Zeitschrift: Schweizerische Zeitschrift für Forstwesen = Swiss foresty journal = Journal forestier suisse

Herausgeber: Schweizerischer Forstverein

Band: 129 (1978)

Heft: 10

Artikel: Holz als Rohstoff für organische Grundchemikalien

Autor: Gasche, U.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-764386

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Holz als Rohstoff für organische Grundchemikalien[1]

Von *U. Gasche,* Attisholz Oxf.: 86

1. Einleitung

Es vergeht kaum ein Tag, an dem nicht von staatlichen Beratern oder Fachleuten aus der Industrie auf die bevorstehende Verknappung der Energie hingewiesen wird. Man ist sich einig, dass die dominierende Rolle des Erdöls, das heute $^3/_4$ unseres und mehr als die Hälfte des Welt-Primärenergiebedarfs deckt, entlastet werden muss. Wird dabei auch der Tatsache Rechnung getragen, dass im Rahmen der klassischen Petrochemie auch der weitaus grösste Teil der organischen Grundchemikalien produziert wird? Es ist einleuchtend, dass parallel zu den Erdöl-Substitutionsverfahren auf dem Sektor Energieerzeugung auch Umstellungen auf dem Gebiet der Chemikalienerzeugung erforscht und geplant werden sollten, sei es auf der Basis anderer fossiler Rohstoffe (Kohle) oder basierend auf erneuerbarer Biomasse.

Diese Entwicklungen benötigen erfahrungsgemäss oftmals Jahrzehnte, bis sie Betriebsreife erlangen und wirtschaftlich interessant werden. Nicht zuletzt wird diesen neueren Technologien auch Zeit zur reibungslosen Eingliederung einzuräumen sein, damit sie den Erfordernissen unserer Umwelt gerecht werden. Die Zeit, die uns selbst bei gemeinsamen weltweiten Anstrengungen zur Verfügung steht, kann nicht reichlich bemessen sein; sie ist jedenfalls knapper als die eben erwähnte Ressource Erdöl — unser Hauptenergieträger.

Die nachfolgenden Betrachtungen gelten fast ausschliesslich der erneuerbaren Rohstoffquelle Holz. Als Cellulosechemiker befasst man sich hauptsächlich mit Cellulose, Lignin und natürlichen Faserstoffen. Unsere Arbeit ist grundsätzlich darauf ausgerichtet, den Hauptbestandteil des Holzes, das Polysaccharid Cellulose als «ganzes Stück» zu erhalten, weil das kettenförmige, eher steife Makromolekül den zur Hauptsache aus ihm bestehenden pflanzlichen Faserzellen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften verleiht.

[1] Vortrag, gehalten am 30. 1. 1978 im Rahmen der Forst- und Holzwirtschaftlichen Kolloquien an der ETH Zürich.

Andererseits legt uns nun die vorauszusehende Erdölverknappung auch nahe, den Wald als riesiges Reservoir von Zuckern und aromatischen Kohlenwasserstoffen zu betrachten, das als ergiebige Quelle von chemischen Rohstoffen dienen könnte. Doch dürfen wir uns vorläufig über die hier zu skizzierende Degradations- oder Abbauchemie keine Illusionen machen. Sie wird die klassische Petrochemie keineswegs vollwertig ersetzen.

Wir werden uns im Rahmen der nachfolgenden Ausführungen einerseits mit der direkten Verwertung von Holz zur Herstellung von organischen Grundchemikalien befassen, andererseits aber auch auf die Bedeutung der jetzt schon gebräuchlichen chemischen Verfahren zur Umsetzung von Holz in Zellstoff eingehen und die potentiellen Möglichkeiten der Nebenproduktgewinnung bei den Zellstoffprozessen untersuchen.

2. Die Bedeutung der Photosynthese; Assimilation — Dissimilation

Die Hauptbestandteile der verholzenden Pflanzen — Cellulose, Hemicellulosen und Lignin — werden laufend reproduziert. Sie stellen daher nicht nur eine sich regenerierende Rohstoffquelle hochpolymerer Materialien dar, sondern sind die für die Rohstoffversorgung der Zukunft bedeutendste Basis an organischem Kohlenstoff.

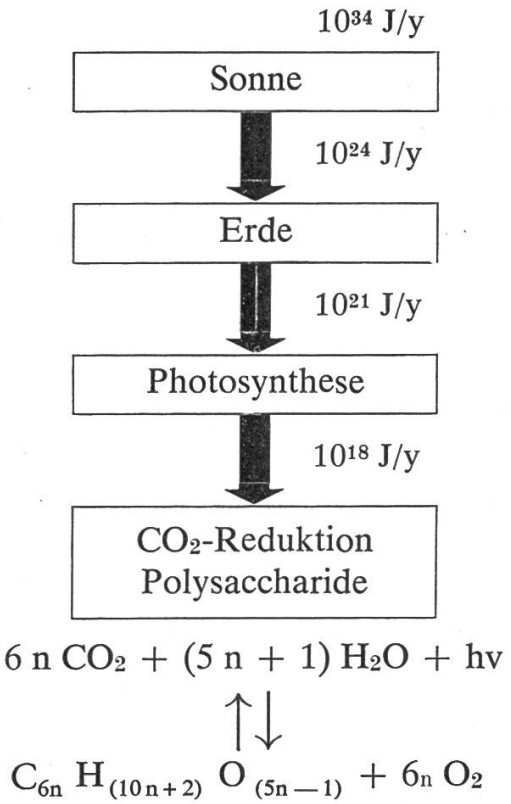

Abbildung 1. Zur Ausnützung der Sonnenenergie.

Wenn man die zur Bildung dieser Rohstoffbasis von der Sonne zur Verfügung gestellte Energie betrachtet, so stellt man als ein mit der Technik stark liierter Chemiker fast mit Schadenfreude fest, dass die Natur bezüglich energetischem Wirkungsgrad nicht beispielhaft zu sein scheint.

Von verschiedenen Autoren wurde berechnet, dass die der Erde zugestrahlte Sonnenenergie etwa 10^{24} J/y beträgt. (Abbildung 1)

Etwa ein Tausendstel, das heisst 10^{21} J/y steht der Photosynthese zur Verfügung. Bei dieser Reaktion

$$6\,n\,CO_2 + (5\,n + 1)\,H_2O + h\nu \rightleftarrows C_{6n}H_{(10n+2)}O_{(5n-1)} + 6n\,O_2$$

n = Polymerisationsgrad

werden wiederum nur 10^{18} J/y oder ein Tausendstel dieser Teilenergie für die Reduktion des Kohlendioxids verbraucht. Mit anderen Worten: Das pflanzliche Leben richtet nur einen Teil seiner Aktivität aus zur Erzeugung von Biomasse. Und trotzdem zeigen Überschlagsrechnungen, dass diese Energiemenge ausreicht, um dieser Erde gewaltige Mengen organisch gebundenen Kohlenstoffes als Nebenprodukt zuzuführen. Die Schätzungen ergeben, dass die durch Pflanzen jährlich gebundene Energiemenge einem Vielfachen des heutigen zur Energieerzeugung und Chemikalienproduktion notwendigen Bedarfs an organischem Kohlenstoff entspricht (1).

Bevor wir uns die Möglichkeiten, welche die verholzten Pflanzen als Erdöl-Substituenten bieten, konkret überlegen, haben wir eigentlich die Gewissensfrage zu beantworten, ob ein solches Vorhaben im Hinblick auf das CO_2-Problem und die damit verbundene Gefahr eines «heissen Todes» überhaupt sinnvoll ist. Alle in Frage kommenden Abbaureaktionen zur Chemikalienherstellung ergeben organische Rückstände, die zur Energieerzeugung ausgenützt werden müssen (2).

Bekanntlich ist der CO_2-Gehalt der Atmosphäre in den letzten 18 Jahren um rund 5 % angestiegen (Abbildung 2). Dies wird in erster Linie der Nutzung fossiler Energiequellen zugeschrieben, also der Dissimilationstätigkeit der Menschheit. Die offenbar ernsthaften Auswirkungen eines erhöhten CO_2-Gehalts werden vor allem als Argument für eine in zunehmendem Masse auf Kernenergie basierende Primärenergieproduktion ausgenützt.

Andererseits stellt sich aber die Frage, ob man sich nicht auf einen natürlichen Reguliermechanismus der Natur verlassen kann, der also eine wesentliche Steigerung der CO_2-Konzentration in der Atmosphäre gar nicht zulassen wird. Denken wir an den von anderen seriösen Wissenschaftern (unter anderen siehe *Zelitch* [3]) erbrachten Nachweis, dass mit zunehmendem CO_2-Partialdruck auch die Assimilationsfähigkeit der Pflanzen zunimmt.

Wenn diese CO_2-Überschussverwertung funktioniert, führt sie zu einer Ankurbelung der Biomasseproduktion via Photosynthese.

Abgesehen davon, dass eine ungehemmte Raubwirtschaft der verholzten Pflanzen gar nicht aufkommen darf und in unserem Land beispielsweise grundsätzlich beschränkte Möglichkeiten der Biomasseverwertung zur Energie- bzw. Treibstoff- und Heizmittel-Erzeugung bestehen, bleibt aber doch ein ungutes Gefühl. Es wäre wünschenswert, dass man der eindeutigen Abklärung dieses Problems weltweit grösste Beachtung schenken würde, damit noch dieser Generation überzeugend klar wird, welche These sich zum Nutzen oder Verderb der Menschheit auswirken wird.

3. Die direkte Verwertung von Holz

3.1 Allgemeine Betrachtungen

Die eigentliche Abbauchemie, die das Ziel verfolgt, aus natürlichen Polymeren organische Basischemikalien zu erzeugen, hat ihren Ursprung tief im letzten Jahrhundert. Sie verlor allerdings mit dem Aufkommen der Kohlechemie an Bedeutung. Die heutige moderne Abbauchemie wiederum kennt eine grosse Palette der verschiedensten Reaktionen. Da diese aber sehr häufig in anderen Zusammenhängen erarbeitet wurden, haben sie leider in den meisten Fällen nur akademisches Interesse.

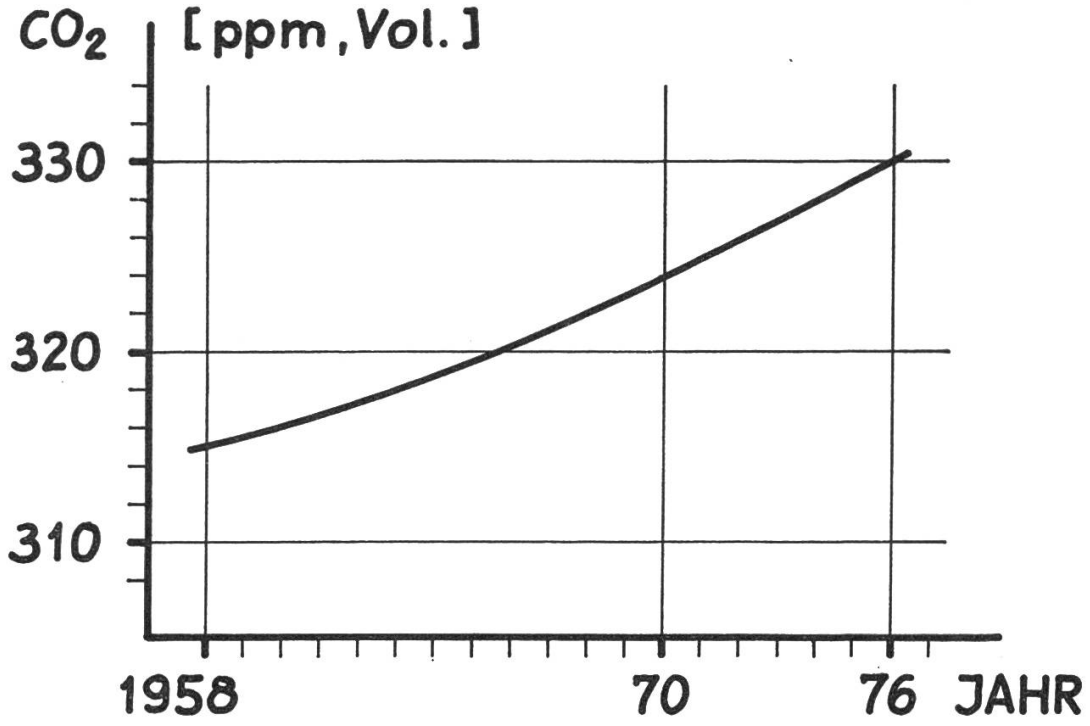

Abbildung 2. CO_2-Gehalt der Atmosphäre (nach Keeling, Mauna Loa Observatory).

Grundsätzlich unterscheiden sich die Chemikalien, die durch Abbau natürlicher Polymere, das heisst aus verholzten Pflanzen erhalten werden, in ihrer Mehrheit von denjenigen der Petrochemie, weil vom Rohstoff her fundamentale Struktur-Unterschiede bestehen. Insbesondere besitzen die natürlichen Polymere einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Sauerstoff.

Die ganze Entwicklungsarbeit auf diesem Gebiet muss also vorerst darauf abzielen, geeignete, allenfalls neue Abbaureaktionen zu wählen, die zu chemischen Endprodukten führen, die mit guter Ausbeute aus einer leicht zu trennenden Mischung entstehen. Ausserdem sollten diese gezielten und zu beherrschenden Reaktionen unter möglichst geringem Energieaufwand, das heisst bei nicht zu hohen Temperaturen und Drücken ablaufen.

Es leuchtet ein, dass die allfällige direkte chemische Verarbeitung von Holzsubstanz aufgrund ihrer Beschaffenheit eine ganz andere Vorbehandlungstechnologie erfordert als die Petrochemie. Man benötigt Installationen, die speziell für diesen Zweck entwickelt oder modifiziert werden müssen. Diese werden wahrscheinlich eine gewisse Verwandtschaft mit den Anlagen der Zellstoffindustrie und vielleicht auch der Zuckerindustrie aufweisen.

Den Energieerzeugungsanlagen wird man besondere Beachtung widmen müssen, denn sie sollten so eingerichtet sein, dass die Rückstände der Reaktionen und Umsetzungen an Ort und Stelle zur Energieerzeugung ausgenützt werden können.

3.2 Die verschiedenen möglichen Abbau- oder Degradationsreaktionen (Abbildung 3)

3.2.1. Die Pyrolyse

Die Pyrolyse ist ein uraltes Verfahren zur Veredelung von Holz. Sie besteht darin, Holz unter teilweisem oder gar vollständigem Abschluss von Luft thermisch zu behandeln. Man spricht auch von einer Destillation des Holzes. Das Verfahren hat noch einiges gemeinsam mit der früheren Herstellung von Holzkohle in Meilern, bei der aber die eigentlichen Destillationsprodukte Methanol, Essigsäure und Teer verloren gingen. Vor etwa 150 Jahren wurde die Pyrolyse in geschlossenen Gefässen praktiziert. Nach wie vor war der Energieaufwand beträchtlich, wurde jeweils auf 100 kg produzierte Holzkohle wiederum 50 kg zur Erhitzung des Gefässes verbraucht. Weiter entwickelte Verfahren erreichten zwar just während des zweiten Weltkriegs eine erneute Blütezeit. Man denke an die mit Holzgas betriebenen Autos und Lastwagen. Die nichtkondensierbaren Gase wurden dem Verbrennungsmotor zugeleitet oder führten dem Holz die notwendige Destillationsenergie zu. Die kondensierbaren Gase wurden gekühlt und waren als Teer und Gasöle zu jener Zeit begehrte Handelsware. Zedet (4) beschreibt, dass zum Beispiel in

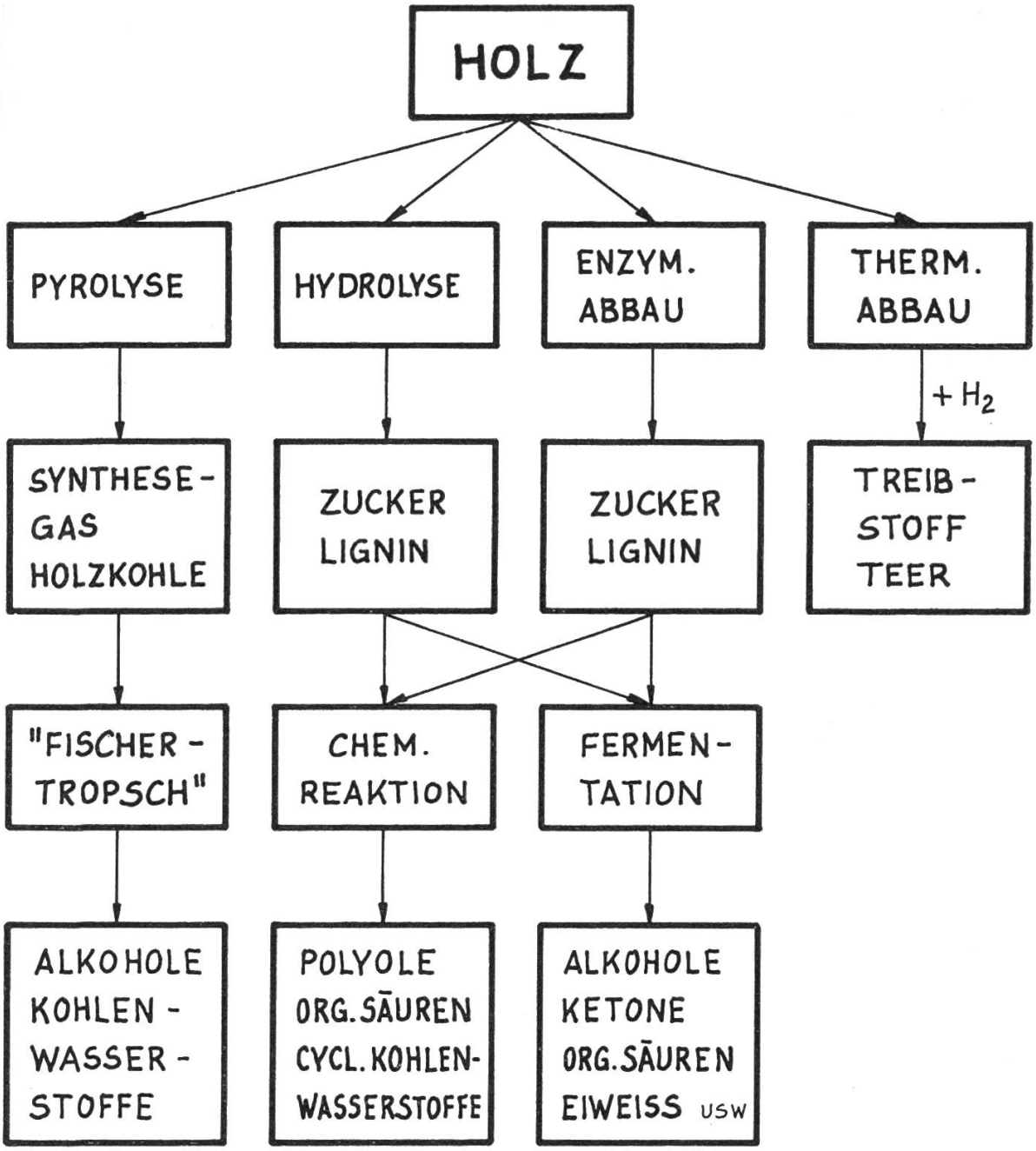

Abbildung 3. Die wichtigsten Abbaureaktionen und ihre Endprodukte.

Frankreich während der Zeit der Blockade $^3/_4$ der Treibstoffproduktion «aus dem Walde stammte». Die weitere Perfektion dieses thermischen Holzdestruktionschemismus wurde auch weiterhin vorangetrieben mit dem Ziel, durch Rückführung von Teer und Kondensaten durch zusätzliche Crackung Mischungen von nichtkondensierbaren Gasen zu erhalten, die aus zwei Molekülen Wasserstoff und einem Molekül Kohlenmonoxid bestehen. Diese Mischung wird Synthesegas genannt. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen CO, H_2, CO_2 und H_2O ist temperaturabhängig und wird aber katalysiert durch die Holzkohle. Um den unerwünschten Stickstoffballast zu umgehen,

wird in modernen Weiterentwicklungen reiner Sauerstoff in die Retorte eingespiesen.

Die Pyrolyse wurde vor allem in Frankreich, aber auch in den USA bis in die jüngste Zeit hinein weiterentwickelt. In Frankreich verfolgt man dabei das Ziel, cellulosehaltige Abfälle ökonomisch zu verwerten, und in den USA sieht man Möglichkeiten, eine sinnvolle Müllverwertung über das Synthesegas Richtung Methanol- und Ammoniakherstellung zu betreiben. Mit Methanol haben wir bereits ein mögliches interessantes, aus Synthesegas zu gewinnendes Endprodukt genannt. In der Tat besteht vor allem die Möglichkeit, mittels Synthesegas und geeigneten Katalysatoren Alkohole oder Kohlenwasserstoffe zu synthetisieren. Diese Möglichkeit verdanken wir den bahnbrechenden Arbeiten von Fischer und Tropsch. Bei den Alkoholen stehen die niedrigen Alkohole Methanol und Äthanol im Vordergrund, die beide begehrte Rohstoffe einer traditionsreichen und wichtigen Chemieindustrie sind. Beide Alkohole hatten übrigens schon vor dem zweiten Weltkrieg eine gewisse Bedeutung als Zusatztreibstoffe für Automobile. Nach einer seinerzeitigen Erhebung wurden 1935 4 Millionen Autos in 11 Ländern mit mit Alkohol gemischtem Treibstoff betrieben. Der Vorteil von Alkohol als Treibstoff ist seine grosse Klopffestigkeit, die eine hohe Kompression des Treibstoffgemisches zulässt und eine bessere Kraftausnützung erlaubt. Die zweite Chemikaliengruppe nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren führt zu Benzin, Leichtöl, höheren Paraffinen, Butan und Propan.

Verglichen mit Kohle werden dem Holz als Ausgangssubstanz für die Synthesegasherstellung sogar gewisse Vorteile gutgeschrieben. Holz erweicht beim Erhitzen auf 350 °C kaum und benötigt daher keine Verkokung wie Kohle.

Eine kurze, rudimentäre Betrachtung zur Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens ist unerlässlich. Schon Fischer veranschlagte seinerzeit Mindestproduktionseinheiten von 25 000 jato Alkohole oder Kohlenwasserstoffe. Dazu wären seinerzeit rund 250 000 t Holz/Jahr, also 10 t Holz für 1 t Fischer-Produkt notwendig gewesen. In der Praxis und in kleineren Einheiten während der Notzeit des zweiten Weltkrieges erreichte man offenbar bessere Ausbeuten, wurden doch damals nur 5 t Holz für eine t Methanol verbraucht (4).

Bei der neuesten Entwicklung, dem sogenannten PUROX-Prozess, wird sogar in Aussicht gestellt, eine t Methanol aus nur 3 t Holz herstellen zu können. Wenn wir eine solche Anlage aus billigstem Buchenholz (II. Klasse, in Rinde) betreiben wollten, dann kostet uns der Rohstoff frei Fabrik (3 t atro Holz = 6,3 Ster, 1 Ster kostet Fr. 42.—) 265.— Fr./t Methanol. Gegenwärtig wird Methanol zu Preisen zwischen 300.— und 350.— Fr./t gehandelt. Sie ersehen aus diesen Angaben, dass im heutigen Zeitpunkt nicht einmal die Herstellkosten (Materialkosten und Gemeinkosten) gedeckt werden könnten, auch wenn man für den Rückstand der Pyrolyse noch eine Gutschrift für Energieerzeugung veranschlagen würde.

3.2.2 Der hydrolytische und enzymatische Abbau von Holz

Das Ziel dieser Verfahren ist, durch gesteuerten chemischen oder biologisch katalysierten Abbau den Kohlehydratanteil des Holzes zu verzuckern.

Was den hydrolytischen Abbau von Holzsubstanz betrifft, so stossen wir vorerst wieder auf die seit langem bekannten Verfahren der Holzverzuckerung und die mit ihr verbundene Problematik.

Bis in die Nachkriegszeit hinein waren in Deutschland zwei Werke in Betrieb, die nach dem sogenannten Bergius- oder Rheinauverfahren arbeiteten. Das zerkleinerte Holz wurde mittels kalter überkonzentrierter 40prozentiger Salzsäure einer Vor- und Haupthydrolyse unterworfen. Die aus 100 kg Holz erzielten Ausbeuten waren 50—53 kg Zucker, davon 28—31 kg kristallisierte Glucose und 30 kg Lignin.

Das Scholler-Tornesch-Verfahren wurde in total 5 Werken in Deutschland, Schweden und der Schweiz betrieben. Zur Hydrolyse der Holzsubstanz diente eine verdünnte Schwefelsäure. Dies erforderte allerdings die Anwendung höherer Temperaturen (140 °C, 180 °C) und entsprechend hoher Drücke.

Die Ausbeuten lagen im gleichen Rahmen wie beim Bergius-Verfahren. Die Abbauprodukte des Kohlehydratanteils, die Zucker, dienten als Substrat für die Hefe- und Alkoholgewinnung, man denke an das sogenannte Emser-Wasser. Auch kristalline Glucose wurde produziert. Als Nebenprodukt fiel Furfurol an. Bei beiden Verfahren diente das Hydrolyselignin vor allem als Brennstoff. Die Glucose wurde in geringem Umfang zu Gluconsäure und Polyalkoholen wie Sorbit verarbeitet. Diese Unternehmen kämpften stets mit wirtschaftlichen Schwierigkeiten. Sie waren nicht selbsttragend und mussten vom Staat subventioniert werden. Bezeichnenderweise existieren in Russland nach wie vor eine grössere Anzahl von Holzverzuckerungswerken. Die Zukker dienen als Rohstoffe zur Eiweissproduktion. Man schätzt, dass heute in der UdSSR auf dieser Basis über 100 000 jato Hefe erzeugt werden. Im Rahmen der sozialistischen Planwirtschaft gelten bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Holzabbauverfahren bekanntlich andere Massstäbe als im westlichen Europa. Neue Impulse zur chemischen Hydrolyse von Holzsubstanz brachten eigentlich nur die Arbeiten von *Chang* und *Pazner* (UBC, Vancouver) (5). Die Verzuckerung wird in einem mit Wasser verdünnten organischen Lösungsmittel unter Zusatz eines unbekannten organischen Katalysators bei Temperaturen um 200 °F in 20 Minuten durchgeführt. Bei der anschliessenden Flash-Verdampfung des Lösungsmittels fällt das gelöste Lignin aus. Eine ligninfreie Zuckerlösung fällt als Hauptprodukt an. Die Zuckerausbeute ist aber noch bescheiden (30 %), da die Monosaccharide offenbar in grösserem Ausmass durch Nebenreaktionen zerstört werden. Es gilt freilich zu untersu-

chen, ob die unerwünschten Reaktionen vielleicht zu einer Reihe von interessanten neuartigen Chemikalien führen.

Wie Sie Abbildung 3 entnehmen können, lässt sich die Holzsubstanz auch mittels enzymatischer Hydrolyse in die einzelnen Bausteine zerlegen. Grundlegende Arbeiten hiezu wurden in Kanada, den USA, Japan, Schweden und Deutschland Ende der Sechzigerjahre aufgenommen. Sie werden heute mit grosser Intensität betrieben. Noch gilt es allenthalben grosse Schwierigkeiten zu meistern. Immerhin brachte man in den USA (Natick, US Army Labs) die neue Entwicklung bereits auf die Stufe Pilot-Plant-Betrieb. Die celluloseabbauenden Enzyme werden aus *Trichoderma viride* gewonnen. Reaktionsoptimierungen wurden bereits bei den verschiedensten cellulosehaltigen Substraten durchgeführt. Als Hauptprodukte werden die Zucker Glucose, Xylose und Cellobiose gewonnen. Die zu lösenden Hauptprobleme sind die Enzymrückgewinnung, die Suche nach Verwendungsmöglichkeiten für das Hydrolyselignin und die mikrobielle Kontamination des Zuckersirups. Erst die Lösung dieser Probleme wird zu den notwendigen Kostensenkungen führen. Zuckerkonzentrate aus Mais werden zum halben Preis verkauft (5).

Die Schwierigkeiten der Enzymrückgewinnung könnten umgangen werden, wenn es gelänge, diese an inerte Substrate wie Glas, Silicagel zu fixieren und die «biologische Hydrolyse» im Durchflussverfahren zu bewerkstelligen. Unter dieser Fixierung leidet aber die Enzymaktivität beträchtlich. So sind nach Sinner (5) die beispielsweise aus Hemicelluloseextrakten erhaltenen Monozuckerlösungen in beträchtlichem Ausmass mit dimeren und oligomeren Zuckern durchsetzt. Die Geschwindigkeit und die Wirksamkeit einer enzymatischen Hydrolyse hängen von der Fähigkeit des Enzyms ab, die glykosidischen Bindungen des Cellulosemoleküls zu erreichen. Dabei wird die Wirkung des Enzyms durch das Lignin rein mechanisch inhibiert, weil dieses ja die Zellwand und die Fibrillen bedeckt. Ausserdem geht das Enzym in gewissen Fällen auch bestimmte Bindungen mit den Kohlehydraten ein. Durch eine mechanische Vorbehandlung kann der schützende «Ligninmantel» zerstört und die Zugänglichkeit des Enzyms verbessert werden. Mit Vorteil werden oft durch noch intensivere mechanische Einwirkung die kristallinen Bereiche der Cellulosemicellen in amorphe umgewandelt und so für die Enzymwirkung präpariert. Eine vollständige Verzuckerung gelingt auch dann noch nicht, weil die Lignin-Kohlehydratkomplexe selbst rigorosen mechanischen Aktionen widerstehen (6).

Da hilft nur die Chemie, diese Bindungen zu zerbrechen und den Kohlehydratanteil für den Enzymabbau freizulegen.

Die verholzten Pflanzenzellen, von der Natur mit einer dauerhaften Kittsubstanz, dem Lignin, ausstaffiert und nach einem ausgeklügelten System von Zellwandschichten, bestehend aus amorphen und kristallinen Cellulosemicellen, aufgebaut, verleihen dem grossen Verband, dem Waldbaum, die notwen-

dige Festigkeit. Und dieses solide System lässt sich nur mit viel List in seine kleinen Bausteine zerlegen.

Vielleicht sollten wir uns doch mit einer zwar weitgehenden, aber nur partiellen Zerlegung des Kohlehydratanteils begnügen. Die uns von der Natur gestellten Hindernisse sind grundsätzlich nicht unüberwindbar, ob sie aber nicht diesen Weg zu wirtschaftlich interessanten Erdöl-Substitutionschemikalien verbauen?

Lasst uns optimistisch sein! Hoffen wir auf die baldige Verwirklichung einer verbesserten chemischen Abbau-Technologie. Hoffen wir auch, dass für die anstehenden Probleme der enzymatischen Hydrolyse tragbare grosstechnische Lösungen gefunden werden.

3.3 Die grundsätzlichen Möglichkeiten der Herstellung von organischen Basischemikalien

Beide Abbaurichtungen liefern uns die gleichen Zwischenprodukte: Zukker und Lignin. Diese beiden Chemikaliengruppen lassen sich wiederum auf dem Weg der chemischen und der biologischen Umsetzung (Fermentation) in eine grosse Palette von interessanten organischen Grundstoffen überführen. Einschränkend muss dazu klargestellt sein, dass nur ein Teil dieser Verfahren erprobt sind. Betrachten wir die von den Zuckern ausgehenden Möglichkeiten (Abbildung 4). Sie führen uns zu folgenden Produkten:

Zuckeralkohole
Glykole
Hydroxysäuren
Karboxysäuren
Alkohole
Ester
Aldehyde, Ketone,

um nur die wichtigsten zu nennen.

Auch für das Lignin, dem man leider vorläufig im Zusammenhang mit der direkten Holzverwertung das Attribut «Abfallstoff» zuerkennen muss, bieten sich grundsätzlich interessante Perspektiven. Denken wir an das native Ligningerüst (Abbildung 5), das reichlich mit aromatischen Kernen durchsetzt ist. Diese Kerne sind zwar stets mit Substituenten dekoriert, und eine einfache Umsetzung zum begehrten Benzol ist nicht denkbar. Die in Frage kommenden Abbauprodukte sind in folgende Klassen zu unterteilen: (Abbildung 6)

— Phenole
— mit Methoxylgruppen garnierte Benzolderivate
— substituierte Cyclohexanole
— mit Karboxylgruppen substituierte Benzolderivate
— niedrigmolekulare aliphatische Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

3.3.1 Folgerungen

Wenn wir nun die erhaltenen Zwischenprodukte, die also im wesentlichen aus C_5-Zuckern und C_6-Zuckern sowie dem Lignin bestehen, gemäss dem jetzigen Stand der Technik weiterverarbeiten, lassen sich schliesslich etwa folgende chemische Stammbäume konstruieren (die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben). Die C_5-Zucker, die zur Hauptsache aus Xylose bestehen, können vor allem über das Furfurol in die Rohstoffe zur Herstellung von Nylon verarbeitet werden. Der Weg über Furfurylalkohol führt zu Kunststoffharzen, die unter anderem in Giessereien eine gewisse Bedeutung haben

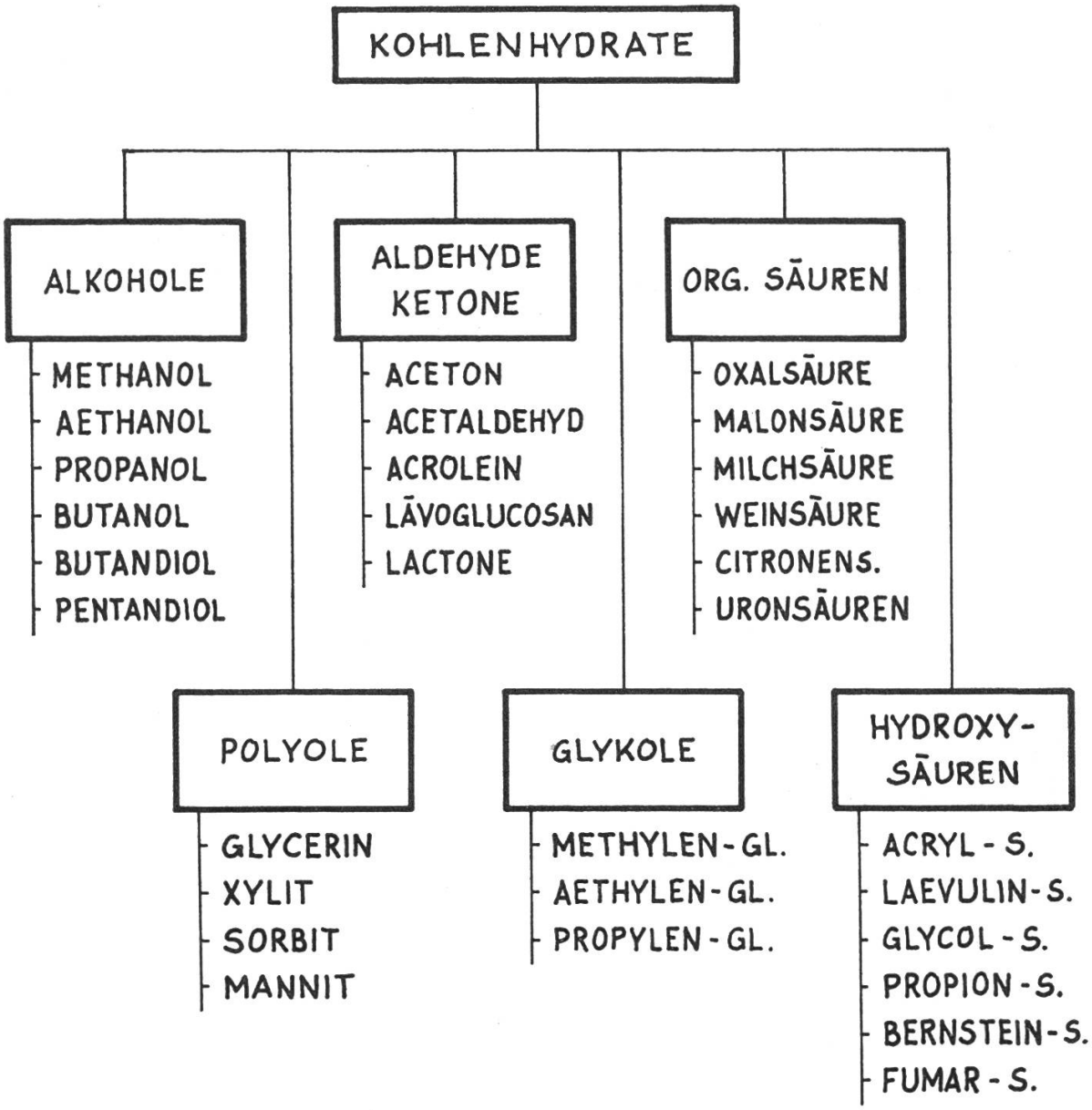

Abbildung 4. Organische Basischemikalien aus Kohlehydraten.

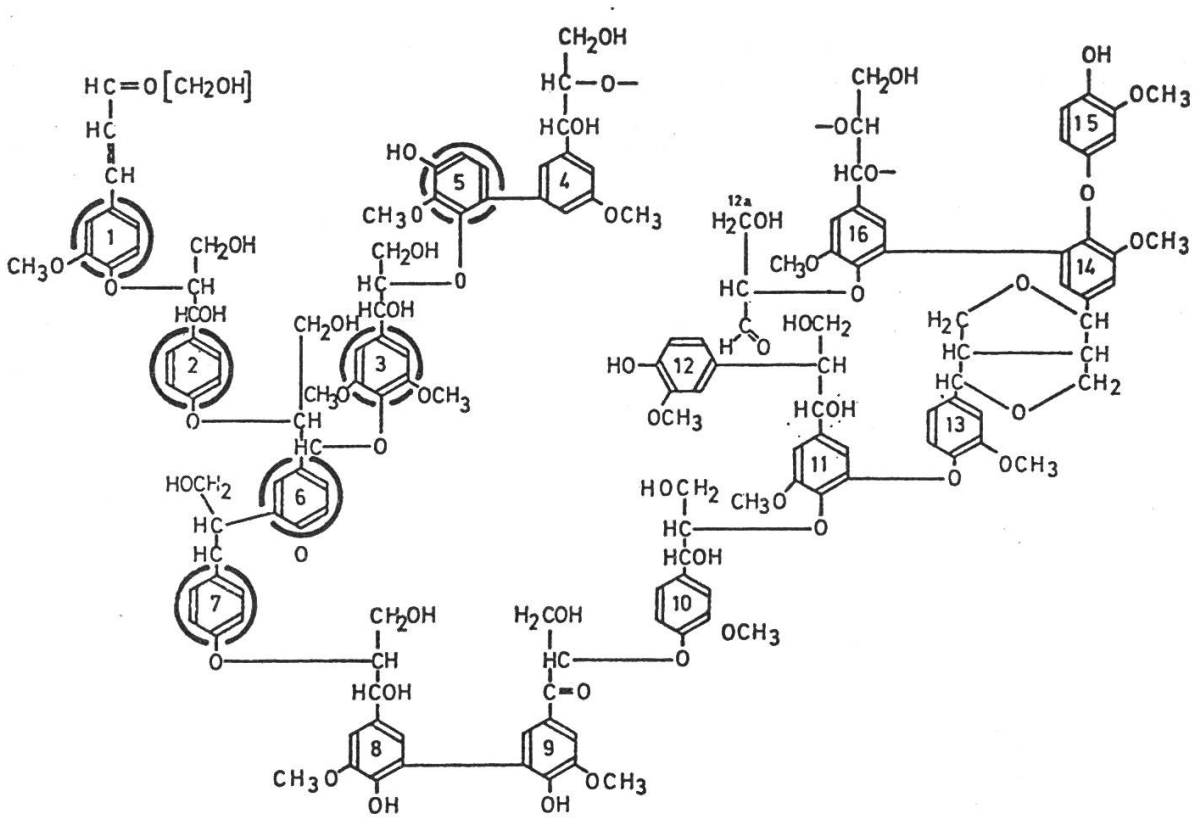

Abbildung 5. Nadelholz-Lignin.

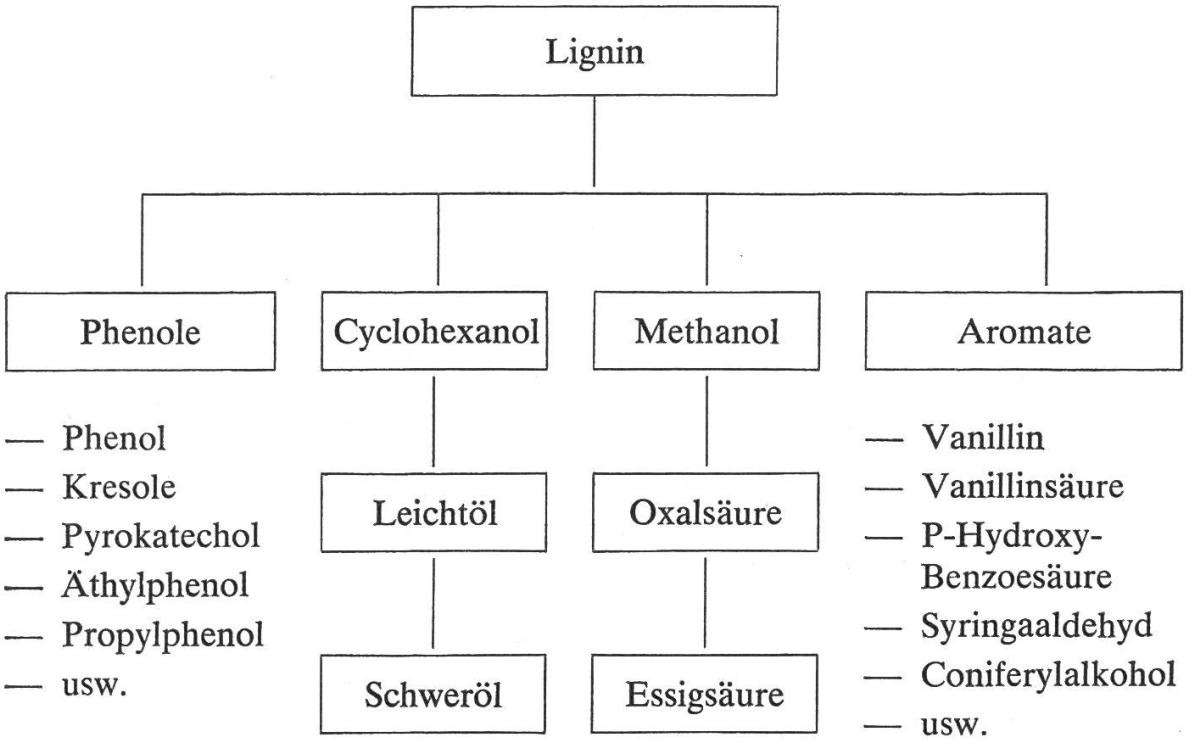

Abbildung 6. Organische Grundchemikalien aus Lignin.

(Abbildung 7). Damit sind die Möglichkeiten der Erdölsubstitution über C_5-Zucker vorläufig im wesentlichen erschöpft. Die beiden anderen Verfahren der chemischen oder biologischen Umsetzung ergeben Produkte, die auf dem Sektor Ernährung eine zunehmende Bedeutung erlangen könnten. Stehen dem Polyurethanhersteller keine billigen Zuckeralkohole aus Saccharose zur Verfügung, so kann er auf den viel teureren Xylit als Ersatz zurückgreifen.

Die C_6-Zucker, hauptsächlich entstanden aus der Degradation der Cellulose und deshalb die Glucose als Hauptbestandteil aufweisend, bieten ein etwas breiteres Erdöl-Ersatz-Möglichkeitenspektrum (Abbildung 8).

Der Weg zu einer ganzen Reihe von heute gängigen Kunststoffen kann jedenfalls über die Alkoholgewinnung führen, wobei die Äthanolproduktion im Vordergrund stehen muss. Über die Wasserabspaltung und Dehydrierungsreaktionen gilt es Äthylen und Acetaldehyd herzustellen, um damit zu Kunststoffen wie

Polyäthylen
Polyvinylacetat
Butadien
Polyacrylnitril

zu kommen.

Selbstverständlich lassen sich Äthanol, die übrigen Alkohole und Ketone, die ausschliesslich über eine mehr oder weniger konventionelle Gärung mit entsprechenden Mikroorganismen zu gewinnen sind, auch als Lösungsmittel

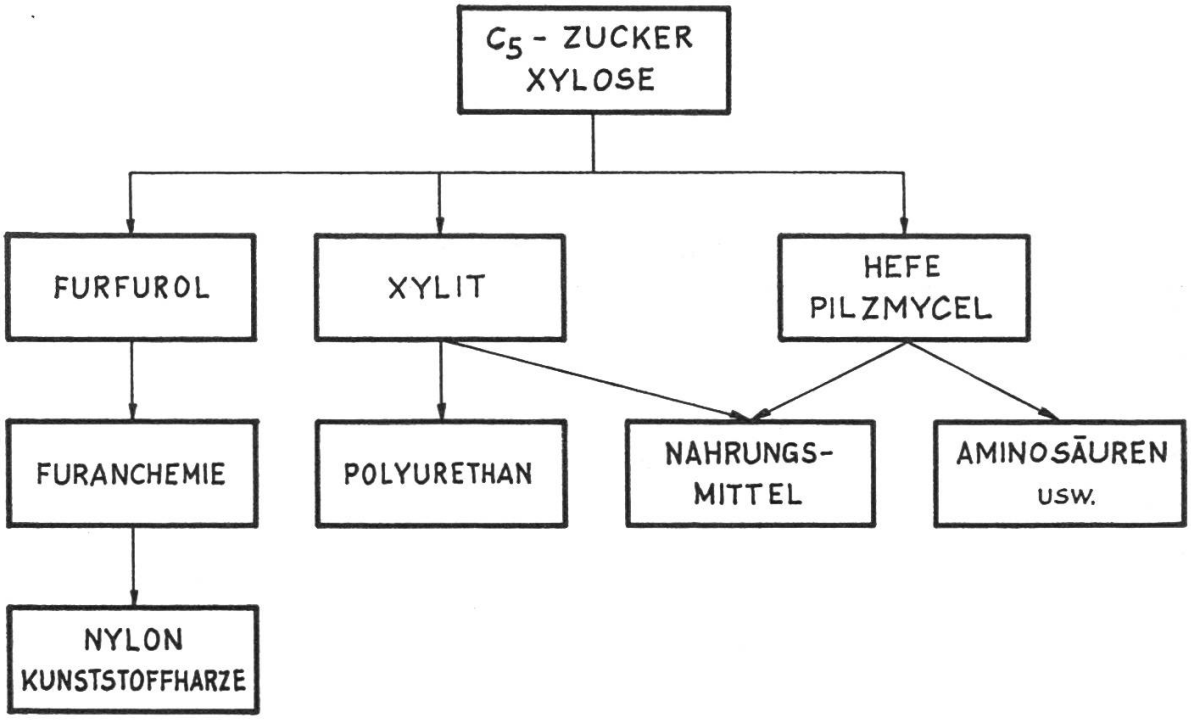

Abbildung 7. Die Verwertung der Pentosen.

und Treibstoffe im Sinne von Erdöl-Substituten verwenden. Auch die direkte chemische Umwandlung der Glucose zu Hydroxymethylfurfurol und Kunststoffharzen, zum Teil auch die Hydrierung der Glucose zu Sorbit ist in diesem Sinne zu verstehen.

Die Hefegewinnung und teilweise die Zuckeralkoholprodukte sind hingegen dem Sektor Nahrungsmittel zuzuordnen.

Die Abbauprodukte des Lignins sind durchwegs potentielle Erdölersatz-Chemikalien von mehr oder weniger grosser Bedeutung. Die Gruppe der Phenole steht an erster Stelle. Dazu müssten sich aber die Enzymchemiker noch

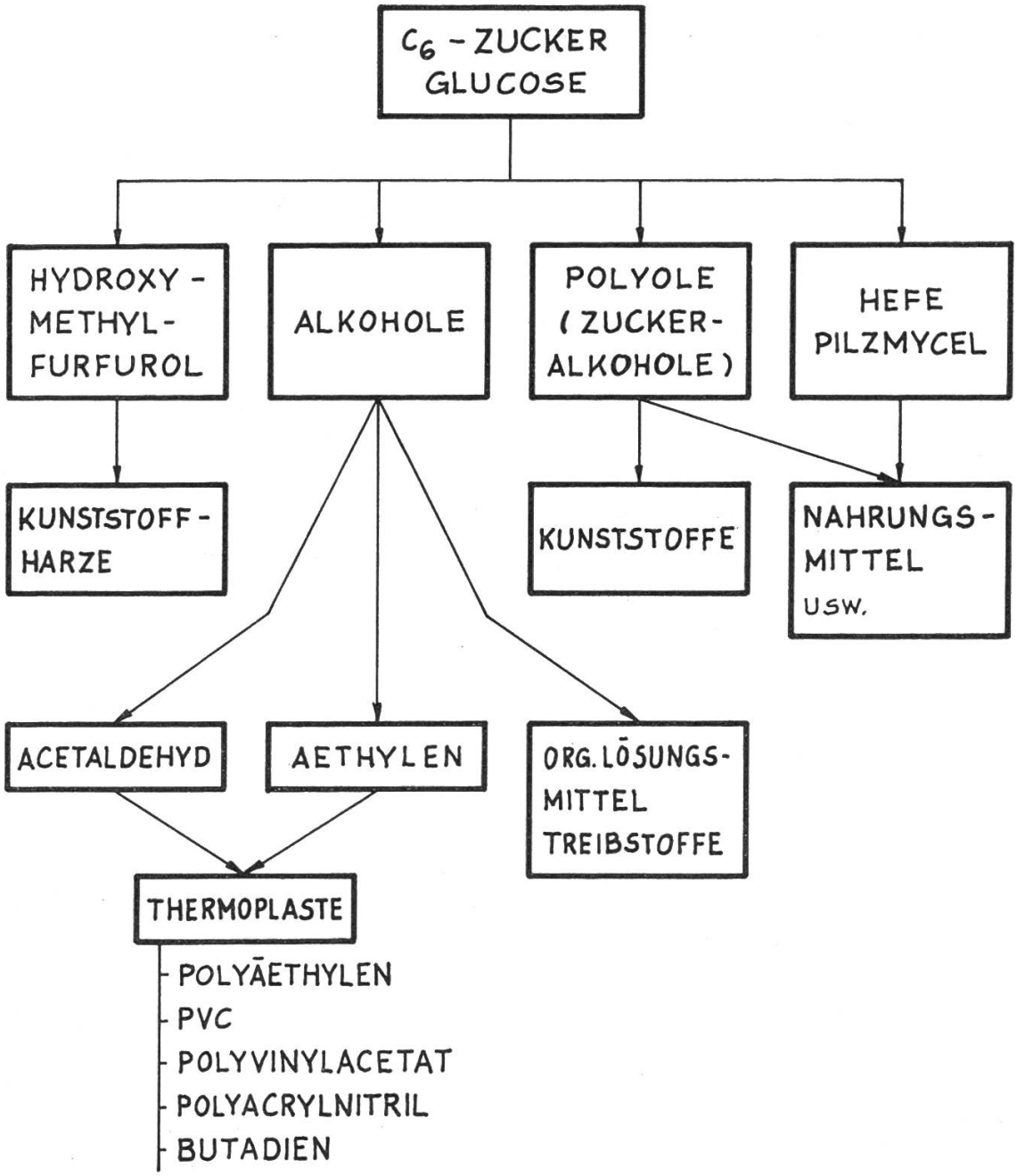

Abbildung 8. Die Verwertungsmöglichkeiten der Hexosen.

stark den Kopf zerbrechen, wie sie zu einheitlichen Endprodukten gelangen könnten. Der chemische Abbau ist relativ gut untersucht. Aber die Degradation unter Beizug von Wasserstoff führt stets zu einer «bunten Mischung» verschiedenster Phenole, die kaum zu trennen sind. Diesen Phenolmischungen kommt ein gewisser Wert zu als Phenolersatz für Phenol-Formaldehydharze (Abbildung 9).

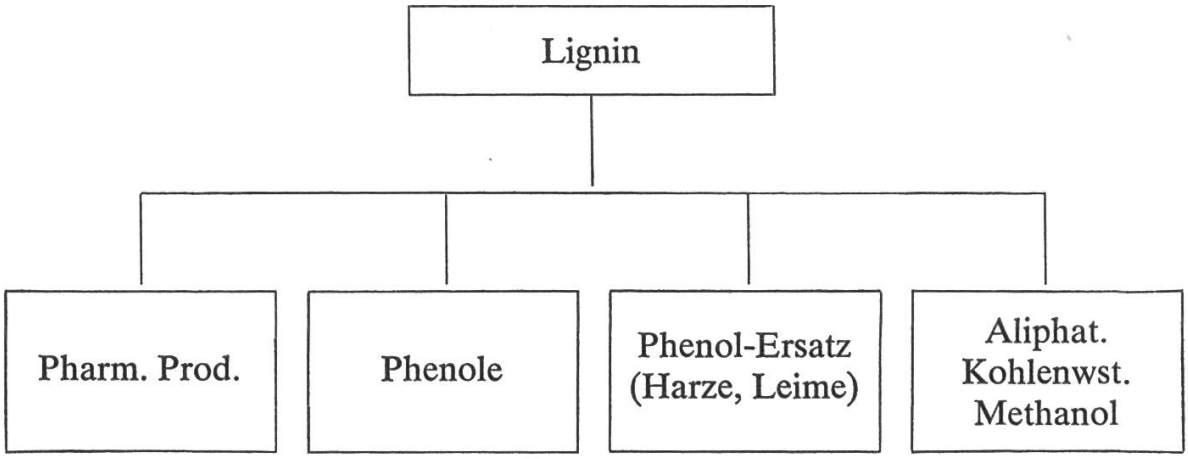

Abbildung 9. Potentielle Verwertungsmöglichkeiten für das Lignin.

Das unmodifizierte oder durch Einführung zusätzlicher aktiver Gruppen leicht modifizierte Lignin kann Funktionen als Streckmittel für thermoplastische Harze und Leime übernehmen. Eine gewisse Bedeutung könnte den durch chemischen Abbau zu gewinnenden Spezialchemikalien (Vanillin usw.) und Lösungsmitteln zukommen.

4. Die Nebenprodukte der Zellstoffherstellung und weitere potentielle Möglichkeiten der Herstellung von organischen Grundchemikalien (Abbildung 10)

Im Jahre 1976 wurden auf unserem Planeten etwa 110 Millionen t Faserstoffe für die Papierherstellung und die chemische Weiterverarbeitung erzeugt. Der mittels chemischer Aufschlussverfahren produzierte Anteil beträgt etwa 70 Millionen t. Dazu wurden etwa 130 Millionen t Holz eingesetzt. Ungefähr die Hälfte der Holzsubstanz wird beim Aufschluss gelöst. Diese 60 bis 65 Millionen t in den Ablaugen enthaltene organische Substanz stellt ein gewaltiges chemisches Rohstoffpotential dar. Wenn man diese Menge vergleicht mit den weltweit erzeugten 100 Millionen t Chemikalien und Endprodukten (Thermoplaste, Kunststoffharze, Polyester, Lösungsmittel) auf der Basis Erdöl, dann scheint auf den ersten Blick die Möglichkeit gegeben, dass dieses

Abfallproduktepotential der Zellstoffindustrie im Rahmen der Erdölsubstitution einen wesentlichen Anteil übernehmen könnte (Abbildung 11). Aber die Zielsetzung der Zellstoffherstellung ist natürlich eine andere als bei der direkten Verwertung von Holz. Sie bezweckt in erster Linie, die Kittsubstanz der verholzten Zellen, das Lignin, möglichst selektiv herauszulösen. Dabei ist unvermeidbar, dass ein mehr oder weniger grosser Anteil der an das Lignin gebundenen und mit der Cellulose vergesellschafteten Hemicellulosen hydrolisiert wird. Die Cellulose als Hauptkomponente erleidet keinen wesentlichen Verlust. Die Konsequenzen auf die chemische Zusammensetzung der Ablaugen sind evident. Die Hauptmenge (50—60 %) der organischen Substanzen besteht aus chemisch modifiziertem Lignin.

Die aliphatischen Chemikalien machen 40 % der Trockensubstanz aus. Es handelt sich um Abbauprodukte der Hemicellulosen und zu einem geringen Teil um Ligninabspaltungsprodukte, wie etwa Methanol aus den Methoxylgruppen des Lignins.

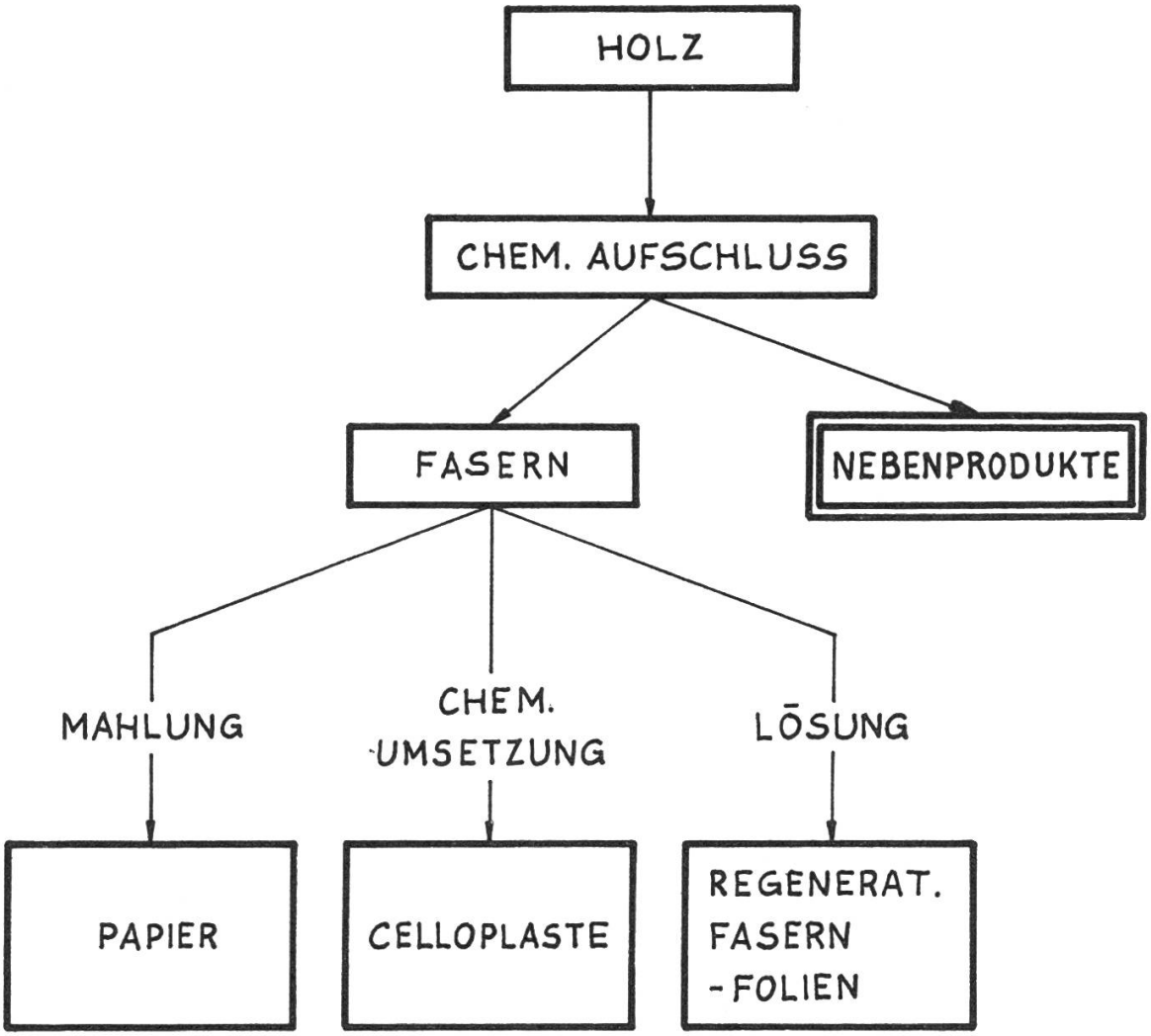

Abbildung 10. Die Endprodukte der chemischen Faserstofferzeugung aus Holz.

Die wichtigsten Endprodukte der Petrochemie 1973

Produktegruppe	Millionen t
Thermoplaste (PVC, PE, PP, PVA, PAN)	34,0 (geschätzt)
Polyester, Polyamide, Tenside	36,5
Organ. Säuren, Niedr. Alkohole	19,8
Polyalkohole	0,8
Schaumplaste	0,6
Phenole	2,1
Phenolleim, Harnstoffleim	1,5
Phenolharze, Aminoharze	3,8
Total	99,1 Millionen t

Abbildung 11. (Aus STU-Rapport Nr. 75-5768).

Diese organischen Substanzen haben zwar einen wesentlichen kostenmässigen Vorsprung verglichen mit den Produkten der direkten Holzdegradation. Sie werden nicht mit dem Kostenaufwand des Aufschlusses belastet, sondern meistens nur mit ihrem Heizwert in die Kalkulation einbezogen. Die Hydrolyse ist gratis!

4.1 Die Nebenprodukte des Sulfatverfahrens

4.1.1 Zur gegenwärtigen Situation

Das alkalische Sulfatverfahren ist heute weltweit das dominierende Aufschlussverfahren. Als Rohstoffe können alle Holzarten verwendet werden, insbesondere auch die meisten harzreichen Pinusarten. Die Zellstoffausbeute ist zwar etwa 10—15 % geringer als beim Sulfitverfahren. Der Faserstoff ist aber etwas fester als der Sulfitzellstoff, benötigt jedoch mehr Mahlenergie. Die Rückgewinnung der anorganischen Aufschlusschemikalien ist weit entwickelt. Die zukünftige Entwicklung zielt darauf ab, ein geschlossenes Chemikalien- und Transportwassersystem zu bilden. Dieser abwasserfreien Zell-

stoffabrik der Zukunft kommt sicher eine besondere Bedeutung zu. Die charakteristischen Geruchsemissionen (H_2S und Merkaptane) machen sich heute nur noch in einem kleinen Umkreis der Fabrik bemerkbar. Vielfach nehmen die Anwohner diese Belästigung auch heute noch in Kauf, weil sie ihnen Arbeit und Verdienst bedeutet.

Eine Grobeinteilung der organischen Komponenten der Sulfatablauge, der sogenannten Schwarzlauge haben wir in der Abbildung (12) dargestellt. Etwas mehr als die Hälfte der organischen Substanz ist aromatischer Provenienz. Es sind chemische Abbauprodukte des Lignins; davon finden sich etwa $^1/_5$ als monomere Phenolderivate. Sie sind nicht von einheitlicher Zusammensetzung und lassen sich durch kostendeckende Verfahren heute noch nicht isolieren. Das eigentliche Sulfatlignin wird heute nur in verhältnismässig kleinen Mengen in Spezialprodukte umgewandelt; zum Beispiel kann es nach Demethylierung und Sulfonierung als Dispergator Verwendung finden. Eigentliche Veredelungsprozesse und Abbaureaktionen führten bis jetzt kaum zu befriedigenden Produkten, weil sie den Nachteil aufweisen, eine Vielfalt von homologen Verbindungen zu liefern, die schwer zu trennen sind.

Die abgebauten Kohlehydrate finden sich in der Schwarzlauge vor allem als α- und β-Gluco-isosaccharinsäuren. Im technischen Massstab wurde noch kein ernsthafter Versuch unternommen, diese 20 % organischer Substanz, zusammen mit den anderen organischen Säuren wie Milchsäure, Essigsäure und Ameisensäure einer sinnvollen Verwertung zuzuführen.

Lediglich etwa 4 % der organischen Substanz der Sulfatablauge wird seit Jahrzehnten zur Herstellung von organischen Basischemikalien verarbeitet.

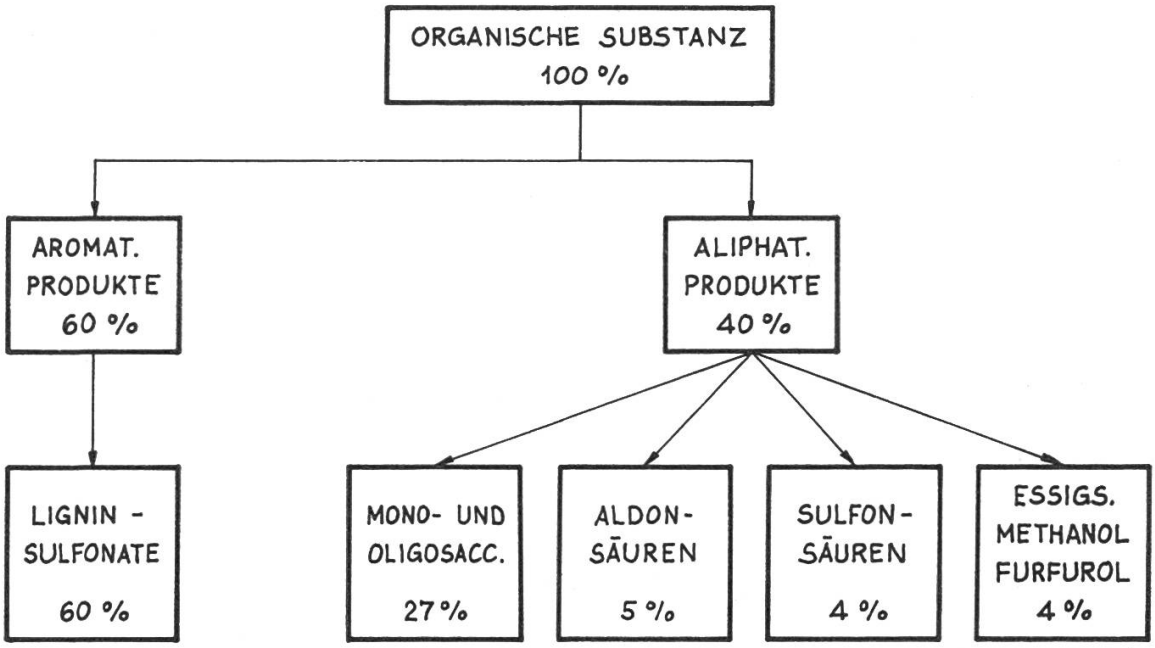

Abbildung 12. Die Zusammensetzung der Sulfatablauge.

Es handelt sich um die beim Aufschluss von harzreichen Kiefernarten zu gewinnenden Terpene und um das Tallöl. Als Lösungsmittel in der Farben- und Lackindustrie zur Herstellung von Seifen und als Komponente der Papierleimung finden sie guten Absatz. Das Tallöl wird in zentralen Destillationsanlagen aufbereitet. Die Weltproduktion beträgt etwa 1,5 Millionen t. Die in der Sulfatablauge enthaltenen organischen Komponenten werden heute noch zu über 90 % verbrannt. Dem Chemiker gebricht darob vielleicht das Herz, aber dem Techniker leistet die eingedickte Schwarzlauge einen wesentlichen Beitrag — der theoretisch bis 90 % ausmachen kann — zur Sicherstellung des Energiebedarfs des Zellstoffwerks.

Ein im Zeitalter der Erdölverknappung auch nicht zu verachtender Aspekt!

4.1.2 Zukünftige Entwicklungen

Diese müssen in erster Linie auf eine Verwertung der Hauptkomponente, nämlich des Sulfatlignins ausgerichtet sein. Da dieses aber ein mittleres Molekulargewicht von 10000 bis 15000 aufweist, muss es natürlich zu kleineren Einheiten abgebaut werden. Ein enzymatischer Abbau scheint im stark alkalischen Milieu problematisch zu sein. Auch eine Degradation mittels chemischer Hydrolyse und Hydrierung ist nicht ohne Probleme, weil die Ablauge ja sehr grosse Anteile an anorganischen Stoffen und Abbauprodukten von Hemicellulose enthält. In allen drei Fällen führen diese Reaktionen zu Phenol- und zu Cyclohexanol-Derivaten. Wiederum stellen sich dem Chemiker die bekannten Trennungs- und Reinheitsprobleme. Ein geeigneter Weg scheint über die vorherige Ausfällung des Sulfatlignins zu führen. Mit dem CO_2 der Rauchgase lässt sich der pH-Wert der Sulfatablauge auf 9 senken. Dabei fallen 50 % des Lignins aus. Eine fast 100 %ige Isolierung des Lignins gelingt durch Absäuerung mit Schwefelsäure auf pH 3. Dieses mit Kosten von 60—70 Fr./100 kg zu gewinnende Lignin könnte wahrscheinlich mit geringeren Schwierigkeiten zu Phenolderivaten abgebaut werden, als das bei der direkten Hydrolyse oder Hydrogenolyse der Fall ist.

Denkbar ist auch ein partieller Abbau mit dem Ziel, die bei der Harnstoff- und Phenolharzproduktion verarbeiteten Phenolmengen ganz oder teilweise zu ersetzen. Die Welt-Jahresproduktion dieser Harze und Leime beträgt über 2 Millionen t. Das in der Sulfatablauge vorhandene Potential würde theoretisch für die 15fache Menge ausreichen.

Die organischen Säuren können nach dem jetzigen Stand der Technik nur mit erheblichem Energieaufwand aus Schwarzlauge isoliert werden. Als ein denkbar interessantes Verfahren ist die Isolierung von Milchsäure und deren Umsetzung zu Acrylsäure und Acrylsäureester zu betrachten. Recht wenig ist leider über die Chemie der Isosaccharinsäure als wichtigste aliphatische

Komponente bekannt. Demzufolge kann heute nicht beurteilt werden, ob sie als Substitut für synthetische Polymere in Frage kommen kann. Mengenmässig wäre sie in einer Quantität von etwa 10 Millionen t vorhanden.

4.2 Die Nebenprodukte des Sulfitverfahrens

4.2.1 Die gegenwärtige Situation

Das Sulfitverfahren war seinerzeit das Hauptverfahren zur chemischen Faserstofferzeugung. Heute stagniert die Produktion. Ihm haftet noch heute der Makel an, das Problem der Chemikalienrückgewinnung erst mit der Einführung der löslichen Basen Na und Mg gelöst zu haben. In allen Fällen, wo das Holzsortiment vorwiegend aus Fichte, Buche und Birke besteht, hat das Sulfitverfahren nach wie vor seine Existenzberechtigung, weil es sich genau so umweltfreundlich gestalten lässt wie das moderne Sulfatverfahren.

Der Aufschlusschemismus ist im Prinzip ebenso kompliziert wie beim Sulfatverfahren. Aber die Nebenprodukte, die im sauren Aufschlussmilieu anfallen, sind zu einem Drittel bekannte Verbindungen und im Rahmen unserer Bemühungen, «petrochemische» Grundchemikalien durch «holzchemische» zu ersetzen, sehr sympathische Zwischenprodukte. Es handelt sich um Monosaccharide Mannose, Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose sowie um kleinere Quantitäten von organischen Säuren, Furfurol und Methanol. Die Zusammensetzung dieser Zucker und die zu erwartende Furfurolausbeute ist natürlich abhängig von der Holzart.

Das Sulfitverfahren liefert diese Holzabbauprodukte in Form einer wässrigen Lösung, die Sulfitablauge genannt wird. Abbildung 13 ist zu entnehmen,

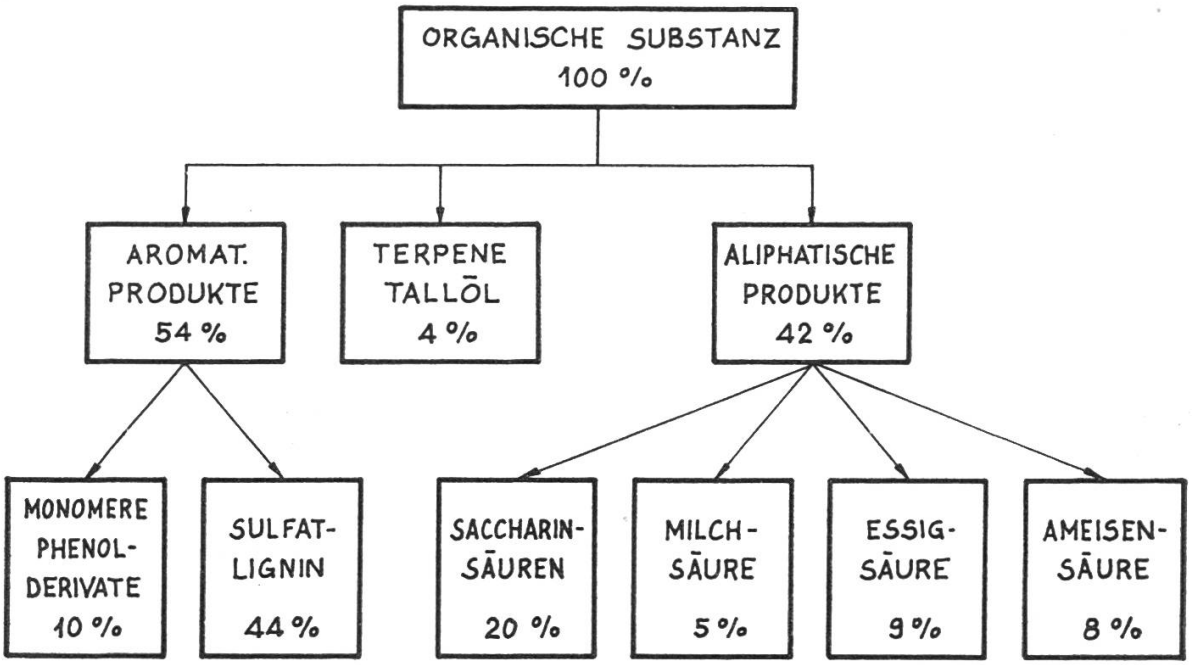

Abbildung 13. Die Zusammensetzung der Sulfitablauge.

dass etwa ein Viertel der Hemicelluloseabbauprodukte durch Nebenreaktion in Zuckerderivate umgesetzt wurde, für die man heute noch keine sinnvolle Verwertungsmöglichkeit kennt. Schliesslich finden sich in der Sulfitablauge Verbindungen mit aromatischem Charakter. Es sind die Ligninsulfonate mit einem mittleren Molekulargewicht von 20 000—25 000. Ihr Anteil macht 60 % der organischen Substanz der Ablauge aus.

Die Verwertung der Sulfitablauge hat Tradition. Denken Sie an die mikrobiologische Umwandlung der Hexosen in Alkohol mittels Saccharomyces-Gärung seit 1909 oder an die Erzeugung von Candida-utilis-Hefe aus den Pentosen und der Essigsäure seit Ende der 30er Jahre. Die Umwandlung der Ligninsulfonate in Vanillin durch alkalische Druckoxidation kam Ende der Vierzigerjahre zur grosstechnischen Anwendung. Die seinerzeitigen Pionierarbeiten wurden in Schweden, Deutschland, in den USA und in der Schweiz geleistet. Die Ligninsulfonate gewannen aber im Verlauf der Jahrzehnte mit oder ohne chemische Modifikation grosse Bedeutung als Dispergatoren für Farbstoffe, Schädlingsbekämpfungsmittel und Baustoffe, später auch als Pelletierhilfsmittel bei der Futtermittelherstellung. Sie finden Anwendung als Bohrhilfsmittel bei der Erdölausbeutung und anderem mehr.

Der nachfolgende Vergleich mag die Bedeutung der Nebenprodukte des Sulfitverfahrens illustrieren. In den USA wurden anfangs der Siebzigerjahre 2,7 Millionen t/y Sulfitzellstoffe erzeugt. Von den etwa in gleichen Quantitäten anfallenden gelösten Substanzen wurden über 600 000 t/y einer Weiterverwertung (Alkohol, Hefe, Vanillin, Dispergiermittel) zugeführt (7).

Im gleichen Jahr produzierte man 26 Millionen t Sulfatzellstoff und veredelte davon nur etwa 10 000 t Sulfatlignin zu Spezialdispergatoren. Es muss jedoch gerechterweise beigefügt werden, dass diese Betriebe auch einige 100 000 t Tallöl zur Weiterverarbeitung abgeben.

Im Fall der Cellulose Attisholz AG, die bekanntlich einer der grössten Holzverarbeitungsbetriebe der Schweiz ist, wird die Verwertung der organischen Substanz noch weiter getrieben als der amerikanische Durchschnitt von 22 % ausweist.

Die Hexosen werden zu Alkohol vergoren. Dazu werden etwa 11,5 % der organischen Substanz verwertet. Die Pentosen und die Essigsäure dienen als Substrat für die Futter- und Nährhefeherstellung, wozu gegenwärtig etwa 16 % der organischen Substanz, das heisst die restlichen assimilierbaren Kohlenstoffverbindungen eingesetzt werden. Schliesslich werden 8,5 % der organischen Sulfitablaugesubstanz in Form von Dispergier- und Pelletierhilfsmitteln verkauft. Insgesamt wurden 1977 36 % der organischen Substanzen zu wertvollen Nebenprodukten umgesetzt. Etwa 3 % gelangen in die biologische Abwasserreinigung und der Rest (61 %) dient zur Energieerzeugung, eine Verwertungsmöglichkeit, die im Zusammenhang mit den Erdölsubstitutionsbestrebungen an Aktualität gewinnt. (Unter diesem Gesichtspunkt [Energie] kann die gegenwärtig betriebene Verwertungspolitik unserer Firma [Alkohol-Eiweiss-Dispergatoren: Energieerzeugung = 37 % : 63 %] als gesunder Kompromiss bezeichnet werden. Diese überdurchschnittliche Verwertung ist vor allem der Risikobereitschaft, dem Durchhaltewillen und der Weitsicht von Herrn Sieber und seinem Vater zu verdanken).

Es gibt eine Reihe anderer Verfahren zur Herstellung von organischen Chemikalien aus Sulfitablauge, zu deren Entwicklung auch unsere Firma einen wesentlichen Beitrag geleistet hat.

Die bei der Dampfstrippung der Sulfitablauge anfallenden Kondensate enthalten Methanol, Furfurol und Cymol. Diese organischen Lösungsmittel werden seit Jahrzehnten im Zusammenhang mit der SO_2-Rückgewinnung als Rohprodukte abgezogen, fallen aber in verhältnismässig kleinen Mengen an. Die Reindarstellung lohnt sich heute nicht mehr. Das von der Petrochemie zu tiefen Preisen angebotene Methanol verunmöglicht einen kostendeckenden Verkaufspreis. Wenn die Hauptmenge der Ablauge sogenannten weichen Buchenholzkochungen entstammt, kann aber die Destillation der Ablauge zwecks Furfurolgewinnung mit knappem Gewinn betrieben werden, weil der Verkaufspreis dieses Lösungsmittels etwa 2 Fr./l beträgt.

Als während und nach dem II. Weltkrieg ein grösserer Bedarf an organischen Lösungsmitteln entstand, stimulierte diese Mangellage zur Entwicklung einer Reihe von Fermentationsprozessen, die billige Substrate wie die Sulfitablauge ausnützen konnten. Wir erwähnen die Aceton-Butanol-Gärung. Es sind ausserdem zu nennen, die Milchsäure- und die Propionsäuregärung. Diese Entwicklung war von kurzer Dauer, weil die aufstrebende Petrochemie die meisten der begehrten, aus wenigen Kohlenstoffatomen aufgebauten, organischen Grundsubstanzen mit kleineren Kosten herzustellen vermag.

Eine interessante Möglichkeit der Nebenproduktgewinnung aus Sulfitablauge, die nur am Rande mit unserem Thema zu tun hat, sei noch erwähnt. Nachdem vor etwa 10 Jahren erstmals die günstige Wirkung des Zuckeralkohols Xylit — hydrierte Xylose — auf Stoffwechsel und Zähne gepriesen wurde, unternahm man vielenorts grosse Anstrengungen, diese Zucker aus Sulfitablauge zu isolieren. Auch wir haben ein Verfahren mitentwickelt, um die Xylose sehr selektiv aus Sulfitablauge zu vernünftigen Kosten zu extrahieren. Der «Birkenzucker aus Finnland», durch partielle Hydrolyse von Birkenholz erhalten, hat aber die grosstechnische Produktion auf dieser Basis verunmöglicht. Dafür waren nicht in erster Linie Kostengründe massgebend.

4.2.2 Die zukünftige Entwicklung

Was die Verwertung der Ligninsulfonate betrifft, so bestehen im Prinzip die gleichen Möglichkeiten, wie sie für das abgebaute Lignin der direkten Holzverwertung und für das Sulfatlignin genannt wurden. Das Problem der Reindarstellung der durch Hydrolyse und Hydrogenolyse erhaltenen Phenolderivate ist auch in diesem Fall schier unlösbar. Die teilweise physikalisch-chemische Modifikation der Ligninsulfonatmoleküle, die ein grosses Molgewichtsspektrum aufweisen, lässt grundsätzliche Möglichkeiten zu, diese in gewissen Kunststoffen und Kunststoffharzen und -leimen unterzubringen.

Aber die weltweit allein vom Sektor Zellstofferzeugung her vorhandenen Mengen an Lignin und der potentielle Bedarf an «Phenol-Streckstoffen» verunmöglichen eine befriedigende Globallösung des Ligninproblems auf dieser Basis. Das Angebot übersteigt die Nachfrage mehrfach.

Muss also das Problem der Ligninverwertung, speziell dasjenige der Ligninsulfonate durch enzymatische Hydrolyse oder mittels mikrobiologischer Verfahren gelöst werden? Der Mikrobiologe weiss seit Jahrzehnten, dass Aromate und speziell polymerisierte Aromate jedem mikrobiologischem Abbau grosse Widerstände entgegensetzen.

Es sind allerdings schon Mikroorganismen isoliert worden, die Lignin degradieren. Es wäre aber wünschbar, Verfahren zu entwickeln, die Ligninsulfonate selektiv zu Benzol, Cyclohexan, Phenol oder Cyclohexanol abbauen. Eiweiss wird in Zukunft auch gefragt sein, aber vorerst gilt es wohl Millionen von Tonnen Aromate und cyclische Verbindungen aus Erdöl zu substituieren.

Wenn sich aber ein solcher Abbau, werde er durch Enzyme, durch Pilze oder Bakterien bewirkt, und wäre er noch so spezifisch, sich über Tage und Wochen hinzieht, stellen sich kaum zu bewältigende Reaktor- und Raumprobleme. Man denke an das relativ dünne Substrat Sulfitablauge (120—150 g/l) und die grossen täglich anfallenden Flüssigkeitsmengen.

Was den aliphatischen Anteil der Sulfitablauge betrifft, so ist fraglich, ob zu dessen Verwertung jemals andere Wege beschritten werden sollten als die der Alkohol- und Eiweissgewinnung. Vielleicht erlangen die anderen erwähnten Fermentationsverfahren jemals Bedeutung (Aceton, Butanol).

Die Alkoholgewinnung muss bezüglich Energiebilanz verbessert werden. Nach Möglichkeit muss ein konzentrierteres Substrat vergoren werden, damit der Energieverbrauch zur Abtreibung reduziert wird.

Vielleicht sind aus neuartigen Mischkultur- oder durch Mehrstufen-Fermentationen Produkte von grosser Bedeutung zu gewinnen. Diese Prozesse sollten unter minimalem Energieaufwand betrieben werden und deshalb vorzugsweise unter anaeroben Bedingungen ablaufen.

5. Folgerungen und Ausblick

Wir haben einen Versuch unternommen, die grundsätzlichen Möglichkeiten zur Herstellung von organischen Grundchemikalien aus Holz zu analysieren. Beim gegenwärtigen Preisniveau dieser Produkte bieten diese Verfahren, mit einigen Ausnahmen, noch keine wirtschaftliche Alternative zur Petrochemie. Eine zunehmende Verknappung des Hauptenergieträgers Erdöl wird unvermeidlich zu Preiserhöhungen führen, und dann werden einige der skiz-

zierten grundsätzlichen Möglichkeiten dieser Abbauchemie als kombiniert konventionell-chemische und biologische Verfahren zusätzlich eine Chance haben.

— Die von Holz ausgehende Abbauchemie bietet uns über die Hexosen (C_6-Zucker) eine auf Äthanol-Äthylen basierte Ersatz-Petrochemie. Die Pentosen (C_5-Zucker) sind als Rohstoffe der Furanchemie einzusetzen. Das Lignin schliesslich ist ein «Aromatenreservoir», dessen Nutzung dem Chemiker allerdings immer noch grosse Sorgen bereitet.

— Die bei der Zellstoffherstellung nach dem sauren Sulfitverfahren anfallenden hydrolytischen Abbauprodukte sind von gleicher Beschaffenheit wie die des direkten chemischen oder enzymatisch katalysierten Holzabbaus. Es sind die Monozucker und das Lignin. Im Gegensatz zu den Nebenprodukten des alkalischen Sulfatverfahrens werden diese seit Jahrzehnten in nennenswertem Ausmass zur Chemikalienherstellung und zur Eiweissproduktion verwertet. Die Nebenprodukte beider Verfahren sind weltweit in Mengen vorhanden, die es erlauben würden — entwickelte Umsetzungsverfahren vorausgesetzt —, den Bedarf an organischen Grundchemikalien zu einem Teil und insbesondere den gesamten Bedarf an aromatischen Kohlenwasserstoffen mehrfach zu decken. Bei einer vollständigen Nutzung dieses Potentials müssten aber ebenso billige Ersatz-Energieträger zur Verfügung stehen.

Die Natur macht es uns nicht leicht, wenn wir das Holz und andere verholzte Pflanzen als chemische Rohstoffe nutzbar machen wollen. Das generelle Ziel, durch geeignete Abbaureaktionen unter minimalem Energieaufwand mit guter Ausbeute leicht zu trennende Mischungen zu erzeugen, ist noch nicht erreicht.

Dazu sind wahrscheinlich auch völlig neue Verfahren des kontrollierten chemischen Abbaus unter Einbezug spezifischer Reaktionschemikalien und Katalysatoren zu entwickeln. Gleichzeitig müssen auch die Möglichkeiten der Biologie und der Enzymchemie voll ausgeschöpft werden.

Es gibt leider auch noch keinen direkten Weg, der von der verholzten Pflanze gezielt zu den begehrten, jetzt noch von der Petrochemie gelieferten Grundstoffen führt. Es ist auch Aufgabe der Chemie, diesen Weg zu suchen.

Selbst wenn es uns auch nur gelänge, den natürlichen Bituminierungsprozess, der zum Erdöl führt, nachzuahmen, das heisst eine ökonomische Hochdruck-Hochtemperatur-Chemie unter Einsatz spezifischer Katalysatoren zu entwickeln, würde sich dieses Vorhaben durch hohe Kosten auszeichnen. Solch synthetisches Erdöl liesse sich wohl kaum zu 20 und erst recht nicht zu 12 Dollar/Barrel aus Biomasse produzieren.

Der Anteil des Erdöls, der für die Petrochemie abgezweigt wird, beträgt etwa 5 %. Das sind jährlich etwa 150 Millionen t. In der Schweiz wurden 1976 etwa 4,4 % des Gesamtverbrauchs an Erdölprodukten, das heisst über

500 000 t in Form von petrochemischen Produkten verarbeitet (8). Es ist theoretisch nicht ausgeschlossen, dass wir diesen Bedarf aus eigenen Mitteln auf der Basis Holz decken könnten, auch wenn wir vorläufig teilweise ausgetretene Pfade beschreiten müssten. Ich denke beispielsweise an die Errichtung von Holzverwertungsstationen auf der Basis «Synthesegas-Fischer-Tropsch-Verfahren». Dieses Verfahren hat den Vorteil — abgesehen von CO_2 —, kein problematisches Nebenprodukt zu erzeugen. Den dazu notwendigen Rohstoff könnten wir freilich kaum aus den bestehenden Waldungen besorgen.

Diese sollten wir für Schnittholz, Span- und Faserplatten, Zellstoff und in zunehmendem Mass zur Energieerzeugung reservieren. Ich denke, dass sich die Forstwirtschaft dazu etwas einfallen lassen müsste und nenne als Denkanstoss die Stichwörter «Brachlandausnützung — Pappelhybriden».

Eine intensive interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Forstwirtschaft, Chemie und Biologie ist dazu Voraussetzung.

Wenn ich an die Möglichkeiten denke, die wir gestreift haben, wenn ich an die Probleme denke, die solche Ideen für die sich konkurrierenden Sektoren Energie — Chemie — Nahrungsmittel — aufwerfen und wenn ich schliesslich an die Arbeit denke, die es zu leisten gilt, aber mir gleichzeitig auch die kurze Zeit vergegenwärtige, die uns dazu zur Verfügung steht, dann ergeht es mir wie dem jungen arabischen Scheich, der erstmals vor sein Harem geführt wurde und der verzweifelt ausrief: «Ich weiss schon, was ich tun sollte, aber ich weiss nicht, wo beginnen!»

Literatur

(1) *E. Gruber:* Natural Resources and Development, Vol. 1, 1975, 18, Institute for Scientific Co-operation.

(2) *H. Oeschger:* NZZ, Nr. 240, 13. 10. 1977.

(3) *I. Zelitch:* Photosynthesis, photorespiration, and plant productivity, Acad. Press, New-York-London (1971).

(4) *E. Zedet:* Revue de l'Energie 296, 187 (1977).

(5) *M. Macleod:* Pulp Pap. Mag. Can. 77, 78 (1976) Nr. 11.

(6) *J. Polcin, B. Bézuch:* Wood Sci. Technol. 11, 275 (1977).

(7) *C. H. Hoyt, D. W. Goheen:* in «Lignins, Occurance, Formation, Structure and Reactions», Wiley-Interscience, New York 1971, S. 836.

(8) Angabe Erdölvereinigung Zürich, Januar 1978.

Résumé

Le bois en tant que matière première pour des produits chimiques organiques de base

Des quantités de pétrole extraites annuellement sur notre planète, 5 % ou 150 millions de tonnes sont déstinés à la pétrochimie (l'industrie pétrochimique). Celle-ci produit la majeure partie des produits chimiques organiques de base.

Etant donné la raréfication du pétrole, source principale d'énergie, nous devrions dès maintenant étudier et planifier des transformations dans le domaine de la production des substances chimiques. Notre forêt, avec sa source de matière première renouvable, est un immense réservoir de sucres et d'hydrocarbones aromatiques. Ainsi nous entreprenons l'essai, de ce qui suit, d'analyser les possibilités fondamentales pour la fabrication des substances chimiques organiques de base au moyen d'une chimie de dégradation qui est à développer et comprend les procédés introduits autre fois. De l'autre côté, nous nous occupons des possibilités de l'obtention de produits secondaires lors des procédés chimiques importants de transformation du bois en cellulose.

La chimie de dégradation partant du bois peut conduire à une pétrochimie de rechange, basée sur l'alcool éthylique, le furfural, qui pourtant n'est pas en concurrence avec le niveau actuel de prix des produits pétrochimiques.

Les produits de dégradation hydrolythiques résultant de la fabrication de la cellulose ne sont utilisés que dans le cas du procédé acide au sulfite dans une mesure appréciable pour la production de substances chimiques et protéiniques.

Les produits secondaires de la production de la cellulose existent sur toute la terre en quantité qui permettraient de couvrir une partie considérable des besoins en substances chimiques organiques de base.

Les autres travaux de recherches dans les deux secteurs doivent être dirigés sur le développement de réaction de décomposition, éventuellement nouvelle, qui mènent au moyen d'une exploitation efficace à des produits intermédiaires sous forme de mélanges facilement séparable.

Une collaboration intensive entre sciences forestières, chimie, biologie et technique des procédés est indispensable pour attendre ce but.