesetzt gepolte Gleichspannung angeschlossen. Zusätzlich wird eine modulierbare Hochspannungsfre-

quenz ($2V\cos\omega t$) überlagert, so dass nur Ionen gleicher Masse auf bestimmten stabilen Wellenbahnen beim Passieren dieser Stabelektroden durch den Austrittspalt den eigentlichen Massendetektor erreichen. Etwas vereinfacht lässt sich die Ionen-Bewegung durch das elektromagnetische Quadrupolfeld abschätzen als:

$$\frac{m}{e} = \frac{5.7V}{\omega^2 r^2} \quad \text{mit} \quad m: \text{Ionenmasse} \quad e: \text{Ladungszahl}$$

$$r: \text{Quadrupolradius} \quad \omega: \text{Kreisfrequenz}$$

$$V: \text{Wechselspannung}$$

Die Vorteile des Quadrupol-Filters sind die leicht kontrollierbaren Stabspannungen sowie die erreichbaren hohen Scangeschwindigkeiten und hohe dynamische Empfindlichkeit.

Die durch den Austrittspalt hindurchgetretenen Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungsverhältnis gelangen in den Detektor. Als Detektor dienen hier mehrere Auffänger, wo die auftreffenden Ionen entladen und dadurch Entladungsströme erzeugt werden. Die Entladungsströme werden mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Multiplier) verstärkt und direkt durch den angeschlossenen Computer während der Messung gespeichert und anschließend ausgewertet. Die Stromstärke bzw. die Intensität des Signals ist proportional der Anzahl (Häufigkeit) der auftreffenden Ionen.

Die Kombination der IR-Spektroskopie mit der Massenspektrometrie hat den Vorteil, dass die IR-inaktiven Moleküle wie H_2 , N_2 , O_2 , die wichtige Rollen beim Vergasungsprozess spielen, durch das Massenspektrometer als ergänzende Analysemethode bestimmt werden können. Zur Kalibration der Messsignale bei beiden Methoden standen Prüfgase mit bekannten Konzentrationen zur Verfügung. Mit Hilfe der Kalibrationskurve können die Gase quantitativ bestimmt werden. Gleichzeitig mit dem Beginn des Vergasungsversuchs, d.h. sobald sich das Verbrennungsschiffchen mit dem abgewogenen Ablaugenpulver in der Heizzone des Ofens befindet, werden die IR- und MS-Messung gestartet und in bestimmten Zeitabständen Spektren aufgenommen. Der Zeitabstand zwischen zwei Messungen hängt von der Versuchsdauer ab. Die IR- und MS-Spektrometer sind in der Lage, ein Spektrum je Sekunde aufzunehmen und stellen keinen limitierenden Faktor für die in dieser Arbeit benötigten Messfrequenzen dar.

Für die qualitative Analyse der Vergasungsrückstände stand die IR-Spektroskopie mit DRIFT (*diffuse reflectance infrared fourier transformation spectroscopy*)-Technik zur Verfügung. Diese erlaubt eine direkte Analyse von Feststoffen durch Messung der diffus reflektierten IR-Strahlung (Abbildung 82). Die Methode ist zerstörungsfrei und benötigt kaum Probenvorbe-

reitung [23]. Für die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Rückstands wurden Elementaranalysen durchgeführt.

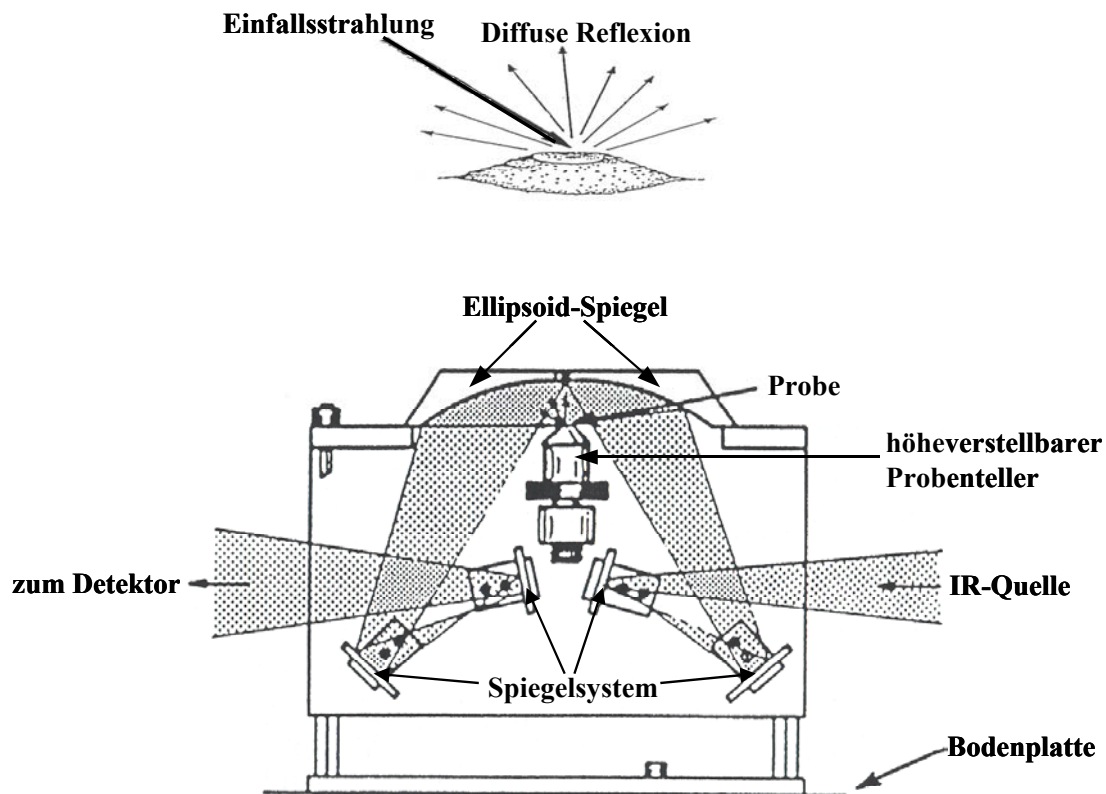


Abbildung 82: Diffuse Reflexion und schematische Darstellung der Vorrichtung für die DRIFT-Messung. Die IR-Strahlungen werden durch das Spiegelsystem und den Ellipsoid-Spiegel auf die Proben fokussiert, teilweise absorbiert und die diffus reflektierten Strahlungen werden durch Ellipsoid-Spiegel fokussiert und durch das Spiegelsystem schließlich zum Detektor geleitet.

4.3.2 Literaturüberblick

Die Vergasung der Schwarzlaugen aus Kraft-Prozessen wurden unter unterschiedlichen Aspekten untersucht [88-92]. Entsprechend existieren eine Reihe von experimentellen Vorrichtungen, die für die jeweiligen Schwerpunkte der Untersuchungen geeignet sind. Einige solcher Vorrichtungen werden als Beispiel in Abbildung 83 grafisch dargestellt [93].

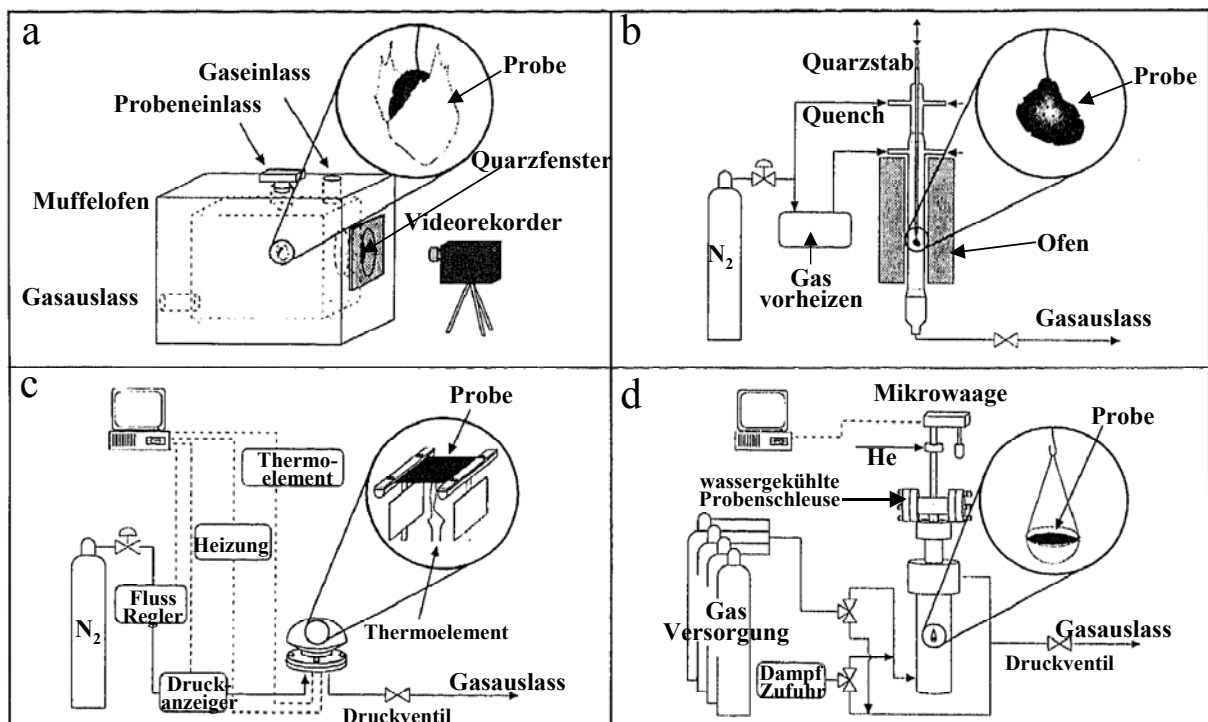


Abbildung 83: Beispiel einer experimentellen Vorrichtung für die Vergasungsstudien:

a: Einzeltropfen-Muffelofen;

b: Einzeltropfen-Rohrreaktor;

c: Druckheizgitter ;

d: thermogravimetrischer Druckreaktor

Einzeltropfen-Muffelofen

Der Einzeltropfen-Muffelofen (Abbildung 83 a) ist aus einem normalen Laborofen umgebaut. Eine Öffnung an der oberen Seite des Ofens erlaubt die Einführung der Schwarzlaugenprobe als Tröpfchen in den Ofen. Die Besonderheit an dem Aufbau ist, dass durch ein durchsichtiges Fenster aus Quarz der Schwellungsprozess beobachtet oder mit einer Videokamera aufgenommen werden kann. Da die Schwellung eine Begleiterscheinung des Pyrolyseprozesses ist, kann die Dauer jeder Phase bestimmt werden. Außerdem kann der Schwellungsgrad durch die Vermessung des Tröpfchens vor und nach der thermischen Behandlung bestimmt werden. Die Bestimmung ist deshalb wichtig, da die Schwellung die Geschwindigkeit der Vergasung beeinflusst. Ungeeignet ist die Apparatur für die Gasanalyse. Zu den Nachteilen zählt auch, dass die Messung nur unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden kann.

Einzeltropfen-Rohrreaktor

Der Einzeltropfen-Rohrreaktor (Abbildung 83 b) dient zur Untersuchung des Pyrolyseprozesses des Schwarzlaugentröpfchens unter atmosphärischem Druck. Die Schwarzlaugenprobe (10-13 mg mit ca. 8 mg Trockengewicht), die an einem dünnen Draht am Ende einer Quarzstange positioniert ist, kann in die Heizzone eingetaucht und nach einer festgelegten Verweilzeit wieder herausgeholt werden. Durch den Rohrreaktor wird vorgewärmter Stickstoff mit einem Fluss von 100 l/h durchgeleitet. Die Gasausbeute durch die Pyrolyse wird durch die

Massendifferenz der Probe vor und nach dem Versuch ermittelt. Ebenfalls ist der Schwellungsgrad des Tröpfchens durch Vermessung seiner Größe bestimmbar.

Mit dem Einzeltropfen-Rohrreaktor können die Versuche ebenfalls nur unter atmosphärischem Druck durchgeführt werden. Die Möglichkeit zur Analyse des Pyrolysegases am Gasauslass wird hierbei auch nicht genutzt.

Druckheizgitter

Das Druckheizgitter (Abbildung 83 c) ist für die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens der Schwarzlauge unter Druck geeignet. Die Schwarzlaugenprobe (ca. 10 mg) wird direkt auf dem Heizgitter platziert und kann in der Druckkammer mit einer hohen Aufheizgeschwindigkeit von über 3000°C/s geheizt werden. Mit einem in der Mitte des Heizgitters befindlichen Thermoelement wird der Temperaturanstieg während des Versuchs verfolgt. Der Druck, die Aufheizgeschwindigkeit, die Endtemperatur und die Dauer des Heizens ist programmierbar. Der Druck wird nur über die Stickstoff-Zufuhr geregelt. Die Kühlung der Druckkammer erfolgt durch Spülung mit Stickstoff. Untersucht wird die Gasausbeute, die aus der Differenz der Probenmasse vor und nach dem Versuch berechnet wird, sowie das Schwellungsverhalten durch Vermessung der Volumenänderung der Probe. Die entstehenden Gasprodukte werden nicht analysiert.

Der Vorteil der Apparatur liegt außer in der Möglichkeit, Versuche unter Druck durchzuführen, auch an der durch den direkten Kontakt zwischen Proben und Heizgitter viel höheren Aufheizgeschwindigkeit als mit anderen Vorrichtungen. Bei der Vergasung im industriellen Maßstab, die möglicherweise unter Druck erfolgt, können die eingesprützten Schwarzlaugentöpfchen eine Aufheizgeschwindigkeit in einer Größenordnung von 10^5 °C/s erreichen. Deshalb wird das Druckheizgitter als geeignete Apparatur für die Untersuchung des Pyrolyseverhaltens der Schwarzlauge unter Druck betrachtet.

Dennoch wird der Druck durch die N₂-Zufuhr reguliert. Die Gasprodukte werden nicht in Betracht gezogen.

Thermogravimetrischer Druckreaktor

Mit dem thermogravimetrischen Druckreaktor können die Gasausbeute und die Reaktivität der Schwarzlaugenprobe unter Druck bestimmt werden. Das Kernstück der Apparatur ist die Mikrowaage, an der der zylinderförmige Probenbehälter aus Platin an einem langen Draht aufgehängt ist. Ca. 35 mg eingedickte Schwarzlauge wird in den Behälter gefüllt. Mit dem Seilwinde-System kann die Probe durch die wassergekühlte Probenschleuse in den vorgeheizten und mit Gasen der gewünschten Zusammensetzung (N₂, CO₂, CO, H₂ und Wasserdampf, H₂O) befüllten Reaktor eingesenkt werden. Während des Versuchs wird die Masse der Proben

ständig registriert (Abbildung 83 d). Somit kann die Geschwindigkeit der Vergasung, definiert als $-\frac{dm}{dt}$, bestimmt werden. Die Aufheizgeschwindigkeit der Probe ist vergleichsweise klein, so dass die Pyrolyse - und Vergasungsphase hintereinander erfolgen, während im Originalmaßstab vermutet wird, dass die Vergasung parallel zu der Pyrolyse stattfindet. Die experimentell ermittelte Gasausbeute liegt deshalb möglicherweise niedriger als die, die im realen Vergaser erwartet werden kann. Mit der Apparatur kann die Aktivität des Koks aus der Pyrolyse der Schwarzlauge unter verschiedenen Bedingungen (Gaszusammensetzung, Druck) bestimmt werden.

In den meisten Veröffentlichungen zum Thema Schwarzlaugenvergasung werden die Pyrolyse- und Vergasungsphase, mit Vergasung als Schwerpunkt, getrennt behandelt. Dabei wurde Koks (*char*) unter bestimmten Bedingungen (inerte Gasatmosphäre, Temperatur unter 600°C) produziert. Untersucht wurden die Vergasung von Koks mit H₂O und CO₂ als Vergasungsmittel. Die Reaktivität des Koks stand im Mittelpunkt des Interesses. Einige Einflussfaktoren auf die Reaktivität des Koks wurden zusätzlich untersucht, z.B. wie die Konzentrationen des Kohlenmonoxids und Wasserdampfs die Vergasungsgeschwindigkeit beeinflussen, die Auswirkung des Natriumgehaltes im Koks auf dessen Reaktivität. Empirische Modelle wurden erstellt zur Beschreibung der Kinetik der Pyrolyse und Vergasung. Es kam zu unterschiedlichen Aussagen. Wichtige Befunde der bisherigen Vergasungsuntersuchungen sind:

- Alkalimetalle wie Natrium und Kalium in der Schwarzlauge katalysieren in noch nicht erklärbarer Weise die Vergasungsreaktion bzw. die Konvertierung des Kohlenstoffs. Die Vergasungsreaktivität des durch schnelle Pyrolyse erhaltenen Koks steigt mit steigendem Na/C_{org.}-Verhältnis [94].
- Temperatur, Gesamtdruck und Gaszusammensetzung (besonders der Anteil des Kohlenstoffmonoxids) der Pyrolysephase und die Dauer der Pyrolyse beeinflussen die Oberflächenbeschaffenheit (Schwellung) des dabei entstandenen Koks und somit die Reaktivität bzw. die Vergasungsgeschwindigkeit [92].
- Die Vergasungsgeschwindigkeit steigt mit dem Partialdruck von H₂O und CO₂ und sinkt mit steigendem Partialdruck von H₂ und CO. Die Vergasungsgeschwindigkeit sinkt jedoch bei höherem Gesamtdruck [83].
- Eine thermische Zersetzung des Natriumcarbonats während der Pyrolysephase gemäß der Gleichung $Na_2CO_{3(s)} + 2C_{(s)} \rightarrow 2Na_{(g)} + 3CO_{(g)}$ wurde festgestellt, die möglicherweise zur katalytischen Wirkung des Natriums bei der Vergasung beiträgt [95].

- Eine komplette Vergasung der organischen Komponenten in der Schwarzlauge ist nach thermodynamischer Berechnung (wobei die Vergasung als eine Reihe von Gleichgewichtsreaktionen betrachtet wird) bei einem bestimmten Luft/ C_{org} -Verhältnis möglich. Die dafür benötigte Temperatur sinkt mit steigenden Luft/ C_{org} -Verhältnis und Gesamtdruck [91].

Für den Kraft-Prozess ist die Umsetzung und Wiedergewinnung der Schwefelverbindung eine der wichtigsten Aufgaben der Vergasung. Eine Vielzahl von Untersuchungen wurde diesem Aspekt gewidmet. Da im IDE-Prozess keine Schwefelverbindungen als Aufschlusschemikalien eingesetzt werden, beschäftigt sich diese Arbeit nicht mit der Konvertierung der Schwefelverbindungen.

4.3.3 Versuchsaufbau

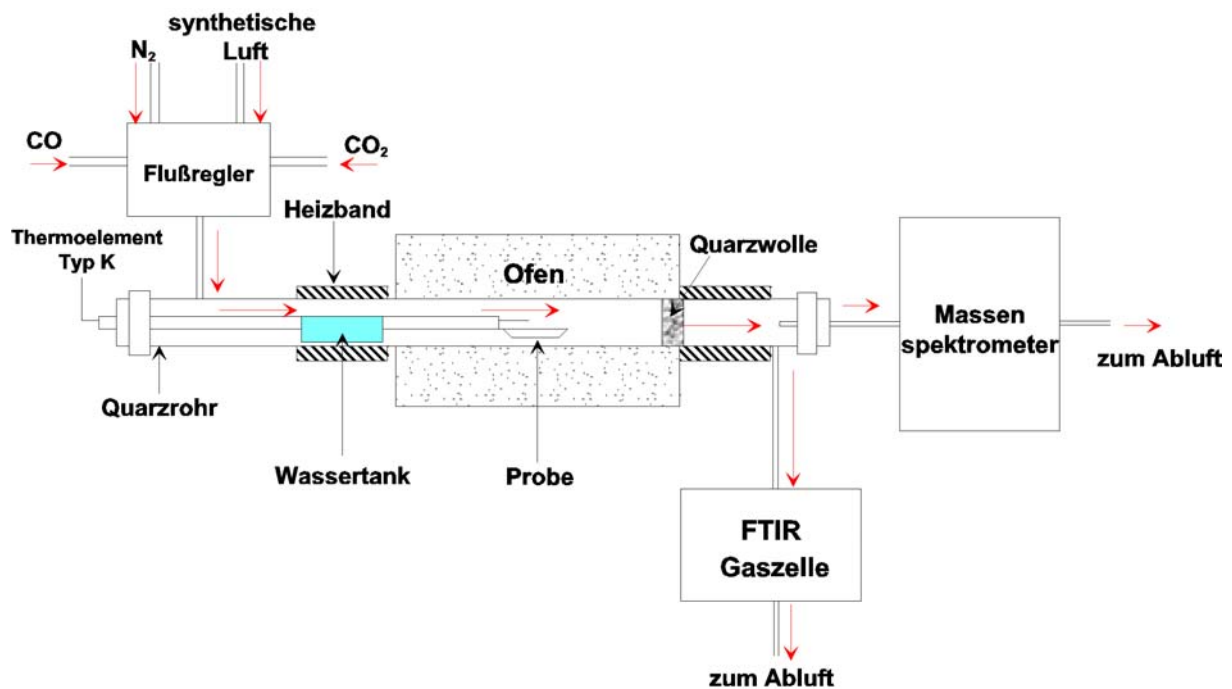


Abbildung 84: Experimenteller Aufbau der Vergasungsversuche in dieser Arbeit

Abbildung 84 stellt das Schema des Versuchsaufbaus in dieser Arbeit dar. Schwerpunkt der Untersuchungen war die Analyse der Gasprodukte, dem entsprechend wurde der experimentelle Aufbau konstruiert. Das Trägergas (N₂, Argon) bzw. Vergasungsmittel (O₂, CO und CO₂) werden in ein Quarzrohr geleitet, das mit einem Ofen bis auf 1000°C hochgeheizt werden kann. Die Zusammensetzung der Vergasungsmittel kann mit Hilfe von Flussreglern, die auf die jeweiligen Gase kalibriert sind, variiert werden. Für die Wasserdampfzufuhr ist ein Wassertank vorgesehen, der an einem Schieber befestigt ist. Durch einen Dichtungsverschluss kann der Schieber im Rohr von außen bewegt werden. Flüssiges Wasser verdampft und der Wasserdampf wird von dem zufließenden Trägergas in die Heizzone des Ofens transportiert. Die Menge des Wasserdampfs kann durch Regelung der Temperatur des Heizbandes, das um

den Wassertank gewickelt ist, reguliert werden. Das Verbrennungsschiffchen, in dem sich die Ablaugenprobe befindet, ist ebenfalls am Schieber befestigt, so dass es nach Bedarf zum bestimmten Zeitpunkt in oder aus der Heizzone des Ofens geschoben werden kann. Ein Thermoelement des Typs K, das ebenfalls in den Schieber eingebaut ist, verfolgt die Temperaturen des Gasraums, in dem sich das Verbrennungsschiffchen befindet. Die am Ende der Heizzone befindliche Quarzwolle soll zum einen die Durchmischung der Gasprodukte verbessern, und zum anderen die bei der Vergasung entstandenen Russpartikel, die zur Verstopfung der Gasleitung und der Kapillare des Massenspektrometers führen können, ausfiltern. Die Gasprodukte der Vergasung werden jeweils IR-spektroskopisch bzw. massenspektrometrisch identifiziert. Die Ablaugenprobe vor und der Rückstand nach einem Versuch samt dem Verbrennungsschiffchen werden abgewogen. Der Rückstand wird im Exsikkator aufbewahrt und für die Analyse bereitgestellt.

Die Kombination von IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie in dem experimentellen Aufbau ermöglicht sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse der verschiedenen Gasprodukte.

4.3.4 Versuchsplan der Vergasung

Wie schon beschrieben, kann die Vergasung der Ablaugentröpfchen in drei hintereinanderfolgende Phasen unterteilt werden: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung, wobei die Vergasung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Da für die Vergasungsversuche in dieser Arbeit die Ablaugenproben in Form von trockenem Pulver verwendet wurden, entfällt die Trocknungsphase. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurde die Gasproduktion in der Pyrolyse- und der Vergasungsphase online verfolgt.

Da die Vergasungsversuche der IDE-Ablauge zuvor noch nicht durchgeführt worden waren, wurde bei den Untersuchungen in dieser Arbeit ein sogenanntes „*Screening*“ vorgenommen. Untersucht wurden die Einflüsse der Temperatur, Sauerstoff-, Kohlendioxid-, Kohlenmonoxid- und Wasserdampfanteile im Trägergas (Vergasungsmittel) und der Aufheizgeschwindigkeit der Probe auf die Gasentstehung und die Zusammensetzung der Produktgase. Die Temperaturen wurden zwischen 700-900°C und der Sauerstoffanteil zwischen 0-20% variiert. Der Durchfluss des Trägergases betrug bei allen Versuchen 100 ml/min und die Probemenge wurde von anfänglichen 370 mg auf 70 mg reduziert.

4.4 Qualitative und quantitative Bestimmung der Gasprodukte

Ziel der qualitativen Analyse ist die Identifizierung der Gasprodukte, die während der Vergasungsversuche gebildet werden. Zu identifizieren sind die Hauptprodukte der Pyrolyse- und Vergasungsversuche.

da die eigentlichen Vergasungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen sind, unter anderem das dominierende Boudouard-Gleichgewicht und das Wassergas-Gleichgewicht der sich im Gasraum befindenden Gase.

Zu diesem Zweck wurden die während der Vergasungsversuche aufgenommenen IR-Spektren und Massenspektren mit den Referenzspektren der erwarteten Gasprodukte verglichen. Die IR-Spektren der Gase können mit Hilfe ihrer charakteristischen Schwingungs- und Rotationslinien zugeordnet werden. Zur Identifizierung der Massenspektren werden die typischen Fragment-Ionen der Gasmoleküle herangezogen. Abbildung 85 zeigt ein während des Versuchs aufgenommenes IR-Spektrum der Produktgase. Ebenfalls abgebildet darin sind die Referenzspektren der zu erwartenden Gase, deren Absorptionsmuster im Produktgasspektrum trotz teilweise überlappenden Absorptionsbanden wiederzuerkennen ist.

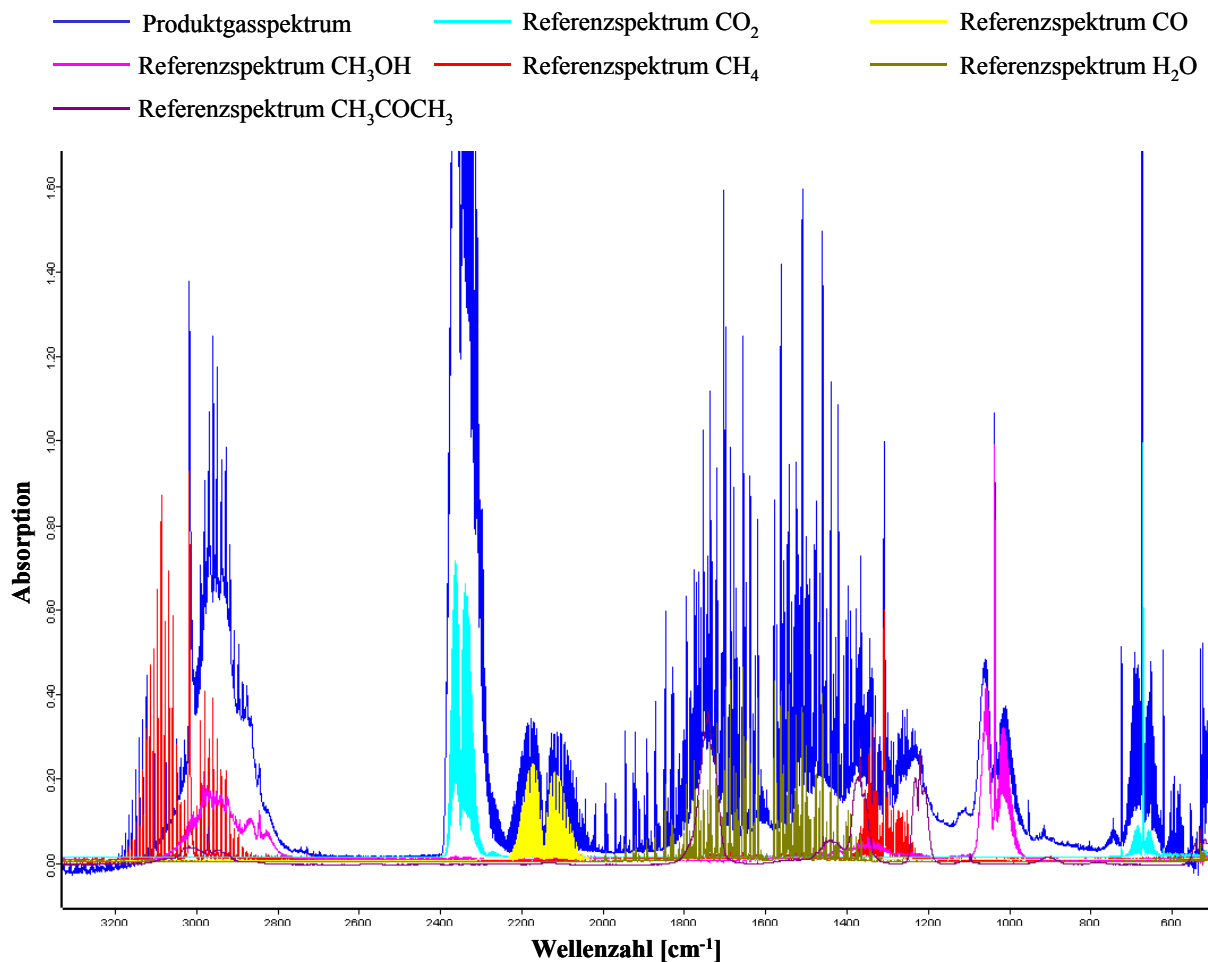


Abbildung 85: Beispiel eines online aufgenommenen IR-Spektrums der Produktgase. Als Vergleich sind die Referenzspektren von CO₂, CO, CH₄, CH₃OH, H₂O, CH₃COCH₃ ebenfalls abgebildet.

Der IR-inaktive Wasserstoff H₂, Stickstoff N₂ und Sauerstoff O₂ in der Gasmischung wurden nur massenspektrometrisch verfolgt. Massenspektrometrie ist ebenfalls geeignet zum Detektieren der charakteristischen Fragment-Ionen der Pyrolyseprodukte der Kohlenhydrate (Furan/

Pyran $C_5H_5O^+$: $m/e=81$ und Furylketon $C_4H_3O^+$: $m/e=67$) und des Lignins (Aromaten $C_6H_5^+$: $m/e=77$, Phenol/-derivate $C_6H_5OH^{+\bullet}$: $m/e=94$)

In Tabelle 15 werden die eindeutig identifizierten Gasprodukte und die zugehörigen analytischen Methoden aufgelistet.

Tabelle 15: Identifizierte Gasprodukte und die zugehörigen analytischen Methoden

Analytische Methode	Gas-Produkte
IR-Spektroskopie	CO ₂ , CO, H ₂ O, CH ₄ ; CH ₃ OH, HCHO, HCOOH, CH ₃ COOH
Massenspektrometrie	H ₂ ($m/e=2$), CO ₂ ($m/e=44$), CO ($m/e=28$), H ₂ O ($m/e=18$), Aromaten ($m/e=77$), Phenol/-derivate ($m/e=94$), Furan/Pyran ($m/e=81$), Furylketon ($m/e=67$)

Für die quantitative Auswertung der IR-Spektren wird angenommen, dass das *Lambert-Beer-Gesetz* für den gesamten Konzentrationsbereich der Gasprodukte gilt, d.h. die Absorptionsflächen der charakteristischen Absorptionsbanden der Gase proportional zu ihren Konzentrationen sind. Dafür werden Spektren von den entsprechenden Prüfgasen mit bekannter Konzentration aufgenommen. Die Berechnung der Konzentration der Produktgase erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\text{Gleichung 42} \quad \frac{A_{(\nu_1-\nu_2)}(\text{Prüfgas})}{A_{(\nu_1-\nu_2)}(\text{Produktgas})} = \frac{C(\text{Prüfgas})}{C(\text{Produktgas})}$$

Wobei: A : Integrationsfläche; C : Konzentration

ν_1, ν_2 : Integrationsgrenzen

Bei der Definition der Integrationsgrenzen der IR-Spektren zur quantitativen Bestimmung der einzelnen Gaskomponenten werden folgende Punkte berücksichtigt:

- Sie muss innerhalb des Wellenzahlbereichs der charakteristischen Absorptionsbanden (möglichst Rotationslinien) für die jeweilige Gaskomponente liegen;
- Intensitäten der Banden müssen ausreichend groß sein
- Keine Überlappung mit Absorptionsbanden anderer Gase soll vorliegen

Nach oben genannten Kriterien werden für die jeweiligen Gase folgende Integrationsbereiche festgelegt (Tabelle 16):

Tabelle 16: Integrationsgrenze der Gaskomponenten für die quantitative Auswertung der IR-Spektren der Produktgase der Vergasungsversuche

Gaskomponente	Integrationsgrenze [cm ⁻¹]	Gaskomponente	Integrationsgrenze [cm ⁻¹]
CO ₂	2300-2310	CO	2067-1210
CH ₃ COOH	1160-1210	HCOOH	1080-1125
H ₂ O	3800-3900	CH ₂ O	1742-1747
CH ₄	3012-3021	CH ₃ OH	1030-1035

Abbildung 86 zeigt ein Beispiel der Auswertungsergebnisse der IR-Spektren der Produktgase, die während eines Versuchs aufgenommen wurden. In der linken Grafik sind die Absorptionsflächen des CH₄ gegen die Messzeit aufgetragen. Die Kurve stellt den zeitlichen Verlauf der Gasentstehung dar. In der rechten Grafik ist die Integralkurve der Absorptionsflächen, die der akkumulierten Gesamtmenge des CH₄ ab Beginn des Versuchs entspricht, aufgetragen.

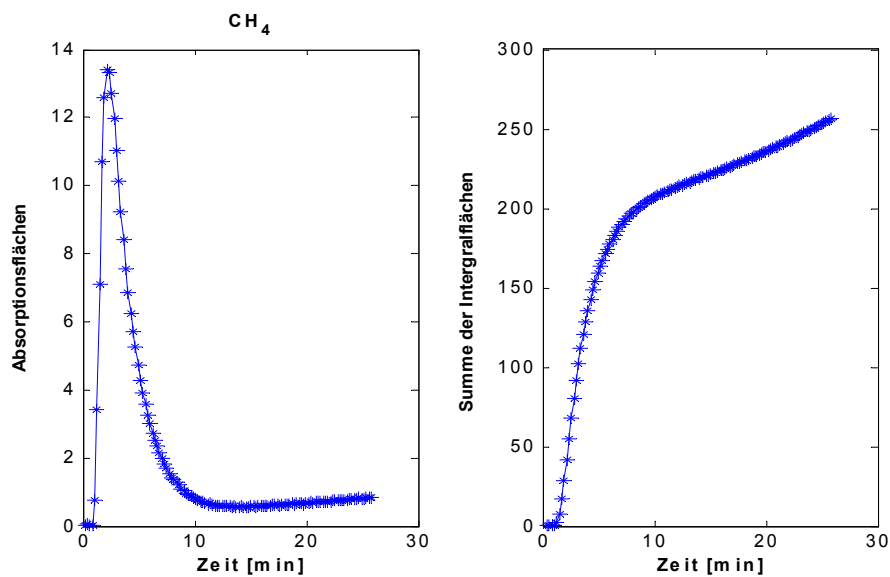


Abbildung 86: Verlauf der CH₄-Bildung bei einem Vergasungsversuch, ermittelt aus der Auswertung der während des Versuchs im bestimmten Zeitabstand kontinuierlich aufgenommenen IR-Spektren. Versuchsbedingungen: Probenmenge 70 mg, Ofentemperatur 850°C, Trägergas N₂ mit 100 ml/min Durchfluss.

Die Geschwindigkeit der Gasbildung, sprich die je Zeiteinheit entstandene jeweilige Gasmenge ($n_i(t)$), ergibt sich aus der Multiplikation der Konzentration ($C_i(t)$) mit dem Gasdurchfluss ($V(t)$)Volumen: $n_i(t) = C_i(t) \cdot V(t)$. Die während des Versuchs entstandene Gesamtmenge

(M_i) lässt sich aus: $M_i = \int n_i(t) \cdot dt$ ermitteln.

Zur Vereinfachung für die Berechnung in dieser Arbeit wurde der konstante Gasdurchfluss des Trägergases als $(V(t))$ für die Berechnung eingesetzt, da das Volumen der gebildeten Gase aus der Pyrolyse bzw. Vergasung aufgrund der geringen Menge der Probe vernachlässigbar klein ist.

Für die quantitative Auswertung der Massenspektren wurden inertes Trägergas Stickstoff bzw. Argon als externer Standard genommen. Der Durchflussregler garantiert, dass während eines Versuchs konstante bekannte Mengen von Stickstoff bzw. Argon durch das Quarzrohr fließen. Eine der Voraussetzungen für die quantitative Bestimmung ist die Annahme, dass eine totale Durchmischung von Produktgas und Trägergas erfolgt. Bei der Aufnahme der Massenspektren zieht das Einlasssystem des Massenspektrometers durch die Kapillare ein konstantes Volumen von Gasen aus dem Reaktor in das Vakuumsystem des Analysators ein. Je nach Temperatur und Druck können unterschiedliche Mengen von Gasen in den Analysator gelangen. Das Mengen- bzw. Volumenverhältnis des zu bestimmenden Gases (i) zum externen Standard (N_2 oder Argon) bleibt jedoch konstant:

$$\left(\frac{C_i}{C_{\text{Standard}}}\right)_{\text{Reaktor}} = \left(\frac{C_i}{C_{\text{Standard}}}\right)_{\text{Analysator}} ; \left(\frac{V_i}{V_{\text{Standard}}}\right)_{\text{Reaktor}} = \left(\frac{V_i}{V_{\text{Standard}}}\right)_{\text{Analysator}}$$

Zur quantitativen Auswertung der Massenspektren werden Eichkurven für die zu bestimmenden Gase erstellt, die den Zusammenhang der Relativintensität des zu bestimmenden Gases

zum externen Standard $\left(\frac{I_i}{I_{\text{Standard}}}\right)$ mit dem Konzentrations- bzw. Volumenverhältnis der Gase

$\left(\frac{V_i}{V_{\text{Standard}}}\right)$ wiedergeben. Dabei werden die Massenspektren von dem zu bestimmenden Gas in

variierenden Volumenverhältnissen mit dem externen Standard bei Raumtemperatur ($T=25^\circ\text{C}$) aufgenommen. Die aus den Massenspektren errechneten Relativintensitäten werden gegen die Volumenverhältnisse der Gase aufgetragen. Daraus ergibt sich die Eichkurve. Durch Anfitten der Kurve wird die entsprechende Kalibrationsfunktion erhalten. Als Beispiel wird die Kalibrationskurve für H_2 mit N_2 als externem Standard in Abbildung 87 dargestellt.

Bei der Auswertung der Massenspektren aus den Vergasungsversuchen werden zuerst die Relativintensitäten des zu bestimmenden Gases zum externen Standard $\left(\frac{I_i}{I_{\text{Standard}}}\right)$ gebildet, die

mit Hilfe der Kalibrationsfunktion in das Volumenverhältnis $\left(\frac{V_i}{V_{\text{Standard}}}\right)$ des Gases zum exter-

nen Standard umgerechnet werden. Der Durchfluss des externen Standards ($V_{\text{Standard}}(t)$: Volumen pro Zeit) ist bekannt und bleibt während des Versuchs konstant.

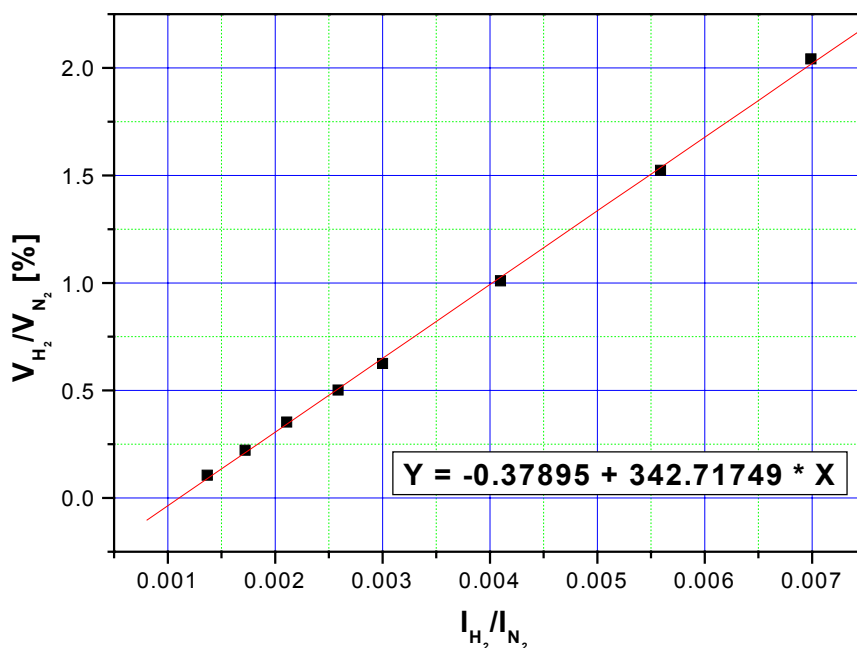


Abbildung 87: Kalibrationskurve für H_2 mit Stickstoff als externem Standard für die quantitative Auswertung der MS-Spektren

Die während eines Versuchs entstandene Gesamtmenge des zu bestimmenden Gases n_i lässt sich dann gemäß folgender Gleichung bestimmen:

$$\text{Gleichung 43} \quad n_i(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{V_i}{V_{\text{Standard}}} (t) \cdot V_{\text{Standard}}(t) \right) \cdot dt}{V_0}$$

Wobei V_0 das Molvolumen des idealen Gases bei Raumtemperatur ($T=25^\circ\text{C}$) ist.

Die Eichkurven zur quantitativen Bestimmung von CO_2 , CO , H_2 , NO und SO_2 wurden in dieser Arbeit erstellt, wobei NO und SO_2 aufgrund der niedrigen Konzentrationen nicht quantitativ bestimmt wurden.

Abbildung 88 zeigt beispielhaft die Teilschritte der quantitativen Bestimmung der Gaskomponenten. Die linke Grafik wurde direkt aus den Messungen, die gleichzeitig zum Beginn des Versuchs gestartet wurden, durch die Auftragung der Intensitäten vom detektierten $m/e=2$ aus Massenspektren $I_{H_2}(t)$ gegen die Messzeit erhalten. Mit Hilfe der Kalibrationsfunktion

(Abbildung 87) wurden die relativen Intensitäten des H_2 mit der des Trägergases N_2 $\frac{I_{H_2}(t)}{I_{N_2}}$

zum relativen Volumen $\frac{V_{H_2}}{V_{N_2}}(t)$ umgerechnet, die in der mittleren Grafik der Abbildung 88 dargestellt ist.

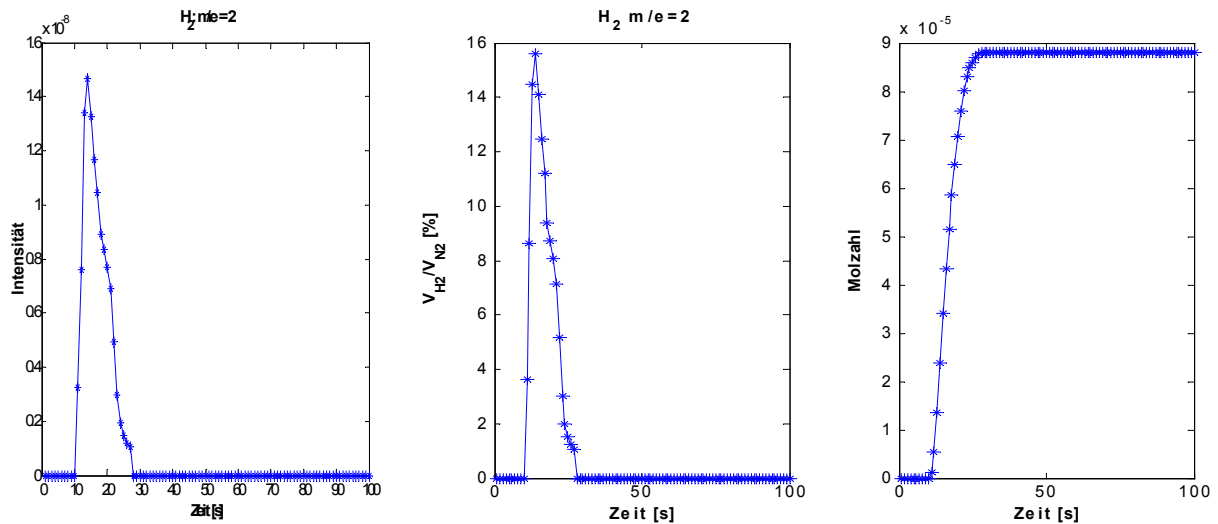


Abbildung 88: Verlauf der H_2 -Bildung bei einem Vergasungsversuch, ermittelt aus der Auswertung der während des Versuchs im bestimmten Zeitabstand kontinuierlich aufgenommenen Massenspektren. Versuchsbedingungen: Probenmenge 370 mg, Ofentemperatur 900°C , Trägergas N_2 mit 100 ml/min Durchfluss

Der Volumenfluss des Trägergases Stickstoff $V_{N_2}(t)$ wurde während dieses Versuchs konstant bei 100 ml/min gehalten. Die Gesamtmenge des detektierten H_2 in Molzahl wurde durch Integration gemäß folgender Gleichung berechnet, dargestellt in der rechten Grafik in Abbildung 88:

$$\text{Gleichung 44} \quad n_{H_2}(t) = \frac{\int_0^t \left(\frac{V_{H_2}}{V_{N_2}}(t) \cdot V_{N_2}(t) \right) \cdot dt}{V_0}$$

wobei, n_{H_2} : Menge des Wasserstoffs in Molzahl

$V_0 = 24.37 \text{ l/mol}$: Molvolumen bei Raumtemperatur

$V_{N_2}(t) = 0.1 \text{ l/min}$: Durchfluss des Trägergases Stickstoff

4.5 Gasproduktion während der Vergasung

Ziel der Vergasung ist, möglichst viel brennbare Produktgase (beispielsweise CO , H_2 und CH_4) zu erzeugen, die anschließend die Gasturbine betreiben sollen. Dabei spielen die Vergasungstemperatur und Vergasungsmittel eine wichtige Rolle. Deren Einfluss auf die Gasproduktion ist der Schwerpunkt der Untersuchung in dieser Arbeit.

4.5.1 Temperaturabhängigkeit der Gasproduktion

Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gasproduktion

Aus den Erfahrungen bei der Kraftschwarzlaugenvergasung ist bekannt, dass ein höherer Heizwert der Produktgase erreicht werden kann, wenn die Schwarzlaugen bei dem Vergasungsvorgang schneller aufgeheizt werden. Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten der Proben in dieser Arbeit bestätigt diese Tendenz auch bei der Vergasung von IDE-Ablaugen.

Die unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten der Probe wurden dadurch erzielt, dass jeweils gleiche Mengen der Proben in den nicht vorgeheizten Ofen mit unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeit von Raumtemperatur auf Endtemperatur aufgeheizt werden. Aufgrund der langen Heizdauer kann angenommen werden, dass der Wärmeaustausch zwischen Probe und Ofen schnell genug stattfindet und die Temperatur der Proben der Ofentemperatur gleichen.

Abbildung 89 zeigt die Bildung von Wasserstoff (obere linke Grafik), Kohlenmonoxid (mittlere linke Grafik) und Kohlendioxid (untere linke Grafik) in Abhängigkeit von der Proben- bzw. Ofentemperatur. Die Grafiken auf der rechten Seite der Abbildung stellen die zeitlichen Integrationskurven der Intensität bzw. Absorptionsflächen dar, die proportional zu denen bis zu den Zeitpunkten gebildeten Mengen der jeweiligen Komponenten sind. Die x-Achse der Integralkurven sind die entsprechenden Probertemperaturen, die bis zu den jeweiligen Zeitpunkten erreicht wurden.

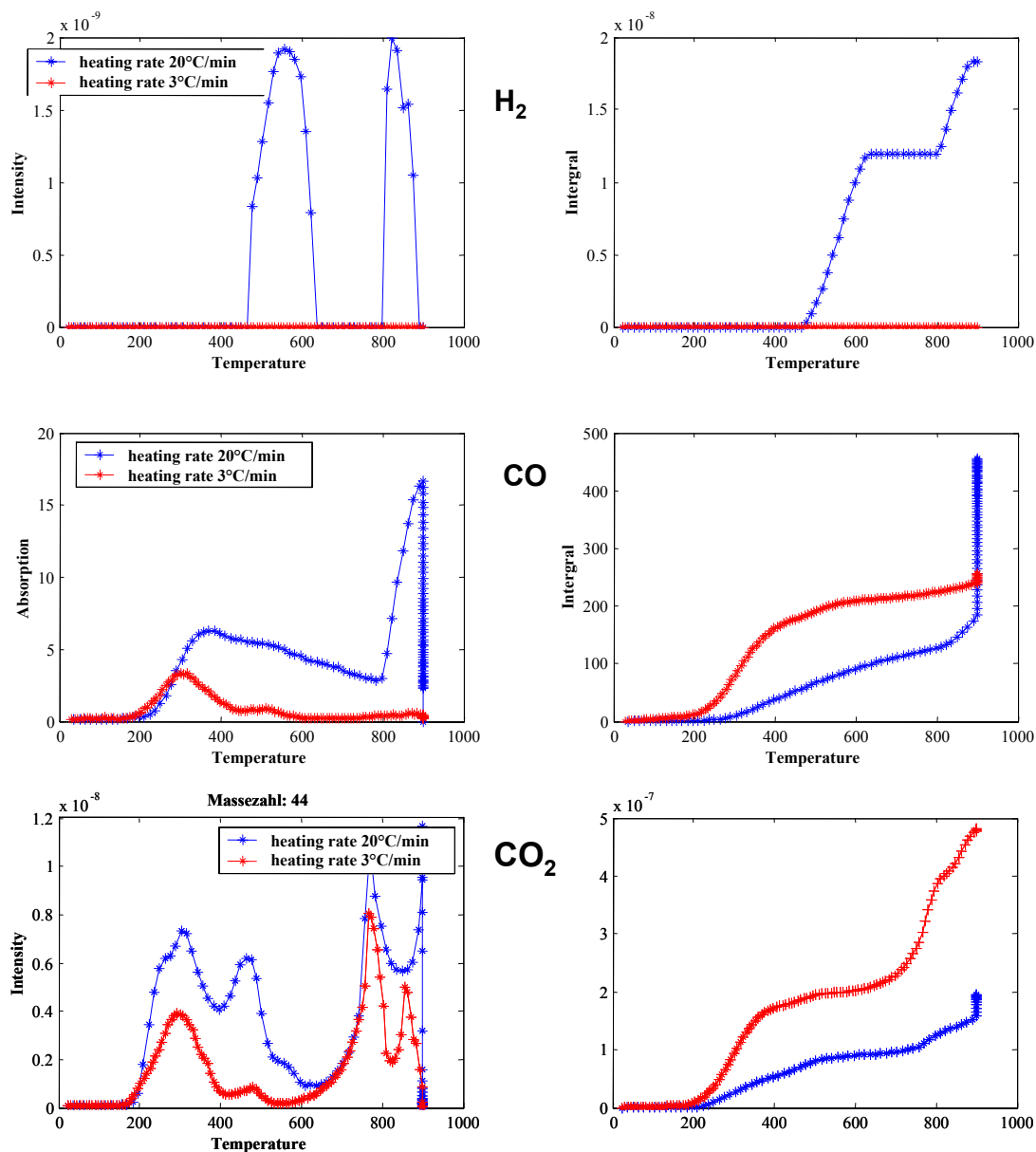


Abbildung 89: Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gasproduktion

Experimentelle Bedingungen zu den Versuchen in Abbildung 89:

Tabelle 17: Experimentelle Bedingungen für beide Versuche, deren Auswertungen in Abbildung 89 dargestellt sind.

Proben- menge	Trägergas	Endtemperatur	Messintervall [s]	
			Aufheizgeschwindigkeit: 3°C/min	Aufheizgeschwindigkeit: 20°C/min
370mg	10% O ₂ in N ₂ , 100ml/min	900°C	150	40

Bei langsamem Aufheizen (3°C/min) unter gleichen restlichen Bedingungen wurde kein Wasserstoff detektiert, während bei schnellerem Aufheizen zwei Maxima der Wasserstoffbildung

beobachtet wurden: eines zwischen 450-650°C und ein zweites zwischen 800-900°C. Die Bildung von CO fing bei 200°C an und ist unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit. Es folgten ähnliche Verläufe der CO-Bildung bis 800°C. Bei schnellerem Aufheizen weist die CO-Bildung eine drastische Zunahme zwischen 800 und 900°C auf, während sie bei langsamerem Aufheizen konstant niedrig blieb. Hingegen zeigte die Bildung von CO₂ bei beiden unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten ähnliche Verläufe in Abhängigkeit von Temperatur. Ab 200°C fing die CO₂-Bildung an, erreichte bei 300°C ein erstes Maximum. Nach einem zweiten kleineren Maximum bei 500°C bis 700°C nahm die CO₂-Bildung ab. Eine massive Steigerung wies die CO₂-Bildung ab 700°C auf und erreichte bei 750°C ihr Maximum. Es folgte noch ein weiteres Ansteigen der CO₂-Bildung ab 800°C (für die mit der Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/min) bzw. 820° (für 20°C/min) bis zu einem Maximum bei 850°C bzw. 900°C.

Die Integralkurven geben Hinweise auf die entstandenen Gesamtmengen des jeweiligen Gases. Dabei ist wichtig zu erwähnen, dass höhere absolute Intensitäten nicht unbedingt höheren Gasamtmengen entsprechen, da die Integralkurven durch Integration der Intensitäten gegen

die Zeit $\int_0^t I(t) \cdot dt$ ermittelt worden sind. Da die Aufheizdauer t mit niedrigerer Aufheizgeschwindigkeit beim Erreichen gleicher Temperatur viel länger ist als die mit höherer Aufheizgeschwindigkeit, kann die Integralsumme trotz der niedrigeren Intensität größer sein. Das ist bei der Bildung des CO₂ mit der Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/min der Fall.

Bei Betrachtung der Integralkurven wird deutlich, dass beim langsameren Aufheizen mehr Kohlendioxid und weniger brennbares Kohlenmonoxid gebildet wird. Die Bildung von Wasserstoff blieb aus, eventuell konnte es aufgrund der niedrigen Konzentrationen nicht detektiert werden. Das liefert die Erklärung für die relativ niedrigen Heizwerte des Produktgases der Schwarzlaugenvergasung bei langsamem Aufheizen.

Auffällig ist der Kurvenverlauf der Bildung von CO₂ bei der Aufheizgeschwindigkeit von 3°C, der dem Kurvenverlauf der Differentialthermogravimetriekurve (DTG, dm/dt-Kurve) IDE-Ablaugenpulver, gemessen ebenfalls bei der Durchführung mit der Aufheizgeschwindigkeit von 3°C unter O₂-Atmosphäre, im Temperaturbereich von 150-600°C spiegelbildlich entspricht (Abbildung 90). Die Vergleichbarkeit der beiden Kurven gilt nur für Temperaturen unter 900°C, da die Probe beim Vergasungsversuch nur auf bis zu 900°C aufgeheizt wurde.

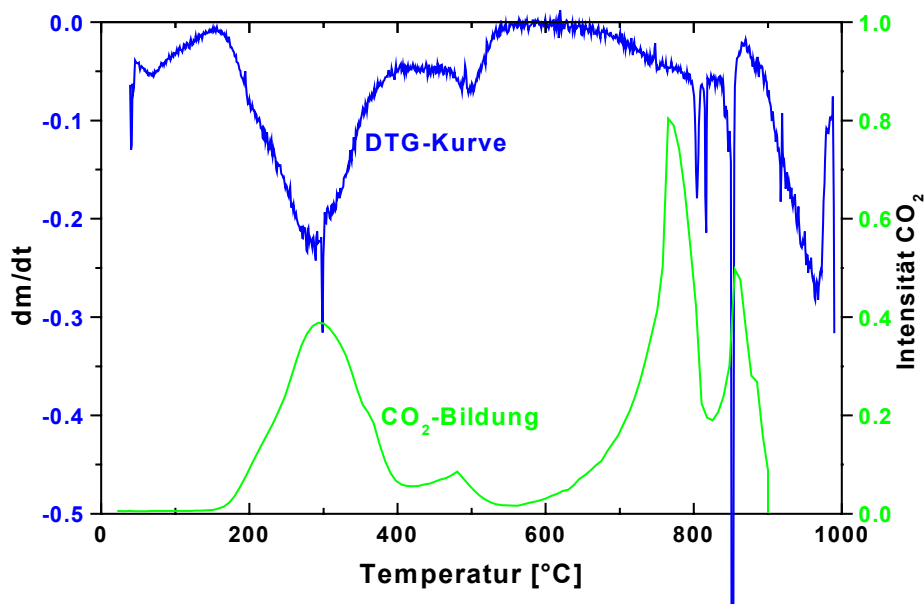


Abbildung 90: Vergleich der Differentialthermogravimetriekurve (DTG), gemessen unter O_2 -Atmosphäre mit $3^\circ C/min$ Aufheizgeschwindigkeit, mit der CO_2 -Bildung, ermittelt aus dem Versuchs mit $3^\circ C/min$ Aufheizgeschwindigkeit mit 5% O_2 in N_2 als Trägergas (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 17).

Die mathematische Formulierung dazu kann mit der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{dm}{dt} \propto \frac{dn_{CO_2}}{dt}$$

Diese Proportionalität lässt die Schlussfolgerung zu, dass unter den gegebenen Bedingungen (5% O_2 im Trägergas, Aufheizgeschwindigkeit $3^\circ C/min$) die Oxidationsreaktion dominiert und der Massenverlust hauptsächlich auf die Bildung von CO_2 zurückzuführen ist. Über den Anstieg der DTG-Kurve ab $900^\circ C$ mit dem Maximum bei $980^\circ C$, der mit der thermischen Zersetzung von Na_2CO_3 und dessen möglichen Reaktionen mit Kohlenstoff zusammenhängt, wird im Anschluss diskutiert.

Die CO_2 -Bildung bei höherer Aufheizgeschwindigkeit ($20^\circ C/min$) weist mehr Ähnlichkeit mit der unter N_2 -Atmosphäre aufgenommenen DTG-Kurve auf. Die beiden Kurvenverläufe stimmen erwartungsgemäß nicht hundertprozentig überein, die Tendenz ist aber trotzdem zu erkennen, insbesondere bezüglich der ähnlichen Amplitudenverhältnisse der Maxima der zwei Kurven bei $300^\circ C$ und 430 bzw. $460^\circ C$ (Abbildung 91).

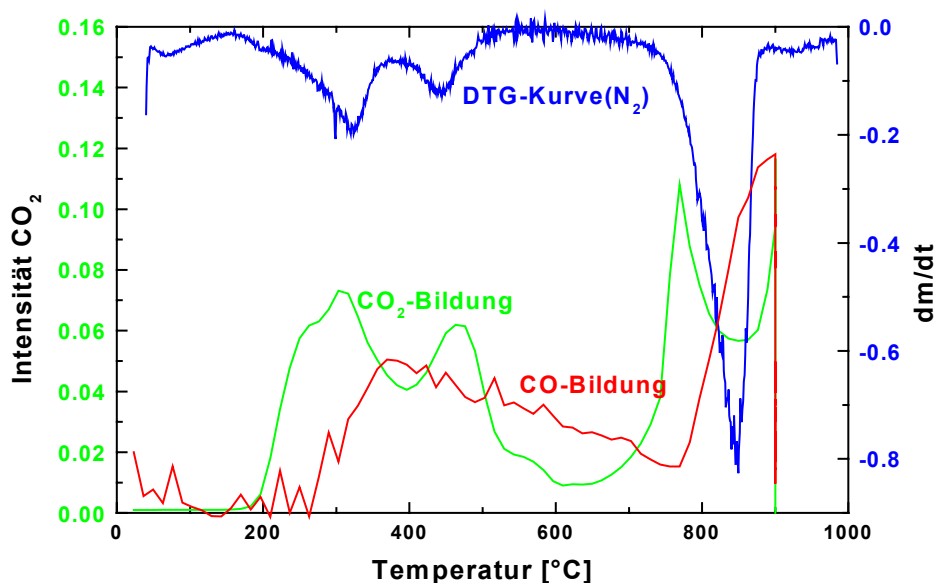
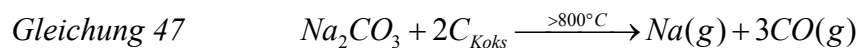


Abbildung 91: Vergleich der Differentialthermogravimetrie (DTG), gemessen unter N₂-Atmosphäre mit 3°C/min Aufheizgeschwindigkeit, mit der CO₂-Bildung, ermittelt aus dem Versuch mit 20°C/min Aufheizgeschwindigkeit mit 5% O₂ in N₂ als Trägergas (Versuchsbedingungen siehe Tabelle 17).

Diese Ähnlichkeit spricht dafür, dass unter gleichen restlichen Bedingungen beim schnelleren Aufheizen die Pyrolysereaktion eine größere Rolle spielt. Ein Indiz dafür liefert auch die dabei vermehrte Bildung von CO und H₂.

Der Anstieg des Massenverlusts ab 700°C kann nur teilweise auf die CO₂-Bildung zurückgeführt werden. Vielmehr ist die CO-Bildung dafür verantwortlich, die ab 780°C drastisch ansteigt und bei 900°C ihr Maximum erreicht. Im Temperaturbereich befindet sich auch das Maximum der DTG-Kurve, d.h. der deutlichste Masseverlust, hingegen zeigt die CO₂-Bildung ein „Zwischentief“. Die möglichen Reaktionen dabei sind:



Die Zusammenhänge zwischen dem drastischen Massenverlust und der gleichzeitigen Zunahme der Bildungen von CO und CO₂ im Temperaturbereich von 750-900°C liefern genau die nötigen Hinweise auf die Richtigkeit dieser vermuteten Reaktionen [85]. Wie schon erwähnt, beträgt der Massenverlust des IDE-Ablaugenpulvers (20% Massenanteil von Natrium) bei der thermogravimetrischen Messung unter N₂-Atmosphäre bei 850°C schon 80% und bei 1000°C 90%. Das deutet darauf hin, dass in dem Temperaturbereich über 50% Natrium in die Gasphase übergeht, was als zusätzlicher Beweis für die oben aufgeführten Reaktionen gilt.

Unter O₂-Atmosphäre ist zu erwarten, dass die Reaktionen des Na₂CO₃ mit reduzierendem Kohlenstoff nach Gleichung 46 und Gleichung 47 weniger ausgeprägt sind aufgrund der dominierenden Oxidation, wodurch Kohlenstoff vorwiegend zu CO₂ umgesetzt wird und kaum in reduzierender Form im Rückstand vorhanden sind. Demnach ist der Anstieg des Massenverlusts ab 900°C mit dem Maximum bei 980°C in DTG-Kurve unter O₂-Atmosphäre überwiegend auf die thermische Zersetzung des Na₂CO₃ (Gleichung 45) zurückzuführen. Die Reaktionen des Na₂CO₃ mit Kohlenstoff spielen nur eine untergeordnete Rolle, weshalb auch bei dem Versuch mit 5% O₂ und 3°C/min in diesem Temperaturbereich keine erhöhte Bildung von CO detektiert worden sind.

Einfluss der Vergasungstemperatur

Die Versuchstemperaturen wurden zwischen 700 und 900°C variiert. Die Versuche wurden mit einheitlicher Probenmenge von 70 mg durchgeführt. Dabei wurde der Ofen auf die Versuchstemperatur vorgeheizt. Gleichzeitig mit dem Einschleiben der im Verbrennungsschiffchen befindlichen Probe in den vorgeheizten Ofen wurden die IR- und MS-Messungen gestartet. Die kleinere Probenmenge und der vorgeheizte Ofen sollen eine hohe Aufheizgeschwindigkeit garantieren. Der Durchfluss des Trägergases (Vergasungsmittels) betrug 100 ml/min.

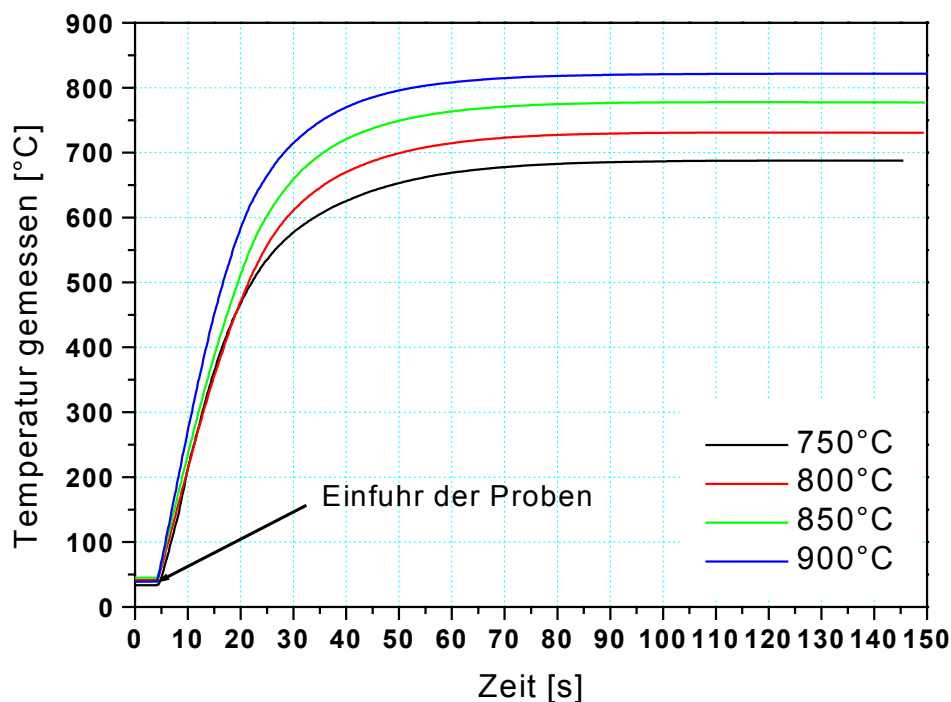


Abbildung 92: Temperaturanstieg der Proben bei unterschiedlich eingestellten Ofentemperaturen, gemessen mit Thermoelement Typ K.

Abbildung 92 zeigt den Temperaturanstieg der Proben, nachdem sie sich im vorgeheizten Ofen befinden. Unabhängig von der eingestellten Ofentemperatur, erreichten die Proben innerhalb von 90 Sekunden die Endtemperatur. Die maximale Aufheizgeschwindigkeit beträgt

45°C/s. Der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Gasbildung kann unter den Versuchsbedingungen vernachlässigt werden.

Die Pyrolysereaktionen sind in dem Temperaturbereich kaum mehr von der Endtemperatur abhängig. Die Gasprodukte wie Methanol, Methan, Formaldehyd und Essigsäure, die vorwiegend durch die Pyrolysereaktionen gebildet werden, zeigen bei verschiedenen Endtemperaturen nahezu identische Verläufe und Mengen der Gasbildung.

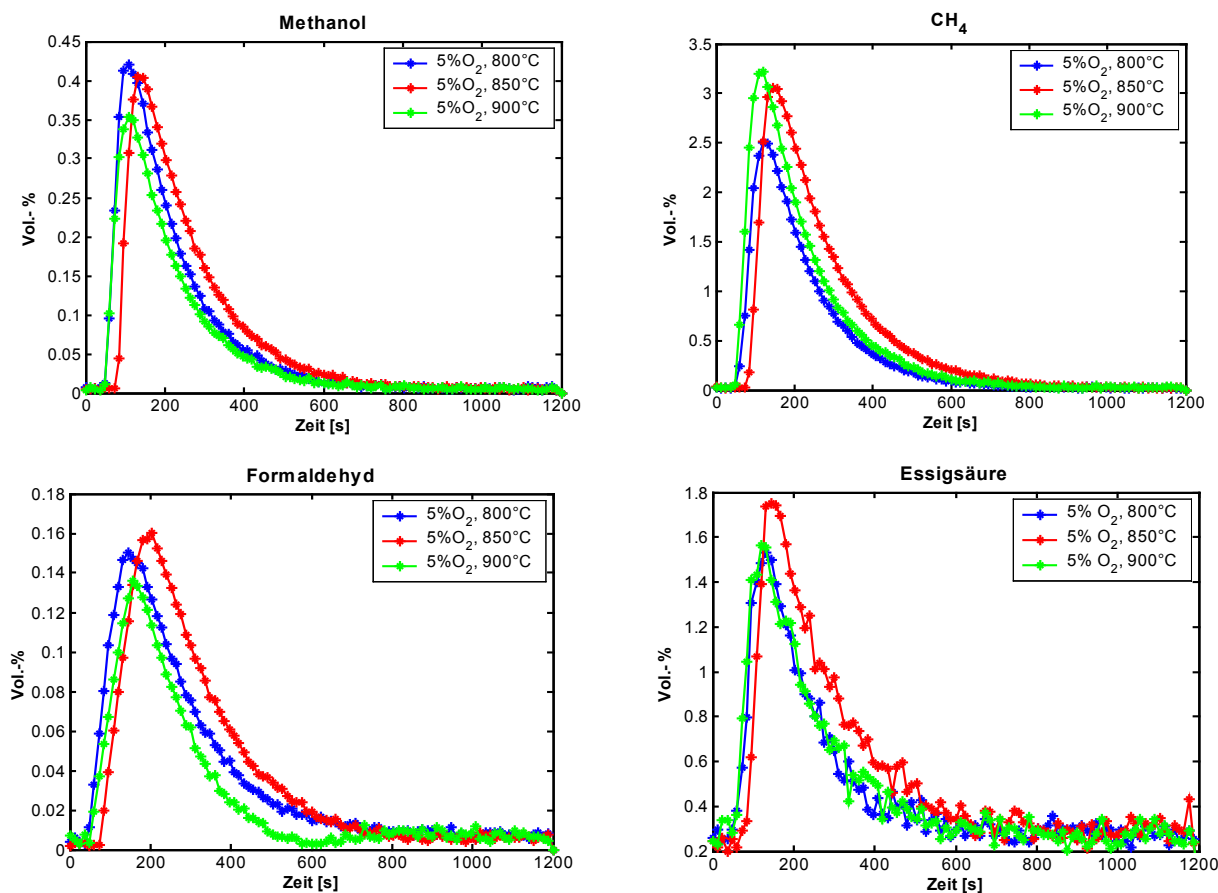


Abbildung 93: Bildung von Methanol, Methan, Formaldehyd und Essigsäure in Abhängigkeit von der Endtemperatur bei 5% O₂ in Trägergas.

Anders ist die Bildung von H₂ und CO (Abbildung 94), die stark von der Temperatur abhängig ist. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Menge von gebildetem H₂ und CO mit der Endtemperatur ansteigt. Ebenfalls dargestellt in Abbildung 94 sind die Auswertungsergebnisse aus IR- und MS-Messungen für die CO₂-Bildung, die ebenfalls eine starke Temperaturabhängigkeit zeigt. Die Stufen der Bildung von H₂, CO und CO₂ mit steigender Temperatur bei langsamem Aufheizen (Abbildung 89) sind hier bei schnellem Aufheizen näher zusammengedrückt, aber trotz der damit verbundenen schlechteren Zeitauflösung erkennbar, insbesondere in den Darstellungen der Ergebnisse der MS-Messungen. Der starke Anstieg der Produktion aller drei Gase ab 800°C, der bei dem langsamen Aufheizen beobachtet wurde, kann die Temperaturabhängigkeit der Bildungsverläufe und -mengen der Gase erklären. Die Bildungs-

kurven zeigen in der Anfangsphase unabhängig von der Temperatur ein gemeinsames Maximum, das auf die schnellen Pyrolysereaktionen zurückzuführen ist. Die Unterschiede in der Gasbildung aufgrund der Endtemperatur werden erst nach der Pyrolysephase deutlich. Dabei unterscheiden sich die CO- und H₂-Bildung von der CO₂-Bildung. Die höhere Temperatur begünstigt die Bildung von CO und H₂ durch die thermodynamischen Gleichgewichte. Die gebildeten Mengen der beiden Komponenten steigen mit der Temperatur. Ein Vergleich der CO₂-Bildungskurven bei 850°C und 900°C zeigt hingegen, dass bei 900°C nur die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen, die zur CO₂-Bildung führen, angestiegen sind, sie fallen aber schneller wieder ab als bei 850°C. Die gebildeten CO₂-Mengen sind bei beiden Temperaturen etwa gleich.

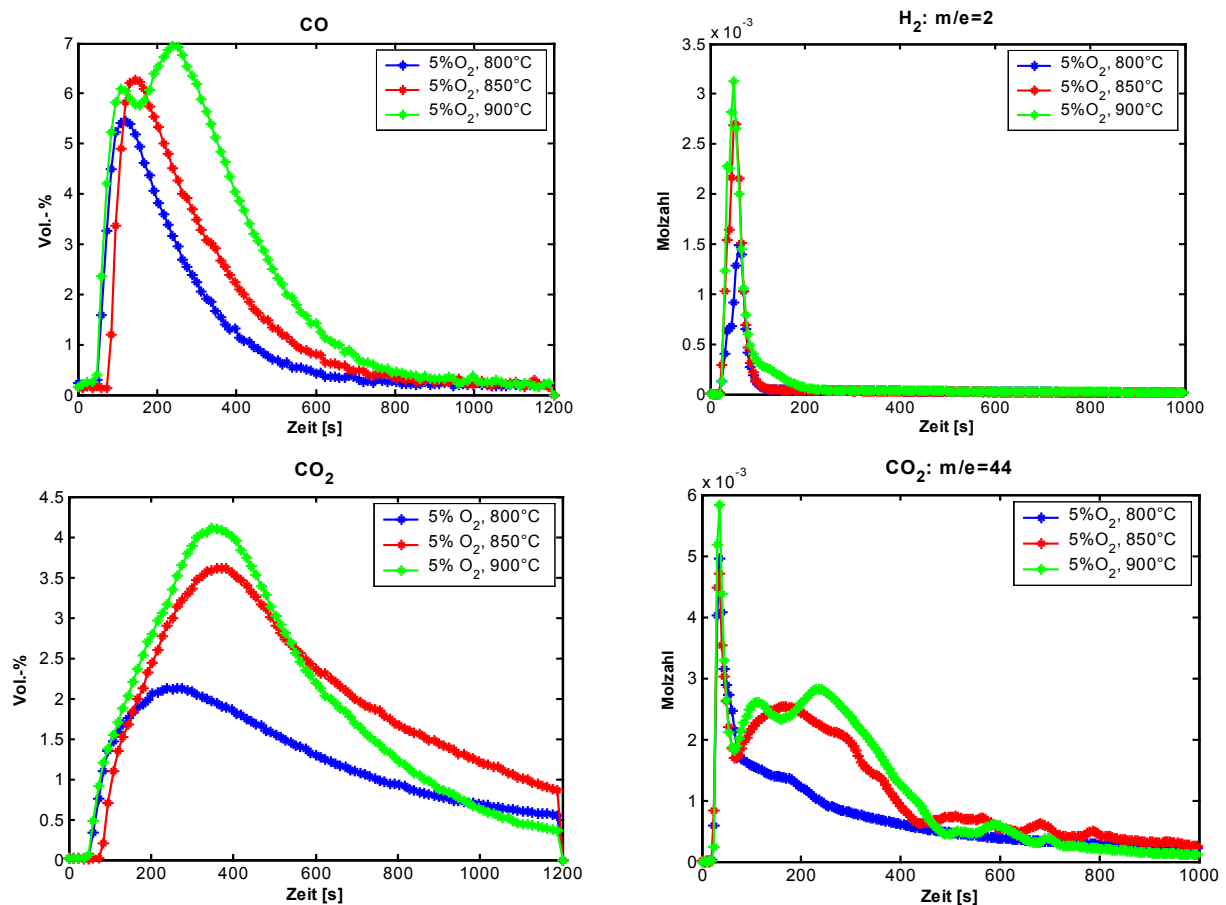


Abbildung 94: Bildung von CO(IR), H₂(MS) und CO₂ in Abhängigkeit von der Endtemperatur. Für die CO₂-Bildung werden die Auswertung aus IR(links) und MS-Messungen (rechts) dargestellt.

Bei der Versuchsreihe, wo die Proben in gleicher Menge mit maximaler Aufheizgeschwindigkeit des Ofens aufgeheizt wurden, ist die Trennung von Pyrolyse- und Vergasungsphase noch deutlicher aufgrund des langsameren Anstiegs der Temperatur der Probe. Als Beispiel sind die Bildung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid bei 700, 800 und 900°C in Abbildung 95 dargestellt. Die linken Grafiken zeigen die zeitliche Entwicklung der beiden Gase. Deren

Integralkurven, die proportional zu der Gesamtmenge des bis zu den entsprechenden Messpunkten entstandenen H_2 und CO sind, sind in den rechten Grafiken abgebildet. In der anfänglichen Pyrolyse-Phase wurden gleiche Mengen von Wasserstoff und Kohlenstoff gebildet. Große Unterschiede bei der Bildung von H_2 und CO aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen treten erst in der späteren Vergasungsphase auf. Bei $900^\circ C$ Ofentemperatur wurden nahezu drei mal soviel H_2 und CO gebildet als bei $700^\circ C$, wo keine zweite Stufe der Bildung für beide Gase stattfindet. Offenbar sind die Vergasungsreaktionen, die zur Bildung von H_2 und CO führen, bei $700^\circ C$ nicht signifikant. Bei $800^\circ C$ Ofentemperatur wurde die zweite Stufe der Bildung von H_2 und CO durch Vergasung erkennbar, auch wenn die entsprechenden Reaktionen im Vergleich zu $900^\circ C$ in viel geringerem Maße auftreten.

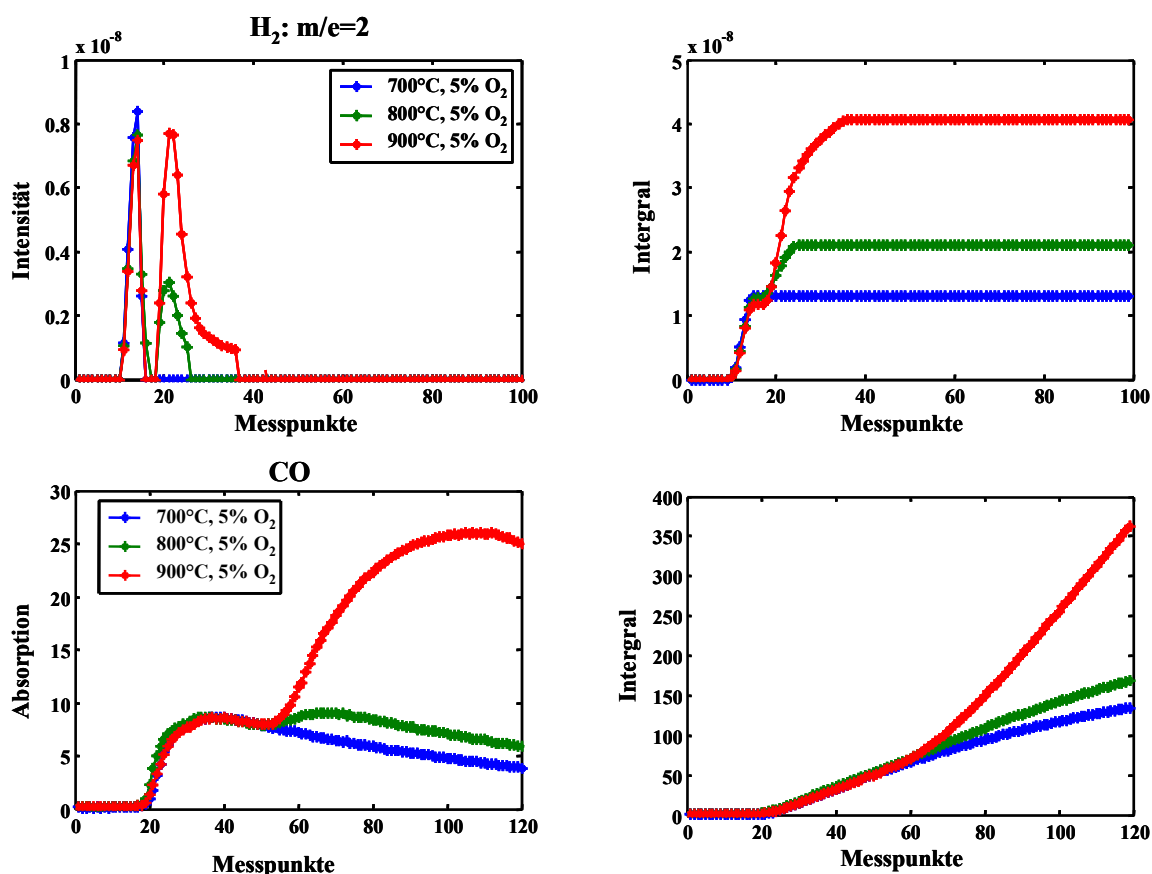


Abbildung 95 Temperaturabhängigkeit der Bildung von H_2 und CO . Die Versuche wurden einheitlich mit Probemenge 370 mg und maximaler Aufheizgeschwindigkeit des Ofens durchgeführt

4.5.2 Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Gasproduktion

Bei gleicher Temperatur hat die Sauerstoffkonzentration in dem zugefügten Trägergas kaum Einfluss auf die Anfangsphase der Gasentwicklungen. Dabei werden alle Gasprodukte in gleicher Mengen gebildet. Aus diesem Grund kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass in der Anfangsphase nur die Pyrolysereaktionen dominierend sind.

Erst nach der Pyrolysephase zeigen unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen im Vergasungsmittel Auswirkungen, überwiegend bei der Bildung von H_2 , CO und CO_2 . Mit Zunahme der O_2 -Konzentration im Vergasungsmittel werden bei gleicher Temperatur weniger H_2 , CO und mehr CO_2 gebildet. Das weist darauf hin, dass die Oxidation mit der Vergasungsreaktion des Kohlenstoffs in dieser Phase konkurriert. Die höhere Sauerstoffkonzentration begünstigt die Oxidation. Die bei der Vergasung mit hoher O_2 -Konzentration im Vergasungsmittel entstandenen Produktgase haben somit niedrigeren Heizwert, da ein größerer Anteil des organischen Kohlenstoffs zu nicht brennbaren CO_2 oxidiert wurde. Dies ist sowohl bei Versuchen mit hoher als auch mit niedriger Aufheizgeschwindigkeit gut zu erkennen.

In Abbildung 96 ist die zeitliche Entwicklung von H_2 , CO , CO_2 und CH_4 (auf der linken Seite der Grafik) und deren Summenmenge als Integrialkurve während der gesamten Dauer des Experiments dargestellt (auf rechter Seite der Grafik).

Von diesen vier Komponenten ist die Bildung von CH_4 am wenigsten von der O_2 -Konzentration im Trägergas abhängig, da dies überwiegend durch die Pyrolysereaktion entstanden ist. Nach dem Versuchsbeginn steigt die Menge des gebildeten CH_4 und erreicht an gleicher Stelle (Zeit bzw. Messpunkt) Maxima. Die Bildung anderer detektierter Pyrolyseprodukte wie Methanol, Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd und der Zersetzungsprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate weist ein ähnliches Verhalten wie die der CH_4 -Bildung auf.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff wird vergleichsweise weniger H_2 als in reinem Stickstoff gebildet und die Bildung von H_2 weist zwei Maxima auf. Bei Erreichen des ersten Maximum wird etwa die gleiche Menge H_2 gebildet. Die zweite Stufe der H_2 -Bildung wächst mit sinkender O_2 -Konzentration im Trägergas.

Ähnlich verhielt sich die Bildung von CO bei unterschiedlichen O_2 -Konzentrationen. In der Pyrolysephase wurden unabhängig von der O_2 -Konzentration gleiche Mengen CO gebildet. Die Auswirkung der unterschiedlichen O_2 -Konzentration im Trägergas zeigten sich erst in der Vergasungsphase, in der mit steigender O_2 -Konzentration im Trägergas weniger CO gebildet wurde. In der Versuchsreihe bei einer Ofentemperatur von 700°C , wo die Vergasungsreaktionen noch nicht signifikant sind, wurden ähnliche Mengen von CO gebildet unabhängig von der O_2 -Konzentration, da die Pyrolysereaktion, die zur CO -Bildung führt, relativ unabhängig von der Sauerstoffkonzentration ist.

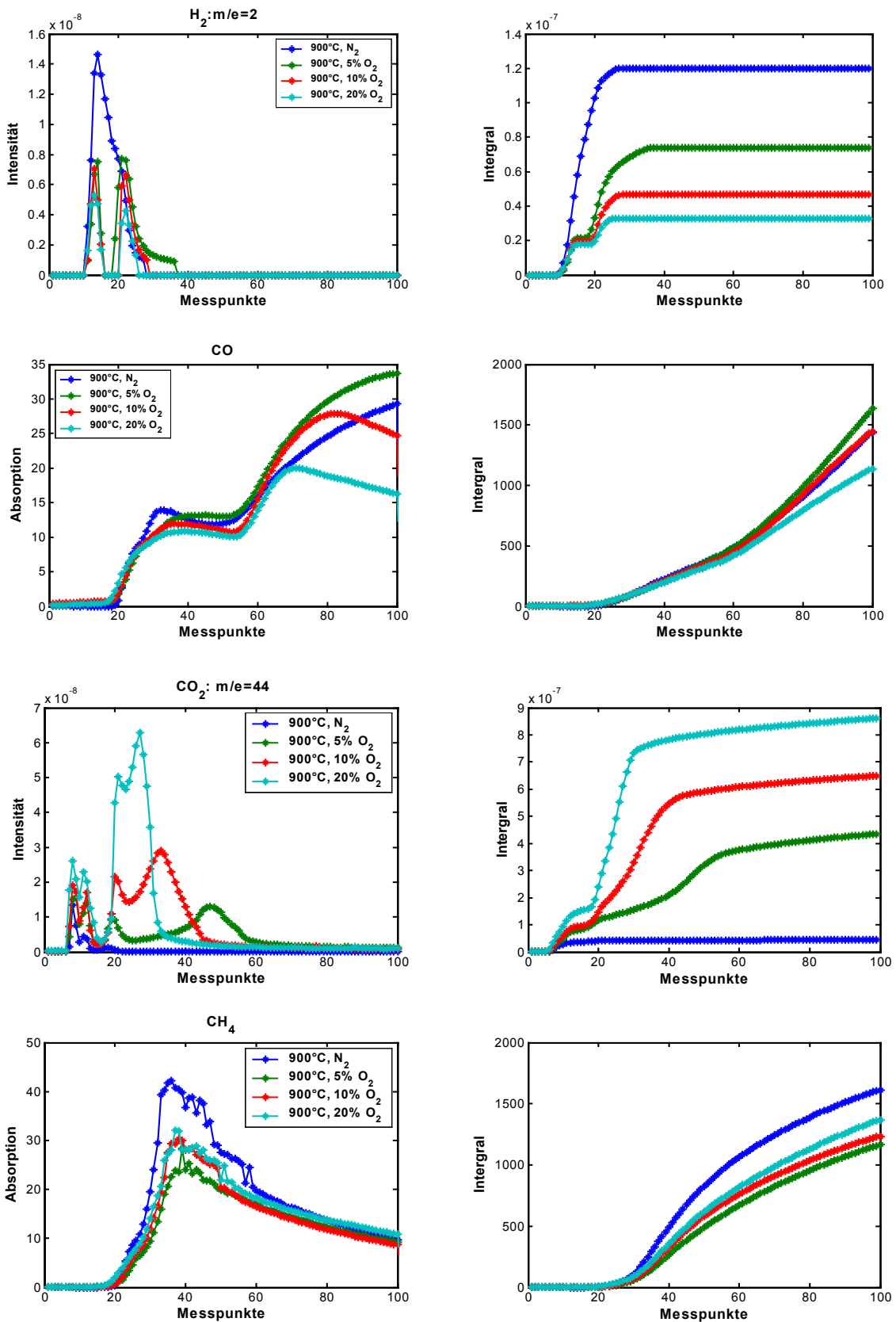


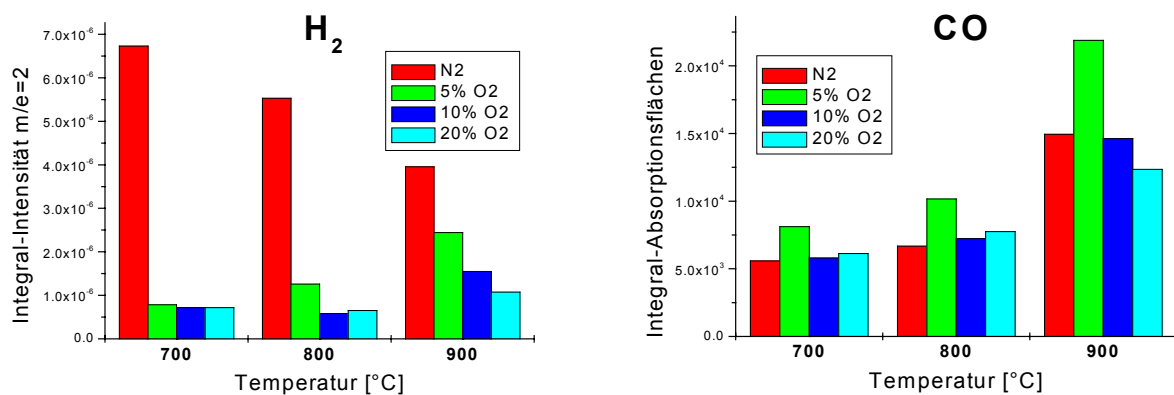
Abbildung 96: Sauerstoffkonzentrationsabhängigkeit der Produktgase bei 900°C. Die dazugehörigen Versuche wurden einheitlich mit einer Probemenge von 370 mg und maximaler Aufheizgeschwindigkeit des Ofens durchgeführt.

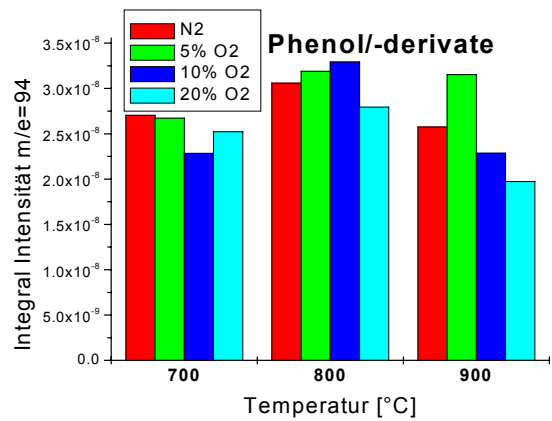
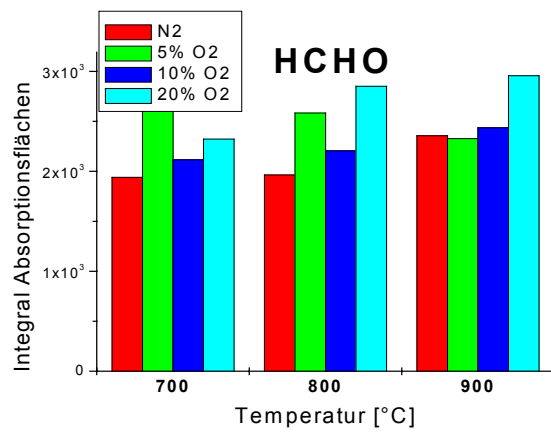
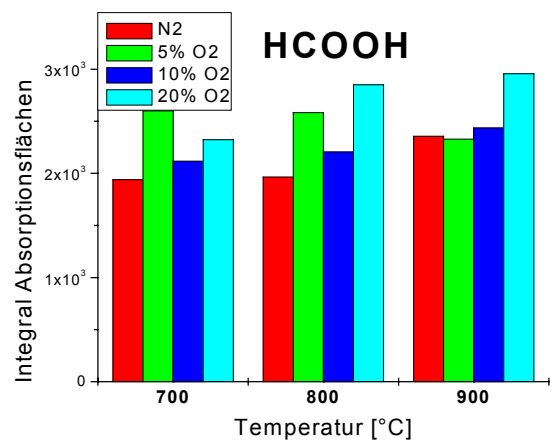
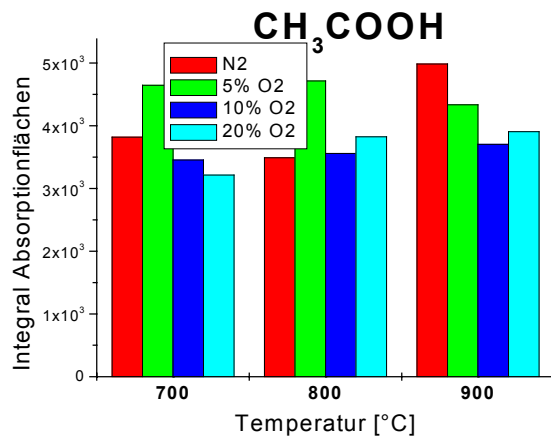
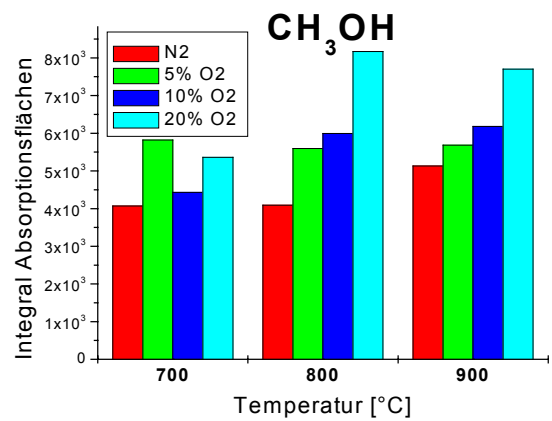
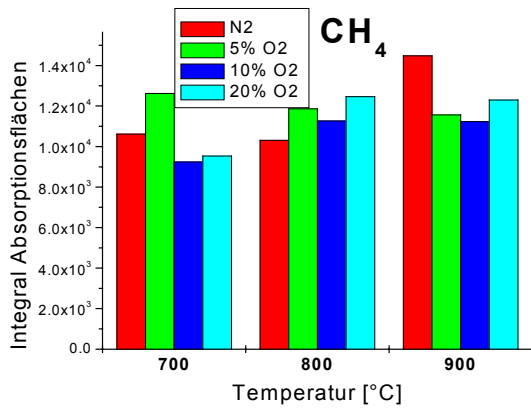
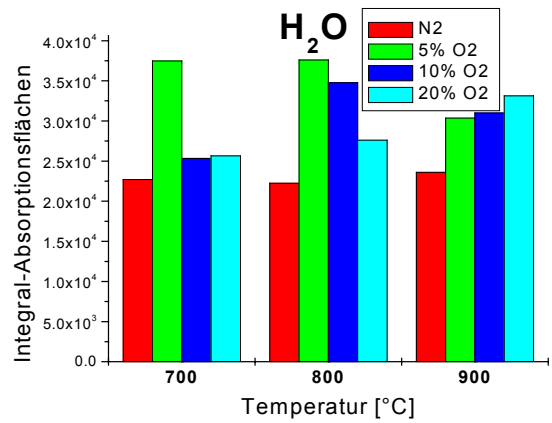
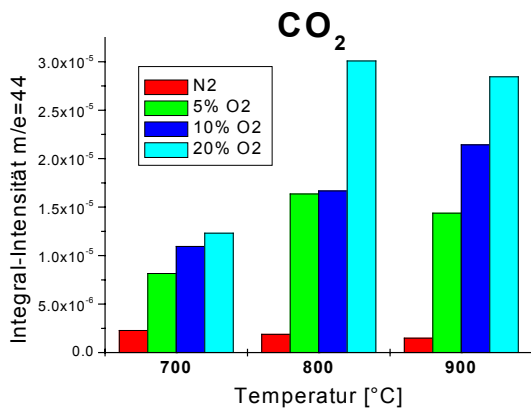
Die Sauerstoff-Konzentration hat große Auswirkung auf die CO_2 -Bildung. Bei Abwesenheit von Sauerstoff wurde die CO_2 -Bildung stark unterdrückt. Bei Anwesenheit von Sauerstoff weisen die CO_2 -Bildungskurven vier Maxima auf. Die ersten zwei Maxima treten unabhängig von der O_2 -Konzentration zeitgleich auf, was auf die Pyrolysereaktionen zurückzuführen ist. Das dritte Maximum der Kurven tritt zwar an gleicher Stelle der Zeitachse auf, es unterscheidet sich aber stark in der Intensität in Abhängigkeit von der Sauerstoff-Konzentration. Das vierte Maximum der Kurven verschiebt sich mit sinkender O_2 -Konzentration zu höheren Temperaturen. Die Intensitäten des Maximums sanken ebenfalls mit sinkenden O_2 -Konzentrationen. Hierbei spielt offenbar die Oxidation eine größere Rolle, deren Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur von der O_2 -Konzentration maßgeblich beeinflusst wird.

In der Praxis werden Sauerstoff (Luft oder reiner Sauerstoff) in unterstöchiometrischen Mengen dem Vergasungssystem zugefügt, um die für die endothermen Vergasungsreaktionen (Wassergas-Reaktion und Boudouard-Reaktion) benötigte Energie und hohe Temperatur aufrecht zu halten. Es besteht ein hohes Optimierungspotential bezüglich der Sauerstoffzufuhr bei der Vergasung, um hohe Heizwerte der Produktgase zu erzielen.

4.5.3 Gasproduktmenge in Abhängigkeit von Temperatur und Sauerstoffanteil

Der direkte Vergleich der Summe der gebildeten Menge der einzelnen untersuchten Gasprodukte ist in der Abhängigkeit von der Temperatur (700°C, 800°C, 900°C) und vom Sauerstoffanteil (0, 5%, 15%, 20%) im Trägergas als Balkengrafik dargestellt und in Abbildung 97 zu finden. Die Summe der jeweiligen Gasmenge ist als Integrale der detektierten Intensität (MS) bzw. Absorptionsfläche (IR) über die Versuchszeit dargestellt.





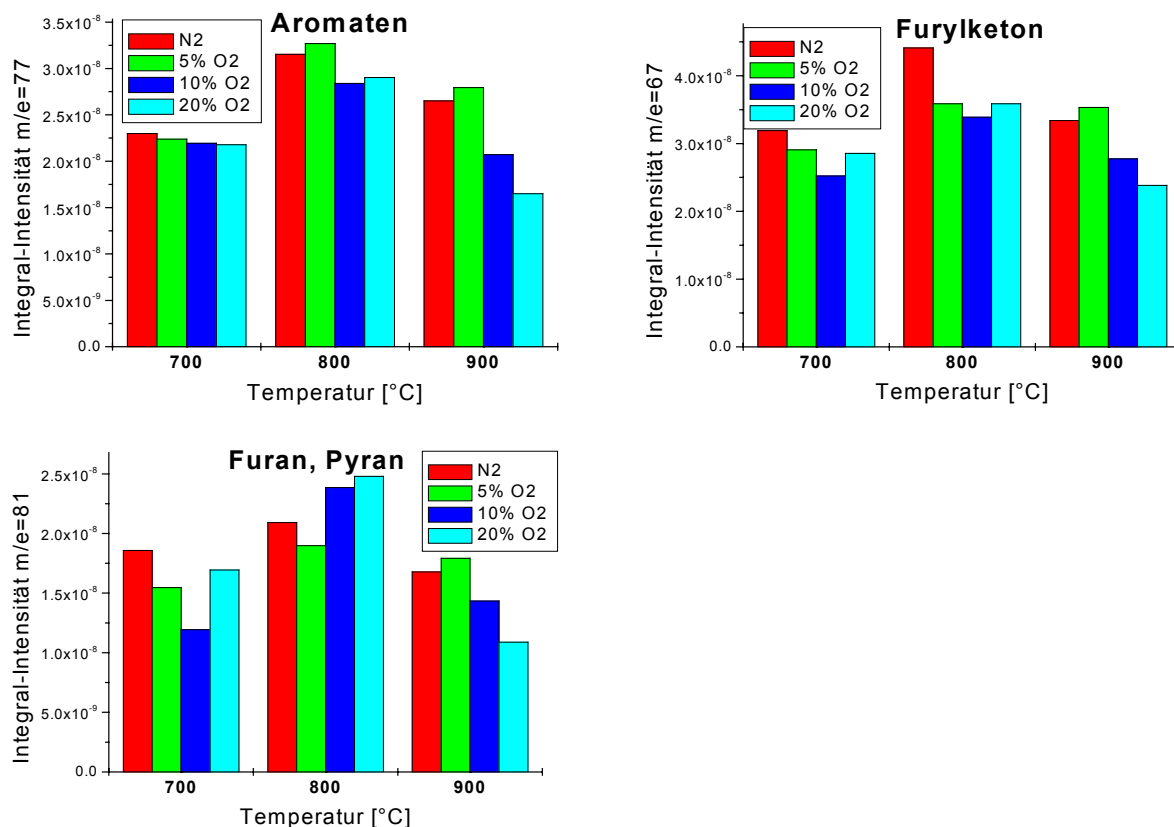


Abbildung 97: Die Gesamtmenge des jeweiligen Gasprodukts in Abhängigkeit von der Temperatur und Sauerstoffkonzentration

Dabei wird deutlich, dass die Gase in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Zur ersten Gruppe gehören die Pyrolyse-Produkte: Methan, Methanol, Essigsäure, Ameisensäure, Formaldehyd und die höhermolekularen Zersetzungsprodukte des Lignins (Aromaten (m/e=77), Phenol-/derivate (m/e=94)) und der Kohlenhydrate (Furan/Pyran (m/e=81), Furylketon (m/e=67)), die nur geringfügig von der Temperatur und dem Sauerstoffanteil innerhalb des untersuchten Variationsbereiches abhängig sind. Zu dieser Gruppe gehört auch Wasser, dessen Bildung sich weder von der Temperatur noch der Sauerstoffkonzentration signifikant beeinflussen lässt. Zur zweiten Gruppe gehörten die Gase H_2 , CO und CO_2 , die mit großen Anteilen in den Produktgasen vorzufinden sind und eine wichtige Rolle bei der Vergasungsreaktion spielen. Besonders von hoher Temperatur begünstigt ist die Bildung von CO, die nur geringfügig von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird. CO_2 bildet sich beim Ausschluss von Sauerstoff nur als Pyrolysenprodukt, die Menge wird nicht von der Temperatur beeinflusst. Bei Anwesenheit von Sauerstoff steigt die CO_2 -Bildung drastisch durch die Oxidationsreaktionen. Eine erhöhte Temperatur sowie erhöhte Sauerstoffkonzentrationen begünstigen die Oxidation. Aufgrund des *Boudouard*-Gleichgewichtes, das mit steigender Temperatur in Richtung der CO-Bildung auf Kosten des CO_2 verschoben wird, entstand bei den Versuchen bei 800°C statt bei 900°C mit 20% Sauerstoff die größte Menge von CO_2 . Wasserstoff

wurde bei hoher Temperatur und niedriger Sauerstoffkonzentration in großer Menge gebildet. Bei dessen Bildung scheint die Sauerstoffkonzentration eine wichtigere Rolle als die Temperatur zu spielen. Beim Sauerstoff-Ausschuss nimmt die Wasserstoffbildung bei steigender Temperatur im Versuchstemperaturbereich leicht ab. Bei Anwesenheit von Sauerstoff hingegen steigt die H_2 -Bildung mit steigender Temperatur erheblich an. Insgesamt aber wurde bei Sauerstoff-Ausschluss wesentlich mehr Wasserstoff gebildet als bei Anwesenheit von Sauerstoff im gesamten Temperaturbereich der durchgeführten Versuche. Bei gleicher Temperatur nimmt die Wasserstoff-Bildung mit steigender Sauerstoff-Konzentration ab.

4.5.4 Vergasung mit Wasserdampf und Kohlendioxid

Die Versuchstemperaturen wurden zwischen 750 bis 900°C in 50°C-Schritt variiert. Die Versuche wurden mit einheitlicher Probenmenge von 70 mg durchgeführt. Dabei wurden die Öfen auf die Versuchstemperatur vorgeheizt. Gleichzeitig mit dem Einschoben der im Verbrennungsschiffchen befindlichen Probe in den vorgeheizten Ofen wurden die IR- und MS-Messungen gestartet. Der Durchfluss des Trägergases (Vergasungsmittels, hier variiert zwischen reinem Stickstoff und 5% O_2 in Stickstoff) beträgt 100 ml/min.

Die Zufuhr von Wasserdampf erfolgte mit Hilfe eines mit Wasser befüllten Behälters am Probenschieber (siehe Abbildung 84). Der Wasserdampf wird erzeugt durch das Beheizen des Wassers mit einem Heizband, das um das Quarzrohr an der Stelle des Wassertanks umwickelt ist. Das durchfließende Trägergas reißt den Wasserdampf mit in die Heizzonen des Ofens, wo die Vergasung stattfindet. Die Menge der Wasserdamp fzufuhr kann durch die Temperaturregelung des Heizbandes eingestellt werden. Bei der Versuchsreihe in dieser Arbeit wurde der Wasserbehälter konstant auf 60°C beheizt, der somit erzeugte Wasserdampf erreicht eine Volumenkonzentration von 10% im Trägergas. Die CO_2 -Zufuhr erfolgt einfach durch das Zumischen bestimmter Mengen von CO_2 ins Trägergas mit Hilfe eines Flussreglers.

Temperatureinfluss auf die Vergasung mit Wasserdampf

Die Zufuhr von Wasserdampf hat unterschiedliche Auswirkungen auf die Bildung verschiedener Gase. Abbildung 98 zeigt die Bildungskurven der wichtigsten Gasprodukte aus der Vergasung mit Wasserdampf mit N_2 als Trägergas bei unterschiedlichen Temperaturen.

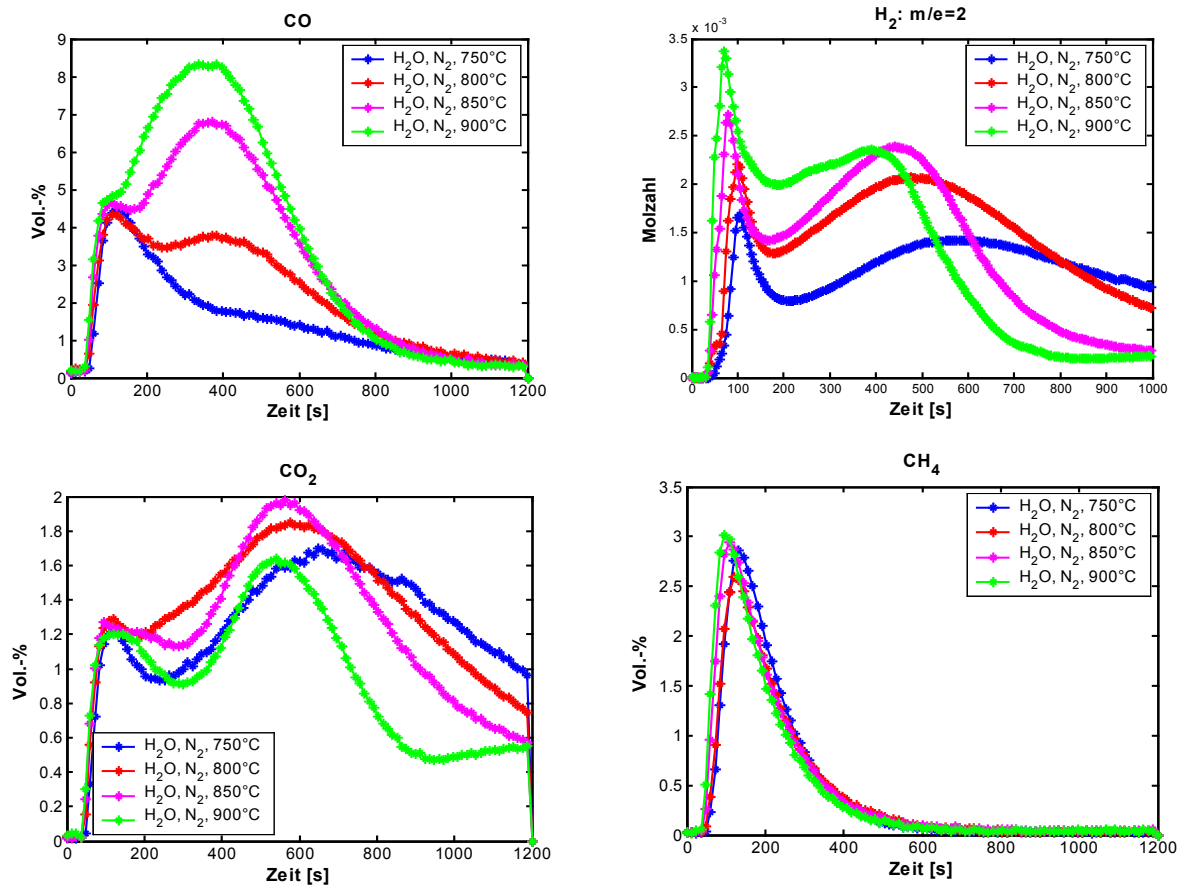
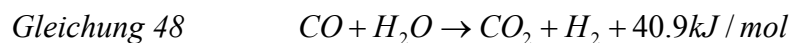


Abbildung 98: Temperaturabhängigkeit der Vergasung mit ~10% Wasserdampf in N₂ als Vergasungsmittel

Bei allen Versuchstemperaturen (750-900°C) wurden durch die Zufuhr von Wasserdampf mehr CO und H₂ als mit reinem Stickstoff gebildet. Dies ist auf die heterogene Wassergasreaktion (Gleichung 39), die zur Bildung von CO und H₂ führt, zurückzuführen. Da die Reaktion endotherm ist, wird diese bei steigender Temperatur begünstigt. Die vermehrte Bildung von H₂ und CO mit steigender Temperatur in den Versuchen bestätigt diese Temperaturabhängigkeit. Durch die Zufuhr des Wasserdampfs nahm die Bildung von CO₂ insgesamt bei allen Versuchstemperaturen zu, sank aber leicht mit steigender Temperatur. Dafür verantwortlich ist u.a. die in der Gasphase ablaufende homogene Wassergasreaktion:



Die Reaktion ist leicht exotherm. Demnach wird weniger CO₂ bei steigender Temperatur gebildet, was dem experimentellen Befund genau entspricht.

Die Zufuhr von Wasserdampf hat bei allen Versuchstemperaturen der Versuchsreihe keinen Einfluss auf die CH₄-Bildung. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch die Messungen zur Bildung der anderen Pyrolyseprodukte wie Methanol, Essigsäure, Ameisensäure und Formaldehyd.

In Tabelle 18 sind die auf den experimentellen Ergebnissen basierenden Hochrechnungen der gebildeten Menge der brennbaren Gase H_2 , CO und CH_4 aus der Vergasung von 1 kg IDE-Ablaugenpulver mit 10% Wasserdampf für alle Versuchstemperaturen aufgelistet.

Tabelle 18: Errechnete Menge des gebildeten H_2 , CO und CH_4 aus 1 kg IDE-Ablaugenpulver bei der Vergasung mit 10% Wasserdampf

Ofentemperatur [°C]	750	800	850	900
H_2 [mol]	18.6	24.6	22.7	21.9
CO [mol]	1.22	1.76	2.48	2.89
CH_4 [mol]	0.37	0.36	0.39	0.38

Temperatureinfluss auf die Vergasung mit Wasserdampf und Sauerstoff

In Abbildung 99 sind die Bildungskurven von CO , H_2 , CO_2 und CH_4 aus den Versuchsergebnissen der Versuchsreihe der Vergasung mit 10% Wasserdampf und 5% O_2 in Stickstoff als Trägergas bei unterschiedlichen Temperaturen (750-900°C) dargestellt.

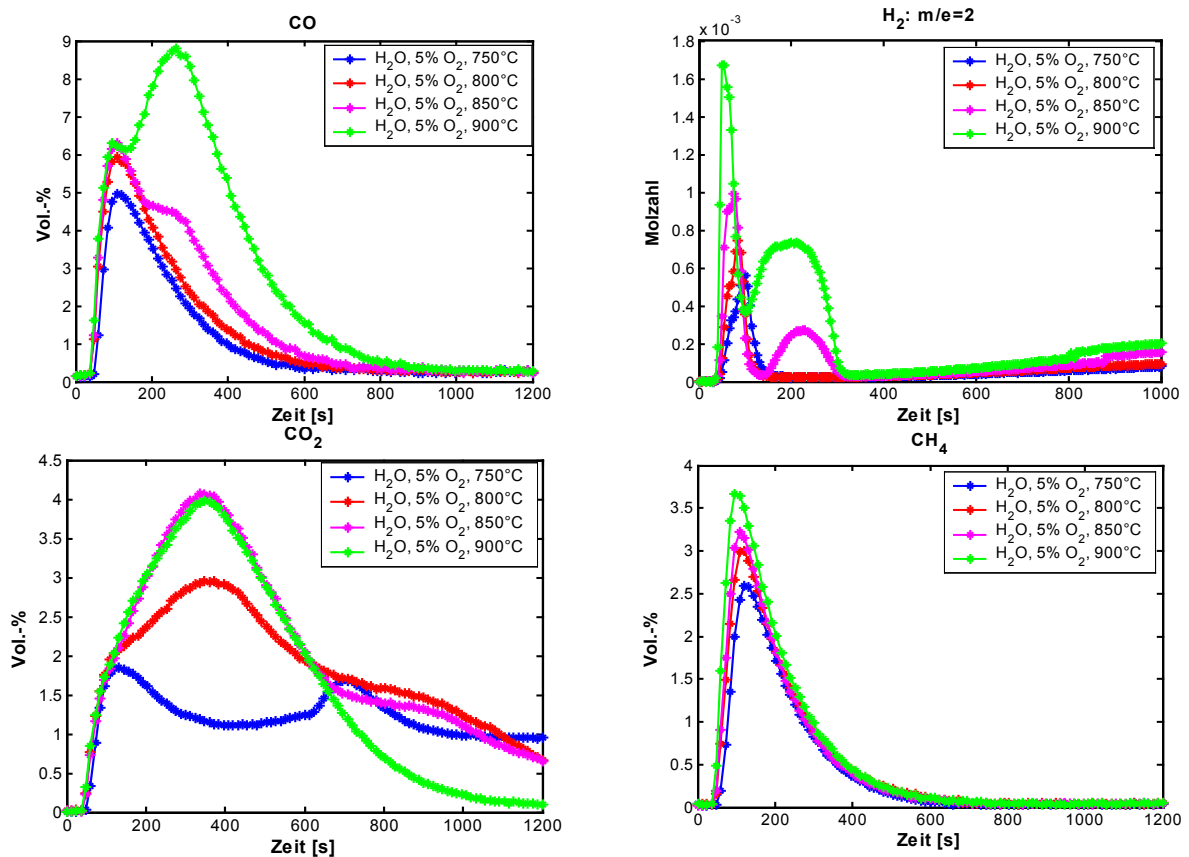


Abbildung 99: Temperaturabhängigkeit der Vergasung mit ~10% Wasserdampf und 5% O_2 in N_2 als Vergasungsmittel

Bei gleichzeitiger Einleitung des Sauerstoffs weist die Vergasung mit Wasserdampf eine veränderte Temperaturabhängigkeit der Bildung von CO , H_2 und CO_2 auf. Grund dafür ist die

Oxidationsreaktion mit Sauerstoff, die in der Vergasungsphase mit der Vergasungsreaktion bzw. der heterogenen Wassergasreaktion konkurriert, die extrem temperaturhängig ist und erst bei hoher Temperatur signifikant wird. Bei den Versuchen mit Temperaturen unter 800°C wurden CO und H₂ überwiegend in der Pyrolysephase gebildet, was an deren steil abfallenden Bildungskurven in Abbildung 99 zu erkennen ist. Dafür wurde durch die Oxidation mehr CO₂ gebildet. Dies weist daraufhin, dass unter 800°C die Oxidation unter den gegebenen Bedingungen die dominierende Reaktion ist. Die heterogene Wassergasreaktion wurde dadurch unterdrückt, da das Edukt der Reaktion, der organische Kohlenstoff, durch die konkurrierende Oxidation mit Sauerstoff zur Bildung von CO₂ der Vergasungsreaktion entzogen wurde. Ab 850°C wurde die Vergasung durch die heterogene Wassergasreaktion an der erneut steigenden Bildung von CO und H₂ (Abbildung 99) erkennbar, die bei 900°C noch drastischer stieg. Gleichzeitig nahm auch die CO₂ Bildung zu, wobei bei 850°C mehr CO₂ gebildet wurde als bei 900°C. Das ist das Resultat des Zusammenspiels der irreversiblen Oxidation mit Sauerstoff und der homogenen Wassergasreaktion (Gleichung 48). Die letztere ist eine Gleichgewichtsreaktion, wodurch die CO₂-Bildung bei niedriger Temperatur (850°C) begünstigt wird. Die Bildung der Pyrolysegase, darunter Methan, blieb nahezu unbeeinflusst von den experimentellen Bedingungen der Versuchsreihe.

In Tabelle 19 sind die Menge des erwarteten H₂, CO und CH₄ aus der Vergasung von 1 kg IDE-Ablaugenpulver mit 10% Wasserdampf und 5% O₂ für alle Versuchstemperaturen, errechnet aus den experimentellen Ergebnissen der Vergasungsversuche, dargestellt.

Tabelle 19: Errechnete Menge des gebildeten H₂, CO und CH₄ aus 1 kg IDE-Ablaugenpulver bei der Vergasung mit 10% Wasserdampf und 5% O₂ in N₂.

Ofentemperatur [°C]	750	800	850	900
H ₂ [mol]	1.43	1.71	2.84	5.14
CO [mol]	0.93	1.14	1.42	2.35
CH ₄ [mol]	0.36	0.43	0.43	0.48

Temperatureinfluss auf die Vergasung mit Kohlendioxid

Abbildung 100 zeigt die Bildungskurven der wichtigsten Gasprodukte (CO, H₂, CO₂ und CH₄) aus der Vergasung mit 25% CO₂ in Argon als Vergasungsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 750-900°C.

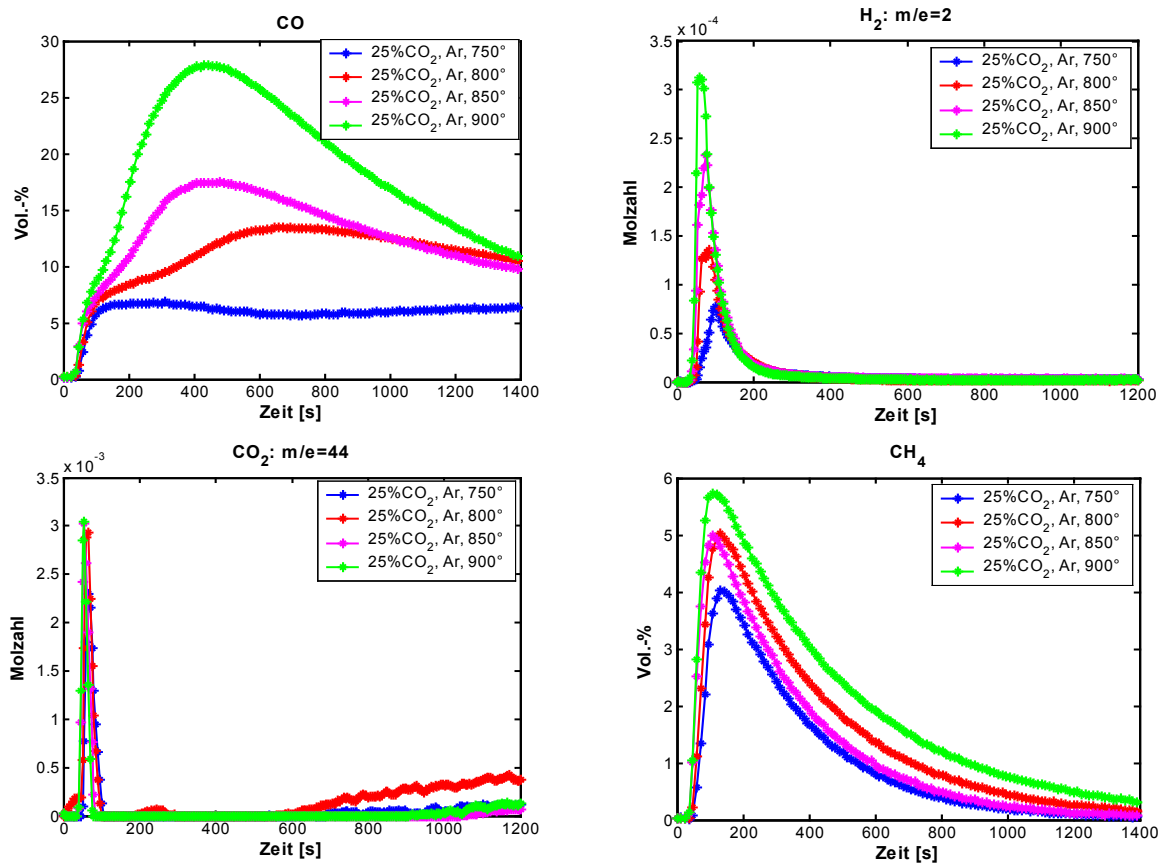


Abbildung 100: Temperaturabhängigkeit der Vergasung mit 25% CO₂ in Argon als Vergasungsmittel

Kohlenmonoxid ist das Hauptprodukt aus der Vergasung des organischen Kohlenstoffs mit Kohlendioxid (*Bourdouard*-Reaktion: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Die Reaktion ist endotherm und das *Bourdouard*-Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten der CO-Bildung. Die CO-Bildungskurven aus den experimentellen Ergebnissen zeigen genau die entsprechende Temperaturabhängigkeit. Die Reaktion fand bei 750°C schon statt, wodurch CO nach der Pyrolysephase kontinuierlich gebildet wurde. Mit steigenden Temperaturen nahm die CO-Bildung drastisch zu. CO₂ wurde als Pyrolyseprodukt massenspektroskopisch detektiert. Der Wasserstoff, der hier nur durch zweistufige Pyrolysereaktionen gebildet wurde, wurde bei steigender Temperatur vermehrt gebildet. Bei entsprechend gleicher Temperatur im Vergleich zu der unter reinem Stickstoff wurde hierbei eine geringere Menge von Wasserstoff gebildet. Dies ist auf das homogene Wassergasgleichgewicht (Gleichung 48) zurückzuführen. Durch die CO₂-Zufuhr verlagert sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Bildung von CO und H₂O. Mit steigender Temperatur zeichnete sich für die CH₄-Bildung eine leicht steigende Tendenz ab. Der Temperatureinfluss auf die CH₄-Bildung und die von anderen Pyrolyseprodukten ist jedoch sehr gering im Temperaturbereich der Versuchsreihe.

In Tabelle 20 sind die auf den experimentellen Ergebnissen basierenden Hochrechnungen der gebildeten Menge der brennbaren Gase H_2 , CO und CH_4 aus der Vergasung von 1 kg IDE-Ablaugenpulver mit 25% CO_2 für alle Versuchstemperaturen aufgelistet.

Tabelle 20: Errechnete Menge des gebildeten H_2 , CO und CH_4 aus 1 kg IDE-Ablaugenpulver bei der Vergasung mit 25% CO_2 in Argon.

Ofentemperatur [°C]	750	800	850	900
H_2 [mol]	0.77	0.86	0.89	0.96
CO [mol]	5.75	10.66	12.45	17.84
CH_4 [mol]	0.97	1.42	1.20	1.88

Einfluss der Vergasungsmittel auf die Gasproduktion

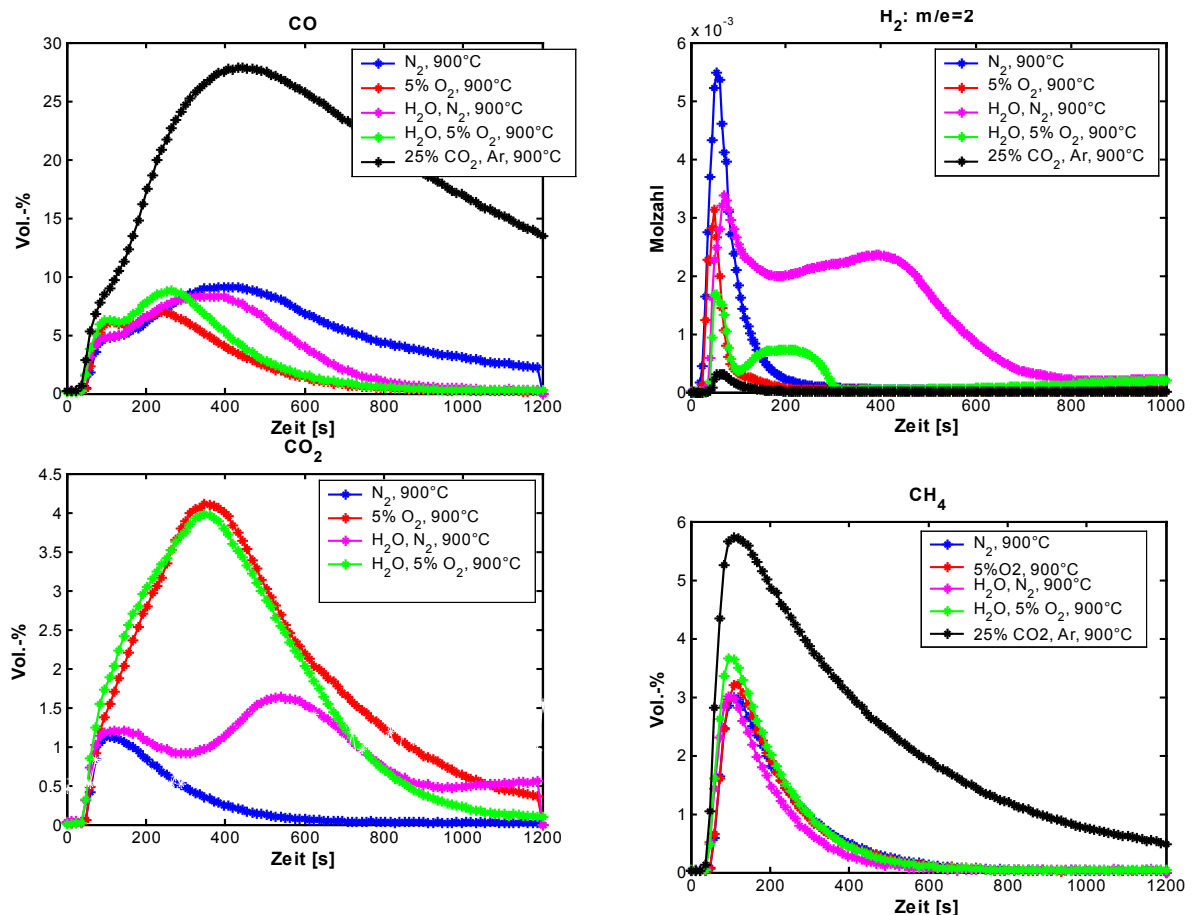


Abbildung 101: Vergleich der Gasbildungen von CO , H_2 , CO_2 und CH_4 bei Vergasungsversuchen mit verschiedenen Vergasungsmitteln bei $900^\circ C$: N_2 ; 5% O_2 in N_2 ; ~10% H_2O in N_2 ; ~10% H_2O +5% O_2 in N_2 ; 25% CO_2 in Argon.

Die Bildungskurven der Gase CO , H_2 , CO_2 und CH_4 aus der Versuchsreihe der Vergasung mit unterschiedlichen Vergasungsmitteln bei $900^\circ C$ sind in Abbildung 101 grafisch dargestellt. Die dabei entstandenen Mengen der brennbaren Gase CO , H_2 und CH_4 , hoch gerechnet auf 1

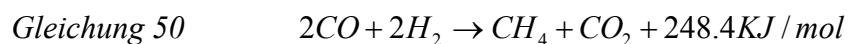
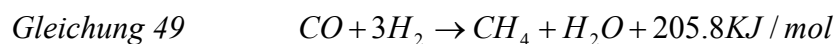
kg Probenmenge, und die entsprechenden Umsetzungsgrade der Proben (Massenprozent der umgesetzten IDE-Ablaugenprobe nach dem Versuch) sind in Tabelle 21 aufgelistet. Es ist eindeutig zu erkennen, dass das Vergasungsmittel deutlich unterschiedliche Auswirkungen auf einzelne Gasprodukte hat.

Tabelle 21: Vergleich der Umsetzungsgrade und der gebildeten Mengen von CO, H₂ und CH₄ aus der Vergasung von 1 kg IDE-Ablaugenpulver bei 900°C mit verschiedenen Vergasungsmitteln. Die Mengen der Gasprodukte wurden aus den entsprechenden experimentellen Ergebnissen der Vergasungsversuchsreihe mit 70 mg Probe auf 1 kg Probenmenge hochgerechnet.

Vergasungsmittel	Umsetzung $\frac{\Delta m}{m} \times 100\%$	Menge der Gasprodukte aus 1Kg IDE-Ablaugenpulver		
		CO [mol]	H ₂ [mol]	CH ₄ [mol]
N ₂	73.4	4.57	6.71	0.43
5%O ₂	73.6	1.89	2.11	0.43
10% H ₂ O in N ₂	73.2	2.89	21.9	0.38
10%H ₂ O +5%O ₂ in N ₂	73.6	2.35	5.14	0.49
25% CO ₂ in Argon	59.8	17.8	0.96	1.88

Die Umsetzungen der Proben bei gleicher Temperatur mit unterschiedlichen Vergasungsmitteln sind vergleichbar hoch, mit der Ausnahme der Verwendung von CO₂ als Vergasungsmittel. Der niedrige Umsetzungsgrad bei der Vergasung mit CO₂ ist auf die *Boudouard*-Reaktion, die im Vergleich zur ebenfalls heterogenen Wassergasreaktion weniger aktiv ist, zurückzuführen. Die Menge der zu erwartenden Gasprodukte wie CO, H₂ und CO₂ können durch die Variation der Vergasungsmittel beeinflusst werden. Bei der Vergasung mit Wasserstoff sollte nach der heterogenen Wassergasreaktion die Bildung von CO und H₂ gleichermaßen begünstigt sein. Die experimentellen Ergebnissen zeigen aber, dass viel mehr H₂ gebildet wurde als CO, insbesondere bei der Abwesenheit von Sauerstoff. Die Erklärung liegt vermutlich am gleichzeitig vorliegenden homogenen Wassergasgleichgewicht. Das aus der heterogenen Wassergasreaktion gebildete CO reagiert beim Überschuss von Wasserdampf gleichermaßen aufgrund des homogenen Wassergasgleichgewichts teilweise zu CO₂ und H₂. Dies erklärt die übermäßige Zunahme der Bildung von Wasserstoff im Vergleich zu der von Kohlenmonoxid unter den Versuchsbedingungen. Die CO₂-Bildungskurve bei der Vergasung mit Wasserdampf ohne Sauerstoff (Abbildung 101), die eine Zunahme der CO₂-Bildung in der Vergasungsphase nach der Pyrolyse zeigt, gilt hierfür als sicherer Hinweis.

Weniger beeinflussbar sind die Bildung von Gasen wie Methan, Methanol, Ameisensäure, Essigsäure, Formaldehyd und der Zersetzungsprodukte der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate aus den Pyrolyseprozessen. Unter dem gegebenen Rahmen der Versuchsbedingungen ist die Pyrolyse unabhängig von der Gasumgebung und Temperatur. Die merklich vermehrte Bildung von CH_4 bei der Vergasung mit CO_2 in Argon gilt als eine Ausnahme. Die Hauptreaktion bei der Vergasung mit CO_2 ist die *Boudouard*-Reaktion, wobei CO gebildet wird. Dies kann mit dem aus der Pyrolysereaktion entstandenen Wasserstoff die folgenden Reaktionen eingehen, die beide zur Bildung von CH_4 führen:



4.6 Natriumverlust

4.6.1 Wissenstand

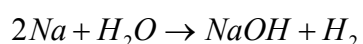
Natrium kommt in großer Menge in IDE-Ablaugen vor. Der durchschnittliche Natriumanteil in Trockenmasse der IDE-Ablaugen beträgt 20%, ein ähnlicher Anteil wie in Kraft-Schwarzlaugen. Die Hälfte des Natriums ist in anorganischer Form als NaOH oder Na_2CO_3 vorhanden, während die andere Hälfte durch die Aufschlussreaktionen fest an die organischen Reste, überwiegend Alkalilignine und aliphatische Carbonsäuren als Abbauprodukte des Holzaufschlusses, gebunden ist. Bei den gängigen Regenerierungsprozessen der Kraftschwarzlauge, zur Kochchemikalien- und Energiewiedergewinnung, werden die Ablaugen eingedickt und anschließend verbrannt. Die dabei freigesetzte Energie wird durch Erzeugung von Dampf, der wieder im Prozess eingesetzt wird, oder zur Elektrizitätsproduktion genutzt. Na_2CO_3 bleibt als Verbrennungsrückstand zurück.

Die organischen Natriumverbindungen zersetzen sich nach folgender Gleichung:



Na_2O reagiert sofort mit dem gebildeten CO_2 und bildet Na_2CO_3 . Das Restalkali NaOH in der Ablauge bildet mit CO_2 ebenfalls Na_2CO_3 .

Bei hoher Temperatur können die Natriumverbindungen bis zum elementaren Natrium reduziert werden. Ein Teil der Wasserstoffbildung ist dem sich übergangsweise bildenden Natrium zu verdanken:

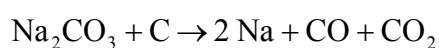


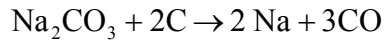
Bei der Verbrennung wird eine signifikante Menge von Natrium in die Gasphase freigesetzt, die sich an der kälteren Oberfläche abscheidet. Dies verursacht Ablagerungen an der Oberfläche des Wärmetauchers und Verstopfungen der Gasleitungen, Emissionen von Partikeln und Korrosion des Reaktors. Im Falle der Vergasung mit Einsatz einer integrierten Gasturbine kann dies der Anlage, insbesondere den Schaufeln der Turbine schweren Schaden zufügen und bis zur Betriebsunfähigkeit führen. Um die Freisetzung des Natriums minimieren zu können, ist das Verständnis über den Mechanismus wichtig.

Trotz zahlreicher Untersuchungen gibt es noch keine einheitliche Erklärung über den Mechanismus und die Mengenverhältnisse der Freisetzung von Natrium in die Gasphase. Verschiedene Forschungsgruppen haben diverse experimentelle Methoden verwendet, um diese Phänomene zu beobachten und zu charakterisieren [85, 96, 97].

Es wurde bei allen drei Phasen des Verbrennungsvorgangs - Pyrolyse (thermische Zersetzung) und Kohlenverbrennung/-vergasung und die Schmelzbildung- die Freisetzung von Natrium festgestellt. Es wurde beobachtet, dass in der Pyrolysephase nur ein geringer Anteil von in der Gasphase befindlichem Natrium (Na, NaCl) gasförmig war. Das Natrium kam in dieser Phase hauptsächlich in festem Zustand in Form von Mikrokörnern mit einem Durchmesser zwischen 10-100 μm in der Gasphase vor. Diese kleinen festen Partikeln wurden aus dem Abaugentropfen ausgeschleudert oder von den während der Pyrolyse entstandenen Gasprodukten mitgerissen. Nach diesem Mechanismus muss die Menge des Natriumverlusts proportional zur Menge der Rauchbildung sein. Alle auf thermodynamischen Gleichgewichten basierenden theoretischen Berechnungen sagen einen exponentiellen Anstieg der Rauchmenge in der Gasphase mit steigender Temperatur voraus [98]. Demnach soll der Natriumverlust in der Pyrolysephase ebenfalls mit steigender Temperatur exponentiell zunehmen. Experimentelle Ergebnisse aus Laboruntersuchungen zeigen aber, dass der Natriumverlust wesentlich weniger temperaturabhängig ist [99]. Dieser Widerspruch stellt den möglichen Mechanismus des Natriumverlustes durch die Rauchbildung in Frage.

Für die Verbrennungs-/Vergasungsphase wurde angenommen, dass die Bildung des elementaren Natriums durch die Reduktion des Natriumcarbonats mit Kohlenstoff für die Freisetzung von Natrium in dieser Phase verantwortlich ist. *Li* und *van Heiningen* haben Natriumverluste in dieser Phase experimentell untersucht [85]. Das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Reduktion von Na_2CO_3 und des Natriumverlustes unterstützt die Annahme, dass die Reduktion von Na_2CO_3 durch Kohlenstoff der Mechanismus für den Natriumverlust bei dem Verbrennungs-/Vergasungsprozess ist.





Die Untersuchungen zeigten auch, dass das Vorhandensein von CO und CO₂ in der Gasphase den Natriumverlust bei der Koksverbrennung / -vergasung unterdrückt. Ähnliche Ergebnisse erzielten auch die Studien der Vergasung von Ablaugenkoks von *Frederick et al.* [100]. Bei den Vergasungsversuchen von Koksproben mit CO₂ im Temperaturbereich 650-800°C wurde kein Natriumverlust beobachtet.

McKeough et al. [101] haben das thermische Verhalten der pulverförmigen Ablaugentrockenmasse (mit Durchmessern von 100 µm) durch Heizen auf einem Heizgitter untersucht. Mit dem Heizgitter erreicht die Aufheizgeschwindigkeit eine Größenordnung von 1000°C/s. Der Natriumanteil im Rückstand wurde bestimmt. Bis Temperaturen von 600°C war das gesamte Natrium im Rückstand zurückgeblieben, während bei 900°C der Natriumgehalt im Rückstand mit der Experimentdauer stetig abnimmt.

In einer umfassenden Studie über die Schwarzlaugenvergasung war die Freisetzung des Natriums während des Gesamtprozesses einer der Untersuchungsschwerpunkte. Basierend auf schon vorhandenen Kenntnissen, wurden ergänzende Experimente durchgeführt, um ein Gesamtbild über die Freisetzung von Natrium bei der Ablaugenverbrennung / -vergasung zu machen. Die Versuche wurden mit Ablaugentropfen von 2-3 mm Durchmesser, die typischen Abmessungen der Ablaugentropfen im realen Rückgewinnungskessel, durchgeführt. Es wurde festgestellt, dass unter gleichen Versuchsbedingungen die Schwarzlauge als Tropfen unterschiedlichen Natriumverlust aufwies als feine Partikel. Beim Tröpfchentest im Temperaturbereich 500-900°C sind Natriumverluste zwischen 10-30% zu verbuchen, während bei den Versuchen mit kleineren Partikeln bis zu 700°C kaum freigesetztes Natrium zu beobachten ist. Die Analyse des bei 700°C in Gasphase gebildeten Rauches zeigte, dass die anorganischen Komponenten hauptsächlich aus NaCl und KCl bestehen. Das ist ein Indiz dafür, dass die Rauchbildung bei der niedrigen Temperatur überwiegend von der Verdampfung solcher anorganischer Salze, die als Keim für die Rauchbildung dienen können, verursacht ist. Die Existenz von gasförmigem NaCl, KCl und NaOH wurde auch direkt während der Pyrolyse mit Hilfe von MBMS(*molecular beam mass spectrometer*)-Messungen beobachtet [96].

Bei hoher Temperatur oberhalb von 900°C entstehen in beachtlicher Menge gasförmige Natriumverbindungen, wobei einatomiges Natrium und Natriumhydroxid NaOH zu etwa gleichen Teilen gebildet werden. Hoher Druck und ein hohes Luft/C_{org.}-Verhältnis soll die Bildung des gasförmigen Natriums bzw. von Natriumverbindungen unterdrücken [91].

Folgende drei Mechanismen sind möglicherweise für den Natriumverlust beim Verbrennungs-/Vergasungsprozess verantwortlich:

1. Verdampfung von Natriumsalz wie NaCl, NaOH. Diese kann auch schon bei niedriger Temperatur vorherrschen.
2. Ausstoßen von kleinen flüssigen oder festen Partikeln aus den Ablagentropfen oder dem Koks während des Trocknens und der Pyrolyse. Die so entstandenen Partikel sind größer als die typischen Rauchpartikel 0.01-0.1 mm.
3. Reduktion von Na_2CO_3 durch Kohlenstoff im Koks während der Pyrolyse. Die Reaktion ist nur bei hoher Ofentemperatur signifikant, wobei die Tröpfchen auf der Außenseite verkohlt sind, während im Inneren die Pyrolyse noch vorherrscht und die Temperatur hoch genug ist für die Reduktion von Na_2CO_3 .

Folgender mehrstufiger Mechanismus der Reduktion von Natriumcarbonat im Zusammenhang mit der katalytischen Wirkung des Natriums bei der Kohlenstoffvergasung wurde von *Sams* und *Shadman* vorgeschlagen [102]. Unklar ist, ob eine Umkehrreaktion der 5. Stufe möglich ist.

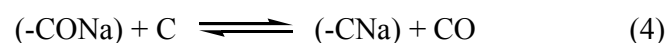
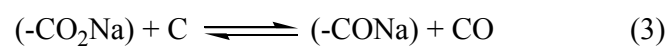
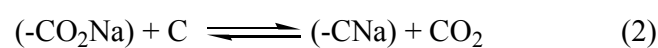
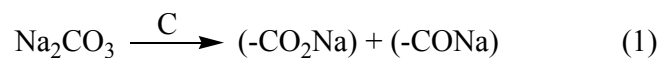
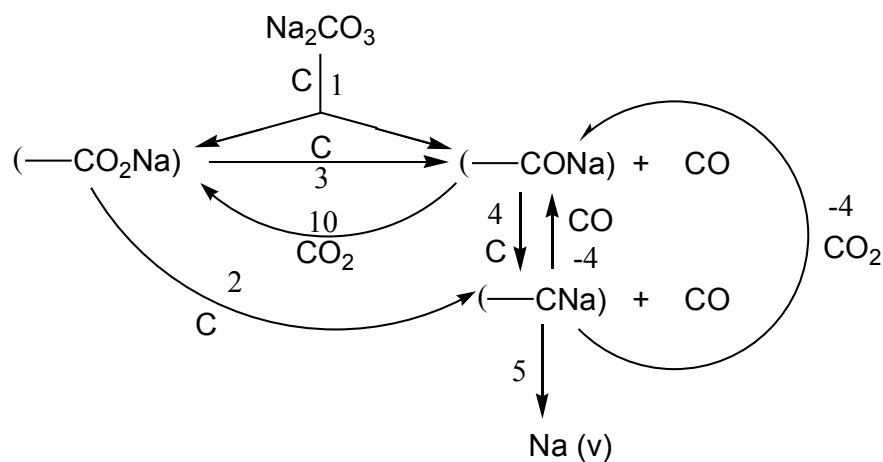


Abbildung 102: Mehrstufiger Mechanismus der Reduktion von Natriumcarbonat durch Kohlenstoff. Die Reaktionsgleichungen der Stufenreaktion sind mit der entsprechenden Nummer nummeriert. Die Umkehrreaktionen sind mit einem Minus-Zeichen versehen.

Um die Freisetzung von Natrium im Reaktor zu minimieren, muss die Reduktion des Natriumcarbonats verhindert werden. Nach der thermodynamischen Rechnung steigt der Partial-

druck des elementaren Natriums drastisch mit steigender Temperatur an. Experimentelle Ergebnisse haben gezeigt, dass CO und CO₂ die Reduktion von Na₂CO₃ nur unterhalb 800°C hemmen können. Oberhalb 800°C können CO und CO₂ die Reduktion nicht mehr effektiv unterdrücken. Es kann ausschließlich daran liegen, dass der Partialdruck des Natriums zu hoch wird, da nicht ausreichende Mengen CO / CO₂ an die Reaktionsstelle gelangen können.

4.6.2 Eigener Beitrag zum Natriumverlust bei der Vergasung

Bei den Vergasungsversuchen in dieser Arbeit mit dem beschriebenen experimentellen Aufbau konnte kein Natrium bzw. keine Natriumverbindungen mit Hilfe des Massenspektrometers detektiert werden. Vermutlich liegt es daran, dass der Weg zwischen der Heizzone und der Kapillare des Massenspektrometers zu lang ist und alle gasförmigen Natriumverbindungen vorzeitig kondensiert und umgesetzt oder abgeschieden wurden. In Tabelle 22 sind die physikalischen und thermischen Eigenschaften des möglicherweise bei der Vergasung vorkommenden Natriums bzw. der Natriumsalze zu finden.

Tabelle 22: Physikalische Eigenschaften und thermische Stabilität von Natrium, NaCl, NaOH und Na₂CO₃.

Stoff	Erscheinung	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Thermische Stabilität
Natrium	silbern, metallischer Glanz	98°C	881°C	
NaCl	Farblos bis weiß, kristallin	801°C	1413°C	
NaOH	farblos bis weiß, hygroskopisch, kristallin	318°C		bei hoher Temperatur: →Na ₂ O+H ₂ O
Na ₂ CO ₃	farblos bis weiß, kristallin	851°C	1390°C bei 1013 hPa	bei ca. 1000°C messbare CO ₂ -Bildung

Messungsergebnisse der Thermogravimetrie des IDE-Ablaugenpulvers unter N₂ und O₂ zeigten (Abschnitt 4.2), dass sich der Massenverlust des IDE-Ablaugenpulvers unter N₂ von dem unter O₂ unterscheidet. Insbesondere im hohen Temperaturbereich 750-1000°C unter N₂-Atmosphäre gehen 53% der Gesamtmasse verloren. Der Massenanteil des Rückstands bei 1000°C beträgt nur noch 10% der Gesamtmasse. Nach Elementaranalyse hat Natrium einen Massenanteil von 20%. D.h. mindestens 50% Natrium wurden dabei in der Gasphase freigesetzt. Weniger Massenverlust (28% der Gesamtmasse) weist die Probe in dem Temperaturbereich unter O₂-Atmosphäre auf. Der Massenanteil des Rückstands bei 1000°C beträgt noch 30% der Gesamtmasse. Demnach muss die Anwesenheit des Sauerstoffs die Freisetzung von Natrium vermindert haben.

Die experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit könnten diese Annahme bestätigen. Die Tabelle 23 zeigt die Massenverluste der IDE-Ablaugenproben in einer Versuchsreihe. Dabei wurde die Temperatur zwischen 700, 800 und 900°C und der Sauerstoffanteil im Vergasungsmittel (Trägergas) zwischen 0-20% variiert.

Tabelle 23: Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffanteils im Vergasungsmittel auf den Massenverlust der IDE-Ablaugenproben

Probemenge	370 mg	
Aufheizgeschwindigkeit	max. Ofenaufheizgeschwindigkeit (20°C/s)	
Trägergas-Durchfluss	100 ml/min	
Versuchsdauer	25 min	
Temperatur [°C]	Trägergas	Massenverlust [%]
700°C	N ₂	36.7
	5% O ₂ , in N ₂	41.7
	10% O ₂ , rest N ₂	42.6
	20% O ₂ , rest N ₂	44.0
800°C	N ₂	58.5
	5% O ₂ , in N ₂	50.3
	10% O ₂ , rest N ₂	50.2
	20% O ₂ , rest N ₂	57.6
900°C	N ₂	81.0
	5% O ₂ , in N ₂	68.3
	10% O ₂ , rest N ₂	67.1
	20% O ₂ , rest N ₂	67.7

Die Prozentzahl des Massenverlusts bedeutet hier per Definition den Umsetzungsgrad. Bei 700°C nimmt der Massenverlust mit steigendem Sauerstoffanteil zu. Bei dieser Temperatur tragen fast ausschließlich Pyrolyse und Oxidation der organischen Komponenten zur Gasbildung und zum Massenverlust der Probe bei. Ein höherer Sauerstoffanteil im Trägergas begünstigt die Oxidation. Daher steigt der Massenverlust mit steigendem Sauerstoffanteil in der Gasumgebung. Schon bei 800°C wurde in der N₂-Atmosphäre ohne Sauerstoff ein höherer Massenverlust verzeichnet. Bei der Anwesenheit von Sauerstoff hingegen nimmt der Massenverlust mit steigendem Sauerstoffanteil geringfügig zu. Bei 900°C unter N₂-Atmosphäre gehen 81% der Masse verloren, was auf massive Freisetzung von Natrium hindeutet. Bei der

Anwesenheit von Sauerstoff wurde ein viel niedrigeren Massenverlust verzeichnet, unabhängig vom Anteil des Sauerstoffs in der Gasumgebung.

Parallel wurde beobachtet, dass die Rückstände nach der Vergasung unter N_2 -Atmosphäre stark schwarz gefärbt waren, auch bei hoher Temperatur wie $900^\circ C$. Dies weist auf nicht umgesetzten Kohlenstoff hin. Im Gegensatz dazu blieben die IDE-Ablaugenproben nach der Vergasung mit Sauerstoff bei einer Temperatur über $850^\circ C$ als weiße bis farblose Schmelze von Na_2CO_3 zurück, unabhängig vom Anteil des Sauerstoffs im Vergasungsmittel. Offenbar wurde der Kohlenstoff dabei komplett in Gasprodukte umgesetzt. In Vergasungsrückständen bei Temperaturen unter $850^\circ C$ blieb noch nicht umgesetzter Koks unter den anorganischen Natriumsalzen zurück. IR-Aufnahmen der Rückstände (DRIFT-Technik) zeigten eindeutig die Existenz von Na_2CO_3 in den Rückständen. In Abbildung 103 sind die IR-Spektren (DRIFT-Technik) der Rückstände nach Vergasungsversuchen bei $800^\circ C$ mit unterschiedlichen Anteilen Sauerstoff im Vergasungsmittel dargestellt. Die Farbe des Spektrums kennzeichnet den Sauerstoffanteil beim entsprechenden Vergasungsversuch: Grün für 0% Sauerstoff, Magenta für 10% O_2 , Zyan 20% Sauerstoff. Das Spektrum des reinen Natriumcarbonats (blau) ist ebenfalls als Vergleichsspektrum abgebildet. Die Grundlinien der Spektren sind so verschoben, dass jedes Spektrum gut zu erkennen ist.

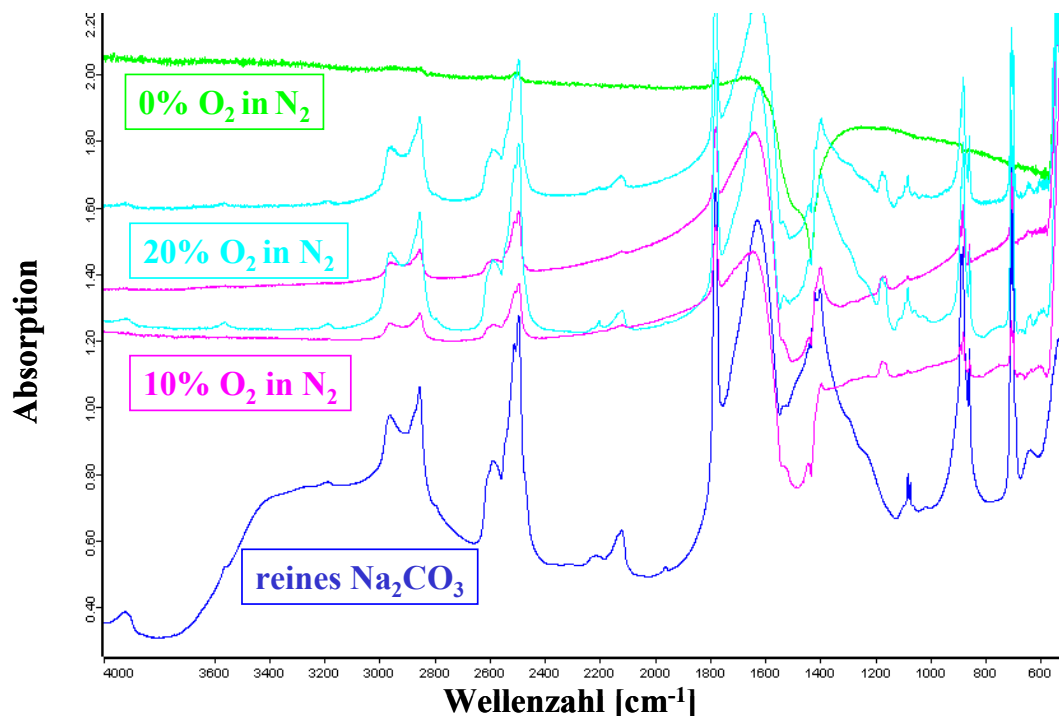


Abbildung 103: IR-Spektren der Rückstände nach Vergasungsversuch bei $800^\circ C$ mit variierendem Sauerstoffanteil im Vergasungsmittel.

In allen Spektren sind die zwei charakteristischen Absorptionsbanden für Na_2CO_3 bei den Wellenzahlen 3000-2800 und 2600-2400 cm^{-1} zu finden. Ihre Intensität unterscheidet sich

eindeutig entsprechend dem Sauerstoffanteil im Vergasungsmittel des Versuchs. Es besteht zwar keine direkte Proportionalität zwischen der Intensität der Banden im DRIFT-Spektrum und dem Anteil der Substanz in einer Feststoffmischung, da die Intensität vom Reflektionsvermögen und der Lichtstreuung der Proben beeinflusst wird. Man kann aber anhand der Intensität annähernde Aussagen über den Anteil der Substanzen machen. Durch den Vergleich der Intensitäten der Spektren wird deutlich, dass mehr Na_2CO_3 anteilig in den Rückständen der Vergasung mit 20% Sauerstoff im Vergasungsmittel als mit 10% Sauerstoff enthalten ist. In N_2 -Atmosphäre wurde nur geringfügig Na_2CO_3 gebildet. Na_2CO_3 war offenbar vorwiegend das Produkt einer Oxidationsreaktion, die von hoher O_2 -Konzentration begünstigt wird. Freigesetztes Natrium kann sogar am Quarzrohr, das als Reaktor bei den Laborversuchen fungiert, beobachtet werden (Abbildung 104, Abbildung 105).

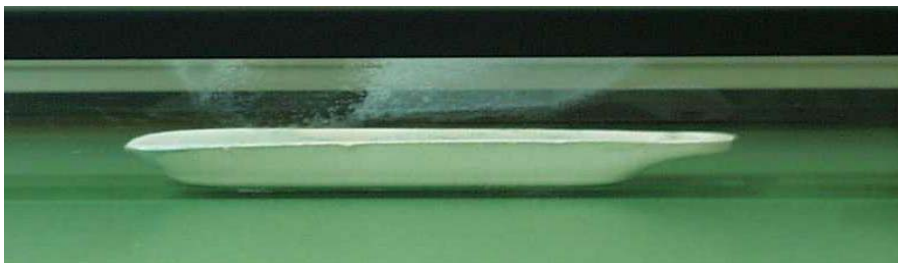


Abbildung 104: Quarzrohr nach dem Vergasungsversuch bei einer Temperatur ab 800°C mit Sauerstoff im Vergasungsmittel

Nach einem Vergasungsversuch mit Sauerstoff als Vergasungsmittel bei Temperaturen oberhalb 800°C war die Trübung an der Quarzrohrwand nur direkt über dem Verbrennungsschiffchen, in dem sich die Probe befindet (Abbildung 104). Diese wurden bei den Versuchen bei 700°C oder darunter nicht beobachtet. Das farblose Quarzrohr färbt sich weiß mit feinkristalliner Schicht, die sich nach Reinigung mit gängigen Lösungsmitteln nicht mehr entfernen lässt. Dies deutet auf eine chemische Veränderung durch chemische Reaktion mit dem Quarz SiO_2 hin. Ein Flammentest des feinkristallinen Materials zeigt eine intensive gelbe Verfärbung der Flamme, was ein klarer Hinweis fürs Natrium ist. Es liegt nahe, dass die Trübung des Quarzrohrs durch die Bildung von Na_2SiO_3 durch die Reaktion von SiO_2 mit Natriumhydroxid oder durch vorübergehend gebildeten Na_2O , das in die Gasphase gelangt ist, zustande kam (Gleichung 51 und Gleichung 52). Das zeigt andererseits, dass ab 800°C Natrium/-verbindungen in der Gasphase vorhanden sind.





Abbildung 105: Quarzrohr nach einem Vergasungsversuch bei 900°C in N₂-Atmosphäre ohne Sauerstoff

Nach Vergasungsversuch bei 900°C in N₂-Atmosphäre ohne Sauerstoff tritt die Trübung des Quarzrohrs in verstärktem Maße auf. Grünbraune, braune bis schwarze Verfärbungen sind zu beobachten. Die Substanzen lassen sich nicht mit gängigen Lösungsmitteln entfernen. Dabei wird ebenfalls Na₂SiO₃ durch die Reaktion von SiO₂ mit in der Gasphase befindlichem NaOH oder Na₂O gebildet (Gleichung 51, Gleichung 52), die sich als feine Kristalline am Quarzrohr abscheiden. Unter Ausschluss von Sauerstoff wird Ruß durch thermische Zersetzung des organischen Kohlenwasserstoffs gebildet, worauf die schwarze Verfärbung an der Quarzrohrwand zurückzuführen ist. Die grünbraune und braune Farbe kann möglicherweise durch bei der hohen Temperatur gebildete Fullerene kommen. Ferner ist es denkbar, dass die Fullerene weiter mit dem dampfförmigen elementaren Natrium, das durch die bei 900°C stark auftretende Reduktion des Na₂CO₃ mit Kohlenstoff gebildet wird, reagieren und das Natriumfullerid bilden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff haben sich weder Ruß noch Fullerene bilden können, da die Oxidation dabei dominierend ist und der elementare Kohlenstoff sofort zu CO₂ oder CO umgesetzt wurde. Somit ist der Natriumverlust auf die Verdampfung von Natriumsalzen begrenzt. Hingegen ist in reiner N₂-Atmosphäre die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs stark ausgeprägt, und führt bei hoher Temperatur zur Bildung des elementaren Natriums. Dies erklärt die größeren Massenverluste bei der Vergasung unter N₂-Atmosphäre bei Temperaturen über 800°C.

Bei den Vergasungsversuchen mit CO₂ und Wasserdampf wurde ebenfalls ein reduzierter Natriumverlust festgestellt. Das zeigen die entsprechenden Elementaranalysen der Vergasungsrückstände. In Tabelle 24 sind die Elementaranteile von Na, C und H in den Rückständen und deren Umsätze bei der Vergasung mit den dazugehörigen Versuchparametern zusammengestellt. Die Umsätze wurden wie folgt berechnet:

$$\text{Umsätze} = \frac{m_{i,0} - m_i}{m_{i,0}} \times 100\% \quad \text{wobei, } m_i: \text{Masse des Elements im Rückstand}$$

$m_{i,0}$: Masse des Elements in der Ablaugenprobe

Tabelle 24: Elementaranalysen für Na, C und H in den Rückständen und deren Umsätze bei der Vergasung unter unterschiedlichen Bedingungen.

Versuchsparametern		Elementaranteil der Rückstände [Gew.-%]			Umsätze [%]			
Temperatur [°C]	Trägergas	Na	C	H	Na	C	H	gesamt
800	N ₂	28.6	32.95	0.63	41.3	62.1	93.6	57.1
900	N ₂	7.4	61.26	1.41	90.6	56.3	91.1	73.4
800	CO ₂ /Ar	36.4	23.35	<0.3	5.26	65.9	>96.1	45.6
900	CO ₂ /Ar	39.7	11.5	<0.1	23.6	87.6	>99.0	59.8
800	N ₂ /H ₂ O	37.6	13.1	<0.2	19.4	84.3	>97.9	55.2
900	N ₂ /H ₂ O	40.6	10.06	<0.1	27.9	90.0	>99.0	70.2

Bei den Vergasungsversuchen unter N₂-Atmosphäre bei 800°C lag der gesamte Umsatz bei 57.1%. Dabei ging Natrium mit einem relativ hohen Anteil von 41.3% verloren. Bei 900°C, wo der gesamte Umsatz 73.4% betrug, lag der Natriumverlust schon bei 91.1%, während noch ein hoher Anteil von Kohlenstoff im Rückstand blieb. Bei den Vergasungsversuchen mit Kohlendioxid wurde bei beiden Temperaturen ein höherer Kohlenstoffumsatz erreicht, gleichzeitig wurde der Natriumverlust merklich reduziert. Der lag bei 800°C nur bei 5.26% und bei 900°C bei 23.6%. Da die Freisetzung des Natriums effektiv vermindert wurde, waren die gesamten Umsetzungen vergleichsweise niedriger. Bei den Vergasungsversuchen mit Wasserdampf wurde die Umsetzung des Kohlenstoffs deutlich verbessert. Bei 800°C betrug der Kohlenstoff-Umsatz beachtliche 84.3% und bei 900°C 90.0%. Dabei lag der Natriumverlust bei 19.4 bei 800°C und 27.9% bei 900°C, wesentlich niedriger als unter N₂-Atmosphäre. Die Wasserstoffumsätze sind bei allen Versuchen sehr hoch, mit CO₂ und Wasserdampf als Vergasungsmitteln waren sie nahezu vollständig.

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen über Natriumverluste beim Vergasungsprozess aus den Auswertungen der experimentellen Ergebnisse in dieser Arbeit gezogen werden:

1. Es wurde keine wesentliche Freisetzung des Natriums bei Temperaturen unter 800°C beobachtet.
2. Ab 800°C tritt Freisetzung von Natrium auf. Dazu tragen hauptsächlich zwei Mechanismen bei. Der erste ist die Verdampfung von Natriumverbindungen wie z. B. NaOH

und zwischenzeitlich gebildetes Na_2O . Die Verdampfung der Natriumsalze liegt in der physikalischen Natur dieser Natriumverbindungen begründet und tritt unabhängig von der Gasumgebung bei hoher Temperatur immer auf. Sie kann eventuell durch hohen Gasdruck vermindert werden. Der zweite Mechanismus, der zum Natriumverlust führen kann, ist die Bildung des flüchtigen elementaren Natriums durch die Reduktion von Natriumverbindungen wie Na_2CO_3 mit Kohlenstoff. Unter N_2 -Atmosphäre trägt dies zum größten Teil des Natriumverlusts bei. Diese Art des Natriumverlusts kann durch die Gasumgebung, wie O_2 , CO_2 und Wasserdampf (H_2O), wie in dieser Arbeit festgestellt wurde, effektiv gedämpft werden. Sauerstoff in der Gasumgebung verhindert die Reduktion dadurch, dass der für die Reduktion notwendige reduzierende Kohlenstoff zu gasförmigem CO_2 und CO abreagiert. Die Oxidation mit Sauerstoff ist dabei die dominierende Reaktion. Bei großen Mengen von CO_2 in der Gasumgebung wird das Gleichgewicht der Reaktion nach der Gleichung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Na} + x\text{CO} + y\text{CO}_2$ auf die linke Seite verschoben. Wasserdampf beeinflusst nicht direkt die Reaktion, kann aber das gebildete Natrium nach der Gleichung $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{H}_2$ abfangen. NaOH ist wesentlich schwerer flüchtig, und kann wiederum mit CO_2 zu Na_2CO_3 reagieren.

5 Zusammenfassung

Das IDE-Verfahren stellt einen aussichtsreichen alternativen Zellstoffherstellungsprozess zu den konventionellen Kraft (Sulfat)- und Sulfit-Prozessen dar. IDE ist die Abkürzung der aufeinander folgenden Teilprozesse des Aufschlussverfahrens: Imprägnierung, Delignifizierung (Depolymerisation) und Extraktion. Der Aufschluss der pflanzlichen Rohmaterialien im IDE-Prozess erfolgt überwiegend in der Delignifizierungsphase bei einer Temperatur von 140-160°C in alkalischer Natriumhydroxid-Lösung mit Ethanol als organischem Lösungsmittel und Anthrachinon (AQ) als Katalysator. Das entscheidende Merkmal des IDE-Verfahrens ist, dass keine Schwefelverbindungen als Aufschlusschemikalien eingesetzt werden. Die Umweltbelastung bei den herkömmlichen Zellstoffherstellungsprozessen durch die Emission von flüchtigen Schwefelverbindungen kann somit vermieden werden. Die vielfältige Einsetzbarkeit aufgrund der breiten Palette der einsetzbaren Rohstoffe ist ein weiterer wichtiger Vorteil des Verfahrens: es ist für den Aufschluss fast aller Hölzer und Gräser geeignet.

Die vorliegende Arbeit lässt sich in zwei Teile mit zwei Schwerpunkten untergliedern, die beide zur Realisierung des IDE-Prozesses in der Zellstoffherstellungsindustrie beitragen sollen. Im ersten Teil der Arbeit wurde die Kinetikuntersuchung der Aufschlussreaktionen (der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus) beschrieben und ein Konzept für die Online-Überwachung des Aufschlussprozesses des IDE-Verfahrens mittels NIR-Spektroskopie vorgestellt. Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Vergasung der Ablauge des IDE-Prozesses zur Energie- und Chemikalienrückgewinnung, eine alternative Methode zur traditionellen Ablaugenverbrennung, wodurch ein höherer Wirkungsgrad erzielt werden kann.

Für die kinetischen Untersuchungen wurden IDE-Kochungen im Labormaßstab im Forschungslaboratorium der Firma *UPM-Kymmene* in Finnland durchgeführt. Als Rohmaterialien dienten Birkenholzhackschnitzel.

Ausgangspunkt der kinetischen Untersuchungen und der Online-Überwachung der Aufschlussreaktionen war die Kochlaugenanalyse. Durch die Kochlaugenanalyse können die

Aufschlussreaktionen samt dem Verbrauch der Aufschlusschemikalien genau verfolgt werden, da sich die Aufschlusschemikalien und die Abbauprodukte der Aufschlussreaktionen letztendlich in der Kochlauge befinden. Die Alkalikonzentration in der Kochlauge wurde durch nasschemische Titration ermittelt. Für die Bestimmung der Konzentration der Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate wurde die MIR-Spektroskopie mit ATR Technik verwendet, welche die direkte Vermessung der Flüssigkeitsproben ermöglicht. Die MIR-spektroskopische Bestimmung der Abbauprodukte ist deshalb möglich, weil die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate jeweils charakteristische Absorptionsbanden im MIR-Spektralbereich aufweisen, deren Intensität bzw. Integralflächen nach dem *Lambert-Beer*-Gesetz proportional zu deren Konzentrationen sind. Zur quantitativen Bestimmung der Abbauprodukte des Lignins, die aromatische Ringe als gemeinsames Strukturmerkmal enthalten, dienen die Intensitäten bzw. Integralflächen der Absorptionsbanden der Streckschwingung des aromatischen Rings im Wellenzahlbereich $1492\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$. Für die Konzentration der Kohlenhydratabbauprodukte wurde die Intensität bzw. Integralfläche der Absorptionsbande im Wellenzahlbereich $1135\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$ ausgewählt, die auf die Streckschwingungen der C-O-Bindungen aus einem tertiären Kohlenstoff und einem Sauerstoff von -OH -Gruppen zurückzuführen ist. Die Konzentration des Ethanol in der Lösung wurde ebenfalls MIR-spektroskopisch bestimmt.

Der Schwerpunkt der Kinetikuntersuchungen und der Online-Überwachung lag in der Delignifizierungsphase des IDE-Prozesses. In dieser Phase wird der Hauptanteil des Lignins aus dem Holz herausgelöst. Untersucht wurden die Einflüsse des Effektiv-Alkali-Wertes (NaOH) und der Kochtemperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Delignifizierung und des Kohlenhydratabbaus. Dazu wurden Effektiv-Alkali-Werte zwischen 10-14% und Kochtemperaturen zwischen $140\text{-}160^\circ\text{C}$ in der Delignifizierungsphase der Laborkochungen unter Einhaltung der restlichen Kochbedingungen variiert. Kochlaugenproben wurden ab Beginn der Delignifizierungsphase in bestimmten Zeitabständen entnommen. Die Konzentrationen des NaOH $[\text{OH}^-(t)]$, der Abbauprodukte des Lignins $[L_l(t)]$ und der Kohlenhydrate $[C_l(t)]$ in den Kochlaugenproben wurden bestimmt. Diese sind zeitabhängige Variablen in den Geschwindigkeitsgleichungen für die Delignifizierung bzw. den Kohlenhydratabbau und bildeten die Datenbasis für die Ermittlung der auf den Geschwindigkeitsgleichungen basierenden Kinetikmodelle für die Delignifizierung, den Kohlenhydratabbau und den Alkaliverbrauch. Mit Hilfe chemometrischer Methoden wurden die Konstanten der Geschwindigkeitsgleichungen

und die wichtigen Kinetikkennzahlen wie die Aktivierungsenergien und die Reaktionsordnungen ermittelt. Daraus resultierten folgende Kinetikmodelle:

Für die Delignifizierung:

$$r_L = \frac{d[L_l(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^\alpha \cdot ([OH^-(t)])^b$$

$$= k_{0,L} \cdot e^{\frac{8.06 \times 10^3}{T}} \cdot ([L_0] - [L_l(t)]) \cdot ([OH^-(t)])^{0.75}$$

Für den Kohlenhydratabbau:

$$r_C = \frac{d[C_l(t)]}{dt} = k_C(T) \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha \cdot ([OH^-(t)])^\beta$$

$$= k_{0,C} \cdot e^{\frac{9.42 \times 10^3}{T}} \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^{3.0} \cdot ([OH^-(t)])^{0.64}$$

Für den Alkaliverbrauch:

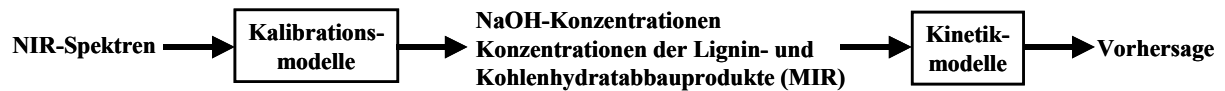
$$-\frac{d[OH^-(t)]}{dt} = k_{0,OH} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(t)]$$

$$= 2.6 \times 10^7 \cdot e^{\frac{9.5 \times 10^3}{T}} \cdot [OH^-(t)]$$

Die Validierung der Modelle erfolgte mit Daten sowohl aus den Laborkochungen als auch aus den Kochungen in Pilotanlagen. Es konnte gezeigt werden, dass mit den ermittelten Modellen der Verlauf der Aufschlussreaktionen mit hoher Genauigkeit vorausberechnet werden kann.

Die Anwendung der Kinetikmodelle für die online Prozessüberwachung und -vorhersage setzt eine Online-Messung der Modellvariablen $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ voraus, für die sich die NIR-Spektroskopie eignet. Zur quantitativen Auswertung der NIR-Spektren wurden Kalibrationsmodelle für die Modellvariablen $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ erstellt. Als Referenzdaten für die Erstellung der Kalibrationsmodelle dienten die Daten aus der Kochlaugenanalyse, die auch für die Berechnung der Kinetikmodelle verwendet wurden. Von den gleichen Kochlaugenproben wurden NIR-Spektren mit zwei verschiedenen Spektrometern (FTIR- und AOTF-Gerät) offline aufgenommen. Anschließend wurden Korrelationen zwischen den Referenzdaten und den NIR-Spektren bzw. bestimmten Wellenzahlbereichen der NIR-Spektren mit Hilfe des chemometrischen PLS-Verfahrens ermittelt. Es wurde gezeigt, dass die Modellvariablen $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ mit ausreichender Genauigkeit aus den mit beiden Spektrometern aufgenommenen NIR-Spektren ermittelt werden können.

Das Konzept für eine Online-Prozessüberwachung der Zellstoffkochung mittels NIR-Spektroskopie, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmalig konzipiert wurde, wird vereinfacht als Flussdiagramm in folgender Grafik dargestellt.

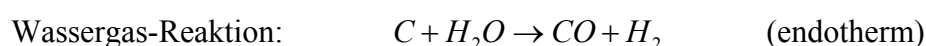
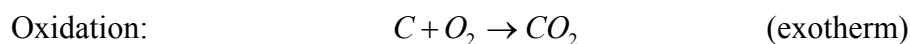


Der Schlüssel dieses Konzeptes ist, dass die Konzentrationen des Lignins und der Kohlenhydratabbauprodukte mit Hilfe der MIR-Spektroskopie gemessen werden konnten und als Referenzdaten in die Erstellung der Kinetikmodelle und NIR-Kalibrationsmodelle eingehen. Somit wurde die Schwierigkeit umgangen, für die Kalibration der NIR-Spektren geeignete Referenzkonzentrationen für die Abbauprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate zu finden.

Die in dieser Arbeit ermittelten Kinetikmodelle eignen sich für die Vorhersage von diskontinuierlichen Kochungen. Möglichkeiten wurden erläutert, wie diese Modelle durch entsprechende Modifikation an die in der industriellen Zellstoffproduktion weit verbreiteten kontinuierlichen Verfahren angepasst werden können. Nach dem gleichen Prinzip können die kontinuierlich betriebenen Kochprozesse mittels NIR-Spektroskopie online überwacht und nach Bedarf gesteuert werden. Ferner wurden weitere Anwendungsmöglichkeiten des Konzeptes für den Einsatz der NIR-Spektroskopie zur Online-Überwachung bei vorhandenen konventionellen Zellstoffherstellungsprozessen (Sulfat- und Sulfit-Prozess) diskutiert.

Da beim IDE-Verfahren keine Schwefelverbindungen eingesetzt werden, enthält die Ablauge weitgehend keinen Schwefel. Die Umsetzung der Schwefelverbindungen, die bei der Vergasung der Ablaugen aus den konventionellen Prozessen eine der Hauptschwierigkeiten darstellt, kann somit außer Acht gelassen werden. Somit eröffnen sich neue Möglichkeiten im IDE-Verfahren für die Energie- und Chemikalienrückgewinnung durch Vergasung.

Die Vergasung der Ablauge erfolgt bei hoher Temperatur ($>700^{\circ}\text{C}$) unter unterstöchiometrischer Sauerstoffzufuhr in drei aufeinander folgenden Teilschritten: Trocknung, Pyrolyse und Vergasung. Die wichtigsten Reaktionen bei der Vergasung sind:



Der Schwerpunkt der Vergasungsversuche in der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Vergasungsprodukte und deren Abhängigkeit von der Vergasungstemperatur und dem Vergasungsmittel. Für die Versuche wurden getrocknete IDE-Ablaugen im Pulverform verwendet. Die Durchführung der Vergasungsversuche erfolgte mit einem selbst entwickelten

experimentellen Aufbau. Dabei wurden bei konstantem Gasdurchfluss (100 ml/min) die Vergasungstemperatur (700-900°C) und die Zusammensetzung (N₂ evtl. Argon, O₂, CO₂ und Wasserdampf) des Trägergases bzw. des Vergasungsmittels variiert. Die Gasprodukte wurden während des Versuchs direkt mit einem angeschlossenen Infrarot-Spektrometer (Gaszelle) und einem Massenspektrometer analysiert. Identifiziert wurden CO₂, CO, H₂O, CH₄, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, HCHO durch IR-Spektroskopie und H₂, O₂ und die Zersetzungsprodukte des Lignins (Aromaten und Phenol/-derivate) und der Kohlenhydrate (Furan/Pyran, Furylketon) mittels Massenspektrometrie. Die zeitlichen Bildungskurven und die entsprechenden Integralkurven dieser Gasprodukte wurden ermittelt. Die Konzentrationen im Gasgemisch und die gebildete Gesamtmenge von CO₂, CO, H₂O, CH₄, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, HCHO und H₂ wurden quantitativ berechnet.

Die Einflüsse der Aufheizgeschwindigkeit, der Endtemperatur und des Vergasungsmittels sowohl auf den zeitlichen Verlauf der Gasbildung als auch auf die Gesamtmenge der gebildeten Gase wurden untersucht. Je nachdem wie stark sie sich von den Versuchsparametern beeinflussen ließen, wurden die Gasprodukte in zwei Gruppen unterteilt. Zur ersten Gruppe gehören Gase wie CH₄, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, HCHO und die Zersetzungsprodukte des Lignins und der Kohlenhydrate, die hauptsächlich durch die Pyrolyse entstanden sind. Die Pyrolysereaktionen sind schnelle Reaktionen und im Variationsbereich der in dieser Arbeit verwendeten Versuchsparameter nicht oder nur geringfügig von den Versuchsbedingungen abhängig. Zur anderen Gruppe gehören die Gase H₂, CO und CO₂, die an den Vergasungsreaktionen maßgeblich beteiligt sind und bei deren Bildung die Phasentrennung von Pyrolyse und Vergasung beobachtet wurde. Die Entwicklung dieser Gase hängt sowohl von Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit und Vergasungsmittel ab, da die Geschwindigkeit und Gleichgewichtseinstellung der Vergasungsreaktionen stark davon abhängen. Durch die Regulierung der Vergasungsbedingungen kann die Bildung dieser Gase gezielt begünstigt oder unterdrückt werden.

Die Rückstände der Proben aus den Vergasungsversuchen wurden IR-spektroskopisch (DRIFT-Technik) untersucht. Na₂CO₃ wurde identifiziert. Die IR-Spektren der Rückstände zeigten, dass der Anteil von Na₂CO₃ im Rückstand mit steigender Temperatur und mit dem Sauerstoffanteil im Vergasungsmittel stieg. Elementaranalysen der Rückstände wurden hinsichtlich der Freisetzung des Natriums durchgeführt, ein wichtiger Aspekt bei der Vergasung. Festgestellt wurde, dass die Zufuhr von O₂, CO₂ oder H₂O die Freisetzung von Natrium ver-

minderte. Die Zusammenhänge zwischen dem hohen Massenverlust der Probe bei hohen Temperaturen ($>800^{\circ}\text{C}$) aus thermogravimetrischen bzw. differentialthermogravimetrischen Messungen und der gleichzeitigen Bildung von CO und CO_2 , ermittelt durch die Gasanalyse, wurden als unterstützender Beweis für die von *Li* und *van Heinigen* vorgeschlagene Reaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{Na} + x\text{CO} + y\text{CO}_2$ interpretiert. Die unterschiedlichen Mechanismen und die entsprechenden Möglichkeiten zur Unterbindung der Freisetzung des Natriums bzw. der Natriumverbindungen wurden diskutiert.

6 Summary

The IDE-process is a promising alternative pulping method to the conventional kraft and sulfite pulping process. IDE is the abbreviation of three following separate stages: Impregnation, Delignification (Depolymerisation) and Extraction. The chemical pulping of plant raw material takes place mainly in delignification stage at a temperature of 140-160°C in alkaline solution with ethanol as organic solvent and anthraquinone as catalyst. The most important characteristic of IDE-process is that no sulphur compounds are used as pulping chemical. The environmental pollution in the conventional pulping processes through the emission of the volatile sulphur compounds can be minimized thus. Except the environment-friendliness also the various applicableness ranks among its advantages. The IDE-process is suitable for pulping of nearly all woods and grasses.

This present work can be subdivided into two parts with two emphasis, which both contribute to the realization of the IDE process in the pulping industry. In the first part of the work kinetics of the pulping reactions (the delignification and the carbohydrate degradation) were described and a concept for on-line monitoring of the IDE cooks with NIR spectroscopy was presented, which is based on the determined kinetics models and the calibration models of the NIR measurements. The second part of this work was concerned with the gasification of the spent liquor from the IDE process for the energy and chemical recovery, which promises a more efficient alternative energy product to the traditional spent liquor combustion.

For the kinetic studies laboratory scale IDE cooks with birch woodchips were carried out in research laboratory of the company *UPM-Kymmene* in Finland.

The kinetic studies and on-line monitoring of the pulping reactions were based on the cooking liquor analysis. The pulping reactions including the consumption of the pulping chemicals can be traced exactly by the cooking liquor analysis, since the pulping chemicals and the degradation products of the pulping reactions are to find in the cooking liquor. The alkali concentration in the cooking liquor was determined by chemical titration. MIR-spectroscopy with

ATR-technique, which makes the direct measurement of liquid samples possible, was used to determinate the concentration of the degradation products of lignin and carbohydrates. The MIR-spectroscopic determination of the degradation products of lignin and carbohydrates are therefore possible, since they have characteristic absorption bands in the MIR spectral region and their intensity respectively integral area are proportional to their concentrations according to *Lambert-Beer-law*. For the quantitative determination of the degradation products of lignin, which contain aromatic ring as common structural characteristic, the intensities respectively integral area of absorption band within the wave number range $1492\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$, caused by stretching vibration of the aromatic ring, were used. The intensity respectively integral area of the absorption band in the wave number range $1135\text{-}1115\text{ cm}^{-1}$, which is due to the stretching vibrations of the C-O bond with a secondary carbon and an -OH group, was taken as measure for the concentration of the carbohydrate degradation products in the cooking liquor. The concentration of ethanol in the cooking liquor was also MIR-spectroscopic determined.

The emphasis of the kinetic studies and online monitoring lay in the delignification stage of the IDE process, whereby the main part of the lignin is extracted from the wood. The influences of the effective alkali (NaOH) and the cooking temperature on the reaction rate of the delignification and the carbohydrate degradation were examined. For that the effective alkali values were varied between 10-14% and the cooking temperatures between $140\text{-}160^\circ\text{C}$ in the delignification stage of the laboratory cooks under the same remaining cooking conditions. Spent liquor samples were taken in certain time intervals after the delignification stage started. The concentration of NaOH $[OH^-(t)]$, degradation products of lignin $[L_l(t)]$ and carbohydrate $[C_l(t)]$ in the spent liquor samples were determined. These are the time-dependent variables in the rate equation of delignification and carbohydrate degradation and provide the database for the determination of the kinetic models of delignification, carbohydrate degradation and alkali consumption. With the help of the chemometric methods the constants of the speed equations, the important kinetic characteristic figures such as activation energies and the reaction orders were calculated. The following kinetic models were resulted:

delignification:

$$r_L = \frac{d[L_l(t)]}{dt} = k_L(T) \cdot ([L_0] - [L_l(t)])^a \cdot ([OH^-(t)])^b$$

$$= k_{0,L} \cdot e^{\frac{80.6 \times 10^3}{T}} \cdot ([L_0] - [L_l(t)]) \cdot ([OH^-(t)])^{0.75}$$

carbohydrate degradation:

$$r_c = \frac{d[C_l(t)]}{dt} = k_c(T) \cdot ([C_0] - [C_l(t)])^\alpha \cdot ([OH^-(t)])^\beta$$

$$= k_{0,c} \cdot e^{\frac{94.2 \times 10^3}{T}} ([C_0] - [C_l(t)])^{3.0} \cdot ([OH^-(t)])^{0.64}$$

alkali consumption:

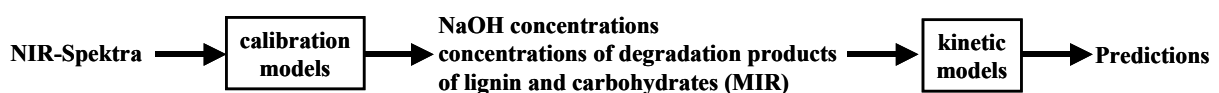
$$-\frac{d[OH^-(t)]}{dt} = k_{0,OH} \cdot e^{\frac{E_{a,OH}}{RT}} \cdot [OH^-(t)]$$

$$= 2.6 \times 10^7 \cdot e^{\frac{9.5 \times 10^3}{T}} \cdot [OH^-(t)]$$

Validation of models proceeded with the data both from the laboratory cooking and from the pilot cooking. It could be shown that the course of pulping reactions can be predicted with high accuracy with determined models.

The application of the kinetic models for on-line monitoring and prediction requires an on-line measurement of the model variables $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$, for which the NIR spectroscopy is suitable. For the quantitative evaluations of the NIR spectra calibration models of the model variables $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ were generated. This followed by using the data from the cooking liquor analysis as reference data, which were used also for the determination of the kinetic models. NIR spectra of the same cook liquor samples were taken up off-line. Correlations between the reference data and the NIR spectra respectively certain wave number ranges of the NIR spectra were determined with the help of chemometric PLS method. There were two NIR spectrometers available for the measurement of the NIR spectra: one is based on Fourier Transform technology and the other based on AOTF technology. It was shown that the model variables $[OH^-(t)]$, $[L_l(t)]$, $[C_l(t)]$ can be determined with sufficient accuracy from the NIR spectra taken up with both spectrometers with the help of the appropriate PLS calibration models.

The strategy of the concept for the on-line monitoring of the pulping process with NIR spectroscopy, which was conceived for the first time in the framework of this studies, can be illustrated simplified as flow-chart in the following diagram:



The key of this concept for the on-line monitoring of pulping processes lies in the fact that the analysis data of the MIR-spectra of the cooking liquor as concentrations of the degradation products of lignin and carbohydrates were used both for the generation of the kinetic models

deligification and carbohydrate degradation and as the reference data for the providing calibration models of the NIR spectra. Thus the difficulties in case of the calibration of the NIR spectra to find suitable reference concentrations for the degradation products of lignin and carbohydrates were avoided.

The kinetic models determined in this work are suitable for the prediction for non continuous cooks. Possibilities were shown, how these models can be adapted by appropriate modification to in the industrial pulp production, which follows widely by continuous cook. According to the same principle the continuous-operating cooks can be monitored on-line and regulated as required with the help of NIR spectroscopy. Besides further application possibilities of the concept for the employment of the NIR spectroscopy in on-line monitoring for existing conventional pulping processes (sulfate and sulfite process) were discussed.

Since no sulphur compounds are used in the IDE process, the spent liquor from the process contains no sulphur to a large extent. The conversion of the sulphur compounds, which turns out to be one of the difficulties in the gasification of the spent liquor from the conventional processes, can be ignored here. This offers new possibilities for the energy and chemical recovery in the IDE process by gasification.

Gasification of spent liquor occurs at high temperature ($> 700^{\circ}\text{C}$) under under-stoichiometric oxygen supply with three following steps: drying, pyrolysis and gasification. The most important reactions of the gasification are:

oxidation: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ (exothermic)

Boudouard-reaction: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (endothermic)

Watergas-reaction: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (endothermic)

The emphasis of the gasification experiments in this work was to investigate the gasification products and their dependency on the gasification temperature and the gasification agents. For the experimental trials dried IDE spent liquor powder was used. The gasification experiments were carried out with self-developed experimental set up. Under constant gas flow (100 ml/min) the gasification temperature ($700\text{-}900^{\circ}\text{C}$) and the compositions of the carrier gas respectively the gasification agents (N_2 or Argon, O_2 , CO_2 and water vapour) were varied. The gas products were analysed directly with an connected infrared-spectrometer (gas cell) and a mass spectrometer during the experiments. Identified were CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , CH_3OH , CH_3COOH , HCOOH , HCHO by IR spectroscopy and H_2 , CO_2 and the decomposition prod-

ucts of lignin (aromatics and phenol/derivatives) and carbohydrates (furan/pyrane, furylketone) by mass spectrometry. The temporal formation curves and their integral curves of these gas products were determined. The exact concentrations of CO₂, CO, H₂O, CH₄, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, HCHO and H₂ in the gas mixture and their total quantity developed during the trials were quantified.

The influences of the heat-up rate, final temperature and the gasification agents both on the course of the gas formation and on the total quantity the produced gases were examined. Depending on how strongly they can be affected by experimental parameters, the gas products were divided into two groups. To the first group belong gases such as CH₄, CH₃OH, CH₃COOH, HCOOH, HCHO and the decomposition products of the lignin and carbohydrates, which resulted mainly from pyrolysis. The pyrolysis reactions are fast reactions and depends not or only slightly on the test conditions in the variation range of experimental parameters carried out in this work. Therefore the test conditions have hardly influence on the formation of these pyrolysis gases. To the other group belong the gases: H₂, CO and CO₂, which are considerably involved in the gasification reactions. Separate pyrolysis and gasification stages were observed during their formation. The formation of these gases are strongly depended on the temperature, heat-up rate and the gasification agents, since the rate and balancing of the gasification reactions depend strongly on them. The development of these gases can be favoured or suppressed purposefully by the adjustment of the gasification conditions.

The residues of the samples after the gasification experiments were examined by IR-spectroscopy with DIRFT technique. Na₂CO₃ was identified. The IR spectra of the residues showed that the fraction of Na₂CO₃ in the residues rose with rising temperature and oxygen portion in the gasification agents. Elemental analysis of the residues were accomplished regarding the sodium release, which is an important aspect in the gasification. It was stated that sodium release reduced by supplying of O₂, CO, CO₂ and H₂O. The interrelationship between the high mass loss of the sample at high temperatures (> 800°C), resulting from the thermogravimetry respectively differential thermogravimetry, and the simultaneous formations of CO and CO₂, determined by gas analysis, was proved to be supporting evidence for the reaction $Na_2CO_3 + C \rightarrow Na + xCO + yCO_2$ suggested by *Li* and *van Heinigen*. Different mechanisms and the appropriate possibilities for the prevention of sodium release were discussed.

7 Experimentelles

7.1 Analyse der Kochlauge zur Kinetikuntersuchung

7.1.1 Durchführung der IDE-Kochungen

Kochungen im Labor-Maßstab

Die IDE-Kochungen im Labormaßstab zur Kinetikuntersuchung und Erstellung der Kinetikmodelle wurden im Forschungslaboratorium der Firma *UPM-Kymmene* in Finnland durchgeführt. Der dafür benutzte Kocher hat ein Fassungsvermögen von 33 l. Für die Kochungen wurden Birkenholzhackschnitzel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 6 mm eingesetzt, die von *UPM-Kymmene Wisaforest* geliefert wurden. Der Anteil der Trockenmasse der Holzhackschnitzel betrug 55.1%. Für jede Kochung wurden Holzhackschnitzel mit 5 kg Trockenmasse eingesetzt. Die Holzhackschnitzel wurden im Gefrierschrank aufbewahrt, um mögliche Veränderungen an der Holzzusammensetzung in dem Zeitraum zu vermeiden. Die übergroßen Holzhackschnitzel wurden vorher aussortiert. Frische, technisch reine NaOH, Na₂CO₃, Ethanol und Anthrachinon (AQ) wurden als Kochchemikalien eingesetzt. AQ wurde als 50%ige Suspension dosiert.

Die Imprägnierungsphasen aller Kochungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Holzhackschnitzel bei 100°C mit Kochlauge einer fünffachen Menge ihrer Trockenmasse imprägniert. Die Konzentration der Kochchemikalien in der Lauge betrug dabei: Effektiv-Alkali 10%, Na₂CO₃ 2%, Anthrachinon (AQ) 0.025 % (bezogen auf die Holz-trockenmasse) und Ethanol 50 Vol.-% und für 30 min imprägniert. Nach 30-minütiger Imprägnierung wurde die Ablauge abgeführt.

Für die Delignifizierungsphase wurde frische Kochlauge verwendet, ebenfalls in fünffacher Menge der Holztrockenmasse. Bei gleich gebliebenen Na₂CO₃- und Anthrachinon-Konzentrationen in der Kochlauge, wurde die Ethanol-Konzentration auf 69.7 Vol.-% erhöht. Variiert wurden in der Delignifizierungsphase die Effektiv-Alkali-Werte (10%, 12%, 14%) und die Temperatur (140°C, 150°C, 160°C). Je nach Effektiv-Alkali-Wert und Temperatur dauerte die Delignifizierungsphase zwischen 70 und 300 Minuten. Kochlaugeproben (je ca.

40 ml) wurden ab Beginn der Delignifizierungsphase in bestimmten Zeitabständen durch eine eingebaute Vorrichtung für die Probenahme (besteht aus Ventil und Kühler) aus dem Kocher entnommen. Nach der Delignifizierungsphase wurde die Kochlauge abgeleitet.

In der Extraktionsphase wurde der aufgeschlossene Zellstoff mit reinem Wasser gewaschen und die Abbauprodukte und restlichen Kochchemikalien extrahiert. Die Dauer der Extraktionsphase betrug einheitlich 60 min. Dabei sank die Temperatur auf ca. 90°C.

Die genauen Angaben über die Kochungsreihe KI1-KI11 sind in Anhang 1 - 11 zu finden.

Kochungen in der Pilot-Anlage

Die Pilot-Kochungen wurden in der Pilot-Anlage der CTP (*Centre Technique du Papier*) in Grenoble, Frankreich, durchgeführt. Der Kocher der Pilot-Anlage hat ein Volumen von 1000 Liter. Als Rohmaterial dienten hierfür ebenfalls Birkenholzhackschnitzel. Für jede Kochung wurden ca. 180 kg Holzhackschnitzel verwendet. Die Kochchemikalien wurden nach der Kochung regeneriert und wieder benutzt. Die Werte der Kochparameter (Tabelle 25) wurden von denen der optimierten Kochparameter der Laborkochungen übernommen. Die Durchführung glich der der Laborkochungen. Die Kochlaugenproben wurden ebenfalls ab Beginn der Delignifizierungsphase in bestimmten Zeitabständen entnommen.

Tabelle 25: Versuchsparameter der Pilot-IDE-Kochungen

Kochparameter	Imprägnierung	Delignifizierung	Extraktion
Temperatur [°C]	100	143-145	100
$m_{\text{Lauge}}/m_{\text{Holz}}$	5	5	5
EA	11.8%	12%	0
Na_2CO_3	2.36%	2.4%	0
AQ	0.025%	0.025%	0
Ethanol	0	30-40%	0
Dauer [min]	60	240	60

7.1.2 Durchführung der Messung der Kochlaugenproben

Aufbewahrung der Kochlaugenproben

Die aus dem Kocher entnommenen Kochlaugenproben wurden rasch auf Raumtemperatur abgekühlt, um weitere Reaktionen zu verhindern. Die Proben wurden in verschlossenen Plastikflaschen an einem dunklen kühlen Ort aufbewahrt und für längere Zeit im Gefrierschrank gelagert.

Bestimmung der NaOH-Konzentration in den Kochlaugenproben

Die Bestimmung der NaOH-Konzentrationen in den Kochlaugenproben erfolgte durch nass-chemische Titration im Forschungslaboratorium der Firma *UPM-Kymmene* in Finnland.

Aufnahme der MIR-Spektren mit ATR-Technik

Alle MIR-Spektren der Kochlaugenproben wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Typ *BRUKER IFS 66v* von der Firma *Bruker* aufgenommen. Hierfür wurde die ATR-Technik angewendet. Die ATR (*attenuated total reflection*) ist eine Reflexionsmethode, die sich die physikalischen Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschiedenen dichter Medien zunutze macht, dass bei Totalreflexion das Licht etwa in der Größenordnung einer Wellenlänge in das optisch weniger dichte Medium eindringt und dort absorbiert werden kann. Das Reflexionselement ist ein optisch dichteres Medium in Form eines trapezförmigen Prismas aus einem ZnSe-Kristall. Die zu messenden Proben werden direkt auf die Oberseite des Kristalls gebracht.

Als Infrarotquelle dient ein elektrisch beheizter Siliziumcarbid-Stift (Globar). Der Detektor ist ein HgCdTe-Photowiderstand, der eine sehr niedrige Arbeitstemperatur hat und deswegen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden muss.

Die Proben wurden vor dem Messen auf Zimmertemperatur (23°C) temperiert und solange stehen gelassen, bis sich der Feststoff in den Laugenproben auf dem Boden des Behälters sedimentiert hatte. Von der Oberfläche der Proben wurden ca. 0.5 ml Laugeprobe vorsichtig mit einer Pipette entnommen und auf den ATR-Kristall aufgebracht. Dabei soll Feststoff in der Laugeprobe möglichst vermieden werden, da dieser Lichtstreuung verursacht und somit die Messergebnisse beeinflusst. Die Steuerung des Spektrometers erfolgt mit einem Rechner, auf dem die Messdaten registriert wurden. Als Referenz diente das bei gleicher Temperatur aufgenommene Spektrum des reinen entionisierten Wassers.

Aufnahme der FT-NIR-Spektren

Die Aufnahmen der FT-NIR-Spektren erfolgten mit dem FT-IR-Spektrometer Typ *BRUKER IFS 66v* mit dem dazugehörigen Faserkopplungsmodul N255/6v. Angekoppelt über einen Lichtleiter aus Quarz war eine Minitauchsonde No. 661.622 der Firma *HELLMA* mit einem optischen Weg von 1 mm (Abbildung 31). Als NIR-Lichtquelle diente eine Wolframhalogenlampe. Der Detektor war eine Germanium-Diode, die bei Raumtemperatur eine ausreichende Empfindlichkeit aufweist und nicht gekühlt werden muss. Die Tauchsonde und der Lichtleiter wurden mit Klammern befestigt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten. Die Proben wurden auf Raumtemperatur temperiert. Die Messung erfolgte nach vorsichtigem Eintauchen der Tauchsonde in die flüssige Probe. Dabei sollte beachtet werden, dass sich keine Gasbläschen im optischen Weg der Tauchsonde befinden, die zu unbrauchbaren Messer-

gebnissen führen. Als Referenz diente ebenfalls das unter gleichen Konditionen aufgenommene Spektrum des reinen entionisierten Wassers.

Aufnahme der AOTF-NIR-Spektren

Die AOTF-NIR-Spektren wurden mit einem Prototyp des NIR-Spektrometers mit AOTF Technik *SINIS A* der Firma *Siemens AG* aufgenommen. Das Spektrometer wurde durch einen Lichtleiter mit einer Minitauchsonde No. 661.622 der Firma HELLA mit einem optischen Weg von 1 mm gekoppelt. Als Strahlungsquelle diente hier eine Wolframhalogenlampe. Der Detektor war aus PbS. Die Durchführung der Spektrenaufnahme gleicht den Aufnahmen der FT-NIR-Spektren.

7.2 Vergasungsversuche der IDE-Ablauge

Trocknungsprozedur der IDE-Ablaugen

Die Ablauge aus den IDE-Kochungen wurde in einem Plastikbecher bei 105°C eingedampft. Eine dünne Schicht der eingedickten zähflüssigen Ablaugen wurde dann auf den Boden einer Verdampfungsschale aufgetragen und weiter in einem Ofen bei 105°C für einige Tage getrocknet und ab und zu mit einem Spatel verrührt. Die getrocknete Ablauge ließ sich als Block leicht von der Schale trennen und wurde sofort in einem Exsikkator abgekühlt. Der abgekühlte Ablaugenblock wurde anschließend zu feinem Pulver zermahlen. Das Ablaugenpulver ist leicht hygroskopisch und wurde im Exsikkator aufbewahrt.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Messungen des IDE-Ablaugenpulvers wurden mit einem *Thermogravimetric Analyzer TGA 7* von der Firma *Perkin-Elmer* im analytischen Labor der Siemens AG durchgeführt. Hierbei wurden die Proben jeweils unter N₂- und O₂-Atmosphäre (100 ml/min) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°C/min von Raumtemperatur 25°C auf 1000°C erhitzt und die dabei auftretenden Massenänderungen bestimmt. Bis zum Erreichen einer konstanten Ausgangsmasse erfolgte eine Trocknung unter Stickstoff bei 40°C.

Durchführung der Vergasungsversuche

Der Aufbau der Vergasungsexperimente ist in Abbildung 84 dargestellt. Mit dem Aufbau ist es möglich, Vergasungsversuche mit Vergasungsmittel gewünschter Gaszusammensetzungen aus N₂, O₂, CO₂, H₂O, CO und H₂ durchzuführen. Das Quarzrohr ist mit einer Dichtungsvorrichtung versehen, kann mit einem Ofen beheizt werden und fungiert als Reaktor. Die Dichtungsvorrichtung erlaubt, das Vergasungsmittel mit bestimmtem Durchfluss durch das Quarzrohr durchströmen zu lassen und verhindert das Einströmen von Luft, wodurch die Zusammensetzung des Vergasungsmittels beeinflusst werden kann. Vor jedem Versuch wurde das

Verbrennungsschiffchen, in dem sich die abgewogene Probe befindet, in dem Quarzrohr platziert. Zur Trocknung und Konditionierung der Probe durchfloss Stickstoff mit 1 l/min für 30 min das Quarzrohr. Der Ofen kann mit gewünschter Aufheizgeschwindigkeit bis zu 100°C/min die Heizzone des Reaktorraums aufheizen. Schnelleres Aufheizen erreicht man, wenn man den Ofen ohne vorgegebene Aufheizgeschwindigkeit aufheizen lässt. Die erreichbare maximale Aufheizgeschwindigkeit mit diesem Versuchsaufbau kann erreicht werden, indem der Ofen auf die Versuchstemperatur vorgeheizt wird und die Probe dann mit einem Schieber in die Heizzone eingeführt wird. In dieser Arbeit wurden die Versuche sowohl mit bestimmten Aufheizgeschwindigkeiten, mit der maximalen Aufheizgeschwindigkeit des Ofens als auch mit der maximal erreichbaren Aufheizgeschwindigkeit durchgeführt.

Die entstandenen Gasprodukte wurden sofort mit einem IR-Spektrometer und einem Massenspektrometer analysiert. Die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgten mit den *Bruker IFS 66v* FT-IR-Spektrometer mit einer Gaszelle, dargestellt in Abbildung 79. Für die massenspektrometrischen Analysen stand ein Quadrupol-Massenspektrometer mit der Bezeichnung *OmniStar™ GSD 300 O Gasanalysen-System* der Firma *Pfeiffer Vakuum* zur Verfügung.

Kalibration der IR-Spektren und Massenspektren der Gasprodukte

Für die quantitative Bestimmung der Gasprodukte wurden die zugehörigen Kalibrationskurven erstellt. Zu diesem Zweck wurden die IR- bzw. Massenspektren der entsprechenden Gase mit bekannten Konzentrationen aufgenommen. Dafür standen Prüfgase der Firma *Linde AG* Verfügung.

Die Kalibrationsmessungen erfolgten mit dem gleichen experimentellen Aufbau wie für die Vergasungsversuche. Dabei wurde das jeweilige Prüfgas mit dem Trägergas über einen Durchflussregler mit einer Flussgeschwindigkeit von 100 ml/min durch das Quarzrohr und weiter in das Massenspektrometer bzw. IR-Spektrometer eingeleitet und vermessen. Durch die Veränderung des Mischverhältnisses des Prüfgases mit dem Trägergas konnte das jeweilige Gas mit verschiedenen Konzentrationen durch das passieren. Die Kalibrationskurven für die IR-Spektroskopie wurden durch die Auftragung der Konzentration des Gases gegen dessen charakteristische Absorptionsflächen in den Spektren erhalten. Die Erstellung der Kalibrationskurven für die MS-Messungen erfolgten durch die Auftragung der relativen Intensitäten des Gases gegenüber dem Trägergas (N₂ oder Argon) $\frac{I_{Gas}}{I_{Trägergas}}$ gegen die relativen

Konzentrationen $\frac{V_{Gas}}{V_{Trägergas}}$. Hierfür diente das Trägergas als externer Standard.

MIR-Messungen mit DRIFT-Technik

Die Rückstände der Vergasungsversuche wurden direkt mit Hilfe der DRIFT-Technik IR-spektroskopisch vermessen. Dafür wurden die Rückstände mit einem Mörser zermahlen und homogenisiert. Die Messung erfolgte, nachdem der homogenisierte Rückstand auf dem für die DRIFT-Messung vorgesehenen Probenteller aufgetragen wurde. Vor der Messung wurde die Position des Spiegelsystems eingestellt, um ein maximales Messsignal zu erhalten. Als Referenz diente die Messung mit einem an der Stelle des Probentellers positionierten Spiegel.

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Zusammensetzungen (Natrium, Kohlenstoff und Wasserstoff) der Vergasungsrückstände in einigen ausgewählten Versuchen wurden Elementaranalysen der Rückstände im Mikrolabor des Anorganisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität München durchgeführt.

8 Anhang

Anhang 1: Experimentelle Parameter der Kochung KI1

UPM-Kymmene			IDE-ETHANOL COOK			KI1		
Pulpcenter / JLU								
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123								
Project:	Hardwood		Cook number:	2255		Date:	31.10.01	JLU
KINETIC EPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN								
			Chips			Pulp analysis:		
NaOH addition	20,0	% EA	Dry content	55,1	%	Target kappa number	19,0	
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	21,6	
		% EA	Chips content, wet	9079	g	Brightness	33,6	%ISO
						Viscosity	1115	dm3/ kg
						Fibre length	0,99	mm
						Coarsness	0,108	mg/ m
						Pulp, dry content	25,5	%
IMPREGNATION STAGE								
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:		
Temperature	100	°C	Water in chips	4,08	l	Pulp	10837,0	g
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	33,4	g
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	55,3	%
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	0,7	%
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l	Total yield	56,0	%
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,92	l			
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l			
I residual alkali I-stage after 30 min:								
						EA as NaOH	4,04	g/ l
						Dry content	3,40	%
						pH	13,20	
DEPOLYMERIZATION STAGE								
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	II residual alkali I-stage after 60 min:		
Temperature	140	°C	Water in chips	4,08	l	EA as NaOH	2,64	g/ l
Time	300	min	NaOH	500	g	Dry content	4,00	%
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	100	g	pH	13,1	
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Ethanol	47,50	%
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l			
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l			
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l			
III residual alkali D-stage after 60 min:								
						EA as NaOH	7,52	g/ l
						Dry content	5,89	%
						pH	13,3	
EXTRACTION STAGE								
Temperature	>100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	IV residual alkali D-stage after 120 min:		
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	5,48	g/ l
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	Dry content	7,07	%
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	pH	13,2	
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g			
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l	V residual alkali D-stage after 180 min:		
H-factor						EA as NaOH	5,32	g/ l
Washing ~20 l/ ~40 °C water, circulation 20 min.						Dry content	7,19	%
						pH	13,4	
VI residual alkali D-stage after 300 min:								
VIII residual alkali E-stage after 60 min:			VII residual alkali E-stage after 30 min:			EA as NaOH	4,24	g/ l
EA as NaOH	3,48	g/ l	EA as NaOH	3,28	g/ l	Dry content	8,17	%
Dry content	3,89	%	Dry content	4,01	%	pH	13,3	
pH	13,1		pH	13,2		Ethanol	68,90	%
Ethanol	28,80	%						

Anhang 2: Experimentelle Parameter der Kochung KI2

UPM-Kymmene											
Pulpcenter / JLU											
IDE-ETHANOL COOK						KI2					
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123											
Project:	Hardwood		Cook number:	2256		Date:	01.11.01		JLU		
KINETIC EPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN											
			Chips						Pulp analysis:		
NaOH addition	24,0	% EA	Dry content	55,1	%	Target kappa number	19,0				
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	20,3				
		% EA	Chips content, wet	9079	g	Brighness	35,9	%ISO			
						Viscosity	992	dm3/ kg			
						Fibre lenght	1,02	mm			
						Coarsness	0,105	mg/ m			
						Pulp, dry content	25,4	%			
IMPREGNATION STAGE											
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:					
Temperature	100	°C	Water in chips	4,08	l	Pulp	10655,0		g		
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	26,0		g		
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	54,1		%		
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	0,5		%		
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l	Total yield	54,6		%		
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,92	l						
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l						
DEPOLYMERIZATION STAGE											
I residual alkali I-stage after 30 min:											
						EA as NaOH	4,04	g/ l			
						Dry content	3,39	%			
						pH	13,10				
II residual alkali I-stage after 60 min:											
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	2,92	g/ l			
Temperature	140	°C	Water in chips	4,08	l	Dry content	4,08	%			
Time	240	min	NaOH	700	g	pH	13,2				
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	140	g	Ethanol	44,90	%			
NaOH	14,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g						
Na2CO3	2,80	%	Ethanol	11,00	l						
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l						
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l						
EXTRACTION STAGE											
III residual alkali D-stage after 60 min:											
						EA as NaOH	9,92	g/ l			
						Dry content	6,07	%			
						pH	13,1				
IV residual alkali D-stage after 120 min:											
Temperature	>=100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	7,80	g/ l			
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	7,11	%			
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,3				
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g						
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g						
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l						
V residual alkali D-stage after 180 min:											
H-factor						EA as NaOH	7,08	g/ l			
						Dry content	7,81	%			
						pH	13,4				
VI residual alkali D-stage after 240 min:											
						EA as NaOH	6,48	g/ l			
						Dry content	8,29	%			
						pH	13,2				
						Ethanol	63,40	%			
VIII residual alkali E-stage after 60 min:											
EA as NaOH	6,84	g/ l	VII residual alkali E-stage after 30 min:			EA as NaOH	6,76	g/ l			
Dry content	4,58	%				Dry content	4,50	%			
pH	13,3					pH	13,2				
Ethanol	31,40	%									

Anhang 3: Experimentelle Parameter der Kochung KI3

UPM-Kymene			IDE-ETHANOL COOK						KI3		
Pulpcenter / JLU											
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123											
Project:	Hardwood		Cook number:	2257		Date:	05.11.-01	JLU			
KINETIC EPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN											
			Chips			Pulp analysis:					
NaOH addition	20,0	% EA	Dry content	54,5	%	Target kappa number	19,0				
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	18,9				
		% EA	Chips content, wet	9173	g	Brightness	34,0	%ISO			
						Viscosity	1016	dm3/ kg			
						Fibre length	1,00	mm			
						Coarsness	0,106	mg/ m			
						Pulp, dry content	26,6	%			
IMPREGNATION STAGE											
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:					
Temperature	100	°C	Water in chips	4,17	l	Pulp	9929,0	g			
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	127,2	g			
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	52,8	%			
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	2,5	%			
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	10,95	l	Total yield	55,4	%			
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,88	l						
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l						
DEPOLYMERIZATION STAGE											
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	I residual alkali I-stage after 30 min:					
Temperature	160	°C	Water in chips	4,17	l	EA as NaOH	4,12	g/ l			
Time	70	min	NaOH	500	g	Dry content	3,72	%			
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	100	g	pH	13,20				
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	II residual alkali I-stage after 60 min:					
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l	EA as NaOH	2,88	g/ l			
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l	Dry content	3,98	%			
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l	pH	13,1				
EXTRACTION STAGE											
Temperature	>=100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	III residual alkali D-stage after 60 min:					
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	3,72	g/ l			
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	Dry content	8,30	%			
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	pH	13,2				
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g	IV residual alkali D-stage after 70 min:					
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l	EA as NaOH	3,64	g/ l			
H-factor			V residual alkali D-stage after 180 min:								
Washing ~20 l/ ~40 °C water, circulation 20 min.							Dry content		%		
			VIII residual alkali E-stage after 60 min:			VII residual alkali E-stage after 30 min:			VI residual alkali D-stage after 240 min:		
EA as NaOH	3,56	g/ l	EA as NaOH	3,68	g/ l	EA as NaOH		g/ l			
Dry content	4,69	%	Dry content	4,43	%	Dry content		%			
pH	13,0		pH	13,0		pH					
Ethanol	26,30	%									

Anhang 4: Experimentelle Parameter der Kochung KI4

UPM-Kymmene											
Pulpcenter / JLU											
IDE-ETHANOL COOK						KI4					
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123											
Project:	Hardwood	Cook number:	2258	Date:	06.11.-01	JLU					
KINETIC EFPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN											
Chips						Pulp analysis:					
NaOH addition	24,0	% EA	Dry content	54,5	%	Target kappa number	19,0				
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	15,0				
		% EA	Chips content, wet	9173	g	Brighness	35,8	%ISO			
						Viscosity	821	dm3/ kg			
						Fibre lenght	0,97	mm			
IMPREGNATION STAGE						Coarsness	0,101	mg/ m			
						Pulp, dry content	25,8	%			
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:					
Temperature	100	°C	Water in chips	4,17	l	Pulp	10238,0	g			
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	60,4	g			
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	52,8	%			
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	1,2	%			
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	10,95	l	Total yield	54,1	%			
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,88	l						
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l						
						I residual alkali I-stage after 30 min:					
DEPOLYMERIZATION STAGE						EA as NaOH	4,28	g/ l			
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Dry content	3,70	%			
Temperature	160	°C	Water in chips	4,17	l	pH	13,30				
Time		min	NaOH	700	g	II residual alkali I-stage after 60 min:					
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	140	g	EA as NaOH	3,12	g/ l			
NaOH	14,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Dry content	4,38	%			
Na2CO3	2,80	%	Ethanol	11,00	l	pH	13,3				
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l	Ethanol	50,90	%			
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l						
						III residual alkali D-stage after 60 min:					
EXTRACTION STAGE						EA as NaOH	6,90	g/ l			
Temperature	>100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	Dry content	9,40	%			
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	pH	13,2				
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	IV residual alkali D-stage after 70 min:					
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	EA as NaOH	6,28	g/ l			
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g	Dry content	9,40	%			
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l	pH	13,2				
H-factor											
Washing ~20 l/ ~40 °C water, circulation 20 min.											
						V residual alkali D-stage after 180 min:					
VIII residual alkali E-stage after 60 min:						EA as NaOH	-	g/ l			
EA as NaOH	5,88	g/ l	VII residual alkali E-stage after 30 min:						Dry content	-	%
Dry content	4,73	%	EA as NaOH	6,48	g/ l	EA as NaOH	-	g/ l			
pH	13,2		Dry content	4,68	%	Dry content	-	%			
Ethanol	22,30	%	pH	13,2		pH	-				
						VI residual alkali D-stage after 240 min:					

Anhang 5: Experimentelle Parameter der Kochung KI5

UPM-Kymmene											
Pulpercenter / JLU											
IDE-ETHANOL COOK						KI5					
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123											
Project:	Hardwood		Cook number:	2357		Date:	14.05.-02	JLU			
KINETIC EFPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN											
Chips						Pulp analysis:					
NaOH addition	20,0	% EA	Dry content	55,1	%	Target kappa number	19,0				
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	26,2				
		% EA	Chips content, wet	9071	g	Brighness	34,4	%ISO			
						Viscosity	938	dm3/ kg			
						Fibre lenght	1,01	mm			
						Coarsness	0,115	mg/ m			
						Pulp, dry content	28,5	%			
IMPREGNATION STAGE											
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:					
Temperature	100	°C	Water in chips	4,07	l	Pulp	9166,0	g			
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	196,2	g			
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	52,3	%			
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	3,9	%			
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,02	l	Total yield	56,2	%			
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,91	l						
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l						
DEPOLYMERIZATION STAGE											
						I residual alkali I-stage after 30 min:					
						EA as NaOH	3,40	g/ l			
						Dry content	3,62	%			
						pH	13,20				
						II residual alkali I-stage after 60 min:					
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	3,04	g/ l			
Temperature	140	°C	Water in chips	4,07	l	Dry content	4,41	%			
Time	300	min	NaOH	500	g	pH	13,2				
Pressure	11,0	bar	Na2CO3	100	g	Ethanol		%			
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g						
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l						
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l						
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l						
EXTRACTION STAGE											
						III residual alkali D-stage after 60 min:					
						EA as NaOH	6,72	g/ l			
						Dry content	5,92	%			
						pH	13,4				
						IV residual alkali D-stage after 120 min:					
Temperature	>100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	5,52	g/ l			
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	6,80	%			
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,4				
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	Ethanol		%			
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g						
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l						
H-factor	334										
Washing ~ 20 l/ ~ 40 °C water, circulation 20 min.											
						V residual alkali D-stage after 180 min:					
						EA as NaOH	5,24	g/ l			
						Dry content	7,42	%			
						pH	13,40				
						VI residual alkali D-stage after 240 min:					
VIII residual alkali E-stage after 60 min:						VII residual alkali E-stage after 30 min:					
EA as NaOH	4,16	g/ l	EA as NaOH	4,28	g/ l	EA as NaOH	4,40	g/ l			
Dry content	3,51	%	Dry content	3,42	%	Dry content	7,82	%			
pH	13,2		pH	13,2		pH	13,40				
Ethanol		%									

Anhang 7: Experimentelle Parameter der Kochung KI7

UPM-Kymmene									
Pulpcenter / JLU									
IDE-ETHANOL COOK						KI7			
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123									
Project:	Hardwood		Cook number:	2359		Date:	15.05.-02	JLU	
KINETIC EPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN									
Chips									
NaOH addition	24,0	% EA	Dry content	54,9	%	Pulp analysis:			
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Target kappa number	19,0		
		% EA	Chips content, wet	9104	g	Kappa number	18,8		
IMPREGNATION STAGE									
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Brightness	34,5	%ISO	
Temperature	100	°C	Water in chips	4,10	l	Viscosity	1059	dm3/ kg	
Time	60	min	NaOH	500	g	Fibre lenght	1,00	mm	
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Coarsness	0,103	mg/ m	
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Pulp, dry content	29,9	%	
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l	Yield:			
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,90	l	Pulp	9176,0	g	
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l	Shives	55,0	g	
DEPOLYMERIZATION STAGE									
I residual alkali I-stage after 30 min:									
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	3,76	g/ l	
Temperature	140	°C	Water in chips	4,10	l	Dry content	3,78	%	
Time	240	min	NaOH	700	g	pH	13,30		
Pressure	11,0	bar	Na2CO3	140	g	II residual alkali I-stage after 60 min:			
NaOH	14,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	EA as NaOH	2,40	g/ l	
Na2CO3	2,80	%	Ethanol	11,00	l	Dry content	4,49	%	
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l	pH	13,3		
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l	Ethanol		%	
EXTRACTION STAGE									
III residual alkali D-stage after 60 min:									
Temperature	>100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	10,88	g/ l	
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	7,08	%	
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,4		
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	IV residual alkali D-stage after 70 min:			
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g	EA as NaOH	10,04	g/ l	
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l	Dry content	7,89	%	
H-factor	264					pH	13,3		
Washing ~ 20 l/ ~ 40 °C water, circulation 20 min.									
V residual alkali D-stage after 180 min:									
VIII residual alkali E-stage after 60 min:									
EA as NaOH	7,00	g/ l	VII residual alkali E-stage after 30 min:			EA as NaOH	8,20	g/ l	
Dry content	4,80	%	EA as NaOH	7,80	g/ l	Dry content	8,61	%	
pH	13,4		Dry content	6,78	%	pH	13,30		
Ethanol		%	pH	13,4		VI residual alkali D-stage after 240 min:			
						EA as NaOH	7,92	g/ l	
						Dry content	9,02	%	
						pH	13,40		

Anhang 8: Experimentelle Parameter der Kochung KI8

UPM-Kymmene												
Pulpcenter / JLU												
IDE-ETHANOL COOK						KI8						
s:\kkeitto\ 2001\ 19365.123												
Project:	Hardwood		Cook number:	2360		Date:	16.05.-02	JLU				
KINETIC EPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN												
			Chips						Pulp analysis:			
NaOH addition	24,0	% EA	Dry content	54,9	%	Target kappa number	19,0					
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Kappa number	13,8					
		% EA	Chips content, wet	9104	g	Brighness	34,8	%ISO				
						Viscosity	759	dm3/ kg				
						Fibre lenght	0,98	mm				
						Coarsness	0,105	mg/ m				
						Pulp, dry content	29,6	%				
IMPREGNATION STAGE												
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:						
Temperature	100	°C	Water in chips	4,10	l	Pulp	8909,0	g				
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	57,8	g				
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	52,7	%				
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	1,2	%				
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	11,00	l	Total yield	53,8	%				
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,90	l							
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l							
DEPOLYMERIZATION STAGE												
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	I residual alkali I-stage after 30 min:						
Temperature	160	°C	Water in chips	4,10	l	EA as NaOH	4,16	g/ l				
Time	70	min	NaOH	700	g	Dry content	4,22	%				
Pressure	11,0	bar	Na2CO3	140	g	pH	13,30					
NaOH	14,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	II residual alkali I-stage after 60 min:						
Na2CO3	2,80	%	Ethanol	11,00	l	EA as NaOH	3,52	g/ l				
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l	Dry content	4,80	%				
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l	pH	13,4					
EXTRACTION STAGE												
Temperature	>100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	III residual alkali D-stage after 60 min:						
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	7,84	g/ l				
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	Dry content	8,87	%				
NaOH	0,00	g/ l	Na2CO3	0	g	pH	13,4					
Na2CO3	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g	IV residual alkali D-stage after 70 min:						
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l	EA as NaOH	6,88	g/ l				
H-factor	494								Dry content	8,98	%	
Washing ~20 l/ ~40 °C water, circulation 20 min.												
						pH	13,4					
						V residual alkali D-stage after 180 min:						
						EA as NaOH	-	g/ l				
						Dry content	-	%				
						pH	-					
VIII residual alkali E-stage after 60 min:						VII residual alkali E-stage after 30 min:			VI residual alkali D-stage after 240 min:			
EA as NaOH	7,36	g/ l	EA as NaOH	7,24	g/ l	EA as NaOH	-	g/ l				
Dry content	5,51	%	Dry content	5,71	%	Dry content	-	%				
pH	13,4		pH	13,4		pH	-					
Ethanol		%										

Anhang 9: Experimentelle Parameter der Kochung KI9

UPM-Kym m e n e											
Pulpcenter / JLU											
IDE-ETHANOL COOK									KI9		
s:\ kkeitto\ 2001\ 19365.123											
Project:		Hardwood		Cook number:		2376		Date:		01.08.-02 JLU	
KINETIC EPPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN											
Chips											
NaOH addition			22,0 % EA			Dry content			54,8 %		
Chips abs. dry			5000 g			Density			507 kg/ m ³		
			% EA			Chips content, wet			9132 g		
Pulp analysis:											
						Target kappa number			19,0		
						Kappa number			16,4		
						Brighness			34,2 %ISO		
						Viscosity			973 dm ³ / kg		
						Fibre lenght			0,99 mm		
						Coarsness			0,103 mg/ m		
						Pulp, dry content			29,5 %		
IMPREGNATION STAGE											
Liquor: wood ratio			5 :1			Total liquor			25,0 l		
Temperature			100 °C			Water in chips			4,13 l		
Time			60 min			NaOH			500 g		
Pressure			6,0 bar			Na ₂ CO ₃			100 g		
NaOH			10,00 % EA			AQ 50 %			2,5 g		
Na ₂ CO ₃			2,00 %			Ethanol			10,98 l		
AQ 50 %			0,025 %			Water			9,88 l		
Ethanol concentration			50,0 %			Drainage			15,0 l		
DEPOLYMERIZATION STAGE											
Liquor: wood ratio			5 :1			Total liquor			25,0 l		
Temperature			150 °C			Water in chips			4,13 l		
Time			180 min			NaOH			600 g		
Pressure			8,0 bar			Na ₂ CO ₃			120 g		
NaOH			12,00 % EA			AQ 50 %			2,5 g		
Na ₂ CO ₃			2,40 %			Ethanol			11,00 l		
AQ 50 %			0,025 %			Water			4,00 l		
Ethanol concentration			69,7 %			Drainage			15,0 l		
EXTRACTION STAGE											
Temperature			>100 °C			Liquor: wood ratio			5 :1		
Time			60 min			Total liquor			25,0 l		
Pressure			8,0 bar			NaOH			0 g		
NaOH			0,00 g/ l			Na ₂ CO ₃			0 g		
Na ₂ CO ₃			0,00 g/ l			AQ 50 %			0,00 g		
AQ 50 %			0,00 %			Water			15,00 l		
H-factor			530								
Washing ~ 20 l/ ~40 °C water, circulation 20 min.											
I residual alkali I-stage after 30 min:											
						EA as NaOH			3,60 g/ l		
						Dry content			3,78 %		
						pH			13,20		
II residual alkali I-stage after 60 min:											
						EA as NaOH			2,12 g/ l		
						Dry content			4,20 %		
						pH			13,1		
						Ethanol			%		
III residual alkali D-stage after 60 min:											
						EA as NaOH			5,96 g/ l		
						Dry content			7,70 %		
						pH			13,2		
IV residual alkali D-stage after 120 min:											
						EA as NaOH			5,40 g/ l		
						Dry content			8,47 %		
						pH			13,4		
						Ethanol			%		
V residual alkali D-stage after 180 min:											
						EA as NaOH			4,32 g/ l		
						Dry content			9,32 %		
						pH			13,20		
VIII residual alkali E-stage after 60 min:											
EA as NaOH			5,00 g/ l								
Dry content			5,02 %								
pH			13,2								
Ethanol			%								
VII residual alkali E-stage after 30 min:											
EA as NaOH			5,12 g/ l								
Dry content			4,82 %								
pH			13,2								
VI residual alkali D-stage after 240 min:											
EA as NaOH			-								
Dry content			-								
pH			-								

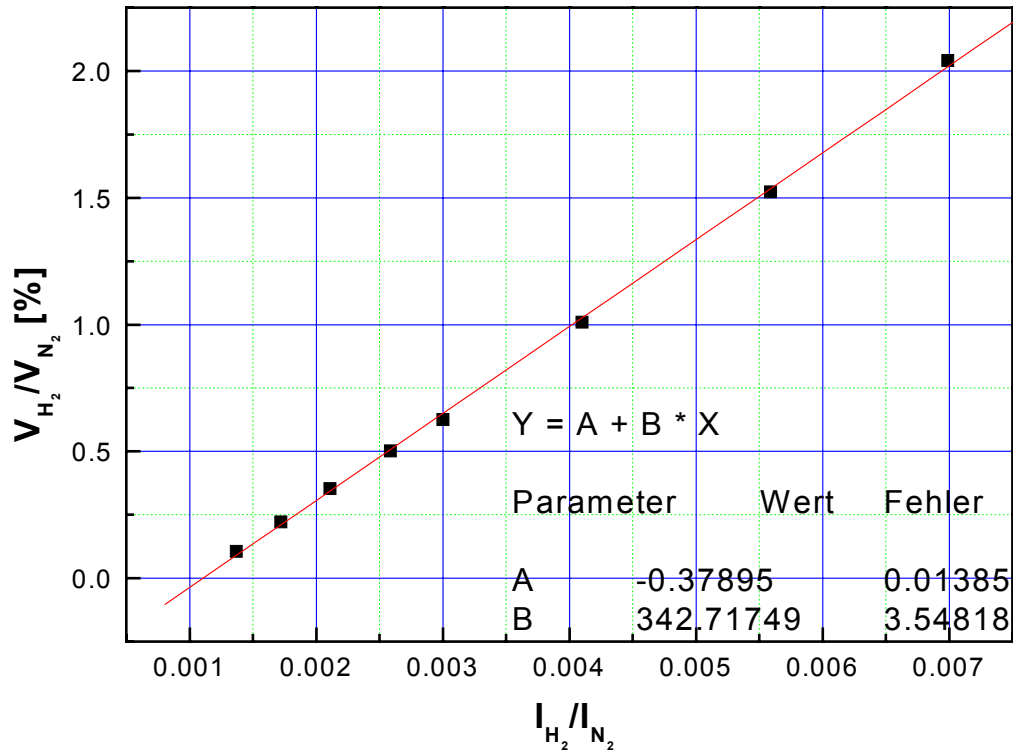
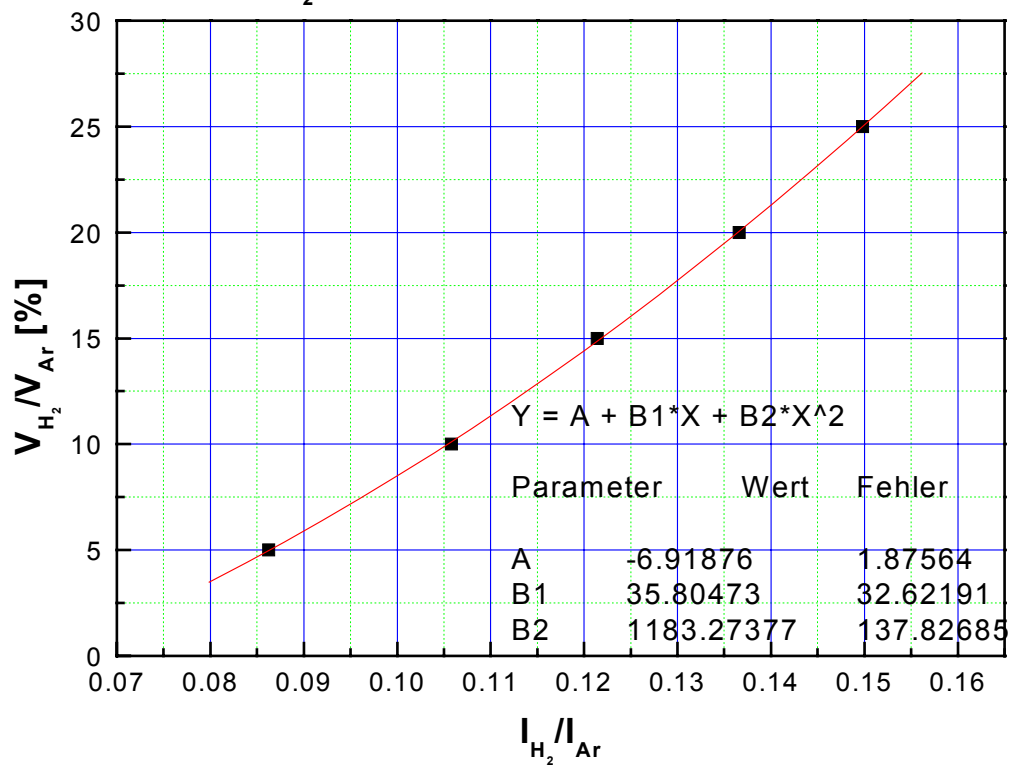
Anhang 10: Experimentelle Parameter der Kochung KI10

UPM-Kymmene									
Pulpcenter / JLU									
IDE-ETHANOL COOK						KI10			
s:\kkeitto\2001\19365.123									
Project:	Hardwood		Cook number:	2377		Date:	02.08.-02	JLU	
KINETIC EPPRO IDE / P.19365 / MEB & SAN									
Chips									
NaOH addition	22,0	% EA	Dry content	54,8	%	Pulp analysis:			
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m3	Target kappa number	19,0		
		% EA	Chips content, wet	9132	g	Kappa number	17,7		
						Brightness	32,8	%ISO	
						Viscosity	1047	dm3/ kg	
						Fibre lenght	0,98	mm	
						Coarsness	0,101	mg/ m	
						Pulp, dry content	29,6	%	
IMPREGNATION STAGE									
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Yield:			
Temperature	100	°C	Water in chips	4,13	l	Pulp	9149,0	g	
Time	60	min	NaOH	500	g	Shives	55,2	g	
Pressure	6,0	bar	Na2CO3	100	g	Pulp yield	54,2	%	
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Shives	1,1	%	
Na2CO3	2,00	%	Ethanol	10,98	l	Total yield	55,3	%	
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,88	l				
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l				
DEPOLYMERIZATION STAGE									
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	I residual alkali I-stage after 30 min:			
Temperature	150	°C	Water in chips	4,13	l	EA as NaOH	4,00	g/l	
Time	180	min	NaOH	600	g	Dry content	2,92	%	
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	120	g	pH	13,10		
NaOH	12,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	II residual alkali I-stage after 60 min:			
Na2CO3	2,40	%	Ethanol	11,00	l	EA as NaOH	3,72	g/l	
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l	Dry content	3,70	%	
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l	pH	13,4		
EXTRACTION STAGE									
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	III residual alkali D-stage after 60 min:			
Temperature	>100	°C	Water in chips	4,13	l	EA as NaOH	7,40	g/l	
Time	60	min	NaOH	0	g	Dry content	7,23	%	
Pressure	8,0	bar	Na2CO3	0	g	pH	13,5		
NaOH	0,00	g/l	AQ 50 %	0,00	g	IV residual alkali D-stage after 120 min:			
Na2CO3	0,00	g/l	Water	15,00	l	EA as NaOH	6,29	g/l	
AQ 50 %	0,00	%							
H-factor	529								
Washing ~ 20 l / ~40 °C water, circulation 20 min.									
V residual alkali D-stage after 180 min:									
VI residual alkali D-stage after 240 min:									
VII residual alkali E-stage after 30 min:									
VIII residual alkali E-stage after 60 min:									
EA as NaOH	5,76	g/l	EA as NaOH	5,44	g/l	EA as NaOH	-	g/l	
Dry content	4,92	%	Dry content	4,28	%	Dry content	-	%	
pH	13,3		pH	13,3		pH	-		
Ethanol		%							

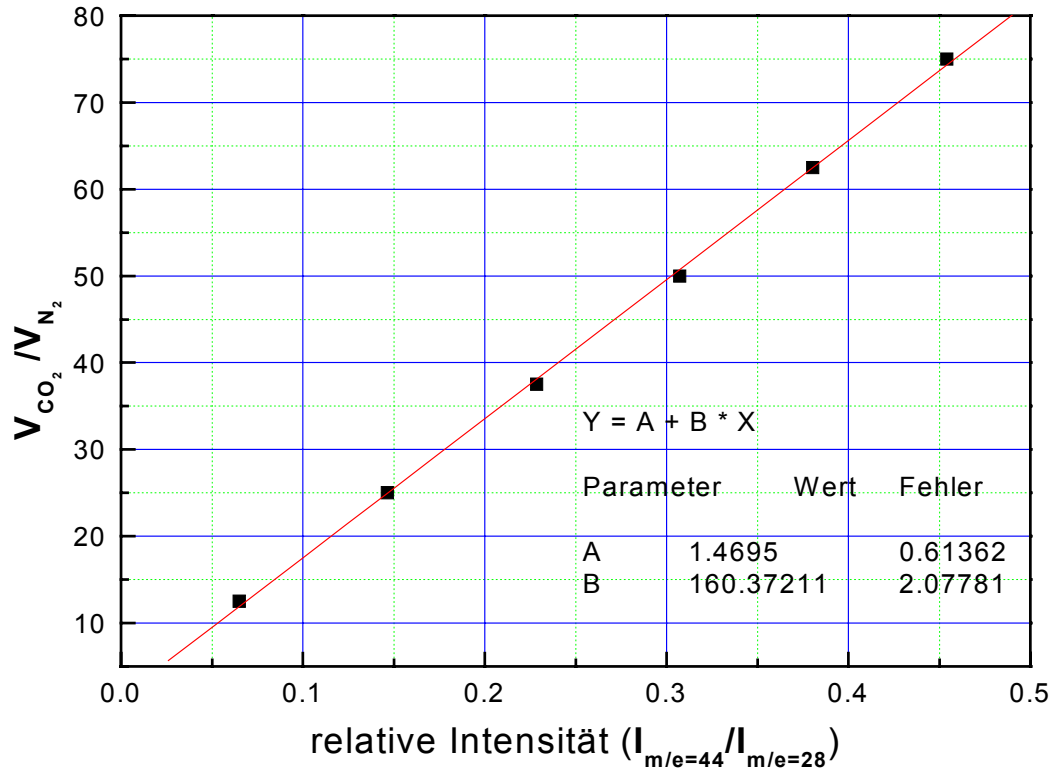
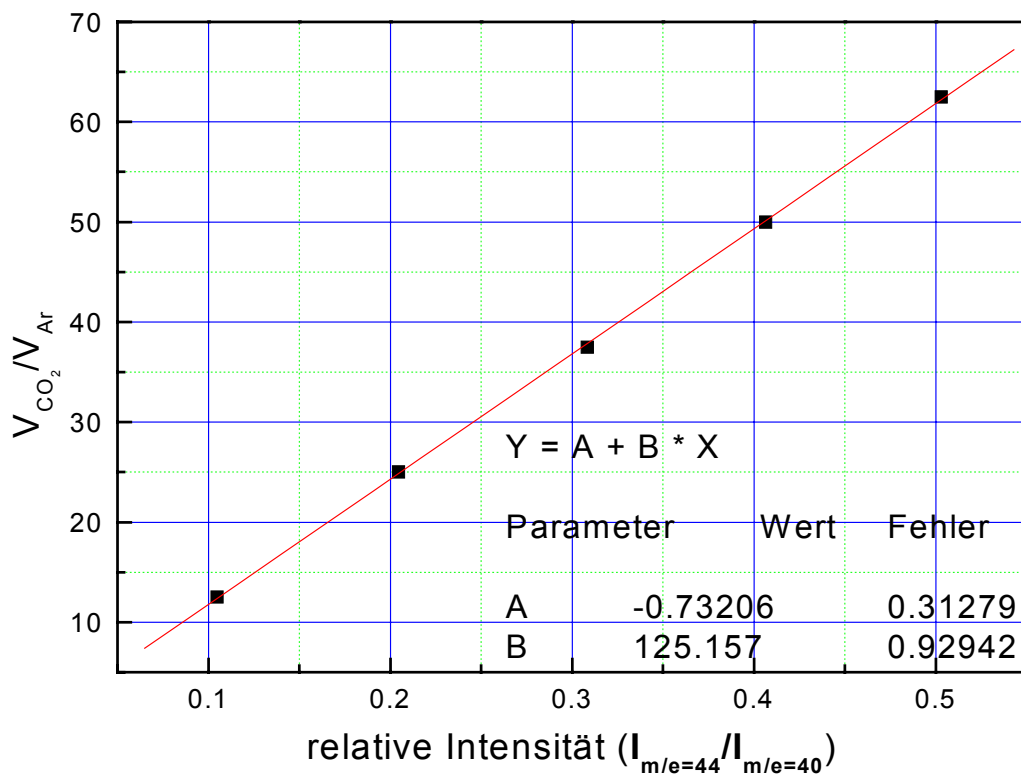
Anhang 11: Experimentelle Parameter der Kochung K111

UPM-Kymmene																				
Pulpcenter / JLU																				
IDE-ETHANOL COOK										K111										
s:\kkeitto\2001\19365.123																				
Project:	Hardwood	Cook number:	2378	Date:	06.08.-02	JLU														
KINETIC EFPRO IDE/ P.19365 / MEB & SAN																				
Chips										Pulp analysis:										
NaOH addition	24,0	% EA	Dry content	54,9	%	Target kappa number	19,0													
Chips abs. dry	5000	g	Density	507	kg/ m ³	Kappa number	19,8													
		% EA	Chips content, wet	9109	g	Brightness	35,0	%ISO												
						Viscosity	1022	dm ³ / kg												
						Fibre lenght	1,02	mm												
						Coarsness	0,108	mg/ m												
						Pulp, dry content	27,5	%												
IMPREGNATION STAGE										Yield:										
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	Pulp	10090,0	g												
Temperature	100	°C	Water in chips	4,11	l	Shives	40,7	g												
Time	60	min	NaOH	500	g	Pulp yield	55,6	%												
Pressure	6,0	bar	Na ₂ CO ₃	100	g	Shives	0,8	%												
NaOH	10,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g	Total yield	56,4	%												
Na ₂ CO ₃	2,00	%	Ethanol	11,00	l															
AQ 50 %	0,025	%	Water	9,90	l															
Ethanol concentration	50,0	%	Drainage	15,0	l															
DEPOLYMERIZATION STAGE										I residual alkali I-stage after 30 min:										
Liquor: wood ratio	5	:1	Total liquor	25,0	l	EA as NaOH	5,48	g/ l												
Temperature	140	°C	Water in chips	4,11	l	Dry content	3,47	%												
Time	240	min	NaOH	700	g	pH	13,40													
Pressure		bar	Na ₂ CO ₃	140	g															
NaOH	14,00	% EA	AQ 50 %	2,5	g															
Na ₂ CO ₃	2,80	%	Ethanol	11,00	l															
AQ 50 %	0,025	%	Water	4,00	l															
Ethanol concentration	69,7	%	Drainage	15,0	l															
EXTRACTION STAGE										II residual alkali I-stage after 60 min:										
Temperature	> 100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	2,16	g/ l												
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	3,92	%												
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,3													
NaOH	0,00	g/ l	Na ₂ CO ₃	0	g	Ethanol		%												
Na ₂ CO ₃	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g															
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l															
H-factor	281																			
Washing ~ 20 l / ~ 40 °C water, circulation 20 min.										III residual alkali D-stage after 60 min:										
						EA as NaOH	10,04	g/ l												
						Dry content	6,97	%												
						pH	13,5													
EXTRACTION STAGE										IV residual alkali D-stage after 120 min:										
Temperature	> 100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	8,68	g/ l												
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	7,93	%												
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,3													
NaOH	0,00	g/ l	Na ₂ CO ₃	0	g	Ethanol		%												
Na ₂ CO ₃	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g															
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l															
H-factor	281																			
Washing ~ 20 l / ~ 40 °C water, circulation 20 min.										V residual alkali D-stage after 180 min:										
						EA as NaOH	7,64	g/ l												
						Dry content	8,42	%												
						pH	13,40													
EXTRACTION STAGE										VI residual alkali D-stage after 240 min:										
Temperature	> 100	°C	Liquor: wood ratio	5	:1	EA as NaOH	7,12	g/ l												
Time	60	min	Total liquor	25,0	l	Dry content	8,64	%												
Pressure	8,0	bar	NaOH	0	g	pH	13,40													
NaOH	0,00	g/ l	Na ₂ CO ₃	0	g															
Na ₂ CO ₃	0,00	g/ l	AQ 50 %	0,00	g															
AQ 50 %	0,00	%	Water	15,00	l															
H-factor	281																			
Washing ~ 20 l / ~ 40 °C water, circulation 20 min.										VII residual alkali E-stage after 30 min:										
						EA as NaOH	4,68	g/ l												
						Dry content	3,11	%												
						pH	13,2													
EXTRACTION STAGE										VIII residual alkali E-stage after 60 min:										
						EA as NaOH	4,32	g/ l												
						Dry content	3,41	%												
						pH	13,2													
						Ethanol		%												

Anhang 12: Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs

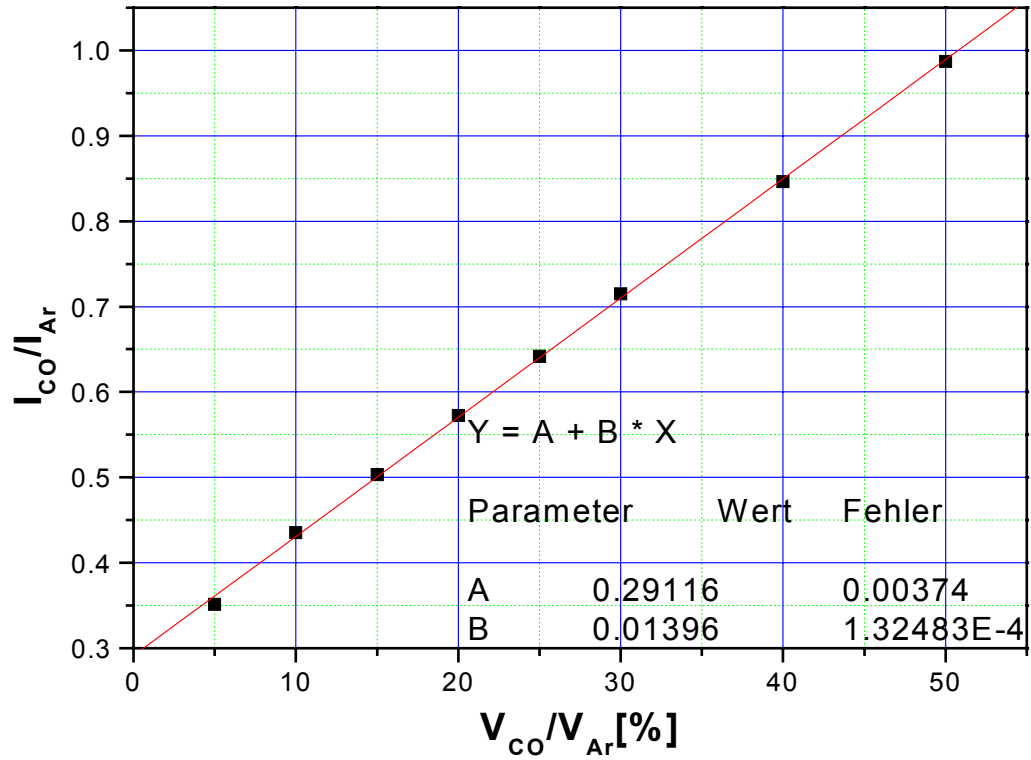
Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung von H_2 in N_2 mittels MassenspektrometrieKalibrationskurve für die quantitative Bestimmung von H_2 in Argon mittels Massenspektrometrie

Anhang 13: Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung des Kohlendioxids

Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung von CO_2 in N_2 mittels MassenspektrometrieKalibrationskurve für die quantitative Bestimmung von CO_2 mittels Massenspektrometrie

Anhang 14: Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung des Kohlenmonoxids

Kalibrationskurve für die quantitative Bestimmung von
CO in Argon mittels Massenspektrometer



9 Literatur

1. Laxén, T., *IDE-Processed pulp: equal to sulphate pulp in quality*. Rintekno Newsletter, Short notice, March, **1997**: p. 7
2. Lönnberg, B., Backman, M., Ebeling, K., Henricson, K. and Laxén, T. *Impregnation - Depolymerization - Extraction (IDE): Pulping of Wood and nonwood raw Materials*. in *PTS-TUD Symposium, Paper Chemical Pulp and Mechanical Pulp Technology*. **1995**. Dresden, Germany.
3. Hultholm, T.E.M., Lönnberg, K.B., Nylund, K. and Finell, M. *The IDE-Process: a new pulping concept for nonwood annual plants*. in *Tappi Proceedings: 1995 Pulping Conference*. **1995**.
4. Fengel, D. and Wegener, G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. **1989**, Berlin; New York: de Gruyter.
5. Freudenberg, K., *Science*, **1965**. 148: p. 295.
6. Adler, E., *Wood Science and Technology*, **1977**. 11: p. 169-218.
7. Clark, J.d.A., *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2 ed. **1985**, San Francisco: Miller Freeman Publications, INC.
8. Lengyel, P. and Morvay, S., *Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung*. **1973**, Biberach/Riss: Gütter-Staib Verlag.
9. Gullichsen, J. and Paulapuro, H., *Chemical Pulping*. Papermaking Science and Technology. Vol. 6. **2000**, Helsinki, Finland: Fapet Oy.
10. Furumoto, H., *Mathematische Modellierung des Ammoniumbissulfitaufschlusses von Buchenhackschnitzeln*, Dissertation in Fakultät für Maschinenwesen, Technische Universität Dresden, **1982**.
11. Grace, T.M. and Malcolm, E.W., *Alkaline Pulping*. Pulp and Paper Manufacture, ed. M.J. Kocurek. Vol. 5. **1989**: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry.
12. Mimms, A., Kocurek, M.J., Pyatte, J.A. and Wright, E.E., *Kraft Pulping: A Compilation of Notes*. 2. ed. **1993**, Atlanta: TAPPI PRESS.
13. Gierer, J., *Chemical Aspects of Kraft Pulping*. *Wood Science and Technology*, **1980**. 14: p. 241-266.

14. Laxén, T., Henricson, K., Ebling, K., Backman, M., Lönnberg, B. and Robertson, L. *IDE-Pulping - Process aspects and pulp quality*. in *Environmentally Benign Pulping Methods, American Chemical Society Meeting*. **1995**. New Orleans, LA, USA.
15. Muurinen, E., *Organosolv Pulping: a review and distillation study related to peroxyacid pulping*, Dissertation, in *Department of Process Engineering*. **2000**, University of Oulu: Oulu.
16. Kleinert, T.N. and Tayenthal, K., *Satt fpr uppslutning av fibrosa vaxtmateriel med alkohol-vetten-losningar*, in *Sweden patent 75178*. **1932**: Schweden.
17. Kleinert, T.N., *Ethanol-water delignification of wood-rate constants and activation energy*. TAPPI Journal, **1975**. 58(8): p. 170-171.
18. Hewson, W.B., McCarthy, J.L. and Hibbert, H., *Studies on Lignin and Related compounds. LVII. Mechanism of the Ethanolysis Reaction*. J. Am. Chem. Soc., **1941**. 63: p. 3041-3045.
19. Meier, D., Faix, O. and Lange, W., *Über Eigenschaften und Abbaubarkeit von mit Alkohol-Wasser-Gemischen isolierten Ligninen*. 6. Mitteilung: *Chemische und spektroskopische Charakterisierung*, Holzforschung, Vol. 35, **1981**: p. 247-252.
20. Gallagher, D.K., Hergert, H.L. and Landucci, L.L., *Mechanism of delignification in an autocatalyzed solvolysis of aspen wood*. 1989 International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Proc., Raleigh, NC, **1989**: p. 709-718.
21. Valladares, J., Rolz, C., Bermudez, M.E., Batres, F.R. and Custodio, M.A., *Pulping of sugar cane bagasse with a mixture of ethanol-water solution in the presence of sodiumhydroxide and antraquinone*. Nonwood plant fiber pulping, progress report, ed. A.J. Seaquist and E.C. Cobb. Vol. 15. **1984**, Atlanta: Tappi Press. 23-28.
22. Janson, J. and Vuorisalo, R., *Alcohol-hydroxide-antraquinone pulping*. Paperi ja Puu, **1986**. 68(9): p. 610-615.
23. Günzler, H. and Böck, H., *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. **1983**, Weinheim: Verlag Chemie.
24. Griffiths, P.R. and de Haseth, J.A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Analytical Chemistry and its Applications, ed. P.J. Elving and J.D. Winefordner. Vol. 83. **1986**, New York: John Wiley & Sons: a Wiley-Interscience Publication.
25. Hesse, M., Meier, H. and Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 3 ed. **1987**, Stuttgart; New York: Thieme.

26. Fahrenfort, J., *Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds*. *Spectrochimica Acta*, **1961**. 17: p. 689-709.
27. Hauthal, H.G., *Analytik in der industriellen Chemie*. *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1998**. 46(11): p. 1095-1098.
28. Cammann, K., *Industrielle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. **2001**, Heidelberg; Berlin: Spektrum, Akad. Verl. 5-41 - 5-43.
29. Wetzel, D.L., *Near-infrared Reflectance Analysis: Sleeper Among Spectroscopic Techniques*. *Anal. Chem.*, **1983**. 55(12): p. 1165A-1176A.
30. Otto, M., *Chemometrie: Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. **1997**, Weinheim: VCH.
31. Haaland, D.M. and Thomas, E.V., *Partial Least-Squares Methods for Spectral Analyses*. *Anal. Chem.*, **1988**. 60(11): p. 1193-1208.
32. Garthwaite, P.H., *An Interpretation of Partial Least Squares*. *JASA*, **1994**. 89(425): p. 122-127.
33. Vroom, K.E., *The H Factor: A Means of Expressing Cooking Times and Temperatures as a Single Variable*. *Pulp and Paper Mag. Can.*, **1957**. 53(3): p. 228.
34. Hatton, J.V., *Development of Yield Prediction Equations in Kraft Pulping*. *TAPPI Journal*, **1973**. 57(7): p. 97.
35. Hatton, J.V., *Application of Empirical Equations to Kraft Process Control*. *TAPPI Journal*, **1973**. 56(8): p. 108.
36. Hatton, J.V., *The potential of Process Control in Kraft Pulping of Hardwoods Relative to Softwoods*. *TAPPI Journal*, **1976**. 59(8): p. 48.
37. Tasman, J.E., *Kraft Delignification Models*. *TAPPI Journal*, **1981**. 64(3): p. 175.
38. Lin, C.P., Mao, M.Y. and Jane, C.Y., *Development of a Kappa Number Prediction Equation in Kraft Pulping for all types of Hardwood*. *TAPPI Journal*, **1978**. 61(2): p. 72.
39. Kerr, A.J., *The Kinetics of Kraft Pulping - Progress in the Development of a Mathematical Model*. *Appita*, **1970**. 24(3): p. 180.
40. Kerr, A.J., *The Kinetics of Kraft Pulping - Refinement of a Mathematical Model*. *Appita*, **1976**. 30(1): p. 48.
41. Edwards, L. and Norberg, S., *TAPPI Journal*, **1973**. 56(11): p. 108.
42. Olm, L. and Tistad, G., *Svensk Papperstidning*, **1971**. 15: p. 310.

43. Olm, L. and Tistad, G., *Kinetics of the Initial Stage of Kraft Pulping*. Svensk Papperstidning, **1979**. 82(15): p. 458.
44. Kondo, R. and Sarkanen, K.V., *Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution during the Initial stage of alkaline pulping*. *Holzforschung*, **1984**. 38: p. 31-36.
45. LeMon, S. and Teder, A., svensk papperstidning, **1973**. 11(76): p. 407-414.
46. Olm, L. and Teder, A. in *Ekman Symposium*. **1978**.
47. Edwards, L., Norberg, S. and Teder, A., Svensk Papperstidning, **1974**. 3(77): p. 95-98.
48. Tyler, D.B.. *M.S. Thesis*, **1981**, University of Idaho.
49. Tyler, D.B. and Edwards, L.L., Svensk Papperstidning, **1982**. 85: p. R180-R184.
50. Vanchinathan, S. and Krishnagopalan, G.A., *Kraft delignification kinetics based on liquor analysis*. *TAPPI Journal*, **1995**. 78(3): p. 127-132.
51. Kleinert, T.N., *Mechanism of Alkaline Delignification I. The Overall Reaction Pattern*. *TAPPI Journal*, **1966**. 49(2): p. 53.
52. Christensen, T., Smith, G.C., Albright, L.F. and Williams, T.J., *TAPPI Journal*, **1983**. 66(11): p. 65.
53. Christensen, T., Smith, G.C. and Williams, T.J., *A Mathematical Model of the Kraft Pulping Process*. **1982**, Purdue Laboratory for Applied Industrial Control, Purdue University: West Lafayette, Indiana.
54. Johnsson, L., *Mathematical Models of the Kraft Cooking Process*. **1970**, Department of Control Engineering, Chalmers University of Technology: Gothenburg.
55. Gustafson, R.R., *Theoretical Model of the Kraft Pulping Process*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1983**. 22(1): p. 87.
56. Hultom, T., Lönnberg, B., Laxén, T. and El-Sakhawy, M., *Alkaline Pulping of Cereal Straw*. *Cellulose Chem. Technol.*, **1997**. 31: p. 65-75.
57. Robertsen, L., Lönnberg, B. and Hultholm, T. *Diffusion of Alkali into Wood - a key to successful IDE-Delignification*. in *SPP'96-Meeting*. **1996**. Lodz, Poland.
58. Robertsen, L., Lönnberg, B., Ebeling, K., Henricson, K. and Laxén, T., *IDE pulping - The impregnation stage*. *Paperi ja Puu*, **1996**. 78(3): p. 96-101.
59. Robertsen, L., Lönnberg, B., Ebeling, K., Henricson, K. and Laxén, T., *IDE Pulping - The depolymerization stage*. *Paperi Ja Puu - Paper and Timber*, **1996**. 78(5): p. 271-276.
60. Vanchinathan, S., Ananth, S., Jarvis, J.M. and Krishnagopalan, G.A., *Kraft-liquor alkali analysis using near-infrared spectroscopy*. *TAPPI Journal*, **1996**. 79(10): p. 187-191.

61. Hodges, R.E. and Krishnagopalan, G.A., *Near-infrared spectroscopy for on-line analysis of white and green liquors*. TAPPI Journal, **1999**. 82(9): p. 101-106.
62. Hupa, M., *Recovery boiler chemistry - the picture becomes sharper*. paperi ja Puu - paper and timber, **1993**. 75(5): p. 310-319.
63. Näsholm, A.-S. and Westermarck, M., *Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification*. Energy convers. Mgmt, **1997**. 38(15-17): p. 1655-1663.
64. Berglin, N. and Berntsson, T., *CHP in the pulp industry using black liquor gasification: Thermodynamic analysis*. Applied Thermal Engineering, **1998**. 18: p. 947-961.
65. Warnqvist, B., Delin, L., Theliander, H. and Nohlgren, I., *Techno-Economical Evaluation of Black Liquor Gasification Processes*. International Chemical Recovery Conference, Oral Presentations, **2001**: p. 7-15.
66. Brown, C. and Landälv, I., *The Chemrec Black Liquor recovery technology - a status report*. **2001**: p. 1-3.
67. Jahnke, F., *Commercial Successes of Gasification Technology*. TAPPI Journal, **1999**. 82(10): p. 49-53.
68. Jericha, H., *Wärmeleistung und Wärme-Cogeneration*. Elektrotechnik und Informationstechnik, **1992**. 109(11/12): p. 558-569.
69. Weber, R., *Die effizientesten Wärmekraftwerke: Kombination von Gas- und Dampfturbine über 50% Wirkungsgrad*. Elektrotechnik, **1989**. 40(11): p. 57-59.
70. Kreuz, T.G., Larson, E.D. and Consonni, S., *Performance and preliminary economics of black liquor gasification combined cycles for a range of Kraft pulp mill sizes*. International Chemical Recovery Conference, **1998**. 2: p. 675-692.
71. Ihrén, C.N. and Svedberg, G., *Simulation of combined cycles with black liquor gasification*. The American society of mechanical engineers, Presented at the International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, **1994**: p. 1-8.
72. Erickson, D. and Brown, C., *Operating Experience with a Gasification Pilot Project*. TAPPI Journal, **1999**. 82(9): p. 48-50.
73. McDonald, G., *Industry's Role in Commercial Gasification: The AGENDA 2020 Perspective*. TAPPI Journal, **1999**. 82(12): p. 40-43.
74. Senger, W., Schöppe, G. and Erich, E., *Stand der Vergasungstechnik für die thermische Nutzung von Biobrennstoffen am Beispiel Holz*. Holz als Roh- und Werkstoff, **1998**. 56: p. 67-74.
75. Mjöberg, J. and Nawrotzki, B., *Black Liquor Gasification in the Pulp Industry*. VDI Berichte, **2000**(1535): p. 301-307.

76. Bühler, R. *Stand der Technik von Holzvergasungsanlagen*. in *ENET Tagung*. **1994**. Zürich.
77. Consonni, S., Larson, E.D., Kreutz, T.G. and Berglin, N., *Black Liquor Gasifier/Gas Turbine Cogeneration*. *Journal of Engineering for gas turbines and power*, **1998**. 120: p. 442-449.
78. Larson, E.D., Kreutz, T.G. and Consonni, S., *Combined Biomass and black liquor gasifier/Gas Turbine cogeneration at pulp and paper mills*. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **1999**. 121: p. 394-400.
79. Larson, E.D., Consonni, S. and Kreutz, T.G., *Preliminary Economics of Black Liquor Gasifier/Gas Turbine*. *Journal of Engineering for gas turbines and power*, **2000**. 122: p. 255-261.
80. Backman, R., Hupa, M. and Uppstu, E., *Fouling and corrosion mechanisms in the recovery boiler superheater area*. *TAPPI Journal*, **1987**. June: p. 123-127.
81. Peascoe, R.A., Keiser, J.R., Hubbard, C.R., J.P.Gorog, Brown, C.A. and Nilsson, B.H., *Comparison of Refractory Performance in Black Liquor Gasification and a Smelt Test System*. *International Chemical Recovery Conference, Oral Presentations*, **2001**: p. 297-300.
82. Backman, R., Skrifvars, B.-J., Hupa, M., Siikonen, P. and Mäntyniemi, J., *Flue Gas and Dust Chemistry in Recovery Boilers with High Levels of Chlorine and Potassium*. *Journal of Pulp and Paper Science*, **1996**. 22(4): p. 119-126.
83. Whitty, K., Backman, R. and Hupa, M., *An Empirical Rate Model for Black Liquor Char Gasification as a Function of Gas Composition and Pressure*. *ALChE Symposium Series: Advances in Forest Products*, **1994**: p. 73-84.
84. Thomé-Kozmiensky, K.J., *Thermische Abfallbehandlung*. Vol. Ent- und Vergasung. **1994**, Berlin: EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH. 283-334.
85. Li, J. and Heinigen, A.R.P.v., *Sodium emission during pyrolysis and gasification of black liquor char*. *TAPPI Journal*, **1990**. 73(12): p. 213-219.
86. Naumer, H. and Heller, W., *Untersuchungsmethoden in der Chemie: Einführung in die moderne Analytik*. **1997**, New York: Thieme.
87. Schwedt, G., *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. **1995**, Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
88. Jing, Q. and Lisa, K., *Black Liquor Devolatilization Kinetics*. *International Chemical Recovery Conference, Oral Presentations*, **2001**: p. 221-229.

89. Forssén, M. and Järvinen, M., *Liquor-to-liquor differences in combustion and gasification processes: simultaneous measurements of swelling and CO₂, CO, SO₂ and no formation reveals new data for mathematical models*. International Chemical Recovery Conference, Oral Presentations, **2001**: p. 203-213.
90. Hupa, M., Backman, R., Skrifvars, B.-J. and Forssén, M., *Liquor-to-Liquor differences in combustion and gasification processes: Dust composition and melting properties*. TAPPI Proceedings; 1998 International Chemical Recovery Conference, **1998**: p. 615-628.
91. Frederick, W.J., Backman, R. and Hupa, M., *Pressurized Gasification of spent pulping liquors: thermodynamic and kinetic constraints*. TAPPI Proceedings: 1992 International Chemical Recovery Conference, **1992**: p. 617-625.
92. Whitty, K., Backman, R. and Hupa, M., *Influence of char formation conditions on pressurized black liquor gasification rates*. Carbon, **1998**. 36(11): p. 1683-1692.
93. Whitty, K., Backman, R., Forssén, M., Hupa, M., Rainio, J. and Sorvari, V., *Liquor-to-Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behaviour and Char Reactivity*. Journal of Pulp and Paper Science, **1997**. 23(3): p. 119-128.
94. Heiningen, A.R.P.v., Arpiainen, V.T. and Alén, R., *Effect of Liquor Type and Pyrolysis Rate on the Steam Gasification Reactivities of Black Liquors*. Pulp Paper Can., **1994**. 95(9): p. 358-363.
95. Li, J. and Heiningen, A.R.P.v., *Reaction kinetics of gasification of black liquor char*. Can. J. Chem. Eng., **1989**. 67: p. 693-697.
96. Dayton, D.C. and W. James Frederick, J., *Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 2. Black Liquor Combustion at 1100°C*. Energy & Fuels, American Chemical Society, **1996**. 10: p. 284-292.
97. Verrill, C.L., Whitty, K., Backman, R. and Hupa, M., *Pressurized Gasification of black liquor - Effect of Char Sodium Content*. Journal of Pulp and Paper Science, **1998**. 24(3): p. 103 -110.
98. Borg, A., Teder, A. and Warnqvist, B., TAPPI Journal, **1974**. 57(1): p. 126-129.
99. Hyöty, P., Hupa, M., Skrifvars, B.-J. and Karki, R. in *Proc. 1989 TAPPI-CPPA Intl. Chem. Recovery Conf.* **1989**. Atlanta: TAPPI Press.
100. Frederick, W.J., Wag, K. and Hupa, M., *Rate and Mechanism of Black Liquor Char Gasification with CO₂ at Elevated Pressure*. Ind. Eng. Chem. Res., **1993**. 32(8): p. 1747-1753.

101. McKeough, P., Arpiainen, V., Venalampi, E. and Alén, E., Paperi ja Puu, **1994**. 76(10): p. 650-656.
102. Sams, D.A. and Shadman, F., Alche Jl., **1986**. 32(7): p. 1132-1137.