

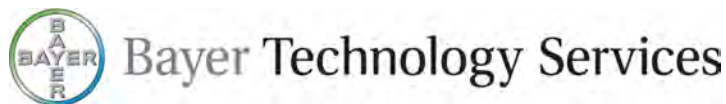
# "Lignocellulose-Bioraffinerie"

Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2)

**Gemeinsamer Abschlussbericht  
zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen  
aller Teilvorhaben**

**(FKZ: 22029508, 22019009, 22019109, 22019209, 22019309,  
22019409, 22019509, 22019609, 22019709, 22019809,  
22019909, 22020009, 22020109, 22020209, 22022109)**

**der Partner:**



**Projektzeitraum:** 01.05.2010 bis 31.03.2014  
**Berichtszeitraum:** 01.05.2010 bis 31.03.2014  
**zusammengestellt von:** Dr. Jochen Michels, DECHEMA e.V.



## Autoren dieses Schlussberichtes:

<b>Name</b>	<b>Partner</b>	<b>Kürzel</b>
<b>Werner Bäcker Karsten Becker Arthur Susanto</b>	Bayer Technology Services GmbH Technology Development 51368 Leverkusen	BTS
<b>Gerd Unkelbach Moritz Leschinsky</b>	Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP Am Haupttor, Bau 1251, 06237 Leuna	CBP
<b>Jochen Michels</b>	DECHEMA - Gesellschaft f. chemische Technik und Biotechnologie e.V. Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt	DECHEMA
<b>Elke Fliedner</b>	Dynea Erkner GmbH Berliner Strasse 9, 15537 Erkner	Dynea
<b>Philip Engel</b>	Evonik Industries AG, CREAVIS - Science to Business, Sustainable Businesses Paul-Baumann-Straße 1, 45772 Marl	Evonik
<b>Rainer Schweppe Ute Pohnsner Sarah Böringer</b>	Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, 76327 Pfinztal	ICT
<b>Susanne Zibek</b>	Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Molekulare Biotechnologie Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart	IGB
<b>Martin Naundorf Ekkehard Küstermann</b>	InfraLeuna GmbH Am Haupttor, Bau 4310, 06237 Leuna	InfraLeuna
<b>Magnus Fröhling Martina Haase Sophia Laure</b>	Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion Hertzstraße 16, 76187 Karlsruhe	KIT-IIP
<b>Lars Ziegler</b>	TECNARO GmbH Burgweg 5, 74360 Ilsfeld-Auenstein	Tecnaro
<b>Jörg Schweinle Eva Meier</b>	Thünen-Institut für Internationale Waldwirtschaft und Forstökonomie Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg	TI-WF
<b>Nils Tippkötter Anna Duwe Tim Sieker</b>	TU Kaiserslautern, Maschinenbau u. Verfahrenstechnik, Lehrgebiet Bioverfahrenstechnik Gottlieb-Daimler-Str. 44, 67663 Kaiserslautern	TU KL
<b>Holger Zorn Adrian Imami Stephanie Riemer</b>	Justus-Liebig-Universität Gießen, Institut für Lebensmittelchemie und Lebensmittelbiotechnologie Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen	Uni GI
<b>Bodo Saake Ralph Lehnen Dietrich Meier Isabell Kühnel Jacob Podschun Jan-Ole Strüven Alexander Stücker</b>	Universität Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft, Chemische Holztechnologie Leuschnerstr. 91B, 21031 Hamburg	Uni-HH/TI
<b>Manfred Amann</b>	Thünen Institut für Holzforschung Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg	
<b>Manfred Amann</b>	Wacker Chemie AG, Consortium für elektrochemische Industrie Zielstattstrasse 20, 81379 München	Wacker



## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>Arbeitsstand zum Abschluss des Projektes</b>	<b>3</b>
<b>AP1: Pilotanlage - Aufschluss von Holz und Auftrennung in die Komponenten</b>	<b>7</b>
1.1 Aufschluss von Laubholz (Buche/Pappel)	7
1.1.1 Aufschluss von Laubholz (Buche/Pappel) im 30-L-Maßstab (Uni-HH/TI)	7
1.1.2 Aufschluss von Laubholz (Buche/Pappel) im 10-kg-Maßstab (ICT)	18
1.2 <i>Scale up</i> und Optimierung der Hemicellulosen- und Cellulosehydrolyse	35
1.2.1 Untersuchungen verschiedener Verfahrensvarianten	35
1.2.1.1 Vergleich von Batch- und Fed-Batch-Prozessvarianten (TU KL)	35
1.2.1.2 Hydrolyse im Rührreaktor (IGB)	41
1.2.2 <i>Scale up</i> der Hydrolyse	52
1.2.2.1 Hydrolyse im 50-L-Maßstab (TU KL)	52
1.2.2.2 <i>Scale up</i> der Hydrolyse bis max. 1.000 L (IGB)	54
1.3 Entwicklung und Bau der Pilotanlage	54
1.3.1 Bearbeitung der einzelnen Teilschritte des Gesamtverfahrens (CBP)	54
1.3.2 Werkstoffauswahl für Perkolator und produktberührte Peripherie (BTS)	58
1.3.3 Separation von Organosolv-Fasern nach Zerfaserung (BTS)	64
1.3.4 Lignin-Abtrennung	70
1.3.4.1 Lignin-Abtrennung durch Verdünnungsfällung (Uni-HH/TI, BTS)	70
1.3.4.2 Lignin-Abtrennung durch thermische Fällung (BTS)	84
1.3.4.3 Umsetzung in der Pilotanlage (BTS)	90
1.3.5 Erstellung eines integrierten Gesamtprozesses (CBP)	91
1.3.6 Bau der Pilotanlage (CBP)	93
1.3.7 Anbindung der Pilotanlage an die Infrastruktur und Medienversorgung am Standort Leuna (InfraLeuna)	97
1.4 Inbetriebnahme und Optimierung der Pilotanlage	108
1.4.1 Kalte Inbetriebnahme (CBP)	108
1.4.2 Heiße Inbetriebnahme und Abnahme (CBP)	108
1.4.3 Übertragung der Laborergebnisse auf die Pilotanlage und erste Prozessoptimierung (Uni-HH/TI, BTS, TU KL, CBP)	110
1.4.4 Begleitung der Inbetriebnahme der Pilotanlage (InfraLeuna)	117
1.4.5 Schlussfolgerungen (CBP)	118
<b>AP2: Verwertung der C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>-Zucker</b>	<b>119</b>
2.1 Biotechnologische Verwertung der gewonnenen Zucker-Fractionen	119
2.1.1 Untersuchung der Eignung der Zucker zur ABE-Fermentation (TU KL)	119
2.1.2 Untersuchung der Eignung der Zucker zur fermentativen Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren	123
2.1.2.1 Herstellung von Itaconsäure aus Buchenholzhydrolysaten (TU KL)	123
2.1.2.2 Herstellung von Bernsteinsäure aus Buchenholzhydrolysaten (TU KL)	125
2.1.2.3 Verwertung konzentrierter Hydrolysate aus der Pilotanlage (TU KL)	126
2.1.2.4 Milchsäure- und Homoacetat-Gärung (IGB)	127

2.1.3	Vergleich alternativer Aufschlussmethoden und -materialien mit den Projekthydrolysaten	141
2.1.3.1	Dampfdruck-Aufschluss als alternative Aufschlussmethode (Uni-HH/TI)	141
2.1.3.2	Fermentierbarkeit der Hydrolysate mit alternativen Mikroorganismen-Stämmen (Evonik)	142
2.2	Chemische Verwertung der gewonnenen Zucker-Fractionen	144
2.2.1	Untersuchung der Eignung der Zucker zur Herstellung von Polyalkoholen (ICT)	144
<b>AP3:</b>	<b>Verwertung der Lignin-Fraktion</b>	<b>147</b>
3.1	Verwertung der Lignin-Fraktion unter Erhalt der Struktur	147
3.1.1	Lignin in Phenolharzen	147
3.1.1.1	Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit Ligninen unterschiedlicher Molekulargewichte (Uni-HH/TI)	149
3.1.1.2	Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit Ligninen unterschiedlicher Molekulargewichte (Dynea)	154
3.1.1.3	Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Hydroxymethyliertes und glyoxaliertes Lignin (Uni-HH/TI)	196
3.1.1.4	Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Glyoxalisiertes Lignin (Dynea)	213
3.1.1.5	Herstellung und Prüfung von Laborspanplatten unter Verwendung geeigneter LPF: Einfluss Härtingsbeschleuniger (Uni-HH/TI)	216
3.1.1.6	Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Phenoliertes Lignin (Uni-HH/TI)	218
3.1.1.7	Herstellung und Prüfung von Laborspanplatten unter Verwendung geeigneter LPF: Einfluss der Ligninmodifikation: Phenoliertes Lignin (Uni-HH/TI)	223
3.1.2	Lignin in Polyurethanen und PU-Schäumen	224
3.1.2.1	Chemische Modifizierung zu alkoxylierten Ligninderivaten (Uni-HH/TI)	224
3.1.2.2	Herstellung von LPU-Filmen und LPU-Schäumen (Uni-HH/TI)	231
3.1.2.3	Lignin als OH-Komponente in Gießereianwendungen (Dynea)	242
3.1.3	Thermoplastische Verarbeitung von Lignin	243
3.1.3.1	Eignung von Organosolv-Lignin als Additiv zu PLA-Compounds (ICT)	243
3.1.3.2	Herstellung thermoplastischer Bauteile (TECNARO)	248
3.2	Verwertung der Lignin-Fraktion unter Abbau der Struktur	253
3.2.1	Hydropyrolyse (Uni-HH/TI)	253
3.2.2	Spaltung von Lignin in Lösungsmitteln (ICT)	266
3.2.3	Biotechnologische Verfahren	278
3.2.3.1	Degradation von Lignin unter Erhalt der aromatischen Grundkörper (IGB)	278
3.2.3.2	Enzymatische Delignifizierung der Fasern durch bekannte und neue Enzymsysteme	300
3.2.3.2.1	Enzymatische Delignifizierung durch Kulturüberstände von <i>Stereum</i> sp. und <i>Trichoderma reesei</i> (TU KL)	300
3.2.3.2.2	Lignozym® Verfahren zur Ligninbehandlung (Wacker)	302
3.2.3.2.3	Produktion lignolytischer Enzyme durch Basidiomyceten (Uni Gi)	318
<b>AP4:</b>	<b>Ökonomische, ökologische und soziale Bewertung (TI-WF, KIT-IIP, BTS, Evonik, Dynea, Tecnaro)</b>	<b>325</b>

4.1	Erfassung und Vergleich von Rohstoffalternativen hinsichtlich Verfügbarkeit und Kosten unter Einbeziehung von Importen aus dem europäischen Ausland	326
4.1.1	Vorgehensweise	326
4.1.2	Verfügbares Laubholzpotenzial bis 2020 (Ergebnisse 1. Zwischenbericht)	327
4.1.3	Aktualisierung und Erweiterung des verfügbaren Laubholzpotenzials bis 2030	330
4.1.4	Aktualisierung der Bereitstellungskosten Holz	333
4.1.5	Potenzial Eukalyptusplantagen (Südamerika)	334
4.1.6	Alternative Roh-/Reststoffe	334
4.2	Modellierung der Stoff- und Energieströme entlang der gesamten Wertschöpfungskette	335
4.2.1	Modellierung der Holzbereitstellung	336
4.2.2	Modellierung der Stoff- und Energieströme der Produktionsanlage	336
4.2.3	Offene Punkte bei der Überarbeitung des Verfahrenskonzepts	345
4.3	Nachhaltigkeitsbewertung der Lignocellulose-Bioraffinerie Wertschöpfungskette	350
4.3.1	Ökonomische Bewertung	351
4.3.3	Ökologische Bewertung	361
4.4	Integrative Nachhaltigkeitsbewertung	365
4.4.1	Ziel der Nachhaltigkeitsbewertung	366
4.4.2	Nachhaltigkeitsbewertung – Einführung	366
4.4.3	Logical Framework Approach to Sustainability Assessment (LOFASA)	368
4.4.4	Auswertung der Indikatoren	372
4.4.5	Diskussion der ganzheitlichen Nachhaltigkeitsbewertung	391
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	392
4.6	Literatur AP 4	395





## Einleitung

Der vorliegende Abschlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen wurde von allen Projektpartnern im Lignocellulose-Bioraffinerie-Projekt – Phase II gemeinsam erstellt, um ein geschlossenes Bild des erzielten Ergebnis- und Erkenntnisstandes zu dokumentieren. Diese Dokumentationform wurde bereits für die Zwischenberichte gewählt, da viele Arbeitspakete von mehreren Partnern gemeinsam bearbeitet werden, die aber nicht gleichzeitig Partner in einem Teilvorhaben sind. Auf diese Weise lassen sich Redundanzen zwischen den Berichten der vier Teilvorhaben vermeiden. In den Abschlussberichten der Teilvorhaben wird auf diesen Bericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen verwiesen. Dieses Vorgehen wurde so mit dem Projektträger abgestimmt.

Das Ziel dieses anwendungsorientierten Vorhabens war es, einen Prozess zur vollständigen stofflichen Nutzung aller Komponenten der Lignocellulose (Nutzung aller Koppelprodukte) durch Gewinnung von biobasierten Produkten auf Cellulose-, Hemicellulose- und Ligninbasis innerhalb einer Bioraffinerie zu entwickeln und zu etablieren.

Das Projekt verfolgte dabei zwei Hauptrichtungen:

1. Entwicklung, Bau, Inbetriebnahme und Optimierung einer Pilotanlage
2. Bereitstellung der Fraktionen (C5- und C6-Zucker, schwefelfreies Lignin) aus dem Aufschluss und Weiterverarbeitung zu höherwertigen Produkten.

Die technisch-wissenschaftlichen Arbeiten gliederten sich in vier Arbeitspakete:

- AP 1: Pilotanlage - Aufschluss von Holz und Auftrennung in die Komponenten
- AP 2: Verwertung der C5/C6-Zucker
- AP 3: Verwertung der Lignin-Fraktion
- AP 4: Ökonomische, ökologische und soziale Bewertung

Im AP 1 waren sämtliche Arbeiten zur Maßstabsvergrößerung von Holz-Aufschluss, Komponententrennung und Faser-Hydrolyse zusammengefasst. Parallel dazu liefen die Arbeiten zu Planung und Bau der Pilotanlage. Bis zur Inbetriebnahme der Pilotanlage wurden im Rahmen dieses Arbeitspaketes auch die notwendigen Mengen an Fraktionen für AP 2 und AP 3 generiert. Außerdem wurden die in großen Mengen benötigten Rohfraktionen Faser und Mutterlauge erzeugt, die für die Apparateauslegung der Pilotanlage benötigt werden.

AP 2 widmete sich der Generierung von Wertschöpfungsketten aus den Zuckerfraktionen. Hier wurden verschiedene Fermentationen aber auch chemische Modifikationen durchgetestet. Diese Untersuchungen dienten dem Nachweis der Eignung der aus Aufschluss und Hydrolyse gewonnenen Zuckerfraktionen für die gewählten Applikationen. Durch enge Rückkopplung mit dem AP 1 konnten die Raffinationsschritte weiter optimiert werden.

Die Verwertung der Ligninfraktion im AP 3 stellte ein besonderer Schwerpunkt im Projekt dar, da die ökonomische Bewertung im Vorgängerprojekt gezeigt hat, dass die Wirtschaftlichkeit der Anlage von der Wertschöpfung der Ligninfraktion abhängt. Hier wurden auf der einen Seite verschiedene thermo- und duroplastische Anwendungen getestet, die ohne weitere Modifikation oder Raffination der Ligninfraktion auskommen können. Um das Anwendungsspektrum in diesem Bereich noch erweitern zu können, wurden aber auch Ligninmodifikationen durchgeführt. Weitere physikalisch-chemische und biotechnologische Verfahren wurden getestet, um Lignin-Monomere auch als Plattformchemikalien oder Katalysatoren in der chemischen Industrie nutzbar zu machen.

Im AP 4 wurden ökonomische und ökologischen Schlüsselgrößen einer Lignocellulose-Bioraffinerie identifiziert, sowie ein großtechnisches Umsetzungskonzept unter dem Aspekt der Nachhaltig-

keit bewertet. Dabei wurden auch Rohstoffalternativen hinsichtlich Verfügbarkeit und Kosten unter Einbeziehung von Importen aus dem europäischen Ausland erfasst. Im Rahmen einer integrativen Nachhaltigkeitsbewertung wurden das Verfahren und die Zielprodukte mit Referenzprozessen und -produkten verglichen. Dazu konnte auf Basis von Literaturanalysen, einem heuristischen Ausschlussverfahren sowie mit Unterstützung von Experten aus dem Projektkonsortium eine systematische, transparente und nachvollziehbare Auswahl von 26 quantitativen und qualitativen Nachhaltigkeitsindikatoren getroffen werden.

## Arbeitsstand zum Abschluss des Projektes

### Meilenstein 1:

#### Scale-Up der Hydrolyse abgeschlossen

Das *scale up* unter Verwendung des Terrafors-Fermenter-Systems wurde bereits in der zweiten Projektphase abgeschlossen. Die nächste *scale up*-Stufe an der TU KL (50 – 100 L) ist bisher aufgrund der benötigten Faserstoffmenge nicht möglich und wird nach Inbetriebnahme der Pilotanlage durchgeführt.

Die Voruntersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Rührertyps durch das IGB konnten abgeschlossen werden. Der *scale up* zu den 1-m<sup>3</sup>-Reaktoren am CBP ist erfolgt.

- *Der Meilenstein 1 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

### Meilenstein 2:

#### Entwicklung der Pilotanlage abgeschlossen

Die Entwicklung der Gesamtanlage konnte mit der Fertigstellung der Anlagenplanung abgeschlossen werden.

- *Der Meilenstein 2 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

### Meilenstein 3:

#### Duroplastische und thermoplastische Verarbeitung liefert Harze und Bauteile

Der Meilenstein 3 konnte in Bezug auf die Herstellung und Charakterisierung der Harze für die duroplastische Verarbeitung (Applikationen für Holzwerkstoffanwendungen (Faser- und Spanplatten, Sperrholz) und Applikationen für technische Anwendungen (Papierimprägnierung, Dekorative ~ und Elektrolaminierharze, Schaumharze) und den Einsatz von Beschleunigern) erreicht werden.

In Bezug auf die thermoplastischen Lignin-Composites konnte er ebenfalls erreicht werden, da mit Inbetriebnahme der Pilotanlage ausreichende Mengen Organosolv-Lignin für Bauteile erzeugt werden konnten.

- *Der Meilenstein 3 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

### Meilenstein 4:

#### Verfügbarkeit und Kosten alternativer Rohstoffe abgeschätzt

Die Abschätzung der Verfügbarkeit von Laubholz auf europäischer Ebene erfolgte durch Berechnungen in zwei mal zwei Szenarien auf Grundlage von Flächen-, Zuwachs- und Verbrauchsdaten. Ergänzend wurden exemplarisch einige Studien zum Rohholzaufkommen aus Eukalyptusplantagen in Südamerika ausgewertet, um alternative Rohstoffquellen aufzuzeigen.

Im Hinblick auf alternative lignocellulosehaltige Rohstoffe ergab eine Literaturlauswertung, dass Stroh, als einziger mengenmäßig relevanter Reststoff, für eine genauere Betrachtung in Frage käme.

- *Der Meilenstein 4 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

**Meilenstein 5:  
Optimierung der Hydrolyse abgeschlossen**

Die Optimierung der Hydrolyse ist seitens der TU KL dahin gehend abgeschlossen, dass die Zusammenstellung der Hydrolyseenzyme und Reaktionsbedingungen (insb. für Faserstoffkonzentrationen über 100 g/L im Feststoffreaktor Terrafors) für den vorliegenden Faserstoff optimiert werden konnten. Untersuchungen zur Vermeidung von Ausbeuteverminderung bei steigender Faserstoffkonzentration und zur Entfernung von Hydrolyse-limitierenden Komponenten wurden mit Faserstoff aus der Pilotanlage durchgeführt.

- *Der Meilenstein 5 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

**Meilenstein 6:  
Hydrothermolyse, Hydropyrolyse und enzymatische Spaltung liefern Aromaten**

Mittels Hydropyrolyse konnten Lignin-Spaltprodukte zu BTX-Aromaten und Naphthalin umgesetzt werden. Ebenso konnten mittels basenkatalysierter Hydrothermolyse Phenolderivate generiert werden. Trotz umfangreicher Untersuchungen konnten weder durch den Einsatz einzelner Enzyme (Laccasen, Peroxidasen) noch durch eine Kombination dieser Enzyme eine Degradation des Lignins erreicht werden konnte.

- *Der Meilenstein 6 konnte innerhalb der Projektlaufzeit nur teilweise erreicht werden.*

**Meilenstein 7:  
Bau der Pilotanlage abgeschlossen**

Der Bau der Pilotanlage wurde im September 2012 abgeschlossen

- *Der Meilenstein 7 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

**Meilenstein 8:  
Fermentierbarkeit der Hydrolysate aus der Pilotanlage demonstriert**

Die Hydrolysate aus der Pilotanlage sind generell für die untersuchten Fermentationen geeignet. Durch die Konzentrierung des Hydrolysats können allerdings inhibitorische Effekte stärker wirken als bei den bisher verwendeten Hydrolysaten, so dass gegebenenfalls eine Detoxifikation notwendig wird.

- *Der Meilenstein 8 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

**Meilenstein 9:  
Inbetriebnahme abgeschlossen**

Im Zuge der Inbetriebnahmen kam es aufgrund technischer Probleme leider immer wieder zu Verzögerungen. Hauptsächliche Ursache waren falsch ausgelegte, gelieferte oder spezifizierte Armaturen. Aufgrund der Wahl eines Sonderwerkstoffes (Duplex) war der Austausch dieser Teile mit erheblichen Lieferzeiten verbunden, die letztendlich eine Verzögerung der Inbetriebnahme der Anlage um ca. 5 Monate verursachten. Diese konnte aber trotzdem abgeschlossen werden.

- *Der Meilenstein 9 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*

**Meilenstein 10:  
Nachhaltigkeitsbewertung abgeschlossen**

Die Nachhaltigkeitsbewertung erfolgte – basierend auf Massen- und Energiebilanzen für ein großtechnisches Verfahrenskonzept, der Simulation des Prozesses und der Modellierung der gesamten Wertschöpfungskette beginnend bei der forstlichen Produktion bis zu den Produkten – anhand ökonomischer, ökologischer und sozialer Kriterien.

Für die Bewertung der ökonomischen Nachhaltigkeit wurden Herstellkosten für ausgewählte Produkte der Bioraffinerie berechnet und mit Marktpreisen verglichen. Die ökologische und soziale Bewertung erfolgte anhand ausgewählter Umweltwirkungskategorien sowie der Anwendung eines neu entwickelten heuristischen Verfahrens zur Identifizierung bewertungsrelevanter Nachhaltigkeitsindikatoren (ökonomische, ökologische und soziale Indikatoren) (LOFASA) und deren Auswertung.

Der allgemeine Ansatz der Bewertungsmethode ermöglicht auch die Nachhaltigkeitsbewertung bei einer möglichen Erweiterung des Bioraffineriekonzeptes, z.B. zur Produktion weiterführender Produkte aus den bisherigen Produktströmen.

- *Der Meilenstein 10 konnte innerhalb der Projektlaufzeit erreicht werden.*



## AP1: Pilotanlage - Aufschluss von Holz und Auftrennung in die Komponenten

### 1.1 Aufschluss von Laubholz (Buche/Pappel)

#### 1.1.1 Aufschluss von Laubholz (Buche/Pappel) im 30-L-Maßstab (Uni-HH/TI)

##### 1.1.1.1 Rohstoffanalysen der eingesetzten Hölzer (Uni-HH/TI)

Im Projekt wurden vier Rohstoffe eingesetzt. Buchenholz-Hackschnitzel wurden aus der Zellstofffabrik Alfeld und aus dem Sägewerk Pollmeier sowie als Waldrestholz bezogen. Zusätzlich wurde Pappelholz aus einer Schnellwuchsplantage bei Soltau verwendet. Die Rohstoffanalyse aller eingesetzten Rohstoffe ist in Tab. 1 aufgeführt. Die Pollmeier-Hackschnitzel und die Alfeld Hackschnitzel wurden mit 12,5 % Rinde versetzt, um die Vergleichbarkeit mit dem Waldrestholz zu gewährleisten und um dem Projektziel „Verwendung geringwertiger Qualitäten“ zu entsprechen. Die Glucose und Gesamtzuckeranteile der Pollmeier-Hackschnitzel sind etwas höher als für die Alfeld-Hackschnitzel und etwas geringer als beim Waldrestholz. Der Ligningehalt der Pollmeier Hackschnitzel ist dafür etwa 2 % höher als bei den früheren Rohstoffen.

Die Pappel-Hackschnitzel weisen einen Rindenanteil von 17 % auf. Der Extraktstoffgehalt der Pappel ist mit 9,9 % sehr viel höher als bei der Buche während der Ligningehalt (20 %) deutlich geringer ist. Der Hemicellulosegehalt fällt bei der Pappel erheblich geringer aus, während der Glucosegehalt in etwa dem Niveau der Buche entspricht. Die geringen Hemicellulosegehalte der Pappel sind typisch und sollten die Verwendung in der Bioraffinerie theoretisch begünstigen. Für die Verwendung der Extraktstoffe, die bei Pappel in größeren Mengen anfallen, fehlt aufgrund des fehlenden Interesses der Industriepartner ein schlüssiges Konzept.

**Tab. 1: Charakteristik der eingesetzten Rohstoffe** (Quelle: Uni-HH/TI)

Probe	Trocken- gehalt [%]	Rinden- anteil [%]	Asche [%]	Extrakt [%]	Kohlenhydrate [%]				Lignin [%]
					Glucose	Xylose	Mannose	$\Sigma$ Kohlenhydrate*	
Buche Alfeld Zellstofffabrik	60	12,5	1,0	3,3	37,3	16,4	1,3	58,9	23,7
Buche Pollmeier Sägewerk	59	12,5	1,3	4,5	39,1	17,6	1,1	60,3	25,6
Buche Waldrestholz	60	10	0,6	2,5	40,6	20,0	3,4	65,7	23,5
Pappel Soltau Schnellwuchs- plantage	47	17	1,6	9,9	38,6	13,7	2,2	56,6	20,2

\*Glucose, Xylose, Mannose, Cellobiose, Rhamnose, Arabinose, Galaktose, 4-OMe-Glucuronsäure

##### 1.1.1.2 Upscaling des Aufschlusses von Laubholz (Buche)

Im Vorgängerprojekt LCB I wurden zwei Aufschlussvarianten entwickelt, die im 1-kg-Maßstab durchgeführt wurden. Dabei erfolgte der Aufschluss zum einen bei 180 °C für 4 h ohne Kata-

lysator. Alternativ wurde der Aufschluss bei 170 °C für 2 h unter Zusatz von 0,94 %  $H_2SO_4$  durchgeführt.

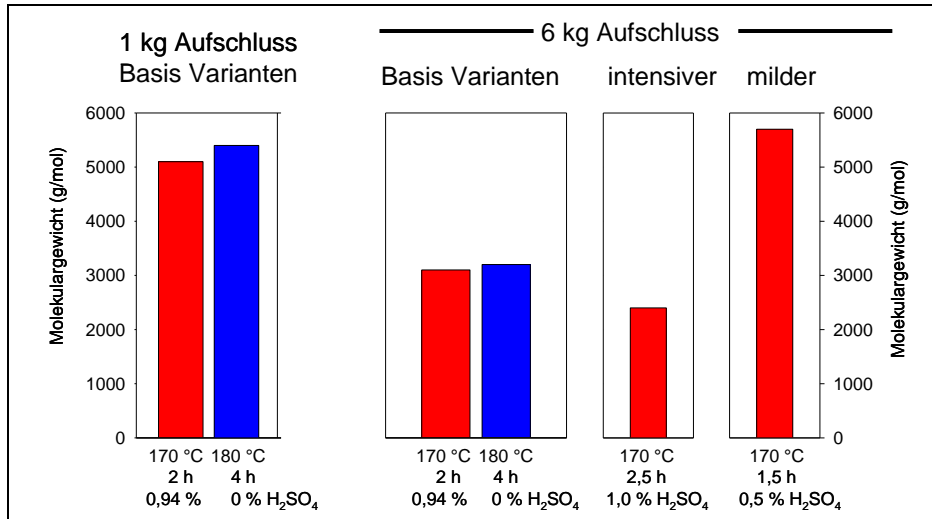
Im Projekt LCB II wurden durch Uni-HH/TI die Aufschlüsse von Buchenholz vom 1-kg-Maßstab auf einen größeren Kocher übertragen (Abb. 1). Dieses Upscaling sollte weitere Informationen für die Planung der Pilotanlage liefern und zusätzlich die Bemusterung der Projektpartner bis zur Inbetriebnahme der Anlage ermöglichen. Aufgrund der Auslegung des Kochers (Totvolumen von Rohren und Umwälzpumpen) wurden die Aufschlüsse bei einem Flottenverhältnis von 4:1 durchgeführt, während im kleineren Kocher eine Flotte von 3:1 realisiert werden konnte. Bedingt durch die größere Flotte und die Geometrie des Kocherraums konnte für den großen Kocher nur ein Holzeinsatz von 6 kg atro Buchenholz pro Kochung realisiert werden, während in der Beantragung noch davon ausgegangen wurde, dass der Aufschluss mit 10 kg Holz möglich ist. Dadurch ergab sich ein größerer Aufwand für die Bemusterung der Projektpartner.



**Abb. 1: Aufschluss im Uni-HH/TI Technikum im 1-kg- (links, Viertopfkoher) und im 6-kg-Maßstab (rechts, 30-L-Kocher)**  
(Quelle: Uni-HH/TI)

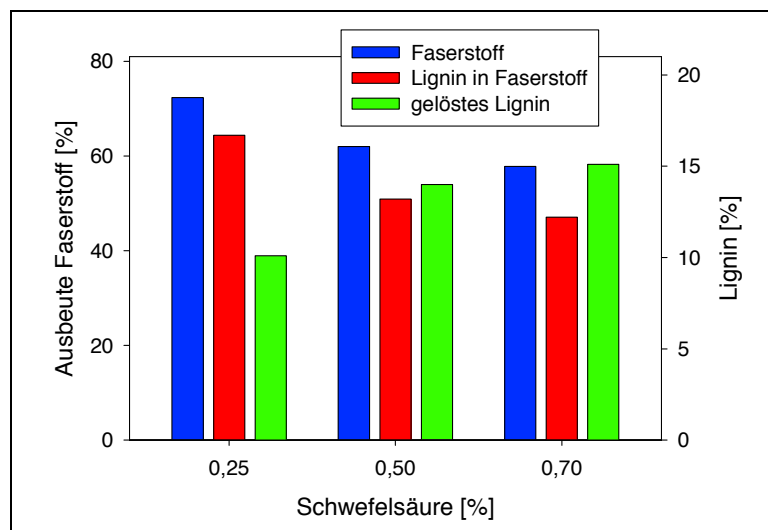
Die Versuche im großen Kocher ergaben einen deutlich intensiveren Aufschluss. Unter den im 1-kg-Maßstab als optimal ermittelten Bedingungen beträgt die Molmasse der Organosolv-Lignine bei beiden Aufschlussvarianten ca. 5.000 – 5.500 g/mol. Im großen Kocher wurde dagegen die Molmasse der Organosolv-Lignine für diese Basisvariante auf unter 3.000 g/mol reduziert (Abb. 2). Der intensivere Aufschluss im großen Kocher lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die effektivere Umwälzung der Aufschlusslösung im großen Kocher zurückführen. Dadurch ergibt sich ein verbesserter Stofftransport zwischen den Hackschnitzeln und der Aufschlusslösung. Wenn das Lignin und andere Abbauprodukte des Holzes besser aus den Hackschnitzeln heraus diffundieren, kann der weitere Aufschluss im Hackschnitzel effektiver erfolgen. Zusätzlich sind weitere Abbaureaktionen des gelösten Lignins begünstigt. Für den Aufschluss mit  $H_2SO_4$  wurden Untersuchungen zum Einfluss der Reaktionszeit und der  $H_2SO_4$ -Einsatzmenge durchgeführt. Bei einer weiteren Intensivierung des Aufschlusses wurde die Molmasse des Organosolv-Lignins auf ca. 2.000 g/mol reduziert. Der mildere Aufschluss bei 170 °C für 90 min mit 0,5 %  $H_2SO_4$  ergab die im Vorgängerprojekt erzielten Molmassen von ca. 5.500 g/mol (Abb. 2).





**Abb. 2: Vergleich der Molmassen der Organosolv-Lignine**, die bei Aufschlüssen mit und ohne Schwefelsäure im 1-kg- und 6-kg-Maßstab erhalten wurden (Quelle: Uni-HH/TI)

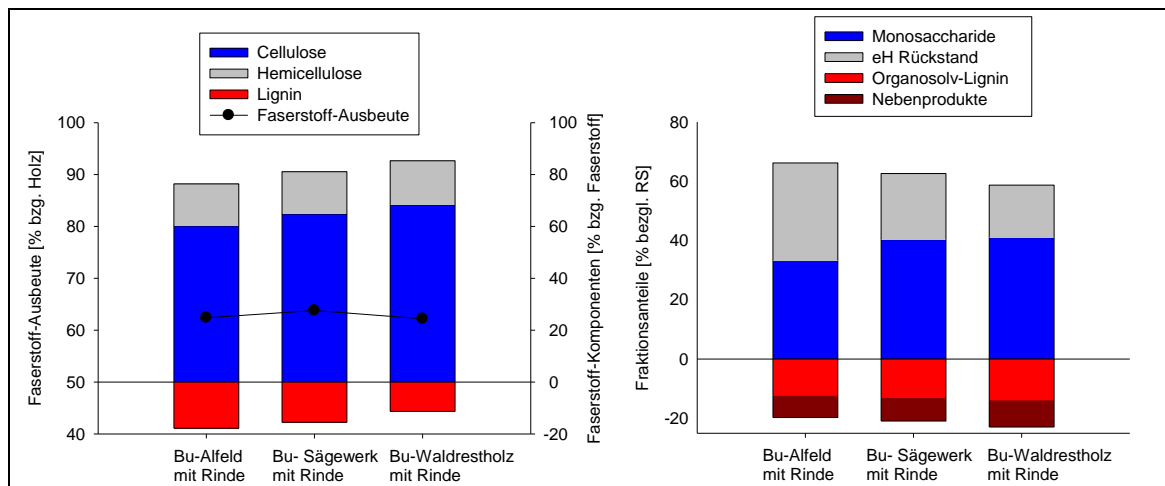
Um den Einfluss der Aufschlussbedingungen weiter zu untersuchen, wurde bei 170 °C und 90 min Reaktionszeit die H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmenge von 0,25 % bis 0,7 % variiert. (Abb. 3). Mit steigender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmenge nimmt die Faserstoffausbeute von ca. 72 % bis auf ca. 58 % ab. Der Ligningehalt im Faserstoff beträgt bei dem geringeren Säureeinsatz 16,7 % und wird durch die erhöhte Säurekonzentration bis auf 12,2 % verringert. Da jedoch gleichzeitig die Ausbeute an Faserstoff stark abnimmt, nimmt die gelöste Ligninmenge (bzw. auf das eingesetzte Holz) um 50 % von 10,1 % bis auf 15,1 % zu. Eine weitergehende Delignifizierung ermöglicht eine höhere Ausbeute an Organosolv-Lignin, die aber mit einer geringeren Molmasse verbunden ist.



**Abb. 3: Einfluss der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmenge im Aufschluss auf die Faserstoffausbeute, den Ligningehalt im Faserstoff und das gelöste Lignin bei Aufschlüssen im 6-kg-Maßstab** (Quelle: Uni-HH/TI)

### 1.1.1.3 Einfluss der Rohstoffqualität auf den Aufschluss von Buche

ür den Vergleich der Hackschnitzelqualität der verschiedenen Buchenholz-Rohstoffe wurden die Aufschlüsse mit Rinde im 6-kg-Maßstab durchgeführt. Dabei wurden 0,5 %  $H_2SO_4$  als Katalysator eingesetzt, da diese Bedingungen im 30-L-Kocher als optimal ermittelt wurden. Ein Vergleich der Pollmeier-Hackschnitzel mit den Alfeld-Hackschnitzeln und dem Waldrestholz zeigt, dass die Sägewerks-Hackschnitzel, ähnlich wie in der Rohstoffanalyse, eine Zwischenstellung zwischen dem Holz aus der Zellstofffabrik und dem Waldrestholz einnehmen (Abb. 4 links). Dies gilt für die Faserstoffausbeute sowie den Lignin und Cellulosegehalt in der Faser. Die Ausbeute an Faserstoff ist dabei für die Sägewerks-Hackschnitzel geringfügig höher. Die Produktbilanz nach der enzymatischen Hydrolyse zeigt für die Pollmeier-Hackschnitzel eine höhere Zucker- (40,3 %) und Ligninausbeute (13,3 %) als für die Hackschnitzel aus der Zellstofffabrik (Zucker 32,9 %, OL-Lignin 12,6 %). Der Vergleich mit dem Waldrestholz zeigt aber keinen Vorteil. Bei gleicher Zuckerausbeute ergibt das Waldrestholz eine etwas größere Ausbeute an Organosolv-Lignin (14,2 %) und etwas mehr Nebenprodukte, während etwas weniger Hydrolyse-Lignin anfällt als bei den Sägewerks-Hackschnitzeln. Dies bestätigt erneut, dass Waldrestholz für die Bioraffinerie ein hervorragender Rohstoff ist.

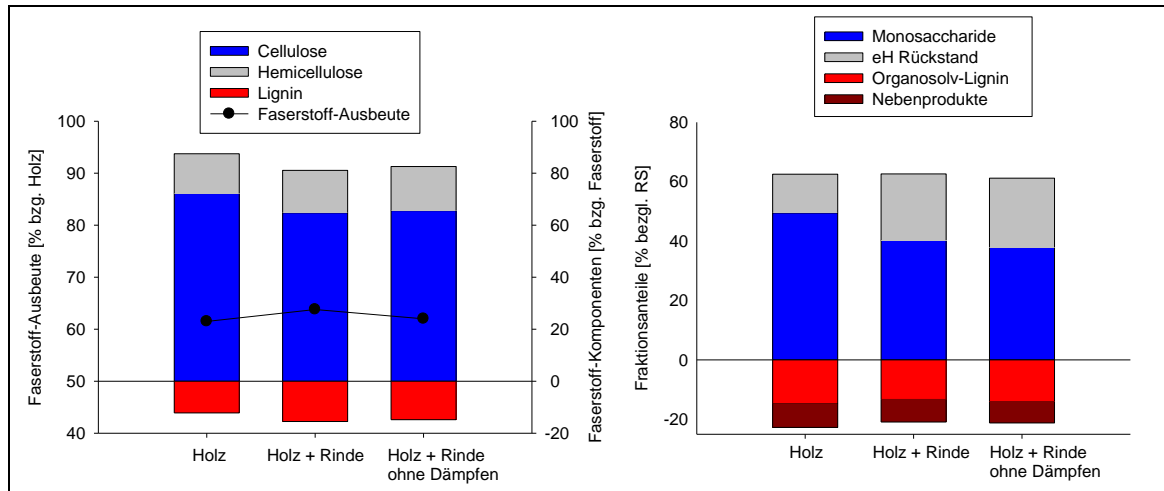


**Abb. 4: Einfluss unterschiedlicher Buchenholz-Hackschnitzel-Qualitäten (Alfeld-Zellstoff, Sägewerk und Waldrestholz) auf die Aufschlusseffektivität.** Aufschluss: 30-L-Kocher; 170 °C; 1,5 h; 0,5 %  $H_2SO_4$ ; Flotte 4:1. Links: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe; Rechts: Produktbilanz nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse. (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Pollmeier-Hackschnitzel wurden herangezogen, um den Einfluss des Dämpfens vor der Kochung auf den Prozess zu untersuchen. Im 30-L-Kocher wird üblicherweise eine Dampfbehandlung vor dem Aufschluss durchgeführt. Auch in der Industrie wird eine Dampfbehandlung durchgeführt, um die Imprägnierung des Holzes im Aufschluss zu verbessern. In Abb. 5 wird der Aufschluss der Pollmeier-Hackschnitzel mit Dämpfen mit und ohne Rinde dargestellt. Zusätzlich ist der Aufschluss ohne Dämpfen für das Holz mit Rinde aufgeführt. Der Aufschluss mit und ohne Rinde zeigt im Vergleich erneut, dass durch die Rinde eine etwas höhere Faserstoffausbeute sowie ein geringerer Zuckeranteil und ein höherer Ligningehalt im Faserstoff resultieren. Dadurch ergibt sich nach der enzymatischen Hydrolyse eine insgesamt höhere Zuckerausbeute im Prozess.

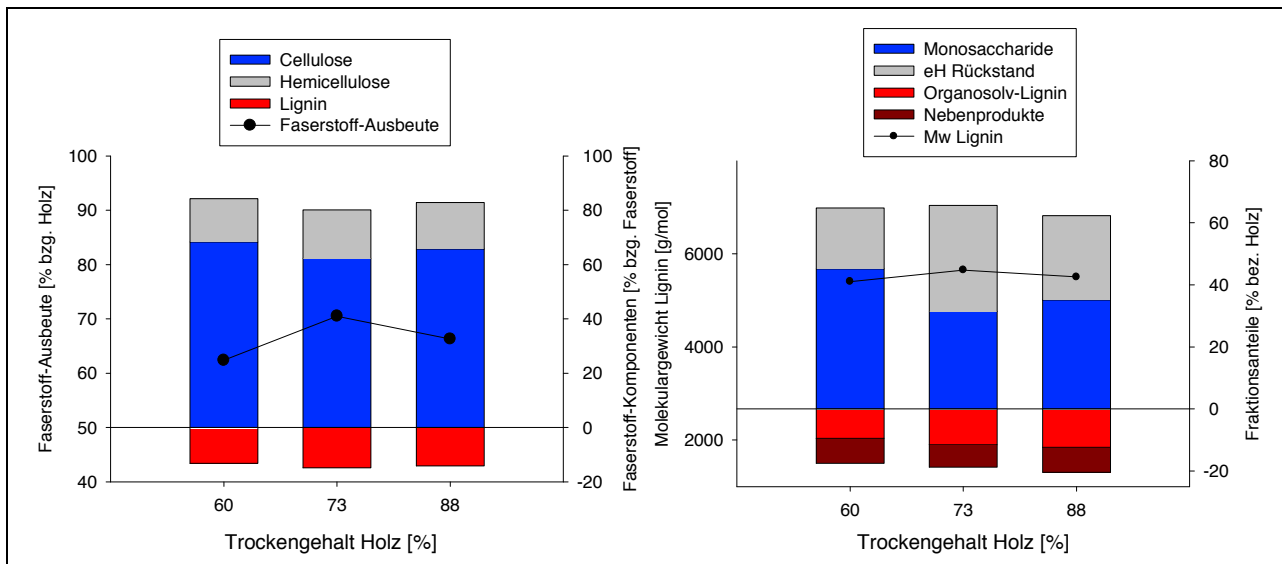
Das Dämpfen des Holzes hat nur einen geringen Einfluss auf den Prozess. Die Zuckerausbeuten sind ohne Dämpfen um ca. 2 % verringert, während die Ausbeuten an Hydrolyse- und Organosolv-Lignin jeweils um ca. 1 % erhöht sind. Der Anteil an Nebenprodukten ist nahezu unverändert. Das

Dämpfen des Holzes kann daher, zumindest beim Aufschluss von Buche, unterbleiben. In der industriellen Umsetzung wird eine kurzzeitige Dampfbehandlung aber evtl. für die effektive Befüllung des Kochers (steam packing) erforderlich sein.



**Abb. 5: Einfluss der Rinde und des Dämpfens auf den Aufschluss von Buchen-Sägewerks-Hackschnitzel (Pollmeier).** Aufschluss: 30-L-Kocher; 170 °C; 1,5 h; 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Flotte 4:1. Links: Ausbeute und Zusammensetzung der Faserstoffe: Rechts: Produktbilanz nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse. (Quelle: Uni-HH/TI)

Mit den Alfeld-Hackschnitzeln ohne Rinde wurde der Einfluss der Holzfeuchte auf den Aufschluss im 30-L-Kocher untersucht. Der Aufschluss erfolgte bei 170 °C für 1,5 h unter Einsatz von 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abb. 6).



**Abb. 6: Einfluss der Holzfeuchte auf den Aufschluss von Buchenholz hackschnitzeln ohne Rinde aus dem Zellstoffwerk Alfeld im 30-L-Kocher** (170 °C; 1,5 h; 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Flotte 4:1). Links: Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes. Rechts: Produktbilanz nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse, sowie Molmasse des Organosolv-Lignins (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Zusammensetzung des Faserstoffes nach dem Aufschluss wurde von der Holzfeuchte nur geringfügig beeinflusst (Abb. 6, links). Die Produktbilanz des Gesamtprozesses nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse zeigte aber einen Einfluss der Holzfeuchte (Abb. 6, rechts). Der Rückstand nach enzymatischer Hydrolyse war bei geringeren Holzfeuchten im Aufschluss (Trockengehalt des Holzes 73 % und 88 %) höher als bei dem Vergleichsversuch mit 60 % Trockengehalt. Bei diesen Versuchen ohne Rinde wurde kein Effekt der Holzfeuchte auf die Molmasse der Organosolv-Lignine festgestellt. Bei den Ergebnissen in Abb. 6 ist verwunderlich, dass nach Aufschluss mit 73 % Trockengehalt ein geringerer enzymatischer Abbau als bei dem Versuch mit 88 % Trockengehalt gefunden wurde (34,2 % versus 27,2 % Rückstand). Dieser Effekt ist für eine Pilot- oder Produktionsanlage sehr relevant. Bei der Lagerung des Holzes sollte daher eine starke Trocknung vermieden werden.

#### 1.1.1.4 Einfluss der Rinde auf die Produktbilanz und die Ligninqualität

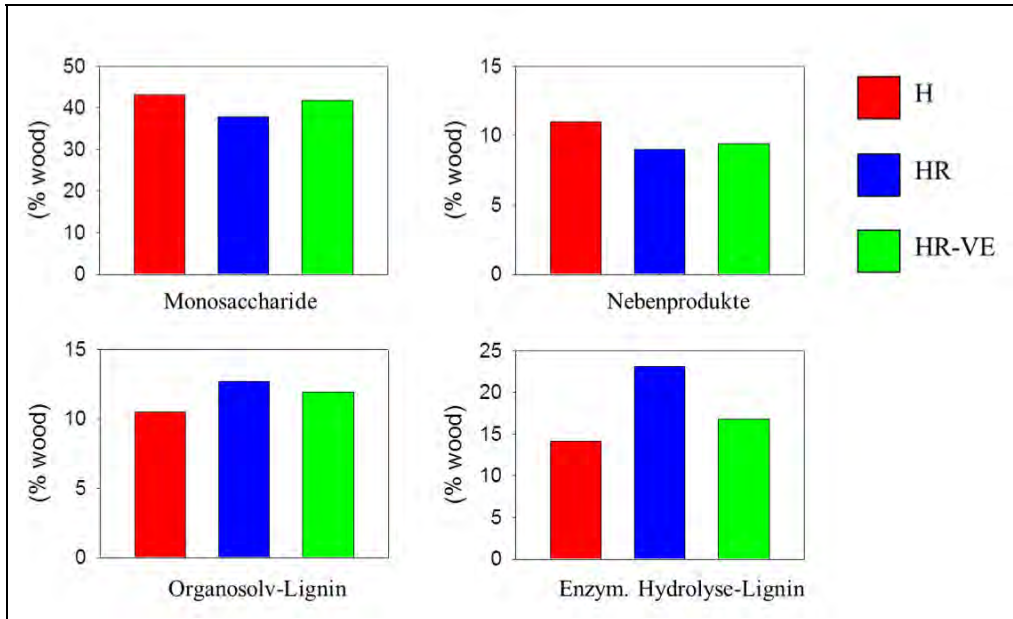
Ein wesentliches Ziel des Projektes liegt darin auch geringwertige Holzsegmente zu nutzen. Daher kommt der Frage wie die Rinde die Prozessbilanz und die Ligninqualität beeinflusst eine große Bedeutung zu. Da der 30-L-Kocher für die Bemusterung der Projektpartner stark ausgelastet war, wurden diese Untersuchungen zum Teil auch im kleineren Viertopfkoher mit 1 kg Holz durchgeführt.

Der Einfluss von Rinde auf den Aufschluss und die Qualität der erhaltenen Lignine wurde für die Aufschlussvarianten mit und ohne Schwefelsäure betrachtet. Dabei wurde der Aufschluss von Sägewerkshackschnitzeln ohne Rinde (H) sowie mit 12,5 % Rinde (HR) durchgeführt. Der Aufschluss mit Rinde wurde auch nach einer vorgeschalteten Vorextraktion mit Ethanol:Wasser bei 100 °C für 1 h untersucht (HR-VE).

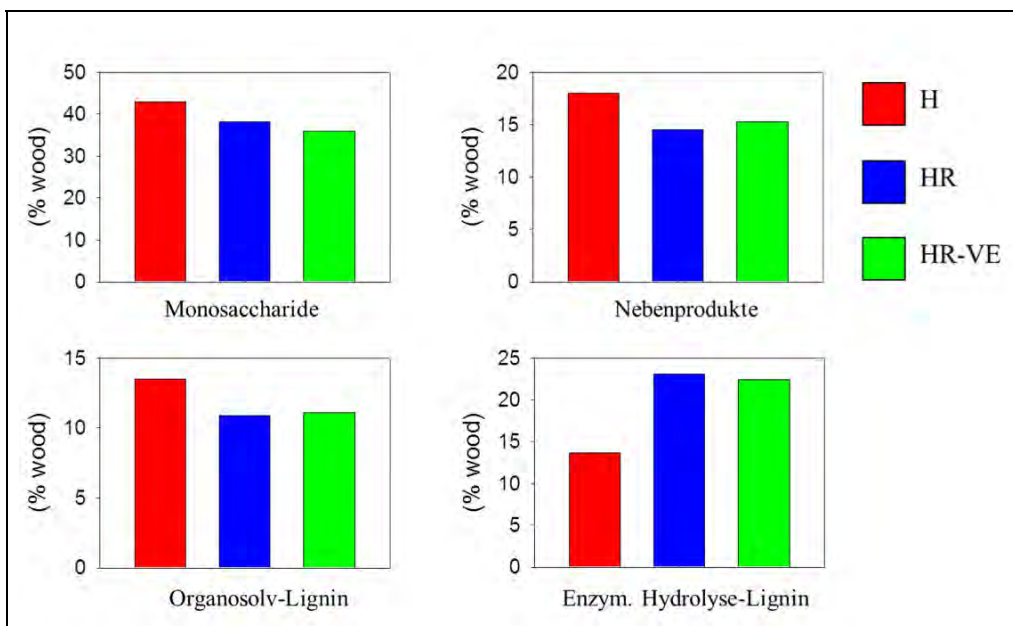
Die Bilanz nach dem Aufschluss des Rohstoffes bei 180 °C für 4 h ohne Einsatz von Schwefelsäure ist in Abb. 7 dargestellt. Die Monosaccharid-Ausbeute nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse fällt bei dem Rohstoff mit Rinde etwas geringer aus. Dieser Unterschied ist aber durch die veränderte Rohstoffzusammensetzung hervorgerufen und wird nicht durch eine Inhibierung der enzymatischen Hydrolyse bedingt. Auch die Nebenprodukte wie Furane und organische Säuren sind beim Einsatz von Rinde etwas reduziert. Die Ligninausbeuten an Organosolv- und Hydrolyse-Lignin fallen dagegen höher aus, was auf eine Anreicherung von Rindenbestandteilen in der Ligninfraktion hinweist. Dieser Effekt wird durch eine Vorextraktion der Rinde wahrscheinlich etwas gemildert. Die analoge Bilanz für die Aufschlussvariante unter Einsatz von 0,94 %  $H_2SO_4$  bei 170 °C für 2 h wird in Abb. 8 aufgeführt.

Auch hier ist die Ausbeute an Monosacchariden und Nebenprodukten durch die Rinde reduziert. Auch die Ausbeute an Organosolv-Lignin fällt bei Einsatz von Rinde geringer aus. Die Hydrolyse-Lignine sind dagegen beim Einsatz von Rinde auf einem deutlich erhöhten Niveau. Die Bedeutung der Vorextraktion beim Aufschluss von Holz mit Rinde ist anhand der Produktbilanz, zumindest beim Aufschluss mit  $H_2SO_4$  nicht so bedeutsam.

Für die Organosolv- und Hydrolyse-Lignine aus den aufgeführten Versuchen wurde eine umfassende Charakterisierung durchgeführt, um die Bedeutung der Rinde für die Qualität der Lignine zu beurteilen. Für alle Lignine wurden Molmassenverteilungen, Zuckergehalte, Aschegehalte und Brennwerte bestimmt. Die Organosolv-Lignine wurden zusätzlich umfassend durch Elementaranalyse,  $^{31}P$ -NMR sowie  $^1H$ -NMR nach Acetylierung untersucht. Die Ergebnisse sollen hier nicht im Einzelnen besprochen, sondern anhand von Radarplots zusammengefasst werden.



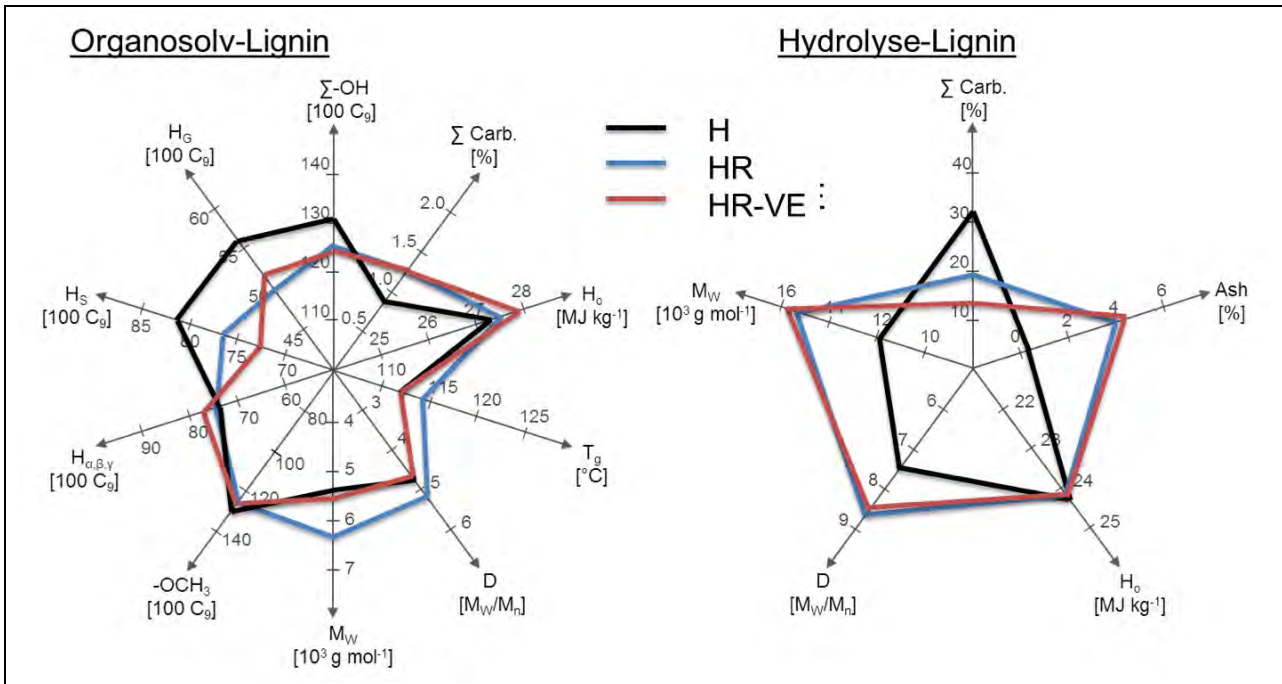
**Abb. 7: Einfluss von Rinde auf die Produktbilanz bei Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse von Buchenholz ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kochung (180 °C; 4 h; Flotte 3:1; Viertopfkoher). H: Holz ohne Rinde; HR: Holz mit Rinde; HR-VE: Holz mit Rinde und Vorextraktion (Quelle: Uni-HH/TI)**



**Abb. 8: Einfluss von Rinde auf die Produktbilanz bei Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse von Buchenholz mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kochung (170 °C; 2 h; 0,94 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Flotte 3:1; Viertopfkoher). H: Holz ohne Rinde; HR: Holz mit Rinde; HR-VE: Holz mit Rinde und Vorextraktion (Quelle: Uni-HH/TI)**

Beim Aufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lässt sich am Radarchart des Organosolv-Lignins ein leichter aber deutlicher Einfluss der Rinde erkennen (Abb. 9). Die Kohlenhydratgehalte steigen etwas an, und die OH-Gruppengehalte des Lignins sind reduziert. Es ist ebenfalls ein Anstieg der Molmasse und der Polydispersität zu erkennen. Bei den aliphatischen und aromatischen Protonen ergeben sich

ebenfalls Veränderungen, die auf eine Verschiebung der Massenbilanz, z.B. durch Rindenverunreinigungen (z.B. Wachse) zurückgehen könnten. Diese Effekte werden durch die Vorextraktion praktisch nicht signifikant gemildert. Die Änderungen bei den Organosolv-Ligninen sind aber gering im Vergleich zu den Änderungen der Hydrolyse-Lignine. Hier ergibt sich vor allem ein Anstieg der Aschegehalte auf ca. 4 % und ein sehr starker Anstieg der Molmasse und der Polydispersität.

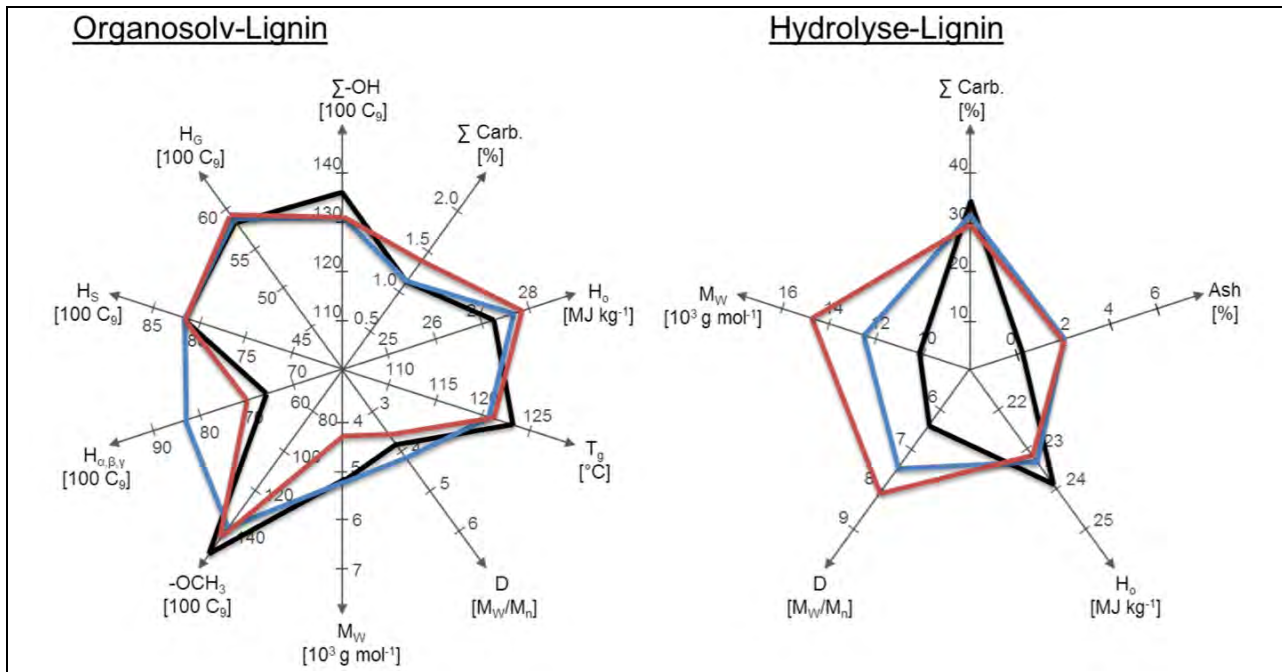


**Abb. 9: Einfluss von Rinde mit und ohne Vorextraktion auf die Eigenschaften von Organosolv- und Hydrolyse-Lignin beim Aufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kochung (180 °C; 4 h; Flotte 3:1; Viertopfkocher). H: Holz ohne Rinde; HR: Holz mit Rinde; HR-VE: Holz mit Rinde und Vorextraktion (Quelle: Uni-HH/TI)**

Beim Aufschluss unter Einsatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist der Einfluss der Rinde auf die Qualität des Organosolv-Lignins geringer (Abb. 10). Im Radarplot ist nur ein höherer Gehalt an aliphatischen Protonen zu erkennen, der wahrscheinlich auf die Signal-Überlappung des Lignins mit aliphatischen Rindenbestandteilen in der <sup>1</sup>H-NMR zurückgeht. An den Hydrolyse-Ligninen ist erneut eine Erhöhung der Molmassen und der Aschegehalte festzustellen. Bezüglich der Asche ist dieser Effekt aber nur halb so groß wie beim Aufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Rinden-Verunreinigungen führen also sowohl von den Massenbilanzen her (Abb. 7 und Abb. 8) als auch von der strukturellen Untersuchung (Abb. 9 und Abb. 10) vor allem zu einer Veränderung des Hydrolyse-Lignins. Dabei werden die Molmassen- und die Aschegehalte erhöht. Der Effekt auf die Asche wird durch den Einsatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Aufschluss um 50 % reduziert.

Bei den Organosolv-Ligninen sind die Einflüsse der Rinde beim Einsatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geringer. Die Vorextraktion hat nur einen geringen Einfluss auf die Lignin-Charakteristik. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass auch beim Aufschluss von geringwertigen Rohstoffen mit Rinde die Gewinnung eines hochwertigen Organosolv-Lignins möglich ist. Die Verunreinigungen aus der Rinde, sowie die anhaftenden anorganischen Verunreinigungen werden über den Faserstoff und die enzymatische Hydrolyse in das Hydrolyse-Lignin ausgeschleust. Dabei hat für beide Lignin-Fractionen der Aufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deutliche Vorteile gegenüber dem Aufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



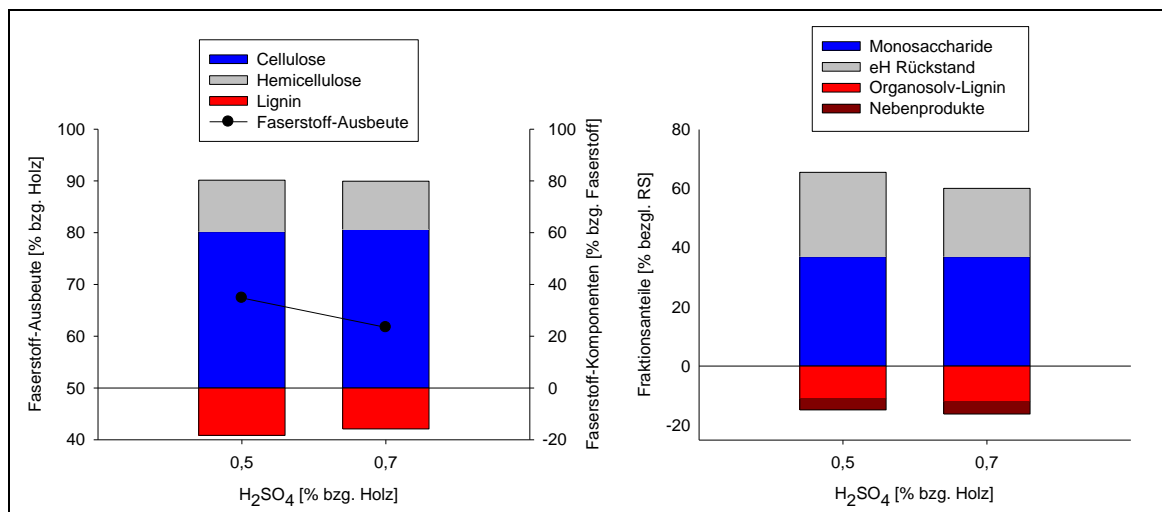
**Abb. 10: Einfluss von Rinde mit und ohne Vorextraktion auf die Eigenschaften von Organosolv- und Hydrolyse-Lignin beim Aufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in der Kochung (170 °C; 2 h; 0,94 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Flotte 3:1; Viertopfkoher). H: Holz ohne Rinde; HR: Holz mit Rinde; HR-VE: Holz mit Rinde und Vorextraktion (Quelle: Uni-HH/TI)**

### 1.1.1.5 Aufschluss von Pappel

Das Pappelholz wurde im 30-L-Kocher unter den Standardbedingungen für Buche aufgeschlossen (170 °C; 1,5 h; 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Zusätzlich wurde auch ein höherer Einsatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,7 %) untersucht. Der höhere Säureeinsatz führt zu einer geringfügigen Verringerung des Lignin- und Hemicellulosegehaltes im Faserstoff während der Cellulosegehalt praktisch unverändert bleibt. Die Ausbeute wird allerdings durch die Säure deutlich reduziert (Abb. 11, links). In der Produktbilanz führt die erhöhte Säuremenge nicht zu einer Veränderung der Zuckerausbeute (Abb. 11, rechts). Es werden allerdings etwas höhere Ausbeuten an Organosolv-Lignin und eine geringere Menge an Hydrolyse-Lignin erhalten. In der Massenbilanz wird der ein größerer Bilanzverlust deutlich, so dass auf ein stärkeres Vorkommen von Zersetzungsreaktionen geschlossen werden kann. Die Monosaccharidausbeuten der Pappel bleiben mit 37 % hinter den Ausbeuten für Buche zurück (41 %, Waldrestholz mit Rinde; Abb. 4, Seite 10). Gleichzeitig ist der Anteil von Hydrolyse-Lignin bei der Pappel deutlich höher (Pappel mit 0,7 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 23 %; Buche Waldrestholz mit 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 17,7 %).

Diese Ergebnisse erscheinen zuerst überraschend, da Pappel generell leichter delignifiziert werden kann als Buche. Bei der Erzeugung von Papierzellstoffen nach dem Organosolv-Verfahren sind Pappel und Aspe daher bevorzugte Rohstoffe. Es hatte sich aber bereits im Vorgängerprojekt LCB I gezeigt, dass der Aufschluss mit nachfolgender enzymatischer Hydrolyse für Pappel sehr intensive Reaktionsbedingungen erfordert. Dies ist wahrscheinlich auf die Überstruktur der Cellulose und ihre Einbindung in die Zellwandmatrix zurückzuführen. Der geringe Hemicellulosegehalt der Ausgangspappel führt beim Organosolv-Aufschluss offensichtlich zu einer Faserstruktur mit kompakten Celluloseanteilen, die für die Cellulasen nicht gut zugänglich ist. Für den Organosolv-Aufschluss von Pappel wäre eine weitere Intensivierung der Aufschlussbedingungen für eine Steigerung der Glucoseausbeute erforderlich. Dann werden aber in zunehmendem Maße die Hemicellulosen zersetzt werden, so dass mehr Inhibitoren für Fermentations-Prozesse entstehen.

Dieses Phänomen tritt beim Dampfdruckaufschluss mit nachfolgender enzymatischer Hydrolyse nicht auf, so dass Pappel für Dampfdruckprozesse ein besonders günstiger Rohstoff ist. Für den Organosolv-Aufschluss ist die Pappel dagegen der Buche unterlegen. Dies hatte sich schon in umfassenden Untersuchungen des Vorgängerprojektes gezeigt. Eine intensivere Untersuchung der Pappelaufschlüsse im 30-L-Kocher wäre wünschenswert gewesen. Dies war aufgrund von Personal- und Kapazitätsengpässen am 30-L-Kocher nicht möglich, da der Hauptschwerpunkt für die Entwicklung und Unterstützung der Pilotanlage auf der Buche lag.



**Abb. 11: Einfluss der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmenge auf den Aufschluss von Pappelhackschnitteln mit Rinde aus einer Schnellwuchsplantage (Soltau) im 30-L-Kocher (170 °C; 1,5 h; Flotte 4:1).** Links: Ausbeute und Zusammensetzung des Faserstoffes; Rechts: Produktbilanz nach Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse. (Quelle: Uni-HH/TI)

### 1.1.1.6 Vergleich von Pappel- und Buchen-Organosolv-Lignin

Es wurden zwei Pappellignine aus den Aufschlüssen im 30-L-Kocher isoliert und mit Buchenligninen verglichen, die unter identischen Bedingungen erzeugt wurden (Tab. 2). Die Aufschlüsse wurden dabei bei 170 °C für 90 min durchgeführt, wobei jeweils Versuche mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmengen von 0,5 % und 0,7 % vorgenommen wurden.

Es zeigt sich, dass die Molmassen der Pappellignine deutlich höher sind als die der Buchenlignine. Während bei Buche eine höhere H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Einsatzmenge zu einer erheblichen Reduzierung der Zuckerverunreinigungen im Lignin führt und damit einem Anstieg des Klasonligningehaltes, ist bei beiden Pappelligninen mit ca. 5 % ein verhältnismäßig hoher Restzuckeranteil festzustellen.

Die Gehalte an phenolischen OH-Gruppen sind im Pappellignin deutlich geringer, was auf die höhere Molmasse zurückgeführt werden könnte. Diese Differenz ist aber vor allem auf eine geringere Anzahl freier phenolischer S-Bausteine zurückzuführen, während die Anzahl freier G-Bausteine ähnlich und die Anzahl freier H-Bausteine höher ist als bei der Buche. Da die G- und H-Bausteine für die Reaktivität der Lignine wichtiger sind, muss der geringere phenolische OH-Gehalt keine Qualitätsverringering hinsichtlich der Ligninverwendung bedeuten. Die aliphatischen OH-Gruppen des Pappellignins werden durch den höheren Säureeinsatz nicht beeinflusst, was sicherlich durch den gleichbleibend hohen Kohlenhydratgehalt des Lignins bedingt ist. Auffällig ist, dass die Pappellignine deutlich höhere Carboxylgruppenanteile aufweisen, die sich durch den natürlichen p-Hydroxybenzoesäuregehalt des Pappelholzes erklären lassen. Dies könnte auch der Grund für den vergleichsweise geringen Anteil an Methoxygruppen sein.



Die Aschegehalte und Schwefelgehalte sind auch bei den Pappelligninen sehr gering bzw. unterhalb der Nachweisgrenze. In der Elementaranalyse lassen sich darüber hinaus keine grundlegenden Unterschiede zwischen Buchen- und Pappelligninen feststellen.

**Tab. 2: Charakteristik von Organosolv-Ligninen aus Pappel und Buchenholz**, Aufschluss: 30-L-Kocher, 170 °C, 90 min, Flotte 4:1, 0,5 und 0,7 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Quelle: Uni-HH/TI)

<b>Aufschluss</b>	<b>L 145 + 146</b>	<b>L 150</b>	<b>L 167</b>	<b>L 168</b>
<b>Rohstoff</b>	<b>Buche Alfeld</b>		<b>Pappel Soltau</b>	
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Holz atro [%]</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>
M <sub>w</sub> [g/mol]	4.100	3.100	6.000	6.300
Dispersität	4,1	3,4	4,7	4,6
Gesamtzucker [%]	4,5	1,8	4,8	5,2
Klasonlignin [%]	87,4	91,8	87,9	85,6
säurelösl. Lignin [%]	2,0	1,6	2,0	2,3
MeO [%]	21,2	23,0	16,1	17,0
Asche [%]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Gruppen gemäß <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie [mmol/g]</b>				
• OH (phenol. ges.)	2,16	2,13	1,35	1,29
• OH (arom. S)	1,18	1,28	0,58	0,64
• OH (arom. G)	0,78	0,63	0,53	0,39
• OH (arom. H)	0,09	0,02	0,19	0,19
• OH (arom. kond.)	0,11	0,2	0,05	0,06
• OH (aliph.)	4,26	2,84	3,53	3,45
• COOH	0,1	0,09	0,22	0,2
<b>Elementaranalyse [%]</b>				
• Kohlenstoff (C)	61,2	62,9	62	62,3
• Wasserstoff (H)	6,2	6,1	6,3	6,1
• Stickstoff (N)	0,3	0,3	1,2	1,0
• Schwefel (S)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
• Sauerstoff (O)	31,5	30,7	30,5	30,6

#### 1.1.1.7 Bemusterung der Projektpartner

Die Projektpartner wurden mit Produkten aus den Aufschlüssen im 30-L-Kocher bemustert:

Mutterlauge:	136 kg
Organosolv-Lignin:	5 kg
Faserstoff:	133 kg
Fällungs-Überstand:	13 kg

Zusätzlich wurden die Lignine für eigene Arbeiten zur Verwertung der Ligninfraktionen erzeugt.





ein *scale up* vom 500-ml-Autoklav auf einen 13-l-Autoklav. In diesem wurden für beide Hölzer mehrere hintereinander folgende Aufschlüsse in der beschriebenen quasi-kontinuierlichen Fahrweise durchgeführt und die sich einstellenden Gleichgewichte zwischen den Fraktionen ermittelt.

Die Charakterisierung des Ausgangsmaterials sowie der Produktfraktionen hinsichtlich des Gehalts an verschiedenen Monosacchariden, deren Abbauprodukte sowie Lignin erfolgte nach Vorschrift des National Renewable Energy Laboratory (NREL). Die angewendeten Analysemethoden zur Identifikation der Fraktionen waren IR-Spektroskopie, CHO-Elementaranalyse sowie Gel-permeationchromatographie (GPC).

### 1.1.2.3 Durchführung und Ergebnisse der Screening-Versuche zur Optimierung des Organosolv-Aufschlusses mit Pappelholz

Erste Vorversuche im Rahmen des Projektes dienten dem Fraunhofer ICT zur Ermittlung des optimalen Verhältnisses von Biomasse zur Ethanol:Wasser-Mischung, dem sogenannten Flottenverhältnis (Trockenmasse Holz (atro):LM). Dazu wurden im 500-ml-Autoklav drei Versuche bei einer Verweilzeit von 180 min, einer Temperatur von 190 °C und mit einer Ethanol:Wasser-Mischung (Lösungsmittel) von 50:50 durchgeführt. Das Flottenverhältnis wurde dabei zwischen 1:5, 1:6 und 1:7 variiert.

Es stellte sich heraus, dass bei gleichzeitig sinkender Faserausbeute die Lignin- und Zuckermenge und somit der Gesamtanteil an gelösten Stoffen mit steigendem Anteil an Lösungsmittel tendenziell zunimmt. So konnte bei einem Flottenverhältnis von 1:7 eine Delignifizierung von nahezu 50 % des im Pappelholz vorkommenden Lignins und somit auch die höchste Extraktionsrate von Polysacchariden und Lignin erreicht werden. Mit diesem Flottenverhältnis (Feststoff:Lösungsmittel) wurden nun mittels statistischer Versuchsplanung die Versuche zur Optimierung der Ausbeuten an Cellulose, Hemicellulose und Lignin berechnet (Tab. 3).

Die zu ermittelnden Größen für die Optimierung der Organosolv-Aufschlüsse waren gravimetrische Massenausbeuten von Lignin, Fasermaterial und Gesamtzuckerausbeute der Hemicelluloselösung. Analytisch wurde in den Fasern Cellulose als Glucose bestimmt sowie Xylose und Restlignin. In der Hemicelluloselösung wurden Xylose und Glucose, sowie Abbauprodukte wie HMF, Furfural und Säuren bestimmt.

Von der Ligninfraktion wurden infrarotspektroskopische (IR) Aufnahmen gemacht und die Molmassenverteilung bestimmt. Bei den Versuchen mit Pappelholz wurde jeweils eine gravimetrische Auswertung für die extrahierbare Menge an Lignin aus der Aufschluslösung (LA) und eine für die Summe aller Lignine, aus der Aufschluss- und Waschlösung (LAW), erstellt.

Für die Aufarbeitung der **Cellulose** zu Folgeprodukten ist ein hoher Glucosegehalt in der gewonnenen Faserfraktion erwünscht. Lignin und Hemicellulosen sollen daher vollständig entfernt werden, ohne dass allerdings die Glucose bereits abgebaut wird. Jegliche Begleitstoffe beeinträchtigen die Weiterverarbeitung und vermindern die Qualität der Endprodukte. Die Berechnung für die optimale Parameterwahl ergab, dass bei einer Ethanolkonzentration von 25 %, einer Temperatur von 160 °C und einer Verweilzeit von 240 min eine 99 %ige Glucoseausbeute aus der Faserfraktion erreicht werden kann.

**Tab. 3: Versuchsbedingungen aus der stat. Versuchsplanung für Pappelholz** (Quelle: ICT)

P-OPT	Temperatur T [°C]	Verweilzeit t [min]	w EtOH [%]
1	220	180	75
2	160	120	50
3	190	240	75
4	190	180	50
5	190	180	50
6	160	180	75
7	190	180	50
8	190	120	25
9	190	120	75
10	160	240	50
11	220	180	25
12	160	180	25
13	220	240	50
14	220	120	50
15	190	240	25

Da jedoch eine hohe Glucoseausbeute keine Aussage über die Reinheit der Cellulose erlaubt, müssen auch die Xylose- (w X in F) und Ligningehalte (w L in F) in der Faserfraktion berücksichtigt werden. Dabei sollen niedrige Xylose- und Ligningehalte und ein hoher Glucosegehalt (w G in F) erzielt werden. Für jede Komponente wurden mit Hilfe der statistischen Auswertung die optimalen Versuchsparameter berechnet (siehe Tab. 4). Der Einfluss der Versuchsparameter auf den Massenanteil an Glucose, Xylose und Lignin ist in Abb. 15a-c graphisch dargestellt.

**Tab. 4: Optimale Versuchsbedingungen** (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]	R <sup>2</sup> [%]
<b>w G in F [max]</b>	220	120,00	61,44	82,43	86,25
<b>w X in F [min]</b>	220	240,00	25,00	± 0	77,11
<b>w L in F [min]</b>	220	196,11	75,00	9,76	94,16

Die Reinheit der Cellulosefaser wird durch eine hohe Aufschlusstemperatur von 220 °C, eine Verweilzeit t = 237 min und eine Ethanolkonzentration w<sub>Ethanol</sub> = 60 % begünstigt, da dann sowohl die Lignine als auch die Hemicellulosen aus den Fasern entfernt werden. Bei dieser Temperatur werden die Xylofen extrahiert und das Lignin besser gelöst, allerdings wird auch ein Anteil der Glucose abgebaut. Die gravimetrische Ausbeute zeigt, dass bei diesen Bedingungen maximal

55 % des Holzes in Form von Lignin und Kohlenhydraten extrahiert werden. Bei einer niedrigen Reaktionstemperatur wird zwar ein hoher Gehalt an Glucose in der Faser erzielt aber der Anteil an Lignin und Xylosen ist in dieser Fraktion ebenfalls vergleichsweise hoch.

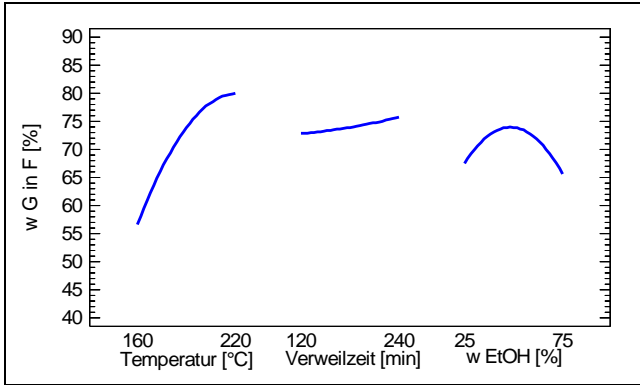


Abb. 15a: Einfluss der Versuchsp Parameter auf den Massenanteil an Glucose (Quelle: ICT)

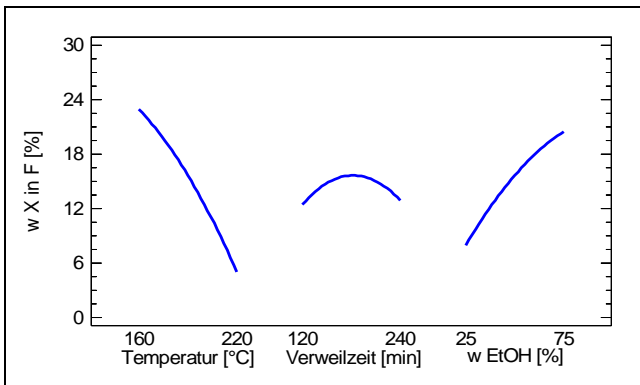


Abb. 15b: Einfluss der Versuchsp Parameter auf den Massenanteil an Xylose (Quelle: ICT)

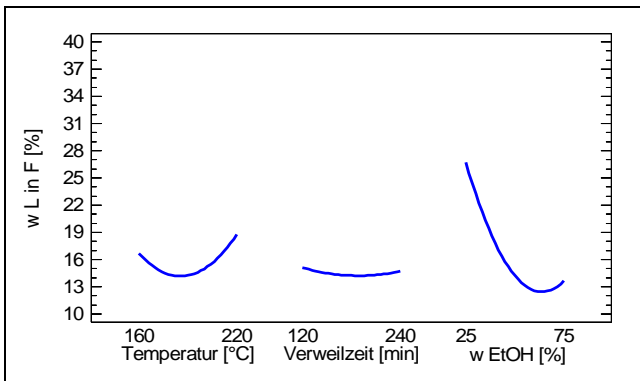


Abb. 15c: Einfluss der Versuchsp Parameter auf den Massenanteil an Lignin (Quelle: ICT)

Bei tiefen Temperaturen werden für das Herauslösen der Lignine und Hemicellulosen aus den Fasern längere Verweilzeiten benötigt. Dies hat zur Folge, dass die Cellulose zu Glucose degradiert und danach zunehmend in ihre Abbauprodukte überführt wird. Die Wahl der Prozessparameter hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Reinheit der Cellulose und ist je nach gewünschtem Produkt unterschiedlich.

Die nächste Zielgröße ist die Maximierung der Ausbeute der Gesamtzucker sowie der speziell der Xylose in der gewonnenen Hemicellulosefraktion. Für die Berechnung der Ausbeuten der Gesamtzucker in der Hemicellulose-Lösung (Y<sub>H</sub>) wird die Feststoffbestimmung herangezogen. Die gravimetrisch ermittelte Menge an Feststoff in der Lösung wird auf die eingesetzte Menge an Holz bezogen.

Die grafische Darstellung in Abb. 16 zeigt, dass mit zunehmender Ethanolkonzentration die Zuckerausbeute abnimmt, da die Zuckerbausteine schlechter aus dem Pappelholz gelöst werden. Die direkte Analyse der Hemicellulose-Lösung auf Abbauprodukte zeigte, dass keine niedermolekularen Säuren vorhanden sind. Mit steigendem Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch können somit die oligomeren Zucker besser aus dem Holz gelöst werden. Neben der Ethanolkonzentration zeigt auch die Temperatur einen großen Einfluss auf die Zuckerbeute. Die Auswertungen der Celluloseergebnisse zeigten bereits, dass hohe Aufschlusstemperaturen Hemicellulosen effizienter aus den Fasern lösen. Jedoch reagieren die empfindlichen Zucker bei hoher Aufschlusstemperatur zu Folgeprodukten, wie Furfural oder Ameisensäure weiter. Daher ist auch hier eine gezielte Wahl der Aufschlussbedingungen erforderlich. Die durch die Abnahme des Xyloseanteils in der Faserfraktion bedingte Zunahme der Xylosekonzentration in der Hemicellulosenfraktion – bei hohen Temperaturen – kann hier bestätigt werden.

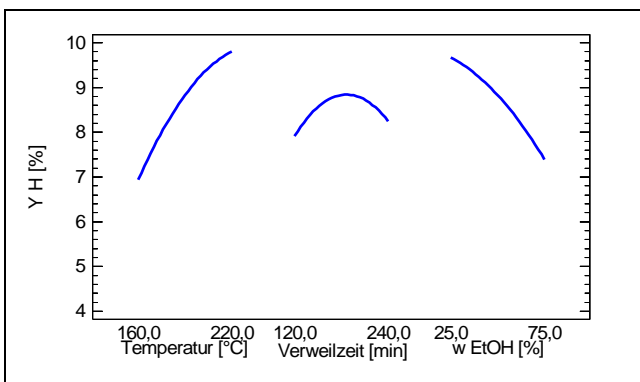


Abb. 16: Einfluss der Versuchsparameter auf die Ausbeute an Gesamtzucker (Quelle: ICT)

Die Auswertung der Versuchsreihe zeigt, dass bei einem Massenanteil von Ethanol  $w_{\text{Ethanol}} = 75\%$  bei einer Temperatur von  $T = 219\text{ °C}$  und einer Verweilzeit von ca.  $t = 220\text{ min}$  eine optimale Gesamtzuckerausbeute von  $10,09\%$  erreicht werden kann (Abb. 17). Gemäß der NREL-Analyse beträgt der Anteil der Xylose im Ausgangsmaterial  $17,1\%$ . Somit können unter den optimalen Bedingungen  $59\%$  der enthaltenen Xylose extrahiert werden. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der berechneten Abhängigkeit der Hemicellulosenausbeute beträgt  $95,90\%$ .

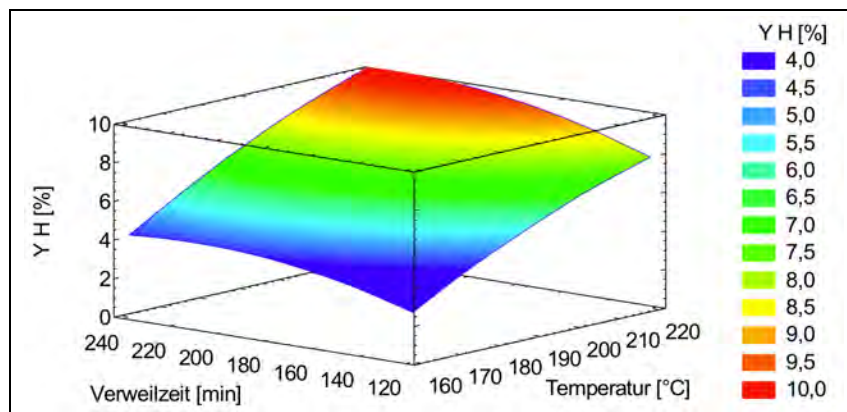


Abb. 17: Abhängigkeit der Hemicellulosenausbeute von T und t bei  $w_{\text{EtOH}} = 75\%$  (Quelle: ICT)

Für die weitere Aufarbeitung der Xylose zu Folgeprodukten ist ein hoher Xylosegehalt bzw. ein möglichst geringer Glucose- sowie Ligningehalt in der Hemicellulosenfraktion erwünscht. Die direkte Messung der Hemicellulosen-Lösung ergab, dass keine Monomere sowie Abbauprodukte vorhanden sind. Somit liegen alle Zuckerbausteine als Oligomere vor.

In der folgenden Auswertung der Haupteinflüsse (Abb. 18) zeigt sich, dass durch eine hohe Ethanolkonzentration der Xylosegehalt in der Hemicellulose-Lösung abnimmt. Dabei regieren die Zucker durch eine Hydrolysereaktion zu ihren Abbauprodukten. Durch hohe Aufschlusstemperaturen werden zwar die Hemicellulosen weitgehend aus den Fasern entfernt, jedoch wird auch die Entstehung von Abbauprodukten begünstigt.

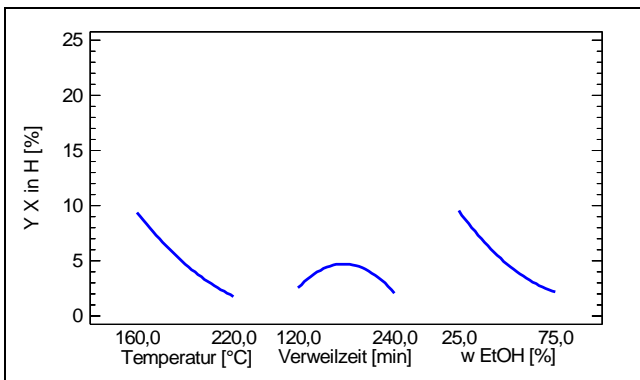


Abb. 18: Einfluss der Versuchsparameter auf die Ausbeute an Xylose (Quelle: ICT)

Die Berechnung für die optimale Parameterwahl ergab, dass bei einer Ethanolkonzentration von 25 %, einer Temperatur von 160 °C und einer Verweilzeit von 190 min 21 % der im Pappelholz vorkommenden Xylose extrahiert werden können.

Die Auswertung der gesamten statistischen Versuchsreihe zeigte für das Zielprodukt **Lignin** aus der Aufschlusslösung (LA) eine maximale Ausbeute von 71,77 %. Die entsprechenden Aufschlussparameter waren eine Temperatur von  $T = 220$  °C, eine Verweilzeit von  $t = 203$  min bei einer Ethanolkonzentration von  $w_{\text{Ethanol}} = 67$  % bei einem Flottenverhältnis von 1:7 (Holz(atro):LM). Wird die Summe des aus der Aufschluss- und Waschlösung (LAW) gewonnenen Lignins betrachtet ergibt die Auswertung der statistischen Versuchsreihe folgende Daten: 87,83 % LAW – 220 °C, 194 min, 68% EtOH. In der folgenden Abb. 19 ist die Abhängigkeit der Ligninausbeute von der Temperatur und der Ethanolkonzentration bezogen auf die Ausbeute Gesamtignin (Summe aus Aufschluss- und Waschlösung) dargestellt.

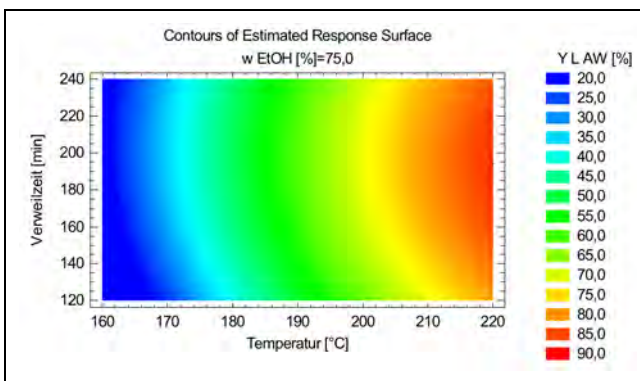


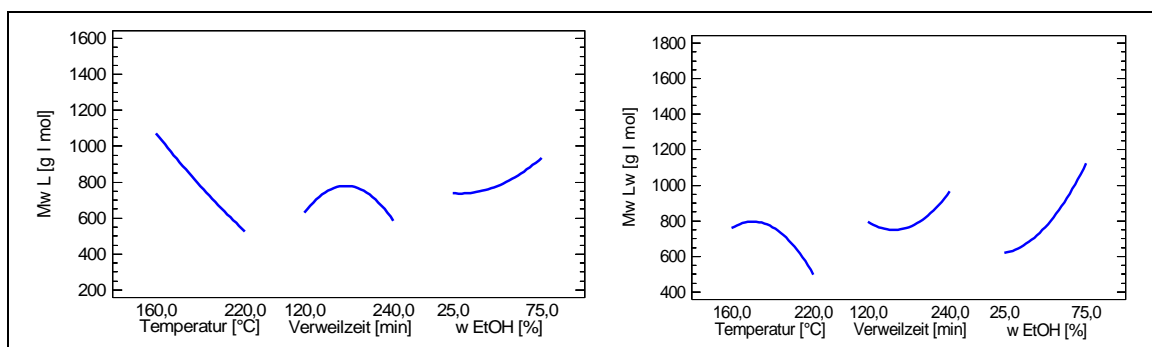
Abb. 19: Abhängigkeit der Ligninausbeute von T und t bei  $w_{\text{EtOH}} = 75$  % (Quelle: ICT)



Für die Beurteilung der Molmassenverteilung der generierten Lignine aus dem Versuchs-Screening wurde jeweils eine Auswertung für die extrahierbare Menge an Lignin aus der Aufschluss- und Waschlösung erstellt.

Für die spätere Weiterverarbeitung ist die Molekularmasse der Lignine ausschlaggebend. Daher wurden die gewonnenen Lignine durch eine GPC-Analyse charakterisiert. Durch verschiedene Aufschlussparameter konnten Lignine in einem Molmassenbereich von  $M_w \sim 250 - 1.700$  g/mol hergestellt werden.

Es wurden die Effekte der Versuchsparameter für die Gewinnung von Lignin mit unterschiedlichen Molmassen aus der Aufschluss- und Waschlösung ermittelt (Abb. 20). In der grafischen Darstellung der Haupteffekte ist klar zu erkennen, dass besonders bei den Ligninen gefällt aus der Aufschlusslösung mit steigender Temperatur ein drastischer Molekulargewichtsabbau durch die hydrolytische Spaltung der Etherbindungen im Lignin eintritt. Die Temperatur beeinflusst die Molekülgröße der beiden generierten Lignine signifikant. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass bei einer höheren Ethanolkonzentration im Lösungsmittelgemisch die höhermolekularen Lignine besser aus dem Fasermaterial extrahiert werden. Somit sind, je nach Anwendungsgebiet des Lignins, die Versuchsparameter unterschiedlich.



**Abb. 20: Haupteffekte der Versuchsparameter auf die Molekularmasse von Lignin aus der Aufschlusslösung (links) und der Waschlösung (rechts) (Quelle: ICT)**

In der folgenden Tab. 5 sind die Versuchsparameter zur Maximierung bzw. zur Minimierung der Molekulargewichte von Lignin in der Aufschlusslösung (LA) und der Waschlösung (LW) aufgezeigt.

**Tab. 5: Optimale Versuchsbedingungen (Quelle: ICT)**

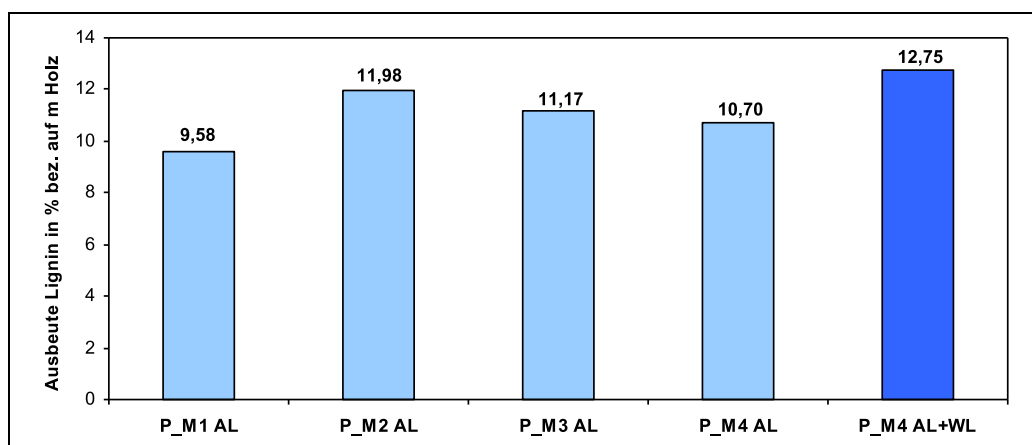
Faktor	Low	High	Optimum: minimize Mw LA	Optimum: maximize Mw LA	Optimum: minimize Mw LW	Optimum: maximize Mw LW
T [°C]	160	220	220	160	220	180
t [min]	120	240	240	188	213	240
w <sub>EtOH</sub> [%]	25	75	26	75	25	75
<b>Optimalwert M<sub>w</sub> (aus Simulation) [g/mol]</b>			<b>75</b>	<b>1.322</b>	<b>258</b>	<b>1.538</b>

So kann beispielsweise bei Bedingungen von  $T = 220\text{ °C}$  und 240 min Verweilzeit sowie einer Ethanolkonzentration von 26 % für die Lignine in der Aufschlusslösung das niedrigste Molekulargewicht erzielt werden. Da es sich um eine mathematische Simulation handelt werden dabei niedrigere Werte als theoretisch möglich ausgegeben. Der Trend ist aber einwandfrei zu belegen. Diese Lignine wurden hauptsächlich bei Dynea (3.1.1, ab S. 147 u. 3.1.2, ab S. 224) verarbeitet. Ist für die Weiterverarbeitung ein hohes Molekulargewicht erforderlich, so wie es u.a. TECNARO (3.1.3, ab S. 243) anstrebte, sind die optimalen Parameter  $160\text{ °C}$ , 188 min Verweilzeit und 75 % Ethanol im Lösungsmittel.

Die Molekulargewichte der Lignine aus der Waschlösung wurden nur der Vollständigkeit halber vermessen, da die Ausbeuten gering waren. Allerdings sind auch hier die Tendenzen vergleichbar denen der Aufschlusslösung.

Nach diesen Screening-Versuchen wurden die für eine maximale Ligninausbeute optimierten Prozessparameter auf einen quasi-kontinuierlichen Prozess übertragen. Dabei wurde bei drei hintereinander durchgeführten Aufschlüssen die Waschlösung des Fasermaterials als Kochlauge für den nächsten Aufschluss verwendet. Bei gleichzeitiger Lösungsmittel:Wasser-Reduktion steigt die Ligninausbeute von ca. 71 % auf 88 % bezogen auf den Ligninanteil von 24,5 % im Ausgangsmaterial.

In einigen Vorversuchen für ein *scale up* konnte aufgrund der Reaktorgeometrie des 13-L-Autoklaven ein neues Flottenverhältnis ermittelt werden. Dabei konnte das Verhältnis von Holz (atro) zu Lösungsmittelgemisch von 1:7 auf 1:5 verringert werden. Somit konnte, unter optimalen Prozessparametern ( $T = 220\text{ °C}$ ;  $t = 200\text{ min}$  und  $w_{\text{Ethanol}} = 67\%$ ), die Ligninausbeute von 35 % bezogen auf 24,5 % Lignin im Ausgangsmaterial (bzw. 8,5 % bezogen auf atro Holz) im ersten Aufschluss auf 39 % (bzw. 9,6 %) gesteigert werden. Daraufhin wurden vier hintereinander folgende Aufschlüsse in kontinuierlicher Fahrweise im 13-L-Autoklav durchgeführt und eine maximale Ligninausbeute von 49,0 % (12,0 % bezogen auf atro Holz) erreicht. Die Ausbeuten der einzelnen Versuche sind in Abb. 21 dargestellt.



**Abb. 21: Lignin-Ausbeuten bei den „quasi-kontinuierlichen“ Aufschlüssen**  
(Quelle: ICT)

Zum Vergleich wurden in zwei weiteren Versuchen die Waschlösungen nicht als Lösungsmittel für den Folgeaufschluss verwendet sondern separat gefällt (siehe Abb. 22). Durch diese Vorgehensweise konnten maximal ca. 42,0 % (ca. 10,0 % bezogen auf atro Holz) des in Pappelholz vorhandenen Lignins extrahiert werden.

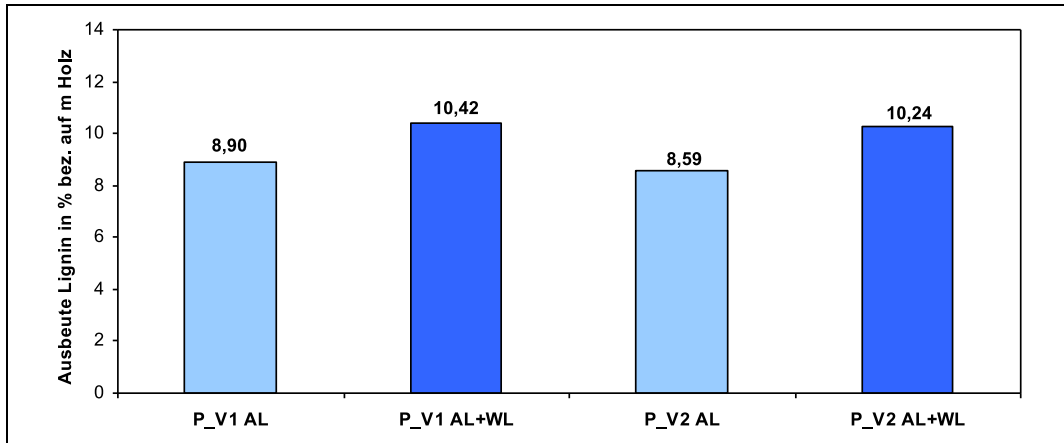


Abb. 22: Lignin-Ausbeuten bei den diskontinuierlichen Aufschlüssen (Quelle: ICT)

Im Laufe des gesamten Prozesses wurden den Projektpartnern verschiedene Lignine sowie Fasermaterialien und Hemicelluloselösungen zur Verfügung gestellt. Dabei konnten durch kontrollierte Prozessbedingungen die Fraktionen entsprechend der nachfolgenden Anwendung auf Wunsch optimiert werden.

**1.1.2.4 Durchführung und Ergebnisse der Screening-Versuche zur Optimierung des Organosolv-Aufschlusses mit Buchenholz**

Auch bei diesen Batch-Versuchen wurden, wie bei den Optimierungen für Pappelholz, mittels statistischer Versuchsplanung 15 Experimente definiert und durchgeführt. Die Bewertungskriterien für die drei Fraktionen sind auch hier dieselben. Allerdings wurde hier keine Lignin-Fällung aus der Waschlösung angestrebt, daher beziehen sich die Ergebnisse der Ligninfraktion nur auf den Ligninanteil in der Aufschlusslösung.

Für die Zielgröße **Cellulose** kann eine hohe Qualität erzielt werden, wenn die Extraktion der anderen Komponenten maximal ist. Darunter leidet zwar die Ausbeute an Fasermaterial (Y F), die Qualität der Cellulose nimmt dafür zu. Die Auswertung des Screenings zeigt, dass mit steigendem Ethanolgehalt der Aufschlusslösung eine höhere Aufschlusstemperatur gewählt werden kann, ohne dass die Reinheit der Faserfraktion (w G in F) zurückgeht. Höhere Temperaturen und Verweilzeiten ergeben eine bessere Delignifizierung und vollständige Entfernung der Hemicellulosen. Optimale Reaktionsbedingungen hierfür waren eine Temperatur  $T = 220\text{ °C}$ , eine Verweilzeit  $t = 207\text{ min}$  und eine Ethanolkonzentration  $w_{\text{Ethanol}} = 54\text{ %}$ . Dadurch konnten ca. 57 % des Holzes und somit ein hoher Anteil der neben Cellulose enthaltenen Komponenten umgesetzt bzw. aus der Faserfraktion entfernt werden. Die optimierten Versuchsbedingungen sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6: Optimale Versuchsbedingungen (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]	R <sup>2</sup> [%]
Y F [min]	220,00	206,95	53,79	42,93	98,04
w G in F [max]	200,60	173,05	59,52	92,70	86,30

Abb. 23 zeigt die berechneten optimalen Parameter (220 °C, 175 min und 65 % Ethanol im Lösungsmittel) für eine hohe Celluloseausbeute und eine möglichst niedrige Ligninkonzentration im Fasermaterial. Unter diesen Bedingungen sind noch 17,7 % Lignin in den Fasern von 21,5 % Lignin im Ausgangsmaterial und 91,7 % Cellulose von 37,3 % Cellulose im Ausgangsmaterial.

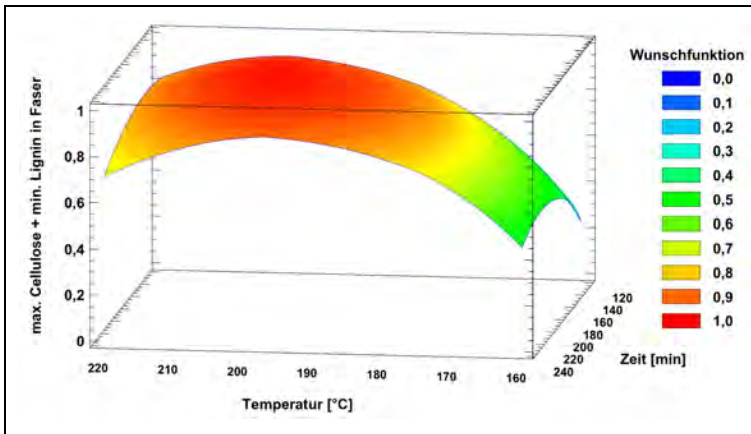


Abb. 23: Maximale Celluloseausbeute bei gleichzeitiger Minimierung des Ligninanteils in der Restfaser (Quelle: ICT)

Für die Komponente **Hemicellulose** konnte die Gesamtzuckerausbeute in der wässrigen Hemicellulosefraktion bei einer Temperatur  $T = 220\text{ °C}$ , einer Verweilzeit  $t = 240\text{ min}$  und einer Ethanolkonzentration von  $w_{\text{Ethanol}} = 75\%$  auf maximal 8,82 % gebracht werden. Bedingt durch hohe Prozesstemperaturen wird die Hemicellulose zwar effizienter aus der Lignocellulose heraus gelöst, jedoch gleichzeitig in ihre Abbauprodukte überführt. Für die spätere Verwendung der in der Hemicellulose befindlichen Xylose wirken sich mildere Aufschlussbedingungen positiv auf die Xyloseausbeute aus. Unter dafür optimalen Bedingungen ( $T = 160\text{ °C}$ ,  $t = 177\text{ min}$ ,  $w_{\text{Ethanol}} = 25\%$ ) konnten statistisch etwa 38 % des im Buchenholz vorhandenen Xylans nach der sauren Hydrolyse als Xylose gewonnen werden. Der Rest geht, bedingt durch die Aufschlussbedingungen, in furanartige Nebenprodukte über. Die Abhängigkeit der Xyloseausbeute der Hemicelluloselösung von Temperatur und Zeit bei einer Ethanolkonzentration von 25 % im Lösungsmittel ist in der folgenden Abb. 24 für die gesamten Optimierungsversuche dargestellt.

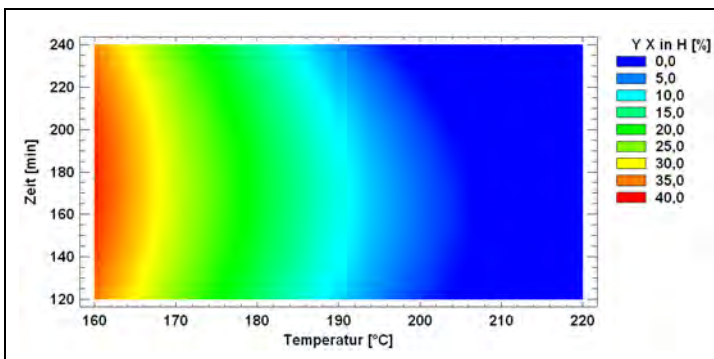
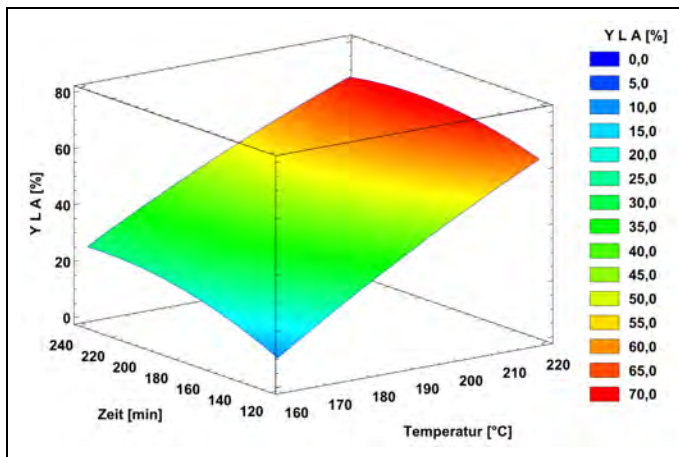


Abb. 24: Abhängigkeit der Xyloseausbeute von  $T$  und  $t$  bei  $w_{\text{EtOH}} = 25\%$  (Quelle: ICT)

Die Auswertung des Screenings für die Zielgröße **Lignin** zeigte, dass die Ethanol-Konzentration sowie die Temperatur einen großen Einfluss auf die Ligninausbeute nehmen. Aufgrund der Struktur und der Eigenschaften der Ligninsubstrukturen ist der Lösungsprozess bei einer bestimmten Polarität des Lösungsmittels optimal. Mit steigenden Prozesstemperaturen werden die Delignifizierung sowie die Extraktion der Polysaccharide durch die Spaltung der Bindungen erhöht.

Die Auswertung der gesamten Versuchsreihe zeigte für das Zielprodukt Lignin eine maximale Ausbeute von ca. 70,77 %. Die Ausbeute bzw. die maximale Extraktionsrate von Lignin bezieht sich auf den im Ausgangsmaterial mittels NREL-Analyse bestimmten Ligninanteil von 27,8 %. Die entsprechenden Aufschlussparameter waren eine Temperatur von  $T = 220 \text{ °C}$ , eine Verweilzeit von  $t = 3,3 \text{ h}$  bei einer Ethanolkonzentration von  $w_{\text{Ethanol}} = 65 \text{ %}$  und einem Flottenverhältnis von 1:4,7 (Holz (atro):LM). Abb. 25 zeigt den Verlauf der Ligninausbeuten in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit bei einer optimierten Ethanolkonzentration von 65 % Ethanol im Lösungsmittel.



**Abb. 25: Abhängigkeit der Ligninausbeute von T und t bei  $w_{\text{EtOH}} = 65 \text{ %}$**  (Quelle: ICT)

Die gewonnenen Lignine aus allen Screening-Experimenten wurden durch eine GPC-Analyse charakterisiert. Durch verschiedene Aufschlussparameter konnten Lignine in einem Molmassenbereich von  $M_w \sim 150 - 1.700 \text{ g/mol}$  hergestellt werden. Durch die gezielte Auswahl der Prozessparameter kann somit Lignin mit einer gewünschten Molekülgrößenverteilung hergestellt werden. Die folgende Tab. 7 gibt die berechneten Werte an.

**Tab. 7: Aufschlussparameter für Lignine unterschiedlicher Molekularmassen** (Quelle: ICT)

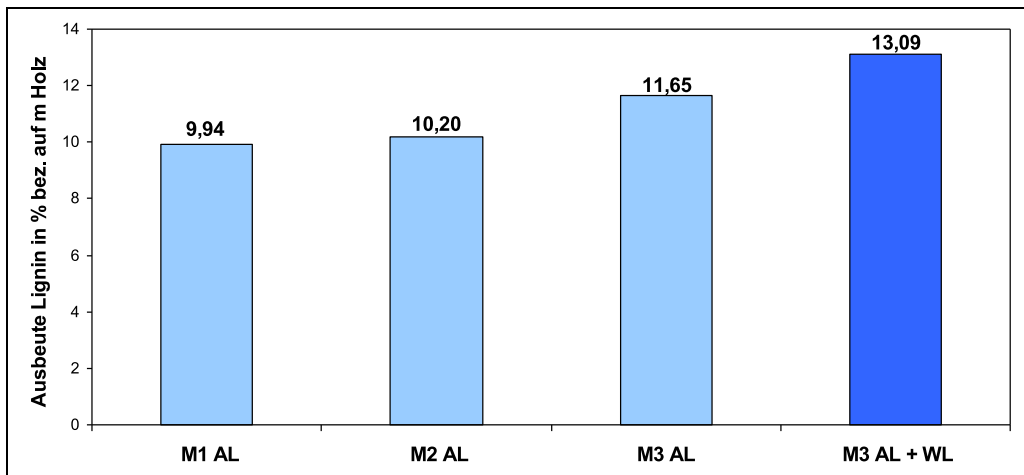
	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [g/mol]	$R^2$ [%]
<b>Mw L A [max]</b>	160,00	217,79	46,07	1.621,17	81,91
<b>Mw L A [min]</b>	177,10	120,18	75,00	105,78	81,91

Wie bereits beim Pappelholz wurden auch für das Laubholz Buche diese Parameter für einen quasi-kontinuierlichen Prozess übernommen. Durch die Wiederverwendung der Waschlösung als Aufschlussmedium konnte die Ligninausbeute von 72 auf 89 % in der Aufschlusslösung gesteigert werden. In Bezug auf die eingesetzte Holzmasse (atro) ist dies eine Steigerung von 20 auf 24 %.

Zur Bereitstellung größerer Mengen an Einzelfractionen wurden – unter den für eine maximale Ligninausbeute optimierten Reaktionsbedingungen – weitere diskontinuierliche Organosolv-Aufschlüsse im 13-L-Reaktor durchgeführt. Für diese Versuche wurde neu zugestelltes Roh-Material mit einem Ligninanteil von 25,15 % verwendet. Die Versuche dienen dazu das *up-scaling* von

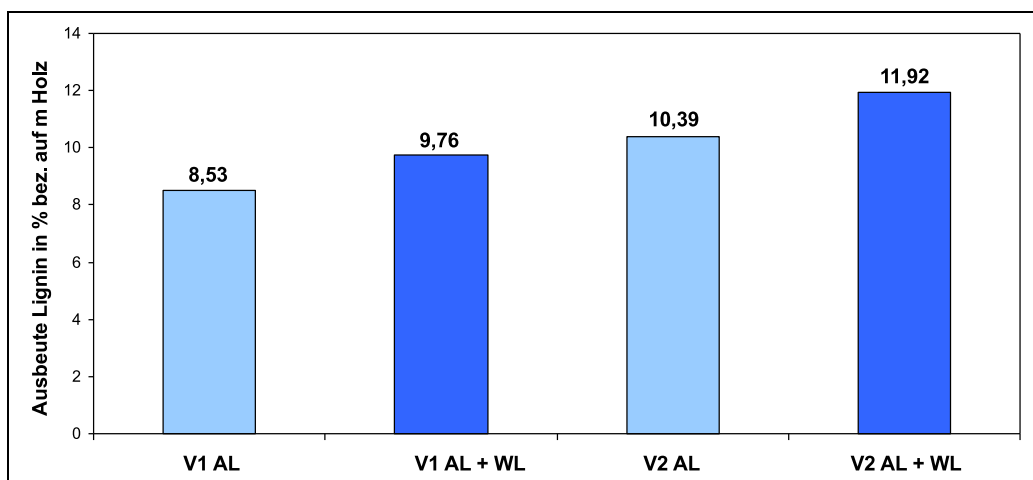
500 mL auf 13 L zu demonstrieren. Bei drei hintereinander folgenden Aufschlüssen (M1 bis M3) wurde eine kontinuierliche Fahrweise durch Verwendung der Waschlösung der Faserfraktion als Aufschlussmittel in der nachfolgenden Kochung, analog den Experimenten mit Pappelholz, simuliert. Hierbei wurde beim letzten Aufschluss das Lignin aus der Waschlösung gefällt und zum Lignin der Aufschlusslösung summiert.

Durch die Versuchsdurchführung konnte die Ligninausbeute von 40 % bezogen auf 25,15 % Lignin im Ausgangsmaterial (bzw. 10,6 % bezogen auf atro Holz) auf 46,3 % (bzw. 11,6 % bezogen auf atro Holz) gesteigert werden. Durch das Fällen der Waschlösung (WL) des letzten Aufschlusses wird eine Gesamt-Ligninausbeute von 52 % (bzw. 13,1 % bezogen auf atro Holz) erreicht. Die Ausbeuten der einzelnen Versuche sind in Abb. 26 dargestellt.



**Abb. 26: Lignin-Ausbeuten bei den „quasi-kontinuierlichen“ Aufschlüssen**  
(Quelle: ICT)

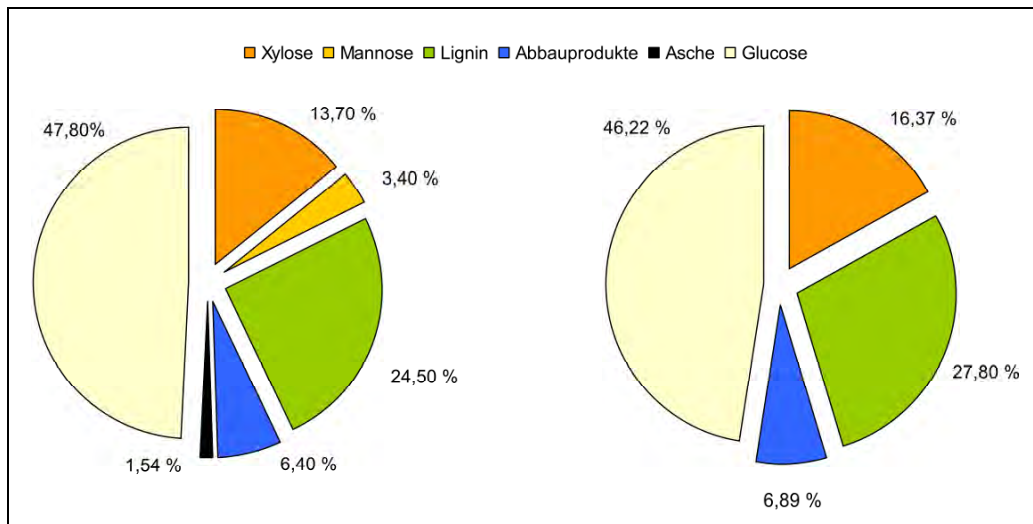
Zum Vergleich wurden zwei Kochungen (V1 und V2) als Doppelbestimmung diskontinuierlich durchgeführt (siehe Abb. 27). Dabei wurden jeweils die Waschlösungen (WL) separat gefällt. Auch hier bringt diese Vorgehensweise eine Steigerung der Ausbeute um ca. 1,5 %.



**Abb. 27: Lignin-Ausbeuten bei den diskontinuierlichen Aufschlüssen**  
(Quelle: ICT)

### 1.1.2.5 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse der Aufschlüsse von Pappelholz und Buchenholz

Im Vorfeld der Untersuchungen wurde eine Bestimmung der Zusammensetzung der unbehandelten Laubhölzer über eine NREL-Analyse durchgeführt. In Abb. 28 sind die Massenanteile der einzelnen Komponenten im Ausgangsmaterial grafisch dargestellt. Beide Hartholzarten ähneln sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, sodass ein übereinstimmendes Aufschlussverhalten erwartet wird.



**Abb. 28: Zusammensetzung des unbehandelten Pappelholzes (links) und Buchenholzes (rechts) (Quelle: ICT)**

In Vorversuchen wurde für beide Laubhölzer (Partikelgröße  $\leq 2$  mm) das optimale Flottenverhältnis bei konstanten Prozessparametern ermittelt. Dabei erweist sich bei Buchenholz ein Verhältnis von Holz zu Lösungsmittel (LM) von 1:5 (bzw. 1:4,75 – je nach Holzcharge) und bei Pappelholz von 1:7 im Batch-Autoklav als optimal. Der Grund für das höhere Flottenverhältnis bei Pappelholz ist dessen höheres Quellvermögen. Bei einem kleineren Verhältnis wäre eine vollständige Durchmischung des Reaktorinhaltes nicht sichergestellt.

### 1.1.2.6 Cellulose

Um mit dem Organosolv-Aufschluss eine hochwertige Cellulose zu erhalten, soll die Extraktion der anderen Bestandteile (Lignin und Hemicellulose) aus dem Holz maximal sein. Um dies zu beurteilen, wurde der Gehalt an Xylose und Lignin im aufgeschlossenen Fasermaterial bestimmt. Bei Pappelholz sind für die Entfernung der Hemicellulosen Temperaturen von 220 °C und ein Wasseranteil im Lösungsmittel von 75 % nötig, um nach 240 min die vorhandene Hemicellulose vollständig zu lösen (w X in F). Um die Ligninausbeute und somit auch die Reinheit der Cellulose zu steigern, werden Temperaturen von 220 °C sowie ein höherer Ethanolanteil (75 %) im Lösungsmittelgemisch benötigt (w L in F). Unter diesen Bedingungen nimmt allerdings die Faserausbeute ab, da nun auch die Cellulose teilweise abgebaut wird. Die Auswertung für beide Holzarten (siehe Tab. 8a,b) zeigten bei  $T = 220$  °C,  $w_{\text{Ethanol}} = 50 - 60$  % und  $t = 205 - 240$  min die besten Ergebnisse für eine reine Faserfraktion mit dem geringsten Abbau der Cellulose.

**Tab. 8a: Optimale Versuchsbedingungen** für Pappelholz (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]
w X in F [min]	220,00	240,00	25,00	± 0
w L in F [min]	220,00	196,11	75,00	9,76
Y F [min]	220,00	237,33	59,67	45,80

**Tab. 8b: Optimale Versuchsbedingungen** für Buchenholz (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]
w X in F [min]	220,00	156,04	25,00	± 0
w L in F [min]	189,35	240,00	72,93	15,46
Y F [min]	220,00	206,95	53,79	42,93

### 1.1.2.7 Hemicellulose

Bei beiden Hölzern ist für eine effektive Entfernung der Hemicellulose eine Temperatur von 220 °C, eine Ethanolkonzentration von 75 % und eine Verweilzeit von 220 – 240 min ausreichend, um eine Gesamtzuckerausbeute von 8,8 – 10,1 %, bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse Holz, zu erreichen. Unter den gewählten Bedingungen können die Hemicellulosen weitgehend entfernt werden. Zudem ermöglichen diese Prozessparameter auch eine optimale Delignifizierung. Je mehr Lignin entfernt wird, umso besser sind die Hemicellulosen für die Aufschlusslösung zugänglich. Dies ist jedoch mit einer drastischen Abnahme des Xylananteils verbunden.

Die statistischen Auswertungen bezüglich der Xyloseausbeute zeigen, dass zu hohe Temperaturen zu Abbaureaktionen der Zuckerbausteine führen. Somit müssen die Hemicellulosen schonender entfernt werden. Um einen hohen Xylananteil zu extrahieren, genügen eine Temperatur von 160 °C und eine Verweilzeit von 177 – 190 min. Zudem wird die Entfernung im Aufschluss durch einen hohen Wasseranteil im Lösungsmittelgemisch erleichtert. Mit einem Ethanolanteil von 25 % wird ein Xylosegehalt von 21 – 38 %, bezogen auf den Xyloseanteil im Ausgangsmaterial, erzielt. Diese optimierten Versuchsbedingungen sind in Tab. 9a,b zusammengefasst.

**Tab. 9a: Optimale Versuchsbedingungen** für Pappelholz (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]
Y H [max]	219,00	220,07	75,00	10,09
Y X in H [max]	160,00	192,11	25,00	21,06

Y H = Ausbeute Gesamtzucker in der Hemicelluloselösung (grav.)

Y X in H = Ausbeute Xylose in der Hemicelluloselösung



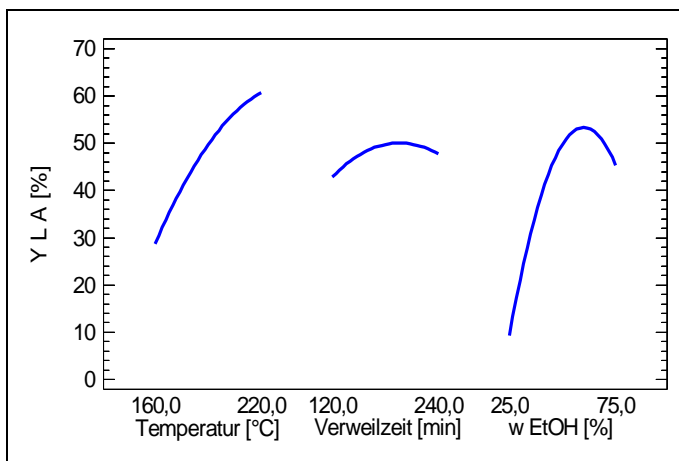
**Tab. 9b: Optimale Versuchsbedingungen** für Buchenholz (Quelle: ICT)

	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Optimum value [%]
<b>Y H [max]</b>	220,00	239,77	75,00	8,82
<b>Y X in H [max]</b>	160,00	177,20	25,00	38,33

Y H = Ausbeute Gesamtzucker in der Hemicelluloselösung (grav.)  
 Y X in H = Ausbeute Xylose in der Hemicelluloselösung

### 1.1.2.8 Lignin

Die Auswertung der gesamten Versuchsreihe zeigte für das Zielprodukt Lignin beider Laubholzarten einen identischen Trend. Für diesen direkten Vergleich der beiden Holzarten Buche und Pappel werden nur die Daten der Lignine aus der Aufschlusslösung genutzt. Die Darstellung der Haupteinflüsse der Versuchsparameter in Abb. 29 ist zur Bewertung des Einflusses der einzelnen Einflussgrößen geeignet. Für beide Holzarten sind die Effekte gleich. Neben der Temperatur zeigt die Ethanolkonzentration den größten Einfluss auf die Ligninausbeute.



**Abb. 29: Einfluss der Versuchsparameter auf die Ausbeute von Lignin** am Beispiel von Pappelholz (Quelle: ICT)

Hohe Aufschlusstemperaturen sowie lange Verweilzeiten bei einer mittleren Ethanolkonzentration begünstigen die Extraktion von Lignin aus den Hölzern. Die Ligninextraktion erfordert Temperaturen zwischen 190 – 220 °C (Aufbrechen der Holzmatrix etc.). Höhere Temperaturen führen zwar zu höheren Extraktionsraten aber auch zu unerwünschten Abbaureaktionen des Lignins. Es ist ebenfalls zu beobachten, dass mit der Erhöhung der Ethanolkonzentration – aufgrund der hydrophoben Eigenschaft von Lignin – die Löslichkeit steigt. Während die Cellulose als Rückstand zurückbleibt, geht gleichzeitig mit dem Lignin auch der größte Teil der Hemicellulosen in Lösung. In beiden Fällen ist eine maximale Ausbeute von ca. 70 – 72 % Lignin, bezogen auf den Massenanteil von Lignin im Ausgangsmaterial, im ersten Aufschluss möglich. Dies kann durch eine Nutzung der Waschlösung im Folgeprozess z.B. im Falle von Buchenholz noch auf bis zu 89 % gesteigert werden. Die Delignifizierungsrate bei einem vierstufigen quasi-kontinuierlichen Aufschluss wurde durch diese Wiederverwendung der Waschlösung als Aufschlussmedium signifikant erhöht. Es konnte eine Steigerung von bis zu 16 % der Ligninausbeute erreicht werden.

Bei der Übernahme der Prozessparameter für ein *scale up* auf einen 13-L-Autoklaven zeigte sich eine niedrigere Ligninausbeute. Dies kann durch die längere Aufheizzeit des großen Reaktors er-

klärt werden. Dabei findet eine Depolymerisation der Lignine statt, wodurch ein höherer Anteil an wasserlöslichen Bruchstücken entsteht und somit die Masse an Lignin welches durch Präzipitation gewonnen werden kann verringert wird. Tab. 10 fasst die Ergebnisse der optimierten Versuchsparameter der beiden Laubhölzer sowie das *scale up* und die quasi kontinuierlichen („Master“) Versuche zusammen.

**Tab. 10: Aufschlussparameter für Lignine unterschiedlicher Laubhölzer** (Quelle: ICT)

Holzart	Temperatur [°C]	Zeit [min]	w EtOH [%]	Ligninausbeute (berechnet max.) [%]	Ligninausbeute Master [%]	Ligninausbeute <i>scale up</i> [%]
<b>Pappel</b>	220	203	67	71,77	72 – 88	49
<b>Buche</b>	220	198	65	70,77	72 – 86	52

Die gewonnenen Lignine wurden durch eine Gelpermeationschromatographie-Analyse (GPC) charakterisiert. Durch das Versuchs-Screening konnten Lignine mit einer Molekulargewichtsverteilung von  $M_w \sim 250 - 1.700$  g/mol hergestellt werden. Folglich kann ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten abgedeckt werden. Die folgende Tab. 11 gibt durch die gezielte Auswahl der Prozessparameter die berechneten Molekulargewichte an.

**Tab. 11: Aufschlussparameter für Lignine unterschiedlicher Molekularmassen** (Quelle: ICT)

Faktor	Pappel- Lignin		Buchen- Lignin	
	minimize Mw	maximize Mw	minimize Mw	maximize Mw
T [°C]	220	160	177	160
t [min]	240	188	120	218
w <sub>EtOH</sub> [%]	26	75	75	46
M <sub>w</sub> [g/mol] (aus Simulation)	75	1.322	106	1.621

Für die Verarbeitung zu Folgeprodukten konnte die Spezifikation der Lignine mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt werden. Die Zusammensetzung des Buchenholzlignins liegt im Mittel bei  $61 \pm 4$  % C,  $6 \pm 0,3$  % H und  $32 \pm 4$  % O und entspricht damit einem typischen Ligninfragment. Die Elementaranalyse der Pappellignine ergab eine Zusammensetzung von  $60 - 66$  % C,  $6 - 8$  % H und  $26 - 33$  % O über die gesamten Versuche. Stickstoff und Schwefel konnten nicht nachgewiesen werden.

Diese Analysen können zur Reinheitsbestimmung der Fraktion genommen werden, da evtl. enthaltene Zucker den Sauerstoffgehalt der Probe erhöhen würden, da Kohlenhydrate einen deutlich höheren Sauerstoffanteil als Lignine besitzen. Eine starke Kondensation des Lignins wäre anhand einer damit verbundenen Erniedrigung des Sauerstoffgehaltes erkennbar.

## 1.2 Scale up und Optimierung der Hemicellulosen- und Cellulosehydrolyse

### 1.2.1 Untersuchungen verschiedener Verfahrensvarianten

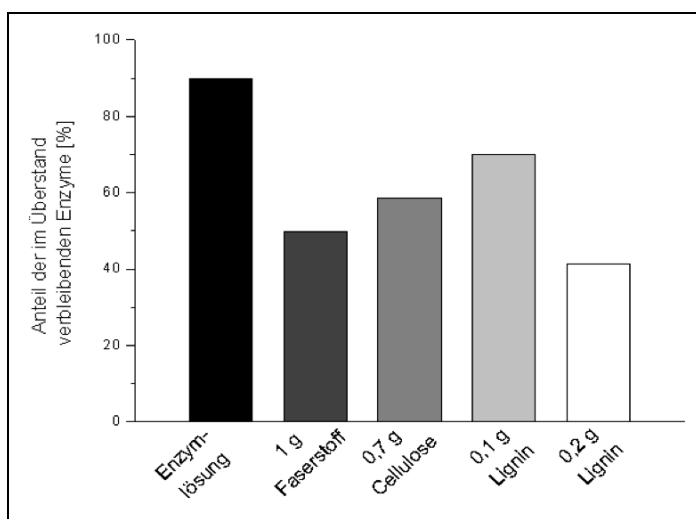
#### 1.2.1.1 Vergleich von Batch- und Fed-Batch-Prozessvarianten (TU KL)

Im Laufe der zweiten Projektphase konnten anhand der Vorergebnisse weitgehende Optimierungen und Skalierungen der Polysaccharidhydrolysen durchgeführt werden. Als Substrat wurden weiterhin Organosolv-Fractionen des Projektpartners Uni-HH/TI eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Cellulosefasern, deren Lignin- und Hemicelluloseanteil extraktiv verringert wurde. Im Projekt wurde für diese teilgereinigte Cellulose der Begriff „Cellulose-Faserstoff“ verwendet. Ferner ist der verbleibende Feststoff nach einer enzymatischen Hydrolyse der Zucker als „Hydrolyselignin“ definiert.

Im Laufe der Hydrolyseentwicklungen fand ein Wechsel des cellulolytischen Enzymprodukts statt. Im ersten Projektjahr wurde vorwiegend mit dem Produkt Novozymes Celluclast (Biomass Kit) gearbeitet. Im weiteren Projektverlauf konnte die Firma Novozymes zur Vergabe von ersten Proben ihres neuen Produkts CTec2 an den Projektpartner TU KL gewonnen werden. Dies ermöglichte eine signifikante Verringerung des Enzymeinsatzes bei gleicher Monosaccharidausbeute. Ferner konnten Verfahrensvarianten der Hydrolyse bei sehr hohen Feststoffkonzentration etabliert werden. Die so gewonnenen Prozessbedingungen wurden zunächst im 100-L-Maßstab an der TU KL skaliert und anschließend an den Projektpartner CBP weitergegeben. Hier konnten in Zusammenarbeit der TU KL und CBP Hydrolysen im 1.000-L-Maßstab durchgeführt werden.

##### 1.2.1.1.1 Enzym-Substrat-Bindung

Bei höheren Substratkonzentrationen wird ein Rückgang der Ausbeuten beobachtet, wobei die Bindung der Enzyme an einzelne Bestandteile des Faserstoffes eine Rolle spielen kann. Zur Untersuchung der Enzym-Substrat-Bindung wurden die Enzyme Cellulase (Celluclast 1.5L),  $\beta$ -Glucosidase (Novozyme 188) und Xylanase (Shearzyme 500L) entsprechend dem Standardreaktionsansatz (38 % der Cellulase, 19 % der Xylanase sowie 4 % der  $\beta$ -Glucosidase pro g Faserstoff) in Lösung gebracht und unterschiedliche Substrate, wie reine Cellulose, Faserstoff und Lignin zugegeben (Abb. 30). Es wurde jeweils vor und nach der 24 h Inkubationszeit die Proteinkonzentration mittels Bradford-Assay bestimmt.

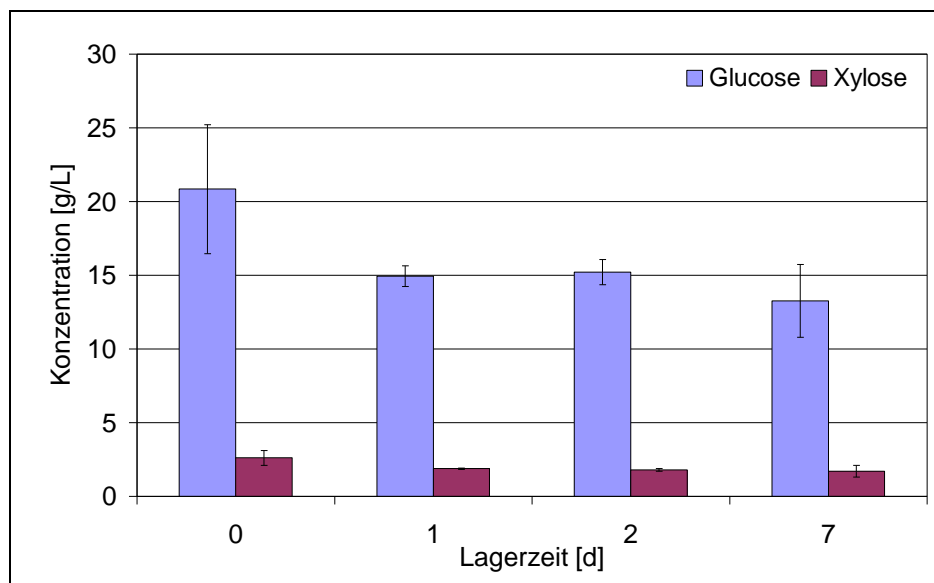


**Abb. 30: Anteil der nach 24 h Inkubation bei Hydrolysebedingungen im Überstand verbleibenden Enzyme mit unterschiedlichen Substraten; T = 50 °C, pH = 5, 30 rpm (Quelle: TU KL)**

Durch die Differenz der Werte bezüglich eines Referenzansatzes ohne Substrat lässt sich die an das Substrat gebundene Enzymmenge bestimmen. Es zeigt sich, dass die Menge der gebundenen Enzyme proportional zur im Substrat enthaltenen Ligninkonzentration ist. Während die Enzyme also einerseits an die Cellulose binden, deren Hydrolyse sie katalysieren, so können sie andererseits ebenso an das in dem Organosolv-Buchenfaserstoff enthaltene Lignin binden, wodurch sich eine Hemmung der Hydrolyse ergibt.

#### 1.2.1.1.2 Untersuchung der Enzymstabilität

Die Stabilität der Enzyme während der Hydrolyse ist für die Überlegungen einer Abtrennung aus der Reaktionslösung und einer Wiederverwendung von Interesse. Hierfür wurden die Enzyme Cellulase (Celluclast 1.5L) 320  $\mu\text{L}$ ,  $\beta$ -Glucosidase (Novozyme 188) 32  $\mu\text{L}$  und Xylanase (Shearzyme 500L) 160  $\mu\text{L}$  bei Reaktionsbedingungen (in Wasser; pH 5; 50 °C; Überkopfschüttler 25 rpm) gelagert und nach der angegebenen Zeit mit 1 g Substrat (entspricht einer Konzentration von 40 g/L) versetzt. Dabei zeigte sich, dass bereits nach einem Tag Lagerung ein Rückgang des Umsatzes auf 70 % im Vergleich zu frischen Enzymen eintritt. Nach sieben Tagen Lagerung werden nur noch 60 % des Umsatzes erreicht (s. Abb. 31). Eine Wiedergewinnung der Enzyme mittels Membranfiltration scheint damit nicht erstrebenswert.



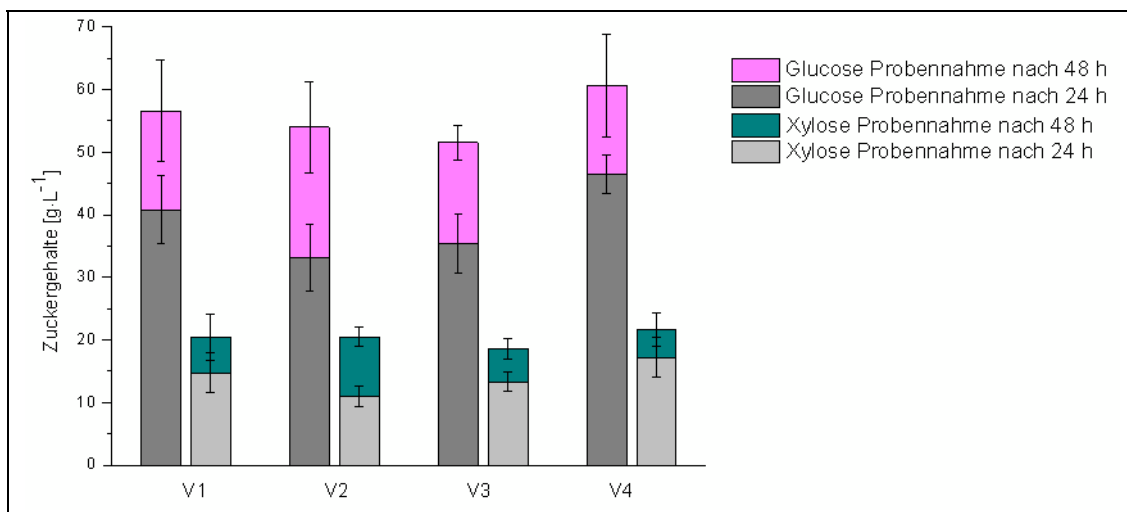
**Abb. 31: Darstellung der Zuckerkonzentrationen nach enzymatischer Hydrolyse von Faserstoff (141 FS) nach unterschiedlich langer Lagerung der Reaktionslösung; pH 5,0 (25 ml); 50 ml Reaktionsgefäße; 50 °C; Überkopfschüttler (24 rpm) (Quelle: TU KL)**

#### 1.2.1.1.3 Einsatz der neuen Produktgeneration cellulolytischer Enzyme CTec2 – Optimierung der Zusammensetzung der neuen Hydrolyse-Enzyme

Im Laufe des Projektjahrs 2011 änderte die Firma Novozymes das Produktportfolio der cellulolytischen Enzyme vom „Biomass Kit“ zu dem Produkt „CTec2“. Die Nachfolge-Generation der Hydrolyse-Enzyme CTec2 wurde in ihrer Zusammensetzung für den Einsatz in der Lignocellulose-Bioraffinerie optimiert. Die Durchführung der Versuche erfolgte in einem Citronensäure-Phosphatpuffer. Ein Kosten-effizienter Prozess in Bezug auf eine Bioethanol-Produktion ist nach Angaben

des Herstellers Novozymes bei einem Einsatz von 6 – 10 % (v/w) der Cellulaselösungen bezogen auf die Cellulosemasse gegeben.

Eine bessere Zugänglichkeit der Cellulase zur Cellulose, und damit eine Steigerung der Ausbeute, konnte durch Supplementierung mit einer  $\beta$ -Glucosidase und Xylanase erreicht werden. Hierdurch werden unter anderem Hemicellulosefragmente von der Cellulose abgetrennt. Die höchsten Glucoseausbeuten konnten unter kombiniertem Einsatz der drei genannten Enzyme entsprechend Versuch V4 in Abb. 32 erreicht werden. Im Vergleich zu den Hydrolyse-Enzymen des Biomass-Kits (siehe Zwischenbericht 2011, 1.2.3.1.1) wurde hierbei eine um 20 % höhere Glucosekonzentration nach 48 h bei gleichzeitiger Verringerung der Enzym-Volumina bzw. -mengen erreicht.



**Abb. 32: Zuckergehalte bei unterschiedlicher Zusammensetzung der neuen Hydrolyse-Enzyme CTec2;** Faserstoffkonzentration: 100 g·L<sup>-1</sup>, Nr. 140, T = 50 ° C, pH = 5, 30 rpm; (Quelle: TU KL)

Einsatz Enzym pro g Faserstoff:

V1 - 6 % Cellulase NS22086; 0,25 % Xylanase NS22083

V2 - 6 % Cellulase NS22086; 0,6 %  $\beta$ -Glucosidase NS22118

V3 - 6 % Cellulase NS22086; 2 %  $\beta$ -Glucanase, Xylanase NS22002

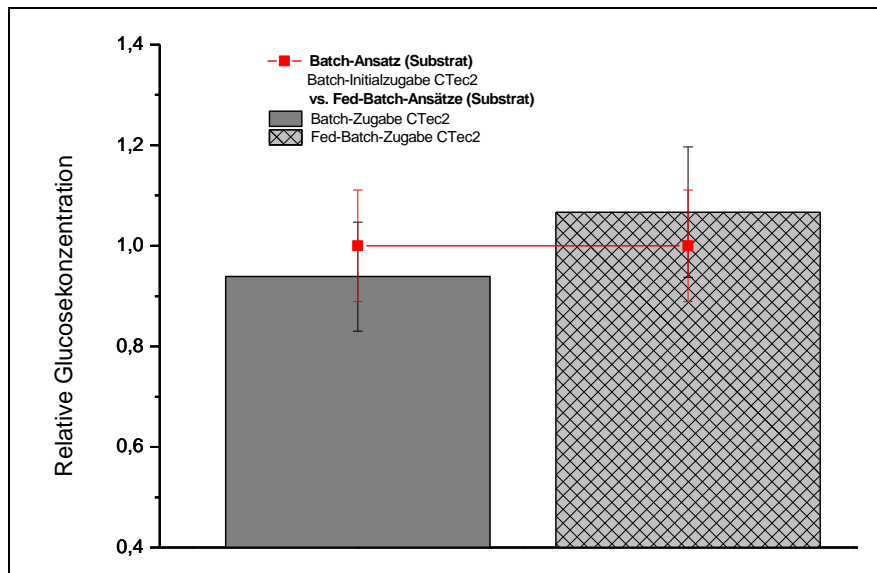
V4 - 6 % Cellulase NS22086; 0,25 % Xylanase NS22083; 0,6 %  $\beta$ -Glucosidase NS22118

#### 1.2.1.1.4 Vergleich von Batch- und Fed-Batch-Prozessvarianten für Substrat- und Enzymzugabe

Es wurden Fed-Batch- und Batch-Prozessvarianten bezüglich des Substrates und der Enzymzugabe verglichen (s. Abb. 33). Die Hydrolyse-Experimente wurden im Kleinmaßstab (40 mL; Überkopfschüttler) durchgeführt. Die Hydrolysen wurden in Citronensäure-Phosphat-Puffer bei pH 5,0 mit einem Einsatz von 6 % Cellulase NS22086; 0,25 % Xylanase NS22083 und 0,6 %  $\beta$ -Glucosidase NS22118 pro g Faserstoff durchgeführt. Bei dem Batch-Ansatz mit einer Cellulose-Faserstoffkonzentration von 200 g·L<sup>-1</sup> wurden Substrat sowie die entsprechende CTec2-Enzymmenge zu Beginn vorgelegt. Bei den Fed-Batch-Ansätzen wurde nach 5 h die Faserstoffkonzentration von 100 auf 200 g·L<sup>-1</sup> durch Faserstoffzugabe erhöht. Die Zugabe der Gesamtmenge an CTec2-Enzymen erfolgte bei der ersten Fed-Batch-Variante zu Beginn (Batch-Zugabe Ctec2). Bei der zweiten Fed-Batch-Variante erfolgte die Zugabe an CTec2-Enzyme zeitgleich entsprechend der Zugabe an Faserstoff (Fed-Batch-Zugabe Ctec2).

Die Fed-Batch-Variante mit zeitversetzter Zugaben von Substrat und CTec2-Enzymen resultiert in einer Erhöhung der Glucosekonzentration um ca. 7 % im Vergleich zum Batch-Ansatz. Durch die

Initialzugabe der gesamten Menge an CTec2-Enzyme der anderen Fed-Batch-Variante vermindert sich die Zuckerausbeute um ca. 6 %. Die Initialzugabe der Enzyme bietet den Vorteil einer schnelleren Hydrolyse zu Beginn der Reaktion. Dies resultiert aus dem generellen Vorteil der Fed-Batch-Varianten einer effektiven Durchmischung der Suspension im Vergleich zum Batch-Ansatz. Jedoch führt die frühzeitige Zugabe der gesamten Enzymmenge zu einer verminderten Glucosekonzentration nach 48 h durch Deaktivierung der Enzyme, die unter anderem durch deren Adsorption an das Hydrolyselignin erfolgt.



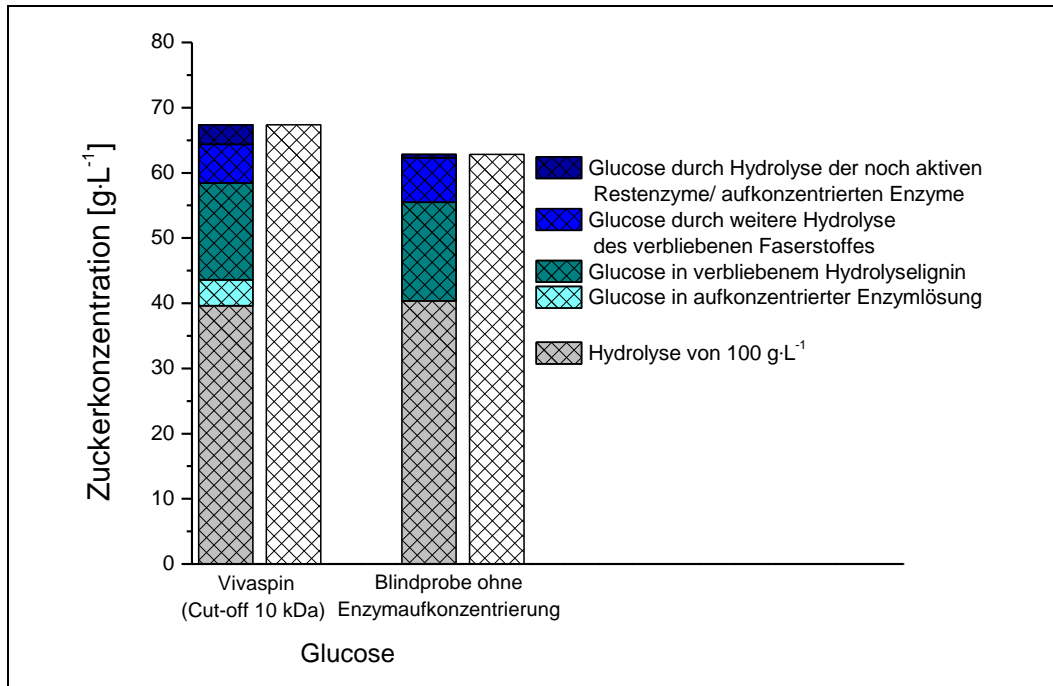
**Abb. 33: Relative Glucosekonzentration nach der enzymatischen Hydrolyse von Cellulosefaserstoff (140F, 200 g·L<sup>-1</sup>) in verschiedenen Verfahrensvarianten**, Vergleich der Fed-Batch- (Balken) und Batch- (rote Linie) Prozessvarianten bezüglich des Substrates und der Enzymzugabe nach 48 h mit Cellic® CTec2, der Batch Ansatz (Substrat- und Enzymzugabe) wurde auf 1 normiert. (Quelle: TU KL)

#### 1.2.1.1.5 Hydrolyse mit Supplementierung von Hydrolyselignin

Wie oben beschrieben, verbleiben cellulolytische Enzyme durch adsorptive Bindung auf dem Hydrolysereststoff (Hydrolyselignin). Um deren Restaktivität zu nutzen wurde die Supplementierung von Hydrolyselignin mit neuem Faserstoff untersucht. Die diesbezüglichen Batch-Hydrolyse-Experimente wurden im Kleinmaßstab (40 mL; Überkopfschüttler) durchgeführt. Die Hydrolysen wurden in Citronensäure-Phosphat-Puffer bei pH 5,0 mit einem Einsatz von 6 % Cellulase NS22086; 0,25 % Xylanase NS22083 und 0,6 %  $\beta$ -Glucosidase NS22118 pro g Faserstoff durchgeführt. Nach 48 h wurde der Überstand abzentrifugiert und der Rückstand einem neuen Hydrolyseansatz zugesetzt. Zusätzlich wurde durch eine Ultrafiltration (Vivaspin, Cut-off 10 kDa) möglicherweise vorhandene Enzyme im Hydrolysat aufkonzentriert und ebenfalls dem Hydrolyseansatz zugesetzt. Wie in Abb. 34 zu erkennen ist, bewirkt die Supplementierung von Hydrolyselignin eine Konzentrationserhöhung einer sich anschließenden Hydrolyse durch

- das Auswaschen der Zucker, die in den Zwischenräumen des abgetrennten Hydrolyselignins gelöst vorliegen
- weitere Hydrolyse der verbliebenen Cellulose
- die Nutzung der Restaktivität der auf dem Faserstoff verbleibenden Enzyme.

Das Verfahren bewirkt eine Glucosekonzentrationserhöhung um ca. 40 % nach 24 h (siehe Abb. 34). Durch eine zusätzliche Ultrafiltration zur Rückgewinnung cellulolytischer Enzyme konnte in diesem Rahmen keine nennenswerte weitere Erhöhung der Zuckerkonzentration bewirken.



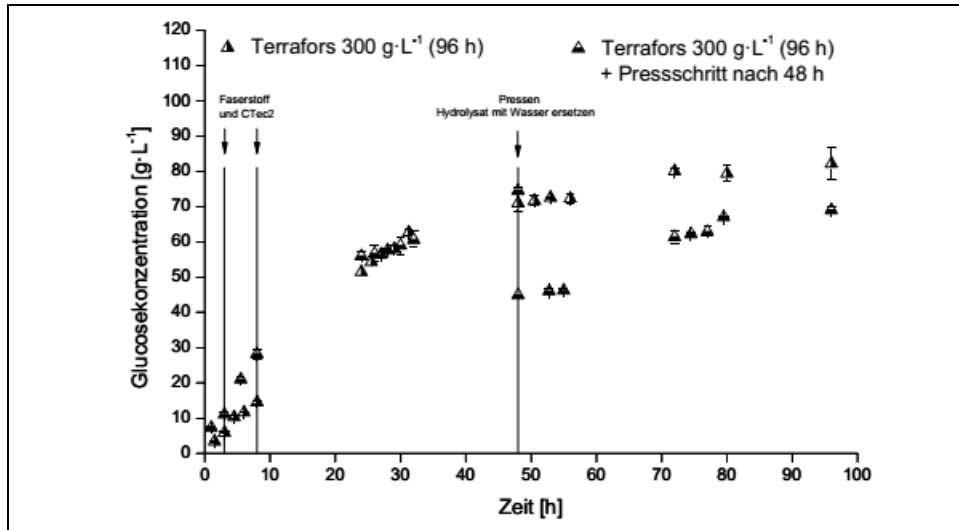
**Abb. 34: Glucosekonzentration bei der Hydrolyse von Faserstoff ( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) mit Supplementierung von Hydrolyselignin (140F) nach 24 h mit Cellic® CTec2 (Quelle: TU KL)**

#### 1.2.1.1.6 Ermittlung der Auswirkungen der zwischenzeitlichen Hydrolysatabtrennung

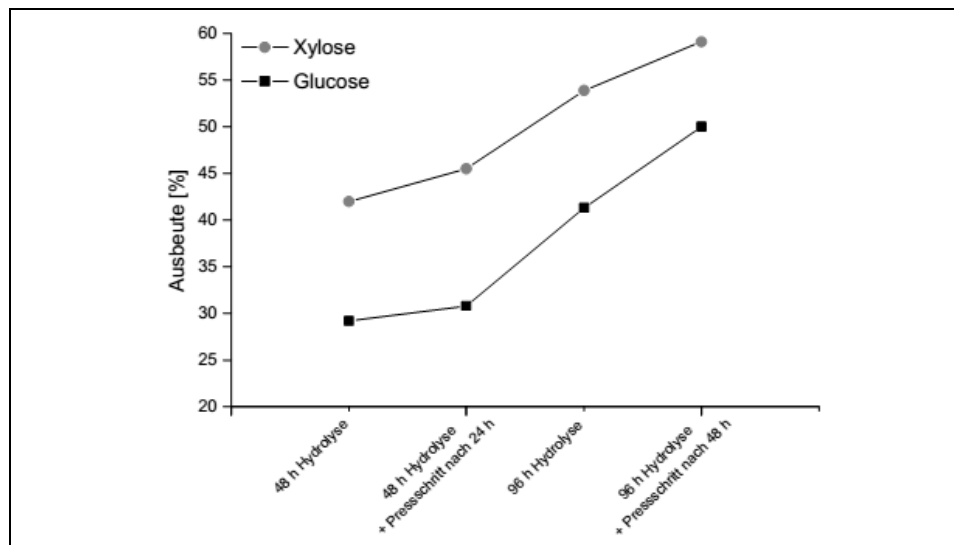
Die folgenden Versuche mit der Hydrolysatabtrennung zielen darauf ab die Zuckerausbeute zu erhöhen. Der zugrunde liegende Gedanke ist eine Entfernung des Produkts aus dem Reaktionssystem. Somit kann zum einen die Inhibierung der Enzyme durch die Produkte Glucose und Xylose vermindert werden, zum anderen wird das Gleichgewicht der Reaktion in Richtung einer erhöhten Produktbildung verschoben.

In Abb. 35 sind die beiden Glucosekonzentration-Zeit-Verläufe der Hydrolysen mit  $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Cellulosefaserstoff über 96 h und mit  $300 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Substrat über 96 h mit einem Pressschritt nach 48 h und Ersetzung des abgepressten Hydrolysats durch deionisiertes Wasser und damit die Versuche mit doppelter Zeitspanne zu sehen. Die ersten beiden senkrechten Striche markieren die Zugabezeitpunkte von Faserstoff und cellulolytischen Enzymen, der dritte senkrechte Strich den Zeitpunkt des Pressschritts mit der Ersetzung des Hydrolysats durch deionisiertes Wasser.

Bei der Betrachtung des Versuchs mit einem Pressschritt nach 48 h wird nach der Abtrennung des Hydrolysats ein erneuter Anstieg der Glucosekonzentration verzeichnet, während bei dem Versuch ohne Pressschritt eine nahezu konstante Konzentration zu sehen ist. Damit wird der Vorteil der Abtrennung des Hydrolysats deutlich, die Lignocellulose kann weitgehender hydrolysiert werden. Die jeweiligen Einflüsse der oben beschriebenen Optimierungen sind in Abb. 7 zusammen gefasst. Diese zeigt die erzielten Glucose- und Xylose-Gesamtausbeuten (kompletter Anteil der Zucker, die durch die Hydrolyse freigesetzt worden sind, an der maximalen Menge der im Faserstoff befindlichen Zucker) der vier Versuche.



**Abb. 35: Gemessene Glucosekonzentration-Zeit-Verläufe der enzymatischen Hydrolysen im Feststoffbioreaktor Terrafors mit 300 g·L<sup>-1</sup> Substrat über 96 h mit und ohne Pressschritt nach 48 h und Ersetzung des abgepressten Hydrolysats mit deionisiertem Wasser; pH 5, 50 °C, 10 rpm; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,6 % β-Glucosidase NS22118, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**



**Abb. 36: Vergleich der Glucosekonzentrationen der enzymatischen Hydrolysen über 48 bzw. 96 h ohne und mit Pressschritt nach 24 bzw. 48 h im Feststoffbioreaktor; pH 5, 50 °C, 10 rpm; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,6 % β-Glucosidase NS22118, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

Festzustellen ist, dass die Ausbeuten wie erwartet steigen. Zum einen liegt das an der verlängerten Zeitspanne, zum anderen an der verringerten Inhibierung, wenn das Hydrolysat nach der Hälfte der Zeit abgepresst wird. Die Verdoppelung der Zeit bringt eine Ausbeutesteigerung von ca. 15 % bei Glucose und Xylose. Die zwischenzeitliche Abtrennung liefert vor allem bei den Versuchen über 96 h bessere Ausbeuten. Die Ausbeute steigt dort von 41 auf 50 % bei der Glucose und von 54 auf 59 % bei der Xylose.



### 1.2.1.2 Hydrolyse im Rührreaktor (IGB)

#### 1.2.1.2.1 Vorexperimente

Im Vorfeld der *scale up* Experimente zur enzymatischen Hydrolyse bei Feststoffkonzentrationen zwischen 10 % (w/w) und 20 % (w/w) wurden am Fraunhofer IGB erste Vorversuche mit nach dem Organosolv-Verfahren behandelten Buchenholzfasern im Schüttelkolben und im Rührreaktor mit einstufigem Blattrührer durchgeführt. Die Fragestellung war, wie sich die Vorbehandlung und die Feststoffkonzentration auf die Verzuckerung auswirken. Vor allem war hier das Augenmerk darauf gerichtet, wann die Feststofffasern durch die enzymatische Verzuckerung in sich zusammenfällt (Disintegration), wann die Verflüssigung erfolgt und welchen Einfluss die Konvektion dabei hat.









Als Fasermaterialien standen die getrockneten Fasern 140F (180 min, 180 °C, Flotte 1:4, EtOH:H<sub>2</sub>O = 50:50) und 141F (90 min, 170 °C, Flotte 1:4, EtOH:H<sub>2</sub>O = 50:50 + 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, refinert) erst seit Januar 2011 zur Verfügung. Mit den Experimente konnten deshalb nur zeitverzögert begonnen werden. Zunächst wurden Batch-Hydrolyse-Experimente im Schüttelkolben mit den zwei unterschiedlichen Fasertypen (140F ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 141F mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit Feststoffkonzentrationen von 10 % TS und 20 % TS durchgeführt.

Es wurde darüber hinaus auch der Einfluss der konvektiven Durchmischung untersucht, in dem ein Vergleich zwischen geschüttelten (180 rpm, Amplitude= 1,25 cm) und nicht geschüttelten Kolben angestellt wurde. Als Enzyme wurden Celluclast 1.5L (10 FPU/g TS) und Novozyme 188 (10 CBU/g TS) in entionisiertem Wasser eingesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 50 °C. In Tab. 12 sind die erzielten Glucose- und Xyloseausbeutekoeffizienten aufgelistet. Aufgrund des geringen Hydrolyseumsatzes und der damit verbundenen geringen Verflüssigung konnte bei 20 % TS nur bei den Fasern 140F (ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eine flüssige Probe gezogen werden. Die Zeitpunkte und der Zustand der Proben, bei denen eine deutliche Verflüssigung der Proben eintrat, sind in Tab. 13 dargestellt.

**Tab. 12: Ausbeutekoeffizienten für Glucose und Xylose nach der enzymatischen Hydrolyse** (Batch) der Fasern 140F und 141F mit Celluclast 1.5 L (10 FPU/g<sub>TS</sub>) und Novozym (10 CBU/g<sub>TS</sub>) bei 10 % TS und 20 % TS im geschüttelten und nicht geschüttelten Schüttelkolben (Quelle: IGB)

Faserart / Energieeintrag	10 % TS	20 % TS
	<b>g<sub>Glucose</sub>/g<sub>TS</sub> (Zeit [h])</b>	<b>g<sub>Glucose</sub>/g<sub>TS</sub></b>
	<b>g<sub>Xylose</sub>/g<sub>TS</sub> (Zeit [h])</b>	<b>g<sub>Xylose</sub>/g<sub>TS</sub></b>
<b>140F geschüttelt</b>	0,47 (48)	0,31
<b>ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,11 (48)	0,08
<b>141F geschüttelt</b>	0,37 (48)	Keine Probenahme möglich
<b>mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,12 (48)	
<b>140F nicht geschüttelt</b>	0,36 (48)	Keine Probenahme möglich
<b>ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,09 (48)	
<b>141F nicht geschüttelt</b>	0,31 (48)	Keine Probenahme möglich
<b>mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	0,11 (48)	

**Tab. 13: Übersicht über die Zeitpunkte und den Zustand der Proben bei denen eine deutliche Verflüssigung eintrat.** Bei 20 % TS wurde nur bei der Probe 140F geschüttelt eine Disintegration der Fasern beobachtet (Quelle: IGB)

Faserart	10 % TS	20 % TS
<b>140F geschüttelt ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	 Verflüssigung nach 3 h	 Verflüssigung nach 50 – 52 h
<b>141F geschüttelt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	 Verflüssigung nach 5 h	 keine Verflüssigung nach 72 h
<b>140F nicht geschüttelt ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	 Verflüssigung nach 5 h	 keine Verflüssigung nach 72 h
<b>141F nicht geschüttelt mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	 keine vollständige Verflüssigung nach 48 h	 keine Verflüssigung nach 72 h

Sowohl aus dem optischen Zustand der Fasern, als auch aus der Messung der Ausbeute-koeffizienten für Glucose und Xylose ist – wie erwartet – ersichtlich, dass eine Intensivierung der konvektiven Durchmischung durch Schütteln zu einer verbesserten Disintegration der Fasern und zu höheren Hydrolyseumsätzen führte. Die Fasern 140F (ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) im geschüttelten System konnten (bei gleicher Feststoffkonzentration) am besten hydrolysiert werden und zeigten Ausbeutekoeffizienten von 0,47 g Glucose/g TS bzw. 0,11 g Xylose/g TS nach 48 h bei 10 % TS. Mit steigender Feststoffkonzentration bei 20 % sank jedoch der Ausbeutekoeffizient für Glucose und Xylose auf 0,31 g Glucose/g TS bzw. 0,08 g Xylose/g TS (nach 72 h).

Bei den Fasern 141F (mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit einer Feststoffkonzentration von 10 % TS im geschüttelten System wurden nur Ausbeutekoeffizienten von 0,37 g Glucose/g TS bzw. 0,12 g Xylose/g TS nach 48 h erreicht; d.h. der Ausbeutekoeffizient lag bei den Fasern 141F bei etwa 79 % im Vergleich zu den Fasern 140F. Bei einer Feststoffkonzentration von 20 % TS konnte keine Verflüssigung und Disintegration der Fasern nach 72 h beobachtet werden.





Demnach führt das Organosolv-Verfahren mit längerer Verweilzeit ohne Säurezugabe zu einer besseren Hydrolysierbarkeit der Faserfraktion. Mit beiden Fasertypen 140F-Agglomerat und 140F-Rezertifasert wurden Durchmischungsexperimente bei 10 % TS durchgeführt.

In Tab. 14 ist das Mischungsverhalten der beiden Fasertypen bei 10 % TS zu Beginn und nach 60 min dargestellt.

In beiden Fällen konnte zu Beginn des Versuchs nur eine lokal begrenzte Mischungs- bzw. Dispergierungszone direkt um den Blattrührer beobachtet werden. Jedoch bildete sich mit zunehmender Prozesszeit eine größere homogene Durchmischungszone aus.

- Fasertypen 140F- Agglomerat: Eine Homogenisierung wurde erst nach 60 min erreicht
- Fasertypen 140F- Rezertifasert: Eine Homogenisierung wurde schon nach 30 min erreicht

**Tab. 14: Vergleich des Mischungs- bzw. Dispergierungsverhaltens der Fasern 140F-Agglomerat und Rezertifasert bei 10 %TS im 250-mL-Rührkesselreaktor. Als Rührorgan wurde ein Blattrührer (2-flügelig) eingesetzt. (Quelle: IGB)**

Faserart	Zeitpunkt t = 0h	Zeitpunkt der vollständigen Homogenisierung
<b>140F – Agglomerat</b>	 <p style="text-align: center;">Zone mit Homogenisierung</p> <p style="text-align: center;">Durchmischung lokal um das Rührblatt begrenzt</p>	 <p style="text-align: center;">Zone mit Homogenisierung</p> <p style="text-align: center;">Homogenisierung nach ca. 60 min. erreicht</p>
<b>140F – Rezertifasert</b>	 <p style="text-align: center;">Zone mit Homogenisierung</p> <p style="text-align: center;">Durchmischung lokal um das Rührblatt begrenzt</p>	 <p style="text-align: center;">Zone mit Homogenisierung</p> <p style="text-align: center;">Homogenisierung nach ca. 30 min. erreicht</p>

In beiden Fällen konnte demnach eine Durchmischung mit dem Blattrührer mit 10 % TS realisiert werden. Die Durchmischungszone war in beiden Fällen jedoch nur etwa auf drei Viertel des Füllvolumens ausgeprägt. Diese Tatsache legt nahe, dass eine vollständige Dispergierung des Füllvolumens durch eine zweite Rührerstufe (zusätzliches Rührorgan) realisiert werden kann. Als wei-

terer Schritt wurden am Fraunhofer IGB, in Zusammenarbeit mit dem CBP, erste Versuche in einem Rührreaktorsystem durchgeführt. Hierbei sollte das Durchmischungsverhalten der getrockneten Organosolv-Fasern 140F mit einem Blattrührer in einem 250-mL-Glasreaktor untersucht werden.

Dem Fraunhofer IGB wurden dazu getrocknete Fasern zugesendet. Durch den Trocknungsvorgang erfolgte jedoch eine Agglomeration der Faser zu teilweise sehr kompakten Partikeln. Daher ist die Untersuchung des Mischverhaltens mit getrockneter Fasermasse begrenzt geeignet. Aus diesem Grund wurde ein Teil der Fasern wieder rezerfaserter. Die trockene Rezerfaserung (Refining) erfolgte in einer Schneidmühle mit gestanzten rauen Siebeinsätzen (1,5 mm). Die Rezerfaserung führte im Wesentlichen zu einer Zerfransung der Agglomerate.

Aus diesen Vorversuchen ging hervor, dass als Fasermaterial zukünftig feuchtes Fasermaterial aus dem Aufschluss (Organosolv mit anschließendem Refinern) verwendet werden sollte. Eine Trocknung soll vermieden werden, da das Material zu festen Stoffen agglomeriert. Prozesstechnisch sollte eine enzymatische Hydrolyse direkt nach dem Refinern ohne Zwischentrocknung erfolgen. Damit könnte ein Prozessschritt und damit Kosten eingespart werden.

Um die Durchmischung zu verbessern und damit eine schnellere Hydrolyse und Zuckerfreisetzung zu erreichen, wurden in weiteren Versuchen die rheologischen Eigenschaften der Fasersuspension untersucht. Daraufhin wurden zwei andere Rührergeometrien hinsichtlich ihrer Eignung im Hydrolyseprozess von Suspensionen mit verschiedenen Feststoffgehalten untersucht.

#### **1.2.1.2.2 Dichtebestimmung und Rheologie von Fasersuspensionen**

Zur Charakterisierung der Fasersuspensionen musste im Vorfeld der Experimente deren Dichte untersucht werden. Die Dichte kann dann zur Vorhersage der maximalen Fluidmasse bei vorgegebenem Reaktorvolumen eingesetzt werden. Darüber hinaus kann durch Abschätzung der Fluidichte die dimensionslose Newtonzahl  $Ne$  („Energieeintrag“) und die Reynoldszahl  $Re$  („Verhältnis Trägheitskraft zu Reibungskraft“) ermittelt werden. In den Experimenten wurden zwei unterschiedliche Dichten ermittelt: (1) die Schüttdichte, d.h. die Dichte der Suspension, die sich beim Einfüllen und Verteilen ergeben würde und (2) die Dichte der luftfreien Suspension. Letztere kann als Abschätzung für das Fluidvolumen angenommen werden, für den Fall dass keine Lufteinschlüsse vorhanden wären. Diese Dichte wurde so gemessen, dass eine Suspension mit Hilfe eines Stempels von sämtlichen Lufteinschlüssen befreit wurde. Als Feststoff wurde Buchenholz vom Fraunhofer ICT eingesetzt (180 °C, 180 min, Flotte 4:1, ohne Schwefelsäure, 50 % w/w Ethanol).

Die gemessenen Dichten sind in Tab. 15 aufgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass die Schüttdichte mit zunehmender Feststoffkonzentration abnahm, d.h. bei konstantem Reaktorvolumen verringerte sich die Gesamtmasse der Suspension mit zunehmendem TS. Betrachtet man die Dichte der luftfreien Suspension, so konnte festgestellt werden, dass diese mit zunehmendem Feststoffanteil von 952 kg/m<sup>3</sup> bei 10 % TS auf 1.076 kg/m<sup>3</sup> bei 30 % zunahm.

Bevor die ausgewählten Rührergeometrien (Schrägblattrührer und Segmentwendelrührer) im 1-L-Maßstab charakterisiert wurden, wurde das rheologische Verhalten der Fasersuspensionen untersucht. Für die Auslegung der enzymatischen Hydrolyse ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Viskosität bzw. Schubspannung von der Scherrate von zentraler Bedeutung. Die Kenntnis der Viskosität ermöglicht außerdem die Berechnung der dimensionslosen  $Re$ -Kennzahl (Reynoldszahl), die die Basis für eine Maßstabsübertragung anhand von dimensionslosen Korrelationen erlaubt.

**Tab. 15: Gemessene Dichten unterschiedlicher Fasersuspensionen bei 25 °C (Quelle: IGB)**

Fasersuspension [%]	$\rho_{\text{Schütt}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_{\text{Luftfrei}}$ [kg/m <sup>3</sup> ]
10	952	952
15	860 – 880*	1.020
20	800 – 820	1.064
30	760 – 780	1.076

\* abhängig von Reaktorform (H/D) entsteht ein unterschiedliches Schüttgutverhalten. (Lufteinschlüsse, Brückenbildung)

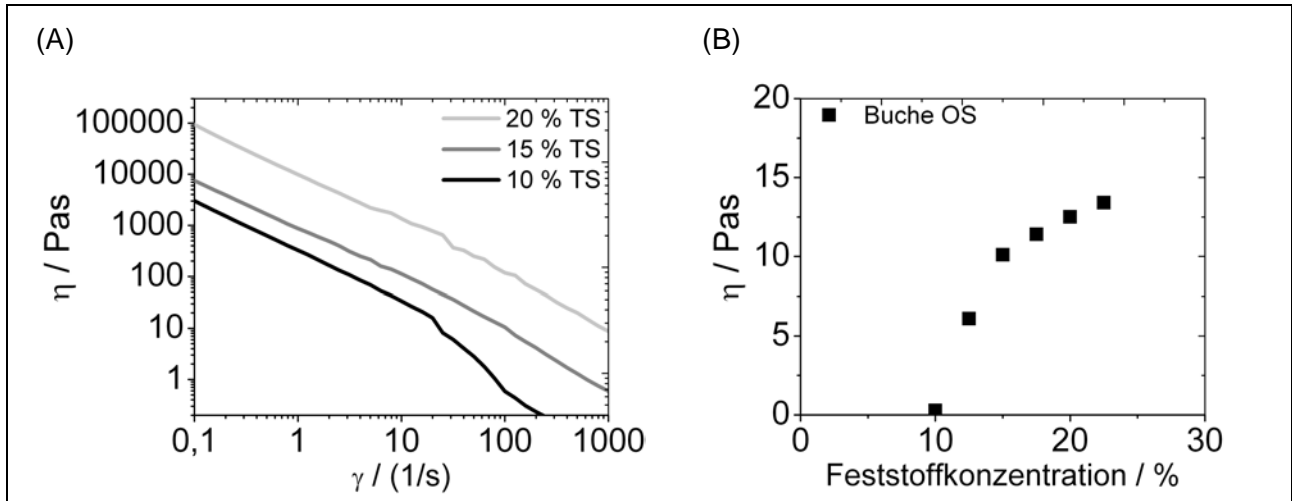
Zur Messung des rheologischen Verhaltens der Fasersuspensionen wurde ein Rheometer mit einer Platte-Platte-Messanordnung eingesetzt (Physica MCR 301, Fa. Anton Paar, Durchmesser Platte: 40 mm). In Abhängigkeit der Feststoffkonzentration wurde zunächst die Korrelation zwischen Viskosität bzw. Schubspannung und Scherrate im Bereich zwischen 0,1 s<sup>-1</sup> und 1.000 s<sup>-1</sup> gemessen. Anschließend wurde bei einer Scherrate von 60 s<sup>-1</sup> die Viskosität über einen Zeitraum von 5 min gemessen. Diese Scherrate lag in etwa im Bereich der Scherrate des Segmentwendelrührers bei 80 – 100 rpm und wurde approximiert durch die Gleichung von Metzner und Otto (1):

$$\gamma = k_{MO} \cdot n \quad \begin{array}{l} \gamma = \text{Scherrate} \\ n = \text{Drehzahl} \\ k_{MO} = \text{Metzner-Otto Koeffizient} \end{array} \quad (1)$$

Für wandgängige Rührer kann  $k_{MO} = 35$  angenähert werden. Als Feststoff wurde Buchenholz vom Fraunhofer ICT eingesetzt (180 °C, 180 min, Flotte 4:1, ohne Schwefelsäure, 50 % w/w Ethanol).

In Abb. 37 (A) ist die Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate für unterschiedliche Feststoffkonzentration von Organosolv- vorbehandeltem Buchenholz (Buche OS) dargestellt. Die Messdaten zeigten, dass sich die Fasersuspension scherverdünnend verhielt, d.h mit steigender Scherrate fiel die apparente Fluidviskosität. In diesem Fall richteten sich die Fasern mit steigender Schergeschwindigkeit in Richtung der Beanspruchung aus. Dies hatte eine Verringerung der Viskosität zur Folge. Vergleichbare Viskositätskurven sind ebenfalls von Polymer-Lösungen (z.B. Carboxymethylcellulose CMC) bekannt, bei denen sich die Polymerketten entlang der Strömungsrichtung ausrichten.

In Abb. 37 (B) sind die anschließend ermittelten Viskositäten bei konstanter Scherrate (60 s<sup>-1</sup>) dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass mit steigendem Feststoffgehalt die Viskosität von ca. 0,2 Pas bei 10 % w/w TS auf 12,5 Pas bei 22,5 % w/w TS signifikant anstieg. Hierbei konnten war die Zunahme der Viskosität zwischen 15 % und 22,5 % geringer als im Bereich zwischen 10 % und 15 %. Anscheinend näherte sich die apparente Viskosität bei sehr hohen Feststoffgehalten > 20 % einer konstanten Viskosität an (ca. 15 Pas).



**Abb. 37: (A) Viskosität in Abhängigkeit der Scherrate** für unterschiedliche Feststoffkonzentrationen an Organosolv-vorbehandeltem Buchenholz (Buche OS). **(B) Viskosität bei konstanter Scherrate** (für  $t = 5$  min) in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration. (Quelle: IGB)

Die Korrelation zwischen Viskosität und Scherrate kann näherungsweise durch das Ostwald de Waele Potenzgesetz beschrieben werden (2):

$$\tau = K_{pl} \cdot \gamma^m \Leftrightarrow \eta = K_{pl} \cdot \gamma^{m-1} \tag{2}$$

$\tau =$  Schubspannung  
 $\gamma =$  Scherrate  
 $\eta =$  Viskosität  
 $K_{pl} =$  Konsistenzindex  
 $m =$  Potenzgesetz-Index

Mittels linearer Regression wurden die Modellparameter ermittelt. Die ermittelten Parameter sind in Tab. 16 aufgelistet.

**Tab. 16: Ermittelte Modellparameter des Ostwald de Waele Potenzgesetzes** (Quelle: IGB)

Substrat	TS [%]	$K_{pl}$	$m$
Buche OS	10	286,0	0,030
	15	866,2	0,065
	20	9.890,0	0,045

### 1.2.1.2.3 Mischzeit und Leistungscharakteristik; Vergleich von Schrägblattrührer und Segmentwendelrührer

Mit Hilfe der Daten aus den Dichtemessungen und den rheologischen Untersuchungen war es möglich, eine empirische Korrelation zwischen dimensionsloser Newtonzahl  $Ne$  („Energieeintrag“) bzw. dimensionsloser Mischzeit  $n\theta$  („Anzahl Umdrehungen zur vollständigen Vermischung“) und

der Re-Zahl („Verhältnis Trägheitskraft zu Reibungskraft“) aufzustellen. Diese Beziehungen werden im allgemeinen „Leistungs- bzw. Mischzeitcharakteristik“ genannt und können für den Vergleich von unterschiedlichen Rührergeometrien eingesetzt werden.

Mit Hilfe der empirischen Korrelation kann nach Metzner und Otto eine effektive Reynoldszahl wie folgt berechnet werden (3):

$$\text{Re}_{\text{eff}} = \frac{nd^2 \rho}{\eta_{\text{eff}}} = \frac{n^{2-m} d^2 \rho}{K_{pl} k_{MO}^{m-1}} \quad \begin{array}{l} n = \text{Drehzahl des Rührers} \\ d = \text{Rührerdurchmesser} \\ \rho = \text{Dichte des Fluids} \end{array} \quad (3)$$

Dies ist insbesondere für Fluide gültig, deren Viskositätskurve mit Hilfe des Potenzansatzes beschrieben werden können. Es ist zu berücksichtigen, dass unter Anwendung des Metzner/Otto-Verfahrens das nicht-newtonsche Fließverhalten über nur eine gemittelte Viskosität repräsentiert wird, was eine grobe Näherung darstellt. Daneben werden viskoelastische Fließanteile nicht berücksichtigt. Nach Pörtner gelingt es aber bei gering viskoelastischen Fluiden die resultierenden Newton-Reynolds-Werte dem newtonschen Kennlinienverlauf anzunähern (z. B. Carboxymethylcellulose bis 1,5 %). Als Fluide wurden deshalb Wasser (Newtonsches Fluid) und Carboxymethylcelluloselösungen (CMC) im Bereich von 0,1 % bis 1,5 % w/w eingesetzt. In diesen Konzentrationsbereichen ist der viskoelastische Effekt bei CMC sehr gering und das Verhältnis von Normalspannung zu Schubspannung (ausgedrückt durch die Weißenbergzahl  $W_i$ ) geht gegen  $\rightarrow 1$ . Dies konnte durch rheologische Messungen bestätigt werden. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate wurde ähnlich wie bei den Fasersuspensionen ebenfalls ermittelt und daraus die Parameter des Ostwald de Waele Potenzgesetz abgeleitet.

Die Newtonzahl  $Ne$  ergibt sich wie folgt (4):

$$Ne = \frac{P}{\rho n^3 d^5} \quad P = \text{Nettoleistung} \quad (4)$$

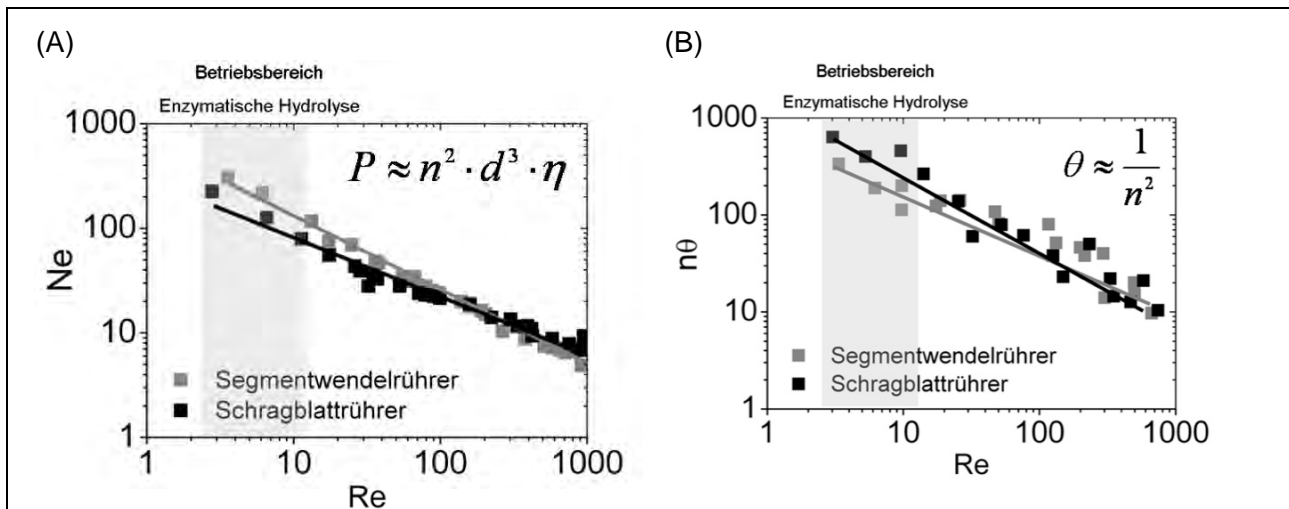
In diesen Fall ist  $P$  die Nettoleistung, die in das Fluid eingetragen wird. Diese ergibt sich aus dem Netto-Drehmoment (= abzüglich dem Drehmoment aufgrund von Reibung und Wellenlagerung)  $M_{\text{Netto}}$  wie folgt (5):

$$P = \omega \cdot M_{\text{Netto}} = 2\pi \cdot n \cdot M_{\text{Netto}} \quad \omega = \text{Winkelgeschwindigkeit} \quad (5)$$

Das Nettodrehmoment wurde mit Hilfe des Rührwerks RZR 2102 control (Fa. Heidolph) elektronisch gemessen.

Zur Bestimmung der  $Ne$ -Zahl wurden bei unterschiedlichen Drehzahlen die Drehmomente aufgenommen. Die dimensionslose Mischzahl  $n\theta$  wurde mit Hilfe einer Farbmethode ermittelt. Hierzu wurde der Farbstoff Remazol Brilliant Blue (RBB) an einer definierten Stelle auf die Fluidoberfläche aufgegeben und mit einer Videokamera die Verteilung des Farbstoffs im Fluid verfolgt. Als Mischzeit  $\theta$  wurde die Zeit definiert, bei der eine fast vollständige schlierenfreie Vermischung des Farbstoffs erreicht war.

In Abb. 38 ist die (A) Leistungs- und (B) Mischzeitcharakteristik des Schrägblattrührers und des Segmentwendelrührers aufgezeigt. Der Betriebsbereich (Re-Zahlen) der enzymatischen Hydrolyse von Fasersuspensionen wurde zur Orientierung ebenfalls eingezeichnet. Die Reynoldszahlen, die während der enzymatischen Hydrolyse von Fasersuspensionen > 10 % TS bei Drehzahlen im Bereich von 60 – 100 rpm erreicht werden, lagen im Bereich  $Re < 10$ . Die dimensionslosen Korrelationen  $Ne$  vs.  $Re$  bzw.  $n\theta$  vs.  $Re$  zeigten, dass der Segmentwendelrührer im Vergleich zum Schrägblattrührer einen höheren Leistungseintrag in das System aufwies, bei gleichzeitig besserem Vermischungsverhalten für hochviskose Fluide. Im Falle der Leistungscharakteristik konnte im Bereich  $Re = 1 - 1.000$  ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen  $Ne$  und  $Re$  beobachtet werden, d.h. die eingetragene Leistung erhöhte sich proportional zu  $n^2$ ,  $d^3$  bzw.  $\eta^1$ . Im Falle der Mischzeitcharakteristik konnte ebenfalls ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen  $n\theta$  und  $Re$  festgestellt werden. Somit verringerte sich die Mischzeit  $\theta$  proportional zu  $n^2$ . Bei der Verteilung des RBB-Farbstoffs in hochviskosen CMC-Lösungen (> 1 % CMC) bildeten sich bei der Verwendung des mehrstufigen Schrägblattrührers zusätzlich Tot-Zonen zwischen den beiden Rührerstufen aus, so dass insgesamt der Schrägblattrührer ein homogeneres Vermischungsverhalten aufwies.



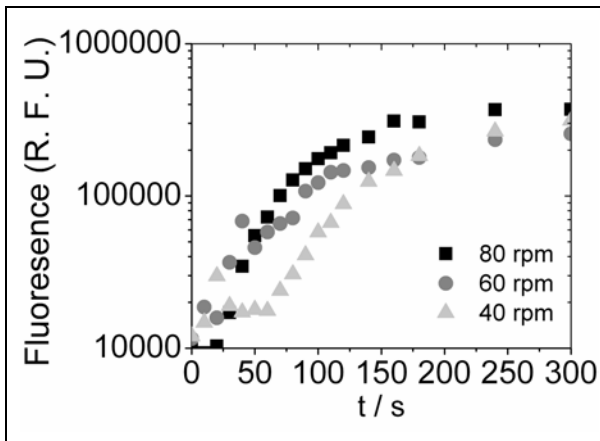
**Abb. 38: (A) Leistungs- und (B) Mischzeitcharakteristik für den Schrägblatt- und Segmentwendelrührer (Quelle: IGB)**

Auf Basis der Leistungs- und Mischzeitcharakteristik wurde der Segmentwendelrührer als geeignetes Rührorgan für die enzymatische Hydrolyse von Fasersuspensionen mit Feststoffgehalten > 10 % TS ausgewählt. Bei diesen Feststoffgehalten muss ein Rührorgan eingesetzt werden, das eine effektive Durchmischung bei sehr hohen Viskositäten garantiert. Die bisherigen Ergebnisse zeigten das Homogenisierungsverhalten bei hochviskosen CMC-Lösungen. Für den späteren Prozess sind diese Aussagen eher ungeeignet. Daher wurde zur Abschätzung der Mischzeit im realen System ein Fluoreszenzverfahren entwickelt. Hierfür wurde 800 g Fasersuspension mit 1 mL einer Tracersubstanz (2 mg/mL 4-Methylumbelliferon (4-MUF)) markiert und der Verlauf der Fluoreszenz an einer definierten Stelle verfolgt. Die Probe wurde über einen Kanal am unteren Ende des Bodenrührblatts des Segmentwendelrührers abgezogen. Als Feststoff wurde Buchenholz vom Fraunhofer ICT eingesetzt (180 °C, 180 min, Flotte 4:1, ohne Schwefelsäure, 50 % w/w Ethanol).

In Abb. 39 ist der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz für unterschiedliche Drehzahlen bei einem Feststoffgehalt von 15 % TS dargestellt. Für höhere Feststoffgehalte konnte dieses Verfahren jedoch nicht mehr durchgeführt werden, da die erhöhte Viskosität eine Probenahme erschwerte.



Die Messdaten zeigten, dass die Größenordnung der (makroskopischen) Vermischungszeit im Bereich zwischen 150 und 250 s lag und mit steigender Drehzahl abnahm. Vergleicht man die Dimension der Makromischung (< 5 min) mit der Dimension der Reaktion (> 8 h), so kann festgestellt werden, dass eine Inhomogenität während der Reaktion ausgeschlossen werden kann. Der Segmentwendelrührer ist in der Lage, effektiv Enzym oder andere Reaktanden zu Beginn der Reaktion im System zu verteilen, ohne dass die Reaktion beeinflusst wird.

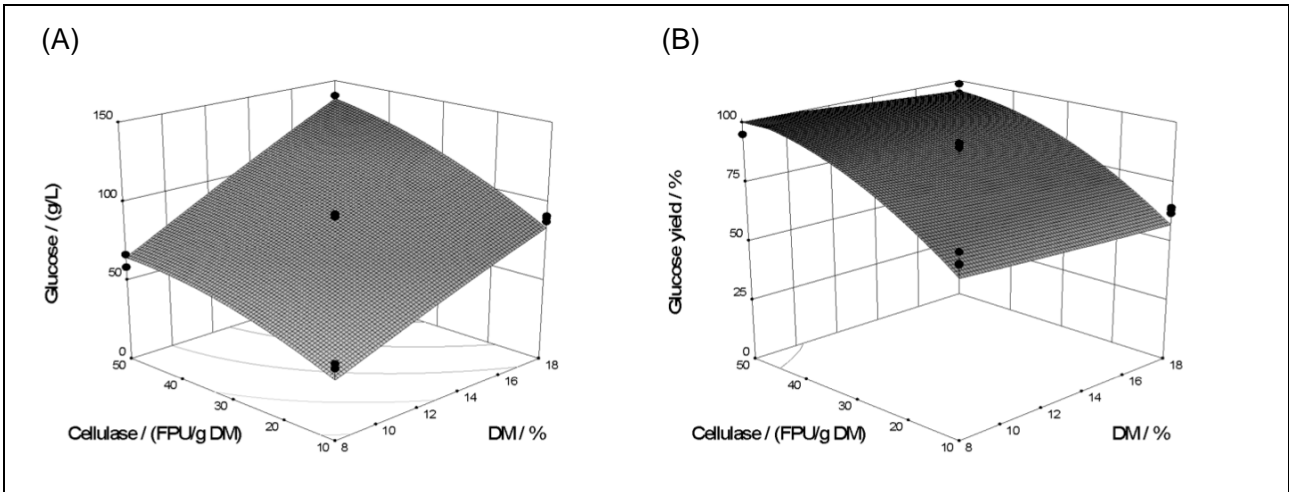


**Abb. 39: Fluoreszenz von 4-MUF in Abhängigkeit der Vermischungszeit für unterschiedliche Rührerdrehzahlen.** Als Rührorgan wurde der Segmentwendelrührer eingesetzt. Die Feststoffkonzentration lag bei 15 % TS (Quelle: IGB)

#### 1.2.1.2.4 Enzymatische Hydrolyse von Buchenholzfasern im Rührreaktor mit Segmentwendelrührer

Bevor eine Übertragung der enzymatischen Hydrolyse in den 1-L-Rührreaktor durchgeführt wurde, wurden verschiedene Enzyme verglichen. Hier wies das von der Fa. Novozymes neuentwickelte Präparat Cellic Ctec / Cellic Ctec 2 die größten Glucoseausbeuten auf. In diesen Fall konnte auf die den Einsatz von Novozym 188 als  $\beta$ -Glukosidase Supplement verzichtet werden. Anschließend wurde die Enzymdosierung für Cellic@Ctec2 mit Hilfe von Schüttelkolbenexperimente vorab optimiert (160 rpm, Amplitude 1,9 cm). Dies hatte den Vorteil, dass relativ schnell und ohne großen Materialaufwand (Fasern, Enzym...) die Größenordnung der optimalen Enzymdosierung festgestellt werden kann. Hierzu wurde ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan aufgestellt und die Cellulosedosierung im Bereich von 10 – 50 FPU/g TS und der Feststoffanteil im Bereich zwischen 8 – 18 % variiert. Zur Optimierung wurde ein 70%-Ausbeute-Kriterium definiert, d.h. es sollte eine minimale Enzymmenge ermittelt werden, bei der eine Ausbeute von mindestens 70 % innerhalb von 48 h bei einer maximalen Glucosekonzentration und bei einem maximalen Feststoffanteil erreicht wurde. Als Enzym wurde Cellic@Ctec2 der Fa. Novozymes eingesetzt (pH 5,0, T = 50 °C). Als Feststoff wurde Buchenholz vom Fraunhofer ICT eingesetzt (180 °C, 180 min, Flotte 4:1, ohne Schwefelsäure, 50 % w/w Ethanol).

In Abb. 40 ist die Korrelation zwischen (A) Glucosekonzentration bzw. (B) Ausbeute und den Betriebsparametern Enzymdosierung und Feststoffanteil aufgeführt. Die Experimente zeigten, dass mit steigendem Feststoffgehalt die Glucosekonzentration signifikant anstieg, während die Ausbeute im untersuchten Bereich von 8 – 18 % nur minimal zurückging. Durch Erhöhung der Cellulosedosierung von 10 FPU/g TS auf 50 FPU/g TS konnten sowohl Glucosekonzentration als auch Ausbeute signifikant erhöht werden. Mit Hilfe des 70%-Ausbeute-Kriteriums konnte eine minimale Enzymdosierung von 20 FPU/g TS identifiziert werden. In diesem Fall konnten 18 % TS zu 100 g/L Glucose umgesetzt werden.



**Abb. 40: Korrelation zwischen (A) Glucosekonzentration bzw. (B) Ausbeute und den Betriebsparametern Enzymdosierung und Feststoffanteil.** Als Versuchsplan wurde ein zentral-zusammengesetztes Response Surface Design ausgewählt (Quelle: IGB)

Anhand der ermittelten minimalen (optimalen) Enzymdosierung wurde ein Transfer der enzymatischen Hydrolyse vom Schüttelkolben in das 1-L-Rührreaktorgefäß mit Segmentwendelrührer durchgeführt. In Tab. 17 ist der Vergleich der erzielten Ausbeuten und Zeitpunkten der Verflüssigung der Fasersuspension für beide Reaktionssysteme bei 20 % TS und 20 FPU/g TS gegenübergestellt. Im Vergleich zum Schüttelkolben konnte im Rührreaktor die Ausbeute nach 48 h von 70 % auf 82 % erhöht werden. Der Zeitpunkt der vollständigen Verflüssigung der Fasersuspension wurde von 16 h auf 1 h herabgesetzt. Insgesamt wurde durch den Transfer somit eine Intensivierung der Hydrolysereaktion erreicht.

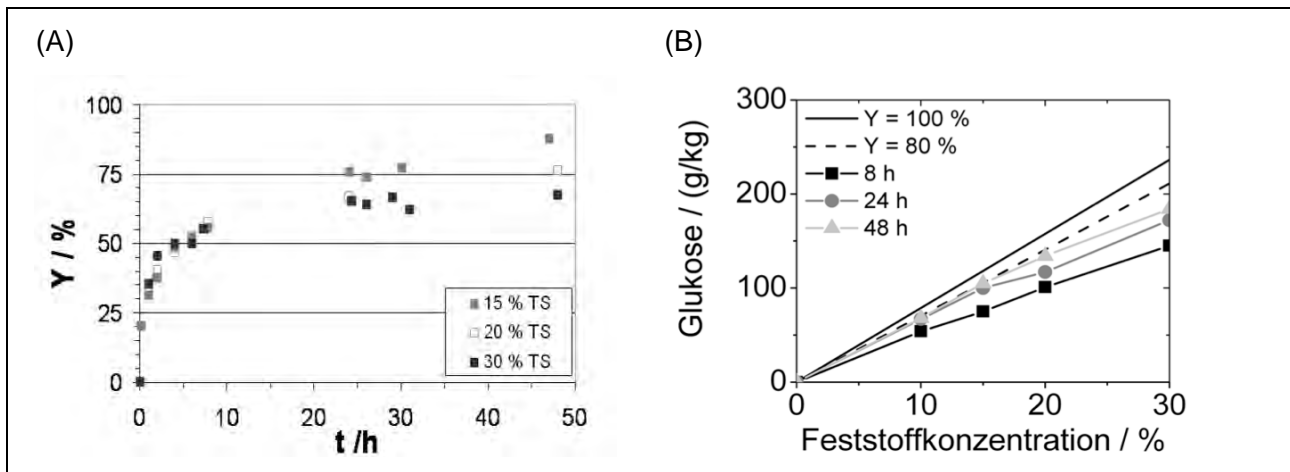
**Tab. 17: Vergleich von Glucoseausbeute nach 48 h und der Verflüssigungszeit der Fasersuspension bei 20 % TS und 20 FPU/g TS** (Quelle: IGB)

Substrat	Reaktionssystem	Ausbeute [%]	Verflüssigung [h]
Buche-OS	Schüttelkolben	70	16
	1-L-Rührreaktor	82	1

In Abb. 41 (A) ist die Glucoseausbeute in Abhängigkeit der Prozesszeit für unterschiedliche Feststoffanteile während der Hydrolyse mit Cellic® CTec2 20 FPU/g TS (pH 5,0, T = 50 °C) dargestellt. Es konnte festgestellt werden, dass innerhalb von 24 h der größte Anteil an Substrat umgesetzt wurde. Weitere 24 h führten zu einer geringen Zunahme der Glucoseausbeute. Innerhalb der ersten 8 h konnten keine signifikanten Unterschiede beim Verlauf der Ausbeute festgestellt werden, d.h. signifikante Stofftransportlimitationen können ausgeschlossen werden. Eine Zufütterung von Feststoff ist daher nicht notwendig. Bis zu 30 % TS kann ein Absatzbetrieb (Batch) durchgeführt werden.

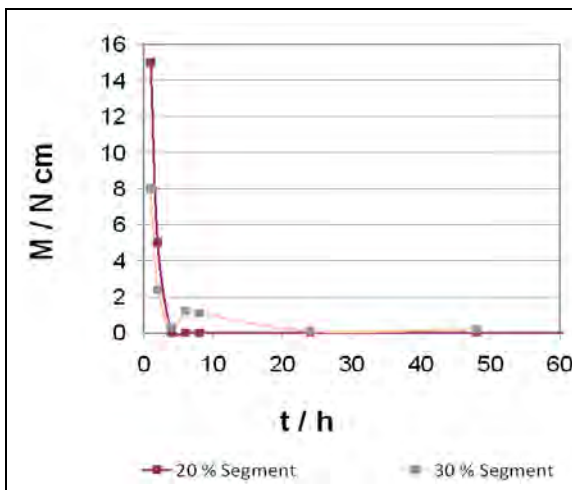
Die erzielten Glucoseausbeuten (proportional zu der Raum-Zeit-Ausbeute) sind in Abb. 41 (B) in Abhängigkeit der eingesetzten Feststoffanteile dargestellt. Zusätzlich zu den gemessenen Werten sind die theoretischen Glucosekonzentrationen für eine Ausbeute von 100 % und von 80 % einge-

zeichnet. Die Messdaten machten deutlich, dass mit steigendem Feststoffgehalt die Glucosekonzentration und damit die Raum-Zeit-Ausbeute signifikant anstieg. Für  $t \rightarrow \infty$  wurden zudem maximale Ausbeuten  $Y_{max}$  von ca. 80 % erreicht. Dieses Phänomen konnte bereits mehrmals in der Literatur beobachtet werden. Abhängig von Faserart und Vorbehandlungsmethode können niemals 100 % Ausbeute bei hohen Feststoffgehalten erreicht werden. Es wird vermutet, dass bei hohen Celluloseumsätzen keine Bindestellen für CBHs auf der Cellulosefaser vorhanden sind. Stofftransportlimitierungen (sog. Solid Effects) hingegen sind für diesen Effekt nicht verantwortlich, da mit ausreichender Zeit  $Y_{max}$  trotz hoher Stofftransportlimitierungen erreicht werden kann. Nachdem  $Y_{max} = 80\%$  gilt, ist für eine optimale Produktivität ein Reaktionszeitraum von 10 – 16 h zu empfehlen.



**Abb. 41: (A) Glucoseausbeute in Abhängigkeit der Prozesszeit** für unterschiedliche Feststoffanteile während der Hydrolyse mit 20 FPU/g TS Cellic® CTec2. **(B) Glucosekonzentration in Abhängigkeit der eingesetzten Feststoffkonzentration** für unterschiedliche Reaktionszeiten. Zusätzlich zu den gemessenen Werten sind die theoretischen Glucosekonzentrationen für eine Ausbeute von 100 % und von 80 % eingezeichnet (Quelle: IGB)

In Abb. 42 ist der zeitliche Verlauf des Nettodrehmoments an der Rührwelle aufgezeigt. Es konnte festgestellt werden, dass lediglich zu Beginn hohe Drehmomente von ca. 16 – 20 Ncm (ca. 2,4 W/kg) an der Welle herrschten.



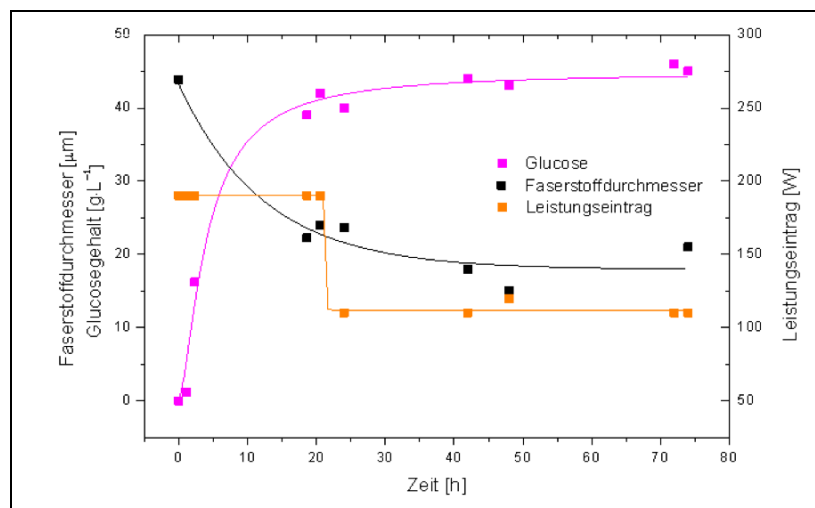
**Abb. 42: Nettodrehmoment in Abhängigkeit der Reaktionszeit bei der enzymatischen Hydrolyse von Organosolv vorbehandeltem Buchenholz mit 20 FPU/g TS Cellic® CTec** (Quelle: IGB)

Innerhalb der ersten 4 h fiel das Drehmoment auf  $< 2 \text{ Ncm}$  ( $< 0,24 \text{ W/kg}$ ) ab. Dies wurde durch die Depolymerisation der Fasern hervorgerufen. Demnach ist ein hoher Leistungsbedarf lediglich in den ersten 2 h der Reaktion zu erwarten. Eine dauerhafte hohe Belastung ist nicht zu erwarten.

## 1.2.2 Scale up der Hydrolyse

### 1.2.2.1 Hydrolyse im 50-L-Maßstab (TU KL)

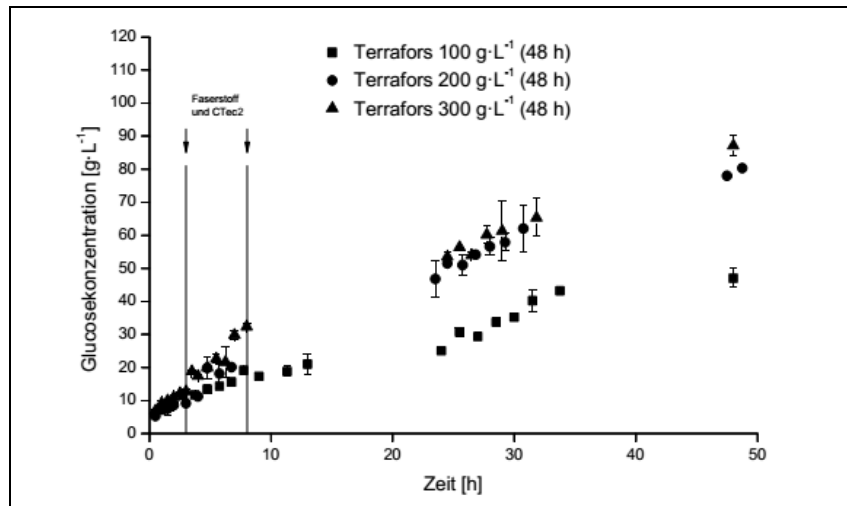
Nach erfolgreicher Etablierung der Hydrolysen mit CTec2 wurde ein *scale up* der Hydrolyse im 50-L-Maßstab durchgeführt. In dem Versuch wurde Wasser als Lösemittel eingesetzt, der pH-Wert wie die Temperatur wurden offline vermessen. Zur Messung des Leistungseintrages wurde die elektrische Leistungsaufnahme des Rührermotors protokolliert. Da der Leistungseintrag im Fall der Hydrolyse in einem 50-mL-Reaktionsgefäß durch die Rotation dieses Gefäßes und nicht durch einen Rührer erfolgt, wurde zur Einstellung der erforderlichen Drehzahl des Rührers im 100-L-Reaktor eine vergleichbare Hydrolyse im 1-L-Bioreaktor (Minifors, Infors HT) etabliert. Dabei wurde durch Beobachtung der Faserstoffverteilung im Reaktor festgestellt, dass die notwendige Drehzahl im 1-L-Maßstab zur erfolgreichen Durchmischung des Cellulosefaserstoffs bei 300 upm liegt. Mit Hilfe theoretischer Kennzahlbeziehungen zwischen Drehzahl und Leistungseintrag im Fall der Verwendung des Rührkessels mit 6-Blatt-Scheibenrührer wurde ein theoretischer Leistungseintrag im 1-L-Reaktor (Dichte:  $1.000 \text{ kg/m}^3$ , Füllvolumen: 1 L, Rührerdurchmesser: 15 cm, Newtonzahl: 5) von  $486 \text{ W/m}^3$  errechnet. Zum Erreichen dieses Leistungseintrages im 100-L-Bioreaktor mit dem gleichen Rührertyp bei einem Füllvolumen von 50 L (deionisiertes Wasser, kein Faserstoff im Reaktor) ist hierfür eine Drehzahl von 240 upm erforderlich. Eine gute Durchmischung des Faser-Substrats in diesen Systemen konnte durch den 6-Blatt-Scheibenrührer erst nach 20 h erreicht werden. Die Drehzahl konnte schließlich aufgrund der erreichten Verflüssigung des Cellulosefaserstoffs nach 24 h von 240 auf 200 upm verringert werden. Es wurde eine Glucosekonzentration von  $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  erreicht (siehe Abb. 43).



**Abb. 43: Glucosekonzentration bei der Hydrolyse von Faserstoff ( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ); Nr. 143,  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 5$ , 30 rpm; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 30 % Cellulase NS22086 (Quelle: TU KL)**

Im Vergleich zu den Versuchen im 25-mL-Maßstab im Überkopfschüttler ergibt sich eine um 25 % geringere Glucosekonzentration bei gleichzeitig erhöhter Zugabe von Cellulase. Eine bessere

Benetzung des Faserstoffes zu Beginn der Hydrolyse ist somit notwendig, da eine Abnahme der Stabilität und damit der Hydrolyse-Aktivität der Enzyme nach entsprechender Zeit eintritt. Die Umsetzung höherer Substratkonzentrationen in größeren Maßstäben erfordert aufgrund dessen alternative Mischorgane.



**Abb. 44: Gemessene Glucosekonzentration-Zeit-Verläufe der enzymatischen Hydrolysen im Feststoffbioreaktor Terrafors bei steigenden Substratkonzentrationen von 100, 200 bzw. 300 g·L<sup>-1</sup> über 48 h; pH 5, 50 °C, 10 rpm; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,6 %  $\beta$ -Glucosidase NS22118, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

Während sich die Glucosekonzentrationsverläufe der Versuche mit Substratkonzentrationen von 200 und 300 g·L<sup>-1</sup> kaum unterscheiden, verläuft der Versuch mit einer Substratkonzentration von 100 g·L<sup>-1</sup> bei wesentlich niedrigeren Werten. Nach 48 h kann die Glucosekonzentration durch Erhöhung der Substratkonzentration von ca. 48,0 auf 87,1 g·L<sup>-1</sup> erhöht werden. Jedoch sinken mit zunehmender Substratkonzentration die Ausbeuten von 0,36 auf 0,29 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff.

Der Vergleich der Ausbeuten der Versuche im Zentrifugenröhrchen und im Terrafors zeigt bei 48 h bei einer Substratkonzentration von 100 g·L<sup>-1</sup> einen vergleichbaren Wert von ca. 0,21 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff. Bei den anderen beiden Substratkonzentrationen liegen die Ausbeuten im Feststoffbioreaktor über denen im Zentrifugenröhrchen. Die bei 200 g·L<sup>-1</sup> Substrateinsatz erreichte Ausbeute nach 48 h im Zentrifugenröhrchen von 0,25 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff wird im Terrafors um 30 % übertroffen. Die Ausbeute im Terrafors bei 300 g·L<sup>-1</sup> Substrat übertrifft nach 48 h mit 0,29 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff die Ausbeute im Zentrifugenröhrchen um 20 %, nach 96 h sind es sogar um 35 % mehr.

Die Ausbeuteabnahme bei steigender Substratkonzentration weist darauf hin, dass die höhere Viskosität durch die höhere Substratmenge, die damit verbundene schlechtere Durchmischung und der daraus resultierende schlechtere Stoff- und Massentransport die Hydrolyse limitieren und dass die Inhibierung durch hohe Endproduktkonzentrationen bei hohen Substratkonzentrationen eine größere Rolle spielen. Im Terrafors-Reaktor konnten während der Probenahme Evaporations-effekte beobachtet werden. Hierdurch tritt eine geringfügige Aufkonzentrierung der Zucker im Laufe der Zeit ein. Somit liegt bereits zu einem frühen Zeitpunkt eine hohe Glucosekonzentration – und damit auch eine höhere Endproduktthemmung – vor. Dennoch ist die Hydrolyse insgesamt effektiver. Es ist davon auszugehen, dass dies an der besseren Durchmischung im Reaktor liegt.

**1.2.2.2 Scale up der Hydrolyse bis max. 1.000 L (IGB)**

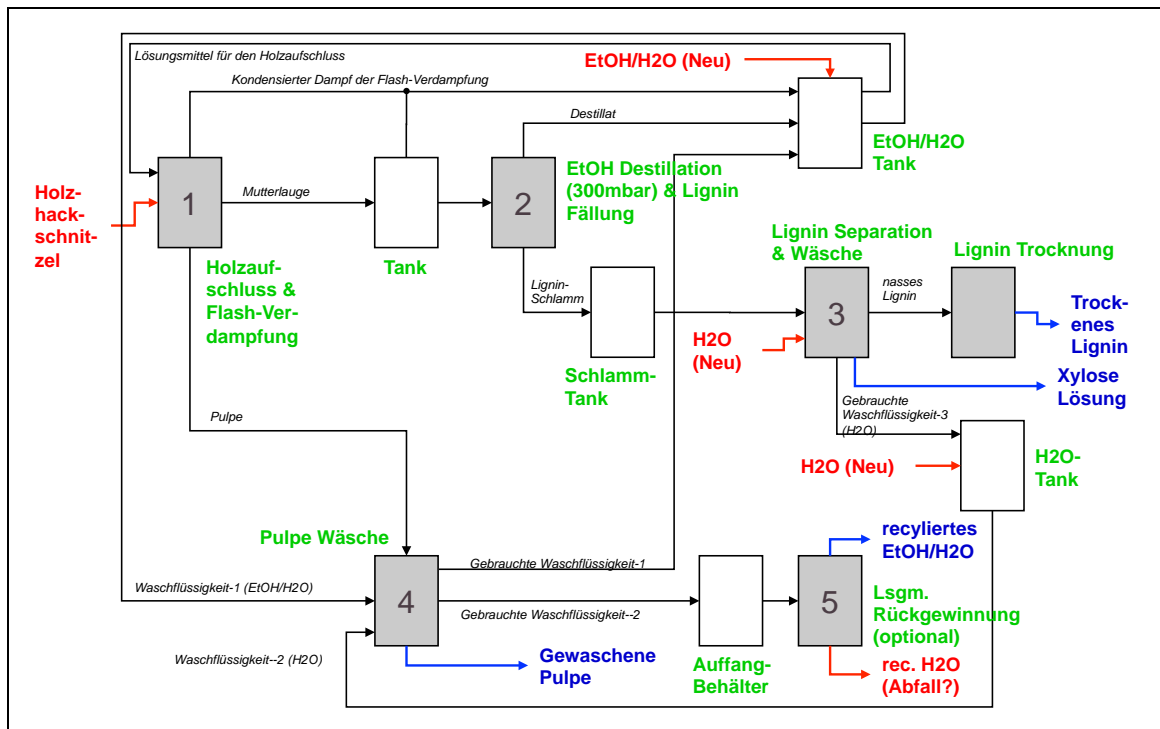
Neben der Hydrolyse-Optimierung konnte ein wichtiger Beitrag zur Auslegung des Rührreaktors geleistet werden (Details siehe Kap. 1.2.1.2, S. 41). Der *scale up* bis zu einem 1-m<sup>3</sup>-Reaktor kann im Folgenden durch die Gesetze der Maßstabsberechnungen auf Großanlagen übertragen werden. Die Auslegung des Rührmotors kann anhand der dimensionslosen Darstellung *Ne – Re* erfolgen. Als Rührerumfangsgeschwindigkeiten können Werte < 0,8 m/s eingesetzt werden. Die notwendigen Stoffdaten der Fasersuspension (Dichte, Viskosität) stehen ebenfalls zur Verfügung, so dass für den Betrieb im 1-m<sup>3</sup>-Maßstab eine entsprechende *Ne*-Zahl und daraus der Leistungseintrag *P* berechnet werden kann. In nachfolgenden Arbeiten muss eine weitere Optimierung des Prozesses im großen Maßstab erfolgen.

**1.3 Entwicklung und Bau der Pilotanlage**

**1.3.1 Bearbeitung der einzelnen Teilschritte des Gesamtverfahrens (CBP)**

Im AP 1.3 stand die Bearbeitung der einzelnen Teilschritte des Gesamtverfahrens im Vordergrund. Die zu bearbeitenden Teilschritte sind gemäß dem Rahmenplan des Projekts (s. Abb. 45):

- Holzaufschluss
- Cellulosezerkleinerung und -abtrennung
- Ligninfällung und -abtrennung
- Enzymatische Hydrolyse der Cellulose- und Hemicellulosefraktion
- Abtrennung von Enzymen und Zuckerfraktionen



**Abb. 45: Ursprüngliches Fließbild der Pilotanlage aus dem Rahmenplan des Projektes (Quelle: BTS)**

Die biotechnologische Verwertung der Zucker sowie die werkstofflich-chemische Verwertung des Lignins sind nicht mehr Bestandteil der Pilotanlage und waren deshalb nicht Gegenstand der durchgeführten Betrachtungen. Diese Arbeiten sind in den weiterfolgenden Kapiteln beschrieben. Die einzelnen Verfahrensschritte wurden zu einem integrierten Gesamtprozess zusammengefügt und das Engineering der Pilotanlage auf dieser Basis durchgeführt.

Zur Planung der Pilotanlage mussten zunächst verschiedene Fragestellungen bearbeitet werden, die im Vorgängerprojekt nicht abschließend beantwortet werden konnten. Die Beantwortung dieser Fragen war für die Apparate- und Werkstoffauswahl sowie für die Apparateauslegung notwendig. Die wichtigsten Fragestellungen betrafen:

- Den Einsatz von Schwefelsäure als Katalysator beim Holzaufschluss und damit die Werkstoffauswahl für diesen Anlagenteil
- Die ATEX-konforme Wäsche der ethanolgetränkten Faserfraktion nach dem Holzaufschluss
- Die Nachzerkleinerung der Cellulosefraktion nach dem Aufschluss und vor der enzymatischen Hydrolyse
- Die Abtrennung und Entwässerung der Cellulosefraktion nach der Wäsche
- Die Ligninseparation nach der Fällung
- Die Lignintrocknung
- Die verfahrenstechnische Umsetzung und Bedingungen der thermischen Ligninfällung
- Die Stabilität der gewonnenen Zuckerlösungen für Lagerung und Versand
- Die Einbindung der Pilotanlage in den Chemiestandort Leuna

Gemeinsam mit den Projektpartnern im Arbeitspaket wurde an diesen Fragestellungen gearbeitet. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse flossen parallel in die Planung der Pilotanlage am Fraunhofer CBP ein.

### **1.3.1.1 Holzaufschluss**

Die Bearbeitung des Teilschritts „Holzaufschluss“ war von zwei wesentlichen Fragestellungen geprägt: der Frage nach dem geeigneten Werkstoff für die medienberührten Teile des Holzaufschlusses und der Frage des Einsatzes von Verdrängungstechnologien, wie sie in modernen Anlagen der Zellstoffindustrie heute eingesetzt werden.

Die Wahl des Werkstoffs für den Bereich des Holzaufschlusses wurde überprüft, da es keine ausreichenden Literaturangaben über die Korrosionsbeständigkeit der bisher geplanten Legierung 1.4571 gegenüber den beim Holzaufschluss entstehenden Komponenten und verdünnter Schwefelsäure unter den Prozessbedingungen gibt. Der Einsatz von Schwefelsäure wurde vom Projektpartner Uni-HH/TI als unabkömmlich eingestuft. Weiterführende Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen wurden deshalb vom Projektpartner BTS übernommen (s. Kap. 1.3.2, ab S. 58). Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse und umfangreicher Bewertung wurde der Duplex-Stahl 1.4462 ausgewählt.

In den Laborversuchen am Uni-HH/TI und am ICT wurde das aufgeschlossene Holz zunächst mit warmem Ethanol-Wasser-Gemisch nachgewaschen und anschließend mit Wasser in offenen Wannen ethanolfrei gewaschen. Die Durchführung der Wäsche der mit Ethanol aufgeschlossenen Fasern erwies sich in den Sicherheitsbetrachtungen zur Anlagenplanung als problematisch, wenn sie in einem offenen Behältnis oder Aggregat durchgeführt werden sollte. Es wurde deshalb angestrebt, die Wäsche des Aufschlussgutes im Aufschlussreaktor vor dessen Entladung durchzuführen.

Dabei wurde eine Verdrängungswäsche zunächst mit Ethanol-Wasser-Gemisch und anschließend mit Wasser als sinnvollster Weg erachtet, um die Fasern ethanolfrei zu waschen. Zudem erlaubt der Einsatz moderner Verfahren des Zellstoffaufschlusses mit Verdrängungswäschen in Großanlagen eine erhebliche Verbesserung der Energieeffizienz des Aufschlussprozesses. Diese Technik sollte in der Pilotanlage ebenfalls zur Effizienzsteigerung des Organosolv-Aufschlusses Anwendung finden.

Durch den Austausch der Aufschlussflüssigkeit bei Reaktionsbedingungen wird eine Abkühlung des Aufschlussgutes zwischen den Extraktionsschritten vermieden. Die Wärme der heißen, gesättigten Mutterlauge kann über Wärmetauscher zur Aufheizung der frischen Aufschlussflüssigkeit für einen folgenden Aufschluss genutzt werden. Außerdem wird eine weitere Optimierung des Prozesses ermöglicht, der eine verbesserte Ligninextraktion durch die heiße Nachwäsche erwarten lässt. Dies konnte durch Versuche im 1-kg-Maßstab am Fraunhofer ICT gezeigt werden (s. Kap. 1.1.2, Seite 18). Die Umsetzung dieses Verfahrens erforderte in der Pilotanlage zwei zusätzliche Druckbehälter zum Speichern der heißen Frischlauge und Ablauge, zusätzliche Wärmetauscher, Pumpen, Armaturen und MSR-Technik.

Zur Senkung der steigenden Investitionskosten der Pilotanlage wurde, abweichend vom ursprünglichen Konzept, nur noch ein Aufschlussbehälter vorgesehen, der dafür jedoch das gleiche Volumen aufweist, wie die vorher geplanten zwei Aufschlussbehälter gemeinsam. Vom Konzept der Flash-Verdampfung aus den Aufschlussbehältern wurde Abstand genommen, da Ausbeuteverluste durch ein vorzeitiges Ausfallen von Lignin befürchtet wurden.

### 1.3.1.2 Celluloseabtrennung und -zerkleinerung

Je nach Intensität des Aufschlussprozesses, wird beim Ethanol-Wasser-Aufschluss der Zerfaserungspunkt (Aufschlussgrad, bei dem das Aufschlussgut ohne die Einwirkung von Scherkräften zu Holzfasern vereinzelt) der Holzhackschnitzel nach dem Aufschluss nicht unbedingt erreicht. Die Optimierung der Aufschlussbedingungen am Uni-HH/TI zur eher milderen Bedingungen mit höheren Restligningehalten im Faserstoff führt nicht zum Erreichen des Zerfaserungspunktes. Eine mechanische Zerkleinerung der aufgeschlossenen Faserfraktion, die in der Pilotanlage ursprünglich nicht vorgesehen war, stellte sich als unverzichtbar dar. Beim Projektpartner erfolgte die Zerkleinerung der Faserfraktion mit einem Scheibenrefiner. Die Umsetzung der Zerkleinerung im Maßstab der Pilotanlage wurde durch Einsatz einer innovativen Zerkleinerungstechnologie nach dem Dispergerprinzip gelöst, da sich die Einbindung eines Scheibenrefiners in die Pilotanlage als schwierig erwies. Der Vorteil eines Dispergers liegt in der Einsparung eines Auffangbehälters und mehrerer Pumpen. Um die Funktionsfähigkeit der neuartigen Zerkleinerungstechnologie zu untersuchen, wurden gemeinsam mit einem potentiellen Lieferanten Versuche durchgeführt. Die Versuche wurden vom CBP koordiniert, betreut und ausgewertet und in Hamburg im Technikum des Uni-HH/TI, gemeinsam mit BTS ausgeführt. Als Ergebnis konnte die Auswahl des Dispergers bestätigt und Auslegungsgrundlagen für das Aggregat und die zugehörigen Behälter gesammelt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass für die Faservereinzelnung von mit Ethanol/Wasser-Mischungen gekochten Holzhackschnitzeln ein Gerät des Typs Micra prinzipiell geeignet ist. Die Zerkleinerung mit dem Gerät funktioniert unabhängig von der Spaltbreite des Schneidmesser-Misch-Rotors am besten bei einer Stoffdichte von 5 %. Bei höherer Stoffdichte führt der mit der Zerkleinerung verbundene Viskositätsanstieg der Fasersuspension zu einer verminderten Zuführung der Partikel zum Werkzeug. Bei einem *in line*-Gerät sind möglicherweise höhere Stoffdichten möglich. Untersuchungen zum Einfluss der Stoffdichte auf den Zerfaserungsgrad sollen mit der Pilotanlage durchgeführt werden.



Das Zerkleinerungsergebnis ist im betrachteten System nach ca. 5 – 10 min ausreichend für die Faservereinzelung. Durch die Schneidwirkung des Micra werden bei längeren Zerkleinerungszeiten größere Mengen an Feinanteilen gebildet. Diese Feinanteile sind im anschließenden Separationsschritt vermutlich schwieriger abzutrennen und können zu Ausbeuteverlusten führen. Von einer Einwirkung des Werkzeugs von Zeiten länger als 15 min (z.B. zum Pumpen der Suspension) wurde daher abgeraten.

Die Auswahl eines Schneidmesser-Misch-Rotors mit größerer Spaltbreite (14 mm gegenüber 5 mm) führt zu einem ausreichenden Zerfaserungsergebnis wobei die Bildung von Feinanteilen reduziert wird. Es wird daher die Auswahl einer größeren Spaltbreite empfohlen.

Verglichen mit einem Scheibenrefiner kommt es zu einer deutlichen Faserkürzung. Die mit dem Micra hergestellten Fasern sind wahrscheinlich nicht mehr für die Zellstoffherstellung geeignet und schränken in dieser Hinsicht die Flexibilität der Anlage langfristig ein. Da aber im aktuellen Forschungsprojekt die Papierherstellung nicht Zweck der Pilotanlage ist, sollte letztendlich die für die gesamte Prozessführung kostenoptimale Variante gewählt werden.

Bei diesen Versuchen wurden gemeinsam mit BTS und Uni-HH/TI ebenfalls die verschiedenen Möglichkeiten der Faserabtrennung experimentell untersucht. Die Auswertung dieser Versuche wurde von BTS vorgenommen (s. Kap. 1.3.3., S 64 ff.)

### **1.3.1.3 Ligninfällung und Abtrennung**

Die Optimierung der thermischen Ligninfällung wurde vom Projektpartner BTS durchgeführt (s. Kap. 1.3.4.2, S 84). Auf Basis der Ergebnisse erfolgte die Auslegung der Fällapparatur für die Pilotanlage. Eine wesentliche Erkenntnis der Versuche von BTS war, dass die Ligninfällung bei niedrigeren Temperaturen zu besseren Ergebnissen führt. Dies führte dazu, dass der Druck in der Fällapparatur gegenüber der ursprünglichen Planung deutlich abgesenkt werden musste. Aus Kostengründen und aufgrund fehlender Langzeitversuche zur Auslegung wurde auf die Kolonne bei der Apparatur zur thermischen Ligninfällung zunächst verzichtet. Die Fällung in einer Kolonne ist auch nur bei einem kontinuierlichen Betrieb der Apparatur sinnvoll, der in der Pilotanlage bisher nicht abgebildet werden kann.

Zur Abtrennung des gefällten Lignins wurden gemeinsam mit Uni-HH/TI, ICT und BTS unter Koordination des CBP Versuche durchgeführt. Die Ergebnisse wurden von BTS ausgewertet und dokumentiert. Auf Basis dieser Versuche erfolgte eine Auswahl eines geeigneten Trennapparates. Allerdings konnte mit den Versuchen keine abschließende optimale Lösung zur Ligninabtrennung ermittelt werden, da ein deutlicher Einfluss der Fällungsbedingungen auf die Trenneigenschaften des Lignins festgestellt wurde. Für die Abtrennung des Lignins in der Pilotanlage wurde ein Filtrationsprozess ausgewählt, da dies auch großtechnisch die geringsten Investitions- und Betriebskosten verursacht. In anderen großtechnischen Prozessen wird Lignin ebenfalls über Filtration abgetrennt. Die Fällungsbedingungen müssen in der Pilotanlage entsprechend optimiert werden, um ein gut filtrierbares Lignin zu erhalten.

### **1.3.1.4 Enzymatische Hydrolyse der Cellulose- und Hemicellulosefraktion**

Der Prozessschritt der Cellulose- und Hemicellulosefraktion wurde im AP 1.2 (Kap. 1.2, S. 35) bearbeitet. Als wesentliches Ergebnis für den Bau der Pilotanlage konnte festgestellt werden, dass die zunächst angenommene Stoffdichte von 50 % im geplanten Rührbehälter nicht zu erreichen ist. Stattdessen konnte für die einstufige enzymatische Hydrolyse der Cellulosefraktion eine maximale Feststoffkonzentration von ca. 10 % erzielt werden. Um die enzymatische Hydrolyse in der

Pilotanlage vollständig abbilden zu können, war deshalb eine Vergrößerung der Reaktorkapazität erforderlich und es wurde ein zweiter Hydrolysebehälter vorgesehen.

Die Funktionsfähigkeit einer Cross-Flow-Filtration zum Enzymrückhalt bei der enzymatischen Hydrolyse konnte bis zur Planung der Anlage im Labormaßstab nicht ausreichend optimiert werden. Auch aus Kostengründen wurde deshalb bei der Planung der Pilotanlage auf diese Option verzichtet. Zur Abtrennung der Zuckerlösung vom Rückstand der enzymatischen Hydrolyse wurde ein Filtrationsverfahren ausgewählt, das auf dem gleichen Filtrationsaggregat erfolgt wie die Abtrennung des Organosolv-Lignins.

#### **1.3.1.5 Eindampfung der Zuckerlösung**

Durch die weitere Ausarbeitung des Anlagenkonzepts wurde klar, dass eine Möglichkeit zur Aufkonzentrierung der Zuckerlösungen nach der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulosen erforderlich ist, um die hergestellten Proben an Projektpartner versenden zu können und biologisch zu stabilisieren. Als Verdampfeinheit wurde dazu ein Fallfilmverdampfer, welcher im diskontinuierlichen Betrieb bis zu 500 L Ausgangslösung aufkonzentrieren kann, ausgelegt und installiert.

#### **1.3.1.6 Lignintrocknung**

Da bis zum Abschluss der Anlagenplanung keine experimentellen Ergebnisse zur technischen Trocknung des Organosolv-Lignins vorlagen, wurde entschieden, an dieser Stelle zunächst einen Hordentrockner vorzusehen, bei dem das Lignin unter schonenden Bedingungen im Vakuum getrocknet werden kann. Die technische Entwicklung der Lignintrocknung kann erst durchgeführt werden, wenn ausreichende Ligninmengen aus der Pilotanlage zur Verfügung stehen.

### **1.3.2 Werkstoffauswahl für Perkolator und produktberührte Peripherie (BTS)**

Mit Beginn der zweiten Projektphase waren im Bereich des Organosolv-Holzaufschlusses neue Erkenntnisse am Uni-HH/TI erarbeitet worden. Im Vergleich zum bisherigen nicht katalysierten Aufschluss ermöglicht der katalytische Einsatz von Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) im Buchenholzaufschluss höhermolekulare Ligninstrukturen bei gleichzeitig moderateren Aufschlussbedingungen und eine kürzerer Aufschlusszeit. Die neuen Aufschlussbedingungen sind in nachfolgender Tab. 18 zusammengestellt.

Bei allen bisherigen Planungen zum Bau der Pilotanlage Leuna wurde der Einsatz von Schwefelsäure explizit ausgeschlossen. Der bislang berücksichtigte metallische Werkstoff mit der Werkstoffnummer W.-Nr. 1.4571 (V4A) war für diesen bisherigen Anwendungsfall ohne Schwefelsäure berücksichtigt. Aufgrund der Gegenwart von  $H_2SO_4$  war die chemische Werkstoffbeständigkeit neu zu bewerten bzw. zu prüfen.

Durch die Kombination aus Schwefelsäure und der Aufschlusstemperatur bestand aus werkstofftechnischer Bewertung begründeter Zweifel an der Verwendbarkeit des Edelstahl 1.4571. Fundierte und belastbare Werkstoffdaten zum Korrosionsverhalten für Stähle in Gegenwart von Schwefelsäure liegen gesichert lediglich bis 100 °C vor (Siedetemperatur). Für den hier zu berücksichtigenden Fall lagen keine Informationen / Messdaten u.a. zur Spannungsrisskorrosion bei 170 – 200 °C für den unter Druck stehenden Anlagenteil vor.

**Tab. 18: Aufschlussbedingungen des Schwefelsäure-katalysierten Organosolv-Buchenholzaufschlusses** (Quelle: BTS)

<b>1. Prozessbedingungen</b>	
- Aufschlusstemperatur [°C]	ca. 170
- Kochdauer [min]	ca. 90
- Flottenverhältnis	1 : 4
- Prozessdruck [bar ü]	ca. 15
<b>2. Medien</b>	
- Wasser : Ethanol - Verhältnis	50 : 50
- Essigsäure [Gew.%]	max. 0,1 <sup>a,b</sup>
- Ameisensäure [Gew.%]	max. 0,1 <sup>a</sup>
- Schwefelsäure [Gew.%]	max. 0,2 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> alle Konz.-Angaben in der Flüssigphase (homogen in der Flüssigphase verteilt, keine punktuelle Säureeinspeisung in den Perkolator/Peripherie)

<sup>b</sup> ASAM-Verfahren

Die Werkstoffauswahl hat aufgrund der Einstufung des Perkolators und dessen Peripherie als Druckgerät eine hohe Bedeutung und ist sicherheitsrelevant (!)

Zur Bewertung der Korrosivität eines wässrigen Mediums wurde die so genannte Wirksumme (WS) verwendet. Diese ist ein Maß für die Beständigkeit eines nichtrostenden Stahles in Chlorid haltigen Medien gegen örtliche Korrosionsarten wie Loch- und Spaltkorrosion. Diese Kenngröße wird von den Legierungselementen Chrom, Molybdän und Stickstoff bestimmt. Je höher die Wirksumme, umso besser ist die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffes und umso breiter sein Einsatzspektrum. In Tab. 19 sind die Legierungsbestandteile und die Wirksumme der vorausgewählten Werkstoffe zusammengestellt.

**Tab. 19: Legierungsbestandteile und Wirksumme relevanter Werkstoffe** (Quelle: BTS)

W.-Nr.	Legierungsbestandteil [%]				Wirksumme <sup>a</sup>
	Cr	Ni	Mo	N	
<b>1.4541</b>	17,0 – 19,0	9,0 – 12,0	–	–	17,0 – 19,0
<b>1.4571</b> (V4A)	16,5 – 18,0	10,5 – 13,5	2,0 – 2,5	–	23,1 – 26,8
<b>1.4462</b> (Duplex)	21,0 – 23,0	4,5 – 6,5	2,5 – 3,5	0,1 – 0,22	32,3 – 41,1
<b>1.4539</b>	19,0 – 21,0	24,0 – 26,0	4,0 – 5,0	0,0 – 0,15	32,2 – 42,0
<b>1.4529</b> (6er Molybdän)	19,0 – 21,0	24,0 – 26,0	6,0 – 7,0	0,15 – 0,25	43,3 – 51,6
<b>2.4605</b> (Alloy 59)	22,0 – 24,0	Rest	15,0 – 16,6	–	71,5 – 78,8

<sup>a</sup> Wirksumme (WS) = [% Cr] + 3,3 × [% Mo] + 30 × [% N]

Seitens der zertifizierten Werkstoff-Fachabteilung der BTS konnten keine gesicherten Aussagen zu dem bisherigen Werkstoff W.-Nr. 1.4571 ohne entsprechende Werkstoffuntersuchungen getroffen werden. Im weiteren Projektverlauf wurde daher in Abstimmung mit den Projektpartnern des AP1 eine mehrstufige Vorgehensweise zur Beurteilung der chemischen Werkstoffbeständigkeit abgestimmt:

- Begutachtung des Referenz Aufschlussapparatur am Uni-HH/TI,
- Autoklavenversuche mit Materialproben und einer ersten Organosolv-Musterlösung sowie
- Elektrochemische Untersuchungen mit drei verschiedenen Organosolv-Fractionen aus einem repräsentativen mit Schwefelsäure katalysierten Buchenholz-Aufschluss des Uni-HH/TI.

### 1.3.2.1 Begutachtung der Referenz-Aufschlussapparatur am Uni-HH/TI

Am 8.02.2011 wurde die oben beschriebene Versuchsanlage (Abb. 46) einer Besichtigung unterzogen, um den Ist-Zustand zu ermitteln.



**Abb. 46: Versuchsanlage Uni-HH/TI** (Quelle: BTS)

Aus technischen Gründen konnten nur einige Anlagenbestandteile detailliert untersucht werden. Die Untersuchung umfasste einen ca. 30 dm<sup>3</sup> großen Versuchskocher ( $\varnothing_{\text{oben}} 323,9 \times 1.123$  mm) aus dem Standardaustenit W.-Nr. 1.4436 (gestempelt), einen Kocherdeckel, ein Perkolatorsieb ( $\varnothing 256 \times 785$  mm) und einen Verteiler, die sogenannte Dusche. Die Anlage wurde vor der visuellen Untersuchung mit verdünnter Natronlauge gereinigt, um die Ligninbeläge zu entfernen, die sich während des Betriebs gebildet hatten.

#### Ergebnisse der Begutachtung:

Bei der Innenbesichtigung des Kochers (inkl. Deckel, Sieb und Dusche) wurden außer leichten Verfärbungen der geringfügig matt angeätzten Oberfläche lediglich mechanisch verursachte Verletzungen festgestellt. In den untersuchten Bereichen befanden sich keine gravierenden Korrosionsmerkmale. Unter Berücksichtigung der langjährigen Betriebsdauer des Kochers ist festzustellen, dass sich der Apparat korrosionsmäßig in einem guten Zustand befindet.

Die bislang in dem Apparat unterschiedlich durchgeführten Aufschlussverfahren (ASAM<sup>1</sup>-, KRAFT<sup>2</sup>-, SODA<sup>3</sup>- und FORMACELL<sup>4</sup>-Verfahren) verlaufen unter weniger korrosiven Bedingungen (alkalisch bzw. leicht sauer) im Vergleich zum Organosolv-Verfahren unter Zusatz von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (stark saures Milieu).

Die Versuchsanlage wurde unter den hier relevanten Schwefelsäure-katalysierten Organosolv-Bedingungen lediglich über einen Zeitraum von nahezu 24 Stunden beansprucht (vgl. Tab. 20). Daher sind die Besichtigungsergebnisse für die korrosive Beanspruchung durch das Organosolv-Verfahren als nicht repräsentativ einzustufen.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>a</sup> [%]	Kochdauer [min]	Anzahl der Aufschlüsse
0,25	180	1
0,25	150	2
0,24	120	1
0,23	90	1
0,20	90	1
0,13	90	7
Insgesamt:	<b>1.410</b> (23,5 h)	

**Tab. 20: Anzahl und Dauer der Aufschlüsse in der Versuchsanlage Uni-HH/TI nach dem Organosolv-Verfahren mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 170 °C. Flotte 1:4 (Quelle: BTS)**

<sup>a</sup> bezogen auf die Flüssigkeit

### Empfehlung:

Zur werkstofflichen Auslegung von Komponenten einer Bioraffinerieanlage im technischen Maßstab, die unter starken korrosiven und thermischen Bedingungen eingesetzt werden, wird empfohlen, entsprechende Korrosionsversuche mit metallischen Werkstoffen unter Einsatz von authentischer Betriebsware und Prozessbedingungen durchzuführen.

### 1.3.2.2 Autoklavenversuch

Ein erster orientierender Autoklavenversuch mit einer Mustermenge aus einem Schwefelsäure katalysierten Organosolv-Buchenholzaufschluss wurde mit vier metallischen Werkstoffen durchgeführt. Dazu wurde die Probe Ablauge 137 (hergestellt vom Uni-HH/TI, Buchenholzkochung, T = 170 °C, 90 min, 0,18 % Schwefelsäure, Flotte 1:4) im Oktober 2010 untersucht.

<sup>1</sup> ASAM-Verfahren:

(Alkalischer Natriumsulfitausschluss mit Zusatz von Anthrachinon und Methanol): Ein alkalischer Sulfitaufschluss (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + NaOH) mit Zusatz von 15 – 30 Vol-% Methanol an der Flotte und in der Regel 0,1 % Anthrachinon (AQ) als Katalysator. T = 180 °C, hoher Druck 14 – 16 bar und 2 – 3 stündigem Aufschluss.

<sup>2</sup> KRAFT-Verfahren (Sulfatverfahren):

Aufschluss mit NaOH und Na<sub>2</sub>S als aktive Aufschlusschemikalien (sowie unter industriellen Bedingungen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aus der Recovery). T = 160 – 170 °C, p = 7 – 8 bar, Kochzeit bei t<sub>max</sub> = 90 – 150 min.

<sup>3</sup> SODA-Verfahren:

Aufschluss von Laubholz mit Natronlauge + 0,1 % AQ, T = 160 – 170 °C, p = 7 – 8 bar, Kochzeit bei t<sub>max</sub> = 120 – 180 min.

<sup>4</sup> FORMACELL-Verfahren:

Ein Aufschluss mit Essigsäure und Ameisensäure. Die Ameisensäurekonzentration hängt von den Prozessparametern ab. Sie liegt zwischen 5 und 15 %. T = 170 – 190 °C.

Der Autoklavenversuch verlief unter folgenden Versuchsbedingungen:

- Prüftemperatur: 190 °C
- Prüfdruck: ca. 20 bar
- Prüfdauer: 7 Tage

und ergab die in Tab. 21 dargestellten Ergebnisse.

Die Oberflächen der geprüften Schweißverbindungen waren nach dem Autoklavenversuch stark dunkel belegt. In diesem Versuch zeigten sich die getesteten Werkstoffe mit einer Abtragsrate von < 0,02 mm/a und ohne Befunde der Oberfläche als korrosionsbeständig.

Diese ersten orientierenden Ergebnisse sind jedoch durch elektrochemische Untersuchungen weiter abzusichern.

**Tab. 21: Ergebnisse Autoklavenversuch mit Ablauge 137** (Quelle: BTS)

W.-Nr.	Probe/Nr.	Abtragsrate w [mm/a]	Befund
1.4462	SV/2	< 0,01	ohne Befund
1.4571	SV/1	0,015	ohne Befund
1.4529	SV/3	0,015	ohne Befund
2.4605	SV/4	< 0,01	ohne Befund

### 1.3.2.3 Elektrochemische Untersuchungen

Es wurde eine Überprüfung der Korrosivität von drei Organosolv-Mutterlauge-Fractionen (Hergestellt vom Uni-HH/TI, Buchenholzkochung, T = 170 °C, 0,23 % Schwefelsäure, Flotte 1:4) bei BTS durchgeführt. Die drei Fractionen wurden zu drei unterschiedlichen Perkulationsphasen aus der Versuchsanlage entnommen:

- Probe 147-1 ML: nach Erreichen der Ziel-Kochtemperatur von 170 °C
- Probe 147-2 ML: nach 50 % der Kochzeit (45 min) bei Ziel-Kochtemperatur
- Probe 147-3 ML: nach Ende der Kochung (90 min)

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das anodische Verhalten des molybdänfreien Musterwerkstoffs 1.4541 (Alloy 321, X6CrNiTi18-10) als Referenzmaterial in diesen Produkten durch Aufnahme von Potential-Stromdichte-Kurven charakterisiert. Die Versuchstemperatur lag dabei 5 °C unter dem Siedepunkt.

Die ermittelten analytischen Werte der Prüfmedien sowie die elektrochemischen Parameter der Systeme Werkstoff / Perkolat sind in Tab. 22 zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Resultate eines ersten Tests aus Oktober 2010 mit der Ablauge 137 in kursiver Schrift ergänzt.

Bei dem Schwefelsäure-katalysierten Buchenholzaufschluss nach Organosolv-Verfahren wachsen in Laufe der Zeit deutlich die Gehalte an organische Salzen (Formiate und Acetate). Die Chlorid-Fluorid- und Nitratkonzentrationen bleiben unverändert. Die Sulfatkonzentration zeigt am Prozessende eine leicht sinkende Tendenz. Der pH-Wert bleibt in Laufe der Perkulation nahezu konstant.

Für die elektrochemischen Versuche wurden zyklische potentiodynamische Stromdichte-Potential-Kurven ermittelt. Bei den durchgeführten elektrochemischen Versuchen trat an den geprüften

Schweißverbindungen keine Lochkorrosion auf. Aufgrund der festgestellten vergleichbaren Korrosivität der 147 ML-Extrakte und der Ablauge 137, filtriert, wurde auf weitere Autoklavenversuche unter Einsatz der 147 ML-Perkolatproben verzichtet.

**Tab. 22: Analytische und elektrochemische Ergebnisse** (Quelle: BTS)

Ermittelte Parameter	Organosolv-Auflösung				
	Ablauge 137, filtriert	147-1 ML	147-2 ML	147-3 ML	
<b>Analyse</b>	<b>[mg/kg]</b>	<b>[mg/kg]</b>	<b>[mg/kg]</b>	<b>[mg/kg]</b>	
Chlorid, Cl <sup>-</sup>	< 50	< 50	< 50	< 50	
Fluorid, F <sup>-</sup>	< 15	< 2	< 2	< 2	
Acetat, CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3.970	7.100	9.700	11.400	
Formiat, CHOO <sup>-</sup>	370	370	850	950	
Nitrit, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 50	170	80	< 50	
Nitrat, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< 50	< 50	50	< 50	
Sulfat, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	590	1.400	1.400	940	
<b>Elektrochemie, W.-Nr.</b>	<b>1.4541</b>	<b>1.4571</b>	<b>1.4541</b>	<b>1.4541</b>	<b>1.4541</b>
Freies Korrosionspotential, UK [mV]	380	373	400	320	318
Redoxpotential, URED bei 70 °C [mV]	380 <sup>a</sup>	380 <sup>a</sup>	400	320	325
Redoxpotential, URED bei 21 °C [mV]	440		420	350	350
pH-Wert bei 21 °C	2,9		2,1	2,2	2,6
Elekt. Leitfähigkeit bei 25 °C [µS/cm]	423		1.206	900	438
Bemerkung <sup>b</sup>	keine LK	keine LK	keine LK	keine LK	keine LK

<sup>a</sup> ermittelt bei 75 °C; <sup>b</sup> LK – Lochkorrosion

#### 1.3.2.4 Fazit und empfohlene weitere Vorgehensweise

Die Korrosivität des Mediums nimmt mit steigender Temperatur und höherem Chloridgehalt zu. Weiterhin steigt die Korrosivität mit fallendem pH-Wert (Veränderung des Milieus zum Säuren). Ein Werkstoff, der in einer wässrigen Umgebung mit einem pH-Wert von 2,1 und einem Chloridgehalt von max. 50 ppm bei einer Temperatur von 170 °C (wie im Holzperkolat, Probe 147-1 ML) eine ausreichende Lochkorrosionsbeständigkeit aufweisen wird, sollte schätzungsweise eine hohe Wirksumme von 66 besitzen. Dies wird ausschließlich durch die Nickelbasislegierung W.-Nr. 2.4605 erfüllen.

Unter den Bedingungen der bisherigen Laborversuche zeigten sich auch andere Werkstoffe wie die CrNi(Mo)-Stähle in den Holzperkolaten als lochkorrosionsbeständig. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Beanspruchung durch die Holzperkolate (zukünftig besonders in den Wärmetauscherbereichen) eine Grenzbeanspruchung für die Werkstoffe darstellt.

Deswegen wird dafür plädiert, für den Bau der geplanten technischen Anlage einen höher legierten und korrosionsbeständigeren Werkstoff zu verwenden. Es wird dazu eine gestufte Vorgehensweise vorgeschlagen:

1. Pilotanlage Leuna:

Für die Pilotanlage am Standort Leuna sollte für den Perkolator inkl. produktberührter Peripherie (Wärmetauscher, Rohrleitungen, etc.) ein höher legierter und korrosionsbeständigerer Werkstoff verwendet werden, wie der Werkstoff 1.4539 oder der aus Korrosionssicht noch sicherer Werkstoff 1.4529. Eine derart ausgelegte Perkolatoranlage inkl. produktberührter Peripherie kann aus Werkstoffsicht sicher betrieben werden und ermöglicht gleichzeitig den Freiheitsgrad, in der Pilotanlage Perkolationsversuche unter verschärften Bedingungen durchzuführen. Diese Freiheitsgrade werden für den Werkstoff 1.4571 nicht gesehen.

2. Technische Anlage:

Zur finalen Werkstoffbewertung für die Planung und Bau einer großtechnischen Anlage wird vorgeschlagen, die erforderlichen Werkstoff-Langzeittests mit Mustermaterialien in der Pilotanlage in Leuna fortzuführen.

Die Fortsetzung der Korrosionsversuche unter Einsatz der in Tab. 19 zusammengestellten Werkstoffe sollte in der Pilotanlage stattfinden.

### **1.3.2.5 Umsetzung in der Pilotanlage**

Für die Realisierung der Pilotanlage Leuna wurde letztendlich die Entscheidung getroffen, den Perkolator wie auch dessen produktberührte Peripherie in dem Werkstoff 1.4462 (Duplex) auszuführen. Daraus ergibt sich neben dem aus werkstofftechnischer Sicht sicheren Anlagenbetrieb der verfahrenstechnische Freiheitsgrad, das Parameterfeldes für „schärfere“ Perkolator-Aufschlüsse erweitern zu können.

Ein weiterer positiver Effekt ergibt sich aus den besseren mechanischen Festigkeitseigenschaften des Duplexmaterials gegenüber dem V4A-Material. Die erforderlichen Wanddicken konnten – unter Beibehaltung der gleichen Randbedingungen – im Vergleich zu 1.4571 reduziert werden. Es konnte somit Material eingespart werden, was sich positiv auf die Kostensituation auswirkte.

### **1.3.3 Separation von Organosolv-Fasern nach Zerkleinerung (BTS)**

In der Pilotanlage Leuna ist geplant, täglich einen Ansatz von 800 kg mit 40 – 50 kg Cellulosefasern in 3 Stunden zu verarbeiten.

Das Separationsverhalten der Buchenholz-Cellulose-Faserfraktion wurde in grundlegenden, orientierenden Versuchen bestimmt. Die Bearbeitung erfolgte im Zeitraum vom 21. – 22.02.2011 in enger Zusammenarbeit zwischen BTS, Uni-HH/TI, CBP und Firma Art-Prozess (Zerkleinerung) am Institut für Chemische Holztechnologie, Uni Hamburg. Die Ergebnisse sollen als Basis für die maschinentechnische Ausstattung der Pilotanlage dienen.

Der Buchenholzaufschluss wurde entsprechend der neuen Erkenntnisse mit Schwefelsäure katalysiert durchgeführt. Nach Aufschluss wurde der Feststoff (im wesentlichen Cellulose) zerkleinert (Aggregat MICCRA, Fa. Art-Prozess). Abb. 47 zeigt die Organosolv-Fasern nach erfolgter Zerkleinerung.





**Abb. 47: Organosolv-Fasern nach der Zerkleinerung** (Quelle: BTS)

Zur Bewertung der Faserabtrennung wurden nachfolgend aufgeführte Trennverfahren mit dem zerkleinerten Material geprüft:

- Abtrennung im Zentrifugalfeld,
- Abtrennen durch Pressen und
- Abtrennen durch Filtration.

Im folgenden wird auf die einzelnen untersuchten Trennverfahren eingegangen und die Erkenntnisse erläutert.

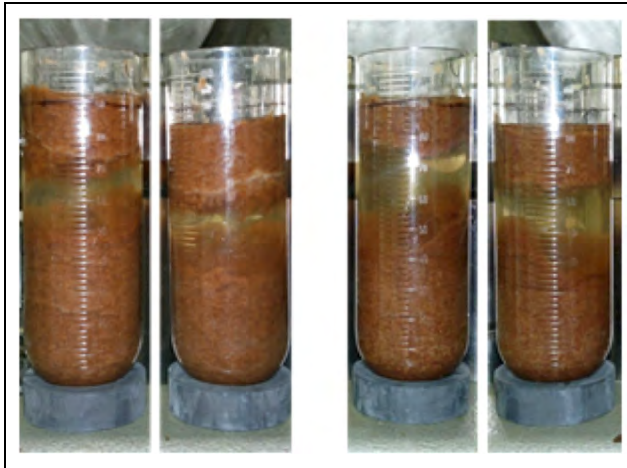
### **1.3.3.1 Abtrennung im Zentrifugalfeld**

Für die Zentrifugierversuche wurde eine Laborzentrifuge, Typ CENTRIFLEX, mit einem Rotor für Ausschwingbecher verwendet. Je nach Versuchsziel wurden Vollmantel- oder Siebbodenbecher eingesetzt. Die im Folgenden angegebenen TS-Gehalte wurden mit einer Infrarotwaage bestimmt.

#### **1.3.3.1.1 Zentrifugieren im Vollmantelbecher**

Die Proben wurden bei 2.000 g abzentrifugiert. Entsprechend der kurzen Verweilzeit in einem Dekanter wurden die Proben nur kurz zentrifugiert.

Der Stoffbrei separiert in drei Phasen auf. Ein erheblicher Anteil flotiert auf. Zwar sollte die Holzmasse aus dem Aufschluss mit Flüssigkeit gesättigt sein, durch die Zerkleinerung im offenen Gebinde wird aber Luft eindispersiert, die sich im Zentrifugalfeld nicht abtrennen lässt. Eine Verlängerung der Zentrifugierdauer von 15 auf 45 s (vgl. Abb. 48 und Tab. 23) führt zu keiner wesentlichen Verbesserung der Auftrennung.



**Abb. 48: Zentrifugieren bei 2.000 g;** linkes Bildpaar t=15 s, rechtes Bildpaar t=45 s (Quelle: BTS)

Selbst wenn sich in geschlossenen Systemen ein Lufteintrag vermieden lässt, ist die Eindickung sehr begrenzt. Bei vollständiger Sedimentation ist kaum mit einer Eindickung auf unter 75 % Sedimentanteil zu rechnen, so dass der Einsatz von Dekantern zur Abtrennung der zerkleinerten Faserfraktion wenig sinnvoll erscheint.

**Tab. 23: Zentrifugieren bei 2.000 g – Phasenverteilung** (Quelle: BTS)

Trenndauer	Sediment	Klarphase	Flotat
15 s	ca. 63 %	ca. 11 %	ca. 26 %
45 s	ca. 63 %	ca. 15 %	ca. 22 %

### 1.3.3.1.2 Zentrifugieren im Siebbecher

Für die Beurteilung von Siebzentrifugen, wie Schub- oder Siebschnecken-zentrifugen, wurde das Stoffgemisch in Filterbechern abzentrifugiert. Entsprechend den Trennbedingungen auf diesen Zentrifugen betrug die Verweildauer 15 bzw. 60 s bei einer Zentrifugalbeschleunigung 1.000 g, bzw. 1.200 g, was dem Betrieb kleiner bis mittlerer Maschinen entspricht.

Verwendet wurden Siebbecher mit 10,5 cm<sup>2</sup> Fläche und dem Siebeinsatz 0,4 x 3 mm Langloch. Abb. 49 zeigt den im Zentrifugalfeld abgetrennten Faserrückstand der Siebzentrifuge, Tab. 24 die Ergebnisse.



**Abb. 49: Faserrückstand aus Siebzentrifuge.** Die erzielten Eckdaten sind in **Tab. 24** zusammengestellt (Quelle: BTS)

**Tab. 24: Ergebnisse aus Stichversuchen zur Faserfraktion-Abtrennung im Zentrifugalfeld** (Quelle: BTS)

Zentrifugalbeschleunigung [g]	Zentrifugierdauer [s]	Siebeladung Suspension [kg/m <sup>2</sup> ]	Schichtdicke Feuchtgut [mm]	TS-Gehalt [%]	TS-Gehalt Feuchtgut [kg/m <sup>3</sup> ]	Feuchtgut / Suspension [Vol %]
1.000	15	79,1	13	22,60	422	16
800	5	74,5	16,5	20,15	329	22

Die gemessenen Trockensubstanzgehalte (TS-Gehalte) verhalten sich entgegengesetzt zu den Entfeuchtungsbedingungen. Das kann zum einen in der Probenahme begründet sein, als auch durch eine stärkere Siebverstopfung bei höherer Zentrifugalbeschleunigung verursacht sein. Dennoch werden sich unter technischen Bedingungen ähnliche Werte einstellen. Im Anschluss wurden weitere Versuche bei BTS in Leverkusen durchgeführt. Diese zeigten bei Randbedingungen wie oben beschrieben und einer Zentrifugalbeschleunigung von 800 – 1.200 g TS-Gehalte von 22,5 – 24,5 %. Sowohl Schub- als auch Siebschneckenzentrifugen erscheinen auf Basis der Versuche einsetzbar. Der Feststoffgehalt sollte für Schubzentrifugen bei Fasersuspensionen üblicherweise 5 – 10 Gew.-% betragen und liegt damit hier an der Untergrenze.

Vorteil der Schubzentrifuge ist durch die Verwendung von Spaltsieben die geringere Neigung zur Siebverstopfung. Ein sicherer Einsatz ist aber nur nach einem halbtechnischen Versuch möglich.

Vorteil der Siebschneckenzentrifugen ist die geringere Empfindlichkeit gegenüber niedrigeren Feststoffgehalten und schlechterer Filtrierbarkeit. Außerdem sind sie weniger anfällig gegenüber unregelmäßigen Betriebszuständen. Da in der Pilotanlage mit wechselnden Betriebsbedingungen gerechnet werden muss, ist bei kontinuierlichen Zentrifugen die Siebschneckenzentrifuge vorzuziehen.

Basierend auf den obigen Versuchsdaten sind aus einem 800-L-Ansatz ca. 95 – 120 L Faservolumen in einem Trennapparat zu verarbeiten. Dafür kann alternativ zur kontinuierlichen Zentrifuge auch eine diskontinuierliche Filterzentrifuge eingesetzt werden. Vorteil ist der einfache Aufbau und eine nahezu beliebig lange Verweilzeit für Filtration, Wäsche und Trockenschleudern. Die Produktentnahme erfolgt manuell. Hier sollte eine Zentrifuge mit 800 mm Trommeldurchmesser und 160 L Nenninhalt ausreichend sein.

### 1.3.3.1.3 Faserabtrennung durch Pressen

Mit einer Stempelpresse wurde die Entwässerung durch statischen Pressdruck bestimmt. Der Versuch wurde so durchgeführt, dass der Druck langsam in Stufen gesteigert wurde, wobei der Druck jeweils eine Zeitlang bis zur Konsolidierung des Kuchens konstant gehalten wurde. Während des Versuchs wurde die Filtratmenge aufgefangen und über die Massenbilanz die Zwischenwerte für den TS-Gehalt berechnet. Die Vorgehensweise birgt gewisse Unsicherheiten durch *hold-up*, dürfte aber das Pressverhalten dennoch gut darstellen. Die Parameter / Ergebnisse des Pressversuches sind:

- Filtergewebe PPD3124: PP monofil, 330 g/m<sup>2</sup>,  
Luftdurchlässigkeit 15 l/dm<sup>2</sup>/min (DIN)
- Füllhöhe: 16,5 mm
- Suspension / Filterfläche: 16,5 kg/m<sup>2</sup>
- Trockenstoff / Filterfläche: 1,05 kg/m<sup>2</sup>
- Maximaler Pressdruck: 14 bar
- Schichtdicke Presskuchen: ca. 3 mm
- TS-Gehalt im Presskuchen: 39,8 %
- TS im Kuchenvolumen: 350 kg/m<sup>3</sup>

Durch statisches Pressen wurden die höchsten TS-Gehalte der Versuchsreihe erzielt. Auffällig ist, dass trotz der relativ groben Fasern und der dünnen Schicht die relativ lange Zeit von bis zu 120 s benötigt (vgl. Abb. 50). Der erzielte Presskuchen ist der Abb. 51 zu entnehmen.

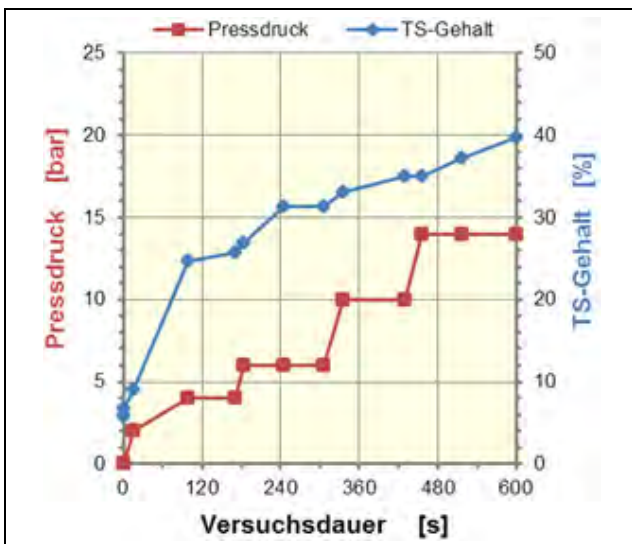


Abb. 50: Verlauf Pressversuch (Quelle: BTS)



Abb. 51: Presskuchen (Quelle: BTS)

Inwieweit auf Siebbandpressen ausreichende Verweilzeit zur Verfügung steht bzw. durch die Scherung bei der Umlenkung durch die Presswalzen kompensiert wird, ist mit Herstellern zu prüfen. Für die Abtrennung der Faserfraktion in der Pilotanlage erscheint eine Siebbandpresse zu aufwändig. Für eine Produktionsanlage kann der Einsatz jedoch sinnvoll sein.

### 1.3.3.2 Abtrennung durch Filtration

In einem Druckfilterversuch wurde die Filtrierbarkeit der Fasersuspension bestimmt. Die Versuchsdurchführung und Auswertung erfolgte analog zur VDI-Richtlinie 2762.

Auf Grund des guten Filtrationsverhaltens und des hohen Volumenanteils des Feststoffs im Kuchen ergab sich eine sehr kurze Filtrationszeit. Die Parameter / Ergebnisse des Pressversuches sind:

- Filtergewebe:	Quadratmaschensieb, Monodur 100 µm
- Filterfläche:	20 cm <sup>2</sup>
- Suspension:	31,8 g/m <sup>2</sup>
- Filtrationsdruck:	1 bar
- Dauer Filtration:	ca. 4 s
- Entfeuchtung:	ca. 9 s
- Filterkuchen:	19,6 g
- Kuchenschicht:	8 – 20 mm (Abb. 52)
- TS-Gehalt:	15,2 %
- TS im Kuchenvolumen:	106 kg/m <sup>3</sup>
- bez. Kuchenwiderstand:	1,5 × 10 <sup>12</sup> 1/m <sup>2</sup>
- Filtermittelwiderstand:	4,1 × 10 <sup>9</sup> 1/m <sup>2</sup>

Bei der Entfeuchtung schrumpfte der Faserkuchen bei gleichzeitig hohem Gasdurchsatz stark und bildete einen unregelmäßigen Rückstand (Abb. 52) aus.



**Abb. 52: Cellulose-Faserkuchen nach Filtration** (Quelle: BTS)

Jegliche Filtrationsverfahren mittels Gasdifferenzdruck führen zu einem lockeren Filterkuchen. Bei der Entfeuchtung stellen sich hohe Gasdurchsätze ein. Bei 45 kg Fasermaterial sind etwa 450 L Filterkuchen zu verarbeiten.

Bei allen untersuchten Methoden wurden im Filtrat 1 – 1,2 g/L Faserdurchschlag gefunden.

### 1.3.3.3 Bewertung der untersuchten Trennverfahren

Die betrachteten Trennverfahren führen zu charakteristischen Ergebnissen:

- Eine Sedimentation im Zentrifugalfeld ist nicht geeignet, da ein erheblicher Anteil aufschwimmt. Eine Abtrennung ist so sicher nicht möglich.

- Die Abtrennung durch Filtration im Zentrifugalfeld kann sowohl mit kontinuierlichen Siebzentrifugen als auch mit einer diskontinuierlichen Zentrifuge durchgeführt werden. Letztere ist zu bevorzugen, wenn der Apparat nur die Anforderungen der Pilotanlage erfüllen soll und keine Pilotierung eines Produktionsapparats einschließt. Vorteil ist ein einfacher Apparat ohne Regelung und mit großer Variabilität.
- Der Einsatz von Dekantern zur Abtrennung der zerkleinerten Faserfraktion erscheint wenig sinnvoll.
- Statische Pressverfahren führen zu höchstem TS-Gehalt. Wegen der Faserstruktur ist eine Filterpresse aber wahrscheinlich schwierig zu betreiben. Für die Produktion könnte eine Siebandpresse geeignet sein.
- Reine Filtration führt zu niedrigem TS-Gehalt. Eine Filtration könnte als Vorentwässerung für ein Pressverfahren in einer Produktionsanlage geeignet sein.

#### Fazit:

Auf Basis der bisherigen Erkenntnisse wurde für die Faserabtrennung in der Pilotanlage daher empfohlen:

- Siebschneckenzentrifuge,
- Vertikalzentrifuge oder
- als Option Schneckenpresse.

Die Option einer Schneckenpresse wurde verfahrenstechnisch abgeschätzt. Basierend auf den Screening-Ergebnissen wäre dieses Separationsverfahren prinzipiell denkbar. Es gilt jedoch zu bedenken, dass aufgrund der hierbei vorliegenden Mechanik der Entfeuchtung tendenziell die verbleibende Restfeuchte im Feststoff ansteigen (geringere TS-Gehalte) kann. Im Gegensatz zu Zentrifugen besteht auf der Schneckenpresse keine Option zur Nachwäsche der abgetrennten Fasern im Apparat. Nach Erfahrung wird erwartet, dass der Feststoffanteil im Filtrat höher sein wird als bei der Separation im Zentrifugalfeld. Für den Fall, dass für die Pilotanlage eine Schneckenpresse favorisiert werden sollte, ist die Apparateeignung jedoch durch entsprechende Versuche zu prüfen. Stützend auf den Screeningversuchen ist die weitere Apparateauslegung mit authentischer Musterware durchzuführen.

#### **1.3.3.4 Umsetzung in der Pilotanlage**

Final wurde für die Pilotanlage Leuna eine Schneckenpresse ausgewählt und installiert.

### **1.3.4 Lignin-Abtrennung**

#### **1.3.4.1 Lignin-Abtrennung durch Verdünnungsfällung (Uni-HH/TI, BTS)**

Nach dem erfolgten Holzaufschluss werden die Organosolv-Fasern von der Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge enthält Lignin und Hemicellulose.

Die bislang bekannte Gewinnung des Lignins besteht in der Verdünnungsfällung der Mutterlauge, indem das in der Mutterlauge gelöste Lignin durch Wasserzugabe gefällt wird. Diese Verfahrensweise bedingt für die Pilot- und für eine spätere technische Anlage jedoch große Wasserströme. Daher wird parallel zu der in diesem Kapitel behandelten *worst case* Szenario (Verdünnungsfällung) an einem alternativen Trennverfahren – der thermischen Fällung – gearbeitet (vgl. 1.3.4.2). Für die Pilotanlage ist die zu berücksichtigende Basis die Separation von Lignin durch Verdünnungsfällung.

Um eine effektive und reproduzierbare Verdünnungsfällung des Lignins zu erreichen, haben die Projektpartner gemeinsam eine Methode erarbeitet. Beim Partner Uni-HH/TI wurde ein umfangreiches Versuchsprogramm umgesetzt (siehe Kap 1.3.4.1.1). Durch die Einstellung des pH-Wertes vor der Fällung konnte die Flockenbildung und Abtrennung des Lignins gesteuert werden. BTS hat aufbauend auf diesen Versuchen die Abtrennung des Ethanols aus der Mutterlauge nach Einstellung der pH-Werte betrieben (s. Kap. 1.3.4.1.2, S. 74 ff). Uni-HH/TI hat dafür die Sumpf- und Überstandfraktionen analysiert. Nach Absenkung des pH-Wertes der Mutterlauge und Abtrennung des Ethanols konnte die Fällung des Lignins im Labormaßstab mit guten Filtrationseigenschaften ermöglicht werden. Für die darauf aufbauenden grundlegenden Untersuchungen zur Fällung bei BTS wurde dann die begleitende Produktanalytik durchgeführt (siehe Kap. 1.3.4.1.3, S. 80 ff). Zusätzlich wurde versucht eine C-Bilanz für den Prozess zu erstellen, um mögliche Verluste in der Massenbilanz zu identifizieren und die Abwasserbelastung zu beurteilen (siehe Kap. 1.3.4.1.4, S. 83 ff)

#### 1.3.4.1.1 Untersuchung zur Verdünnungsfällung von Lignin (Uni-HH/TI)

Die Fällung von Lignin aus der Ablauge in Wasser wurde hinsichtlich verschiedener Parameter der Ablauge (Lagerungsdauer, pH, Temperatur) sowie des Fällungsmittels (Temperatur, Leitungswasser/vollentsalztes Wasser) untersucht. Die Parameter sind in Tab. 25 aufgelistet.

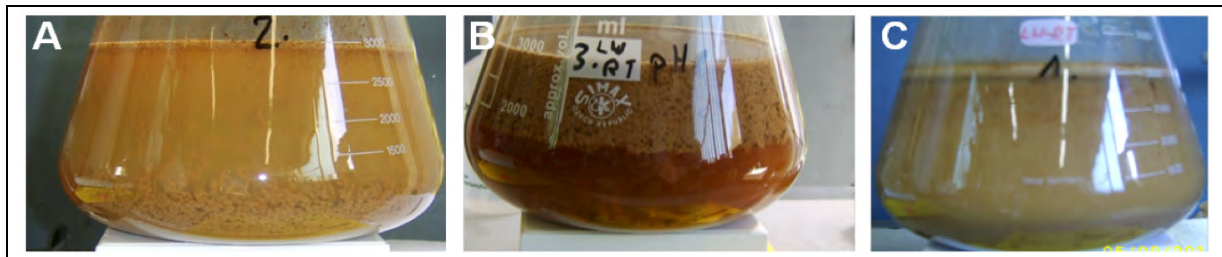
**Tab. 25: Parameter während der Ligninfällung** (Quelle: Uni-HH/TI)

Probe	Lagerungsdauer der Ablauge [d]	Temp. Ablauge [°C]	Ablauge [pH]	Fällungsmittel	Temp. Fällungsmittel [°C]	Lagerungstemp. der Suspension über Nacht [°C]
1	0	45	uv	LW	RT	RT
2	0	RT	uv	LW	RT	RT
3	1	RT	1	LW	RT	RT
4	1	RT	2	LW	RT	RT
5	1	RT	3	LW	RT	RT
6	1	RT	uv	LW	RT	RT
7	1	RT	uv	LW	8	8
8	1	RT	uv	VE	8	8
9	2	RT	1	LW	RT	RT
10	2	RT	2	LW	RT	RT
11	2	RT	3	LW	RT	RT
12	2	RT	uv	LW	RT	RT
13	2	RT	uv	LW	RT	keine Lagerung
14	4	RT	uv	LW	RT	RT
15	4	RT	2	LW	RT	RT
16	15	RT	uv	LW	RT	RT
17	15	RT	2	LW	RT	RT

Abkürzungen: (uv - unverändert; LW - Leitungswasser; RT - Raumtemperatur; VE - vollentsalztes Wasser)

Im Folgenden sind die Flockenbildung und Filtrierbarkeit, die Ausbeute an gefällttem Lignin und an Lignin-Ablagerung in der Ablauge, das Molekulargewicht, sowie die Zusammensetzung des gefälltten Lignins (Klason-Lignin, säurelösliches Lignin, Zuckerverunreinigungen) dokumentiert.

Bei der Flockenbildung und Filtrierbarkeit hatten die Lagerungsdauer der Ablauge (1 – 15 Tage) sowie die Temperatur und der Salzgehalt des Fällungsmittels (LW/VE) keinen Einfluss. Das Absenken des pH-Wertes von 3,7 über 3 und 2 auf 1 bewirkte eine intensivere Flockenbildung/Phasentrennung und führte zu deutlich schnellerer Filtration. Wurde die warme Ablauge (45 °C) gefällt, so waren Flockenbildung und Filtration vergleichsweise unvollständig. Die Haupteinflussfaktoren sind in Abb. 53 B und C neben der Referenz A dargestellt.



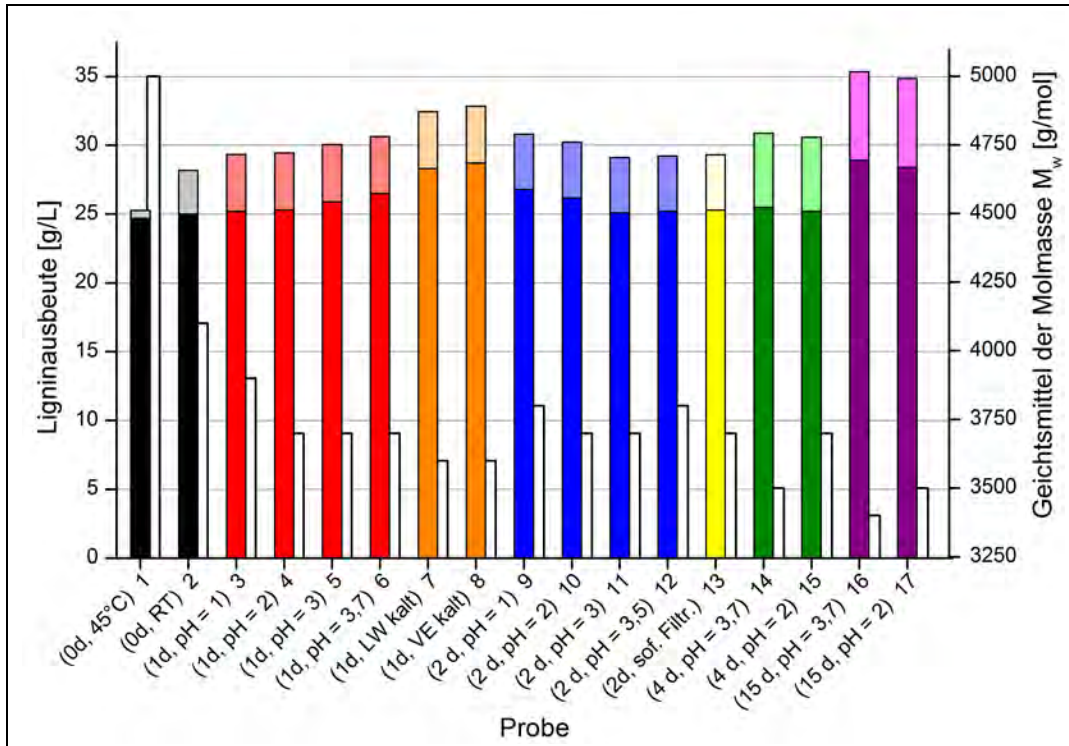
**Abb. 53: Fällung von je 1 L Ablauge in 2 L Wasser.** (A) in Leitungswasser bei Raumtemperatur (Probe 2), (B) nach Ansäuern der Ablauge auf pH 1 (Probe 3), (C) mit warmer Ablauge (Probe 1) (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Ausbeute an Ligninablagerung in der Ablauge und gefällttem Lignin pro Liter Ablauge sowie das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $M_w$  von gefällttem Lignin sind in Abb. 54 dargestellt.

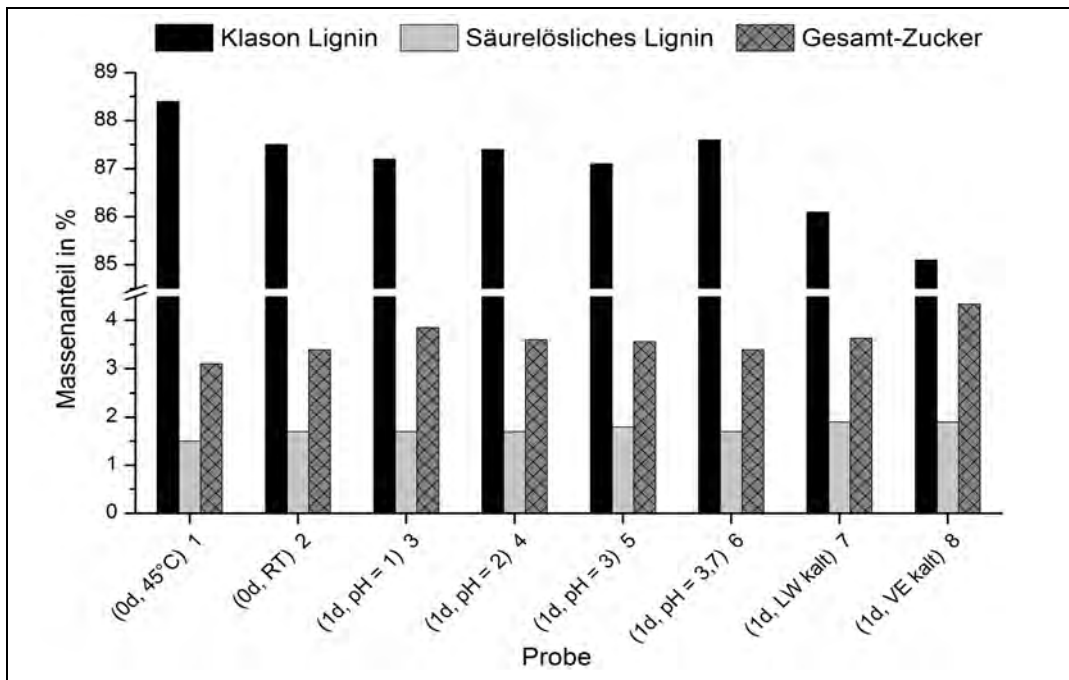
Wenig Einfluss auf die Ausbeute an gefällttem Lignin hatten pH-Wert, Salzgehalt des Fällungsmittels sowie die Lagerungsdauer der Ablauge (sofern < 4 Tage) und der Ligninsuspension (sofortige Filtration). Durch kaltes Fällungsmittel und bei Lagerung der Ablauge für 15 Tage waren die Ausbeuten an gefällttem Lignin erhöht, was sich eventuell auf die in diesen Fällen langsam ablaufende und damit vollständiger Flockenbildung zurückführen lässt. Die Ausbeute an Ligninablagerung in der Ablauge steigt stark durch Abkühlung der Ablauge und wenig durch die Lagerungsdauer der Ablauge. Dieser Effekt fand sich in der Molmasse der gefälltten Lignine wieder. Diese sank mit der Temperatur und der Lagerungsdauer der Ablauge, da hochmolekulare Ligninablagerung in der Ablauge nicht mehr für die Fällung zur Verfügung standen. Des Weiteren war die Molmasse bei Fällung mit pH 1 leicht höher und durch kaltes Fällungsmittel leicht niedriger. Der Salzgehalt des Fällungsmittels hatte keinen Einfluss.

In Abb. 55 sind die Ergebnisse zum prozentualen Gehalt an Klason-Lignin und säurelöslichem Lignin sowie der Gesamt-Zuckergehalt auf Basis der sauren Hydrolyse veranschaulicht. Durch die Fällung in VE-Wasser war der Anteil an Klason-Lignin geringer. Eine Abhängigkeit der Ligninzusammensetzung vom pH der Ablauge durch Ansäuern war nicht ersichtlich. Der Gehalt an Klason-Lignin war bei warmer Ablauge am größten und bei kaltem Fällungsmittel am geringsten. Die Werte des Zuckergehaltes sind bezüglich der Temperatur umgekehrt. Die pH-Abhängigkeit bei den Zuckerausbeuten war gering. Die prozentualen Anteile an säurelöslichem Lignin schwankten ebenfalls nur sehr geringfügig.





**Abb. 54: Ligninausbeute und Gewichtsmittel der Molmassen in Abhängigkeit der Fällungsbedingungen.** Helle Balken (oberer Abschnitt): Ligninablage in der Ablauge, dunkle Balken (unterer Abschnitt): gefälltes Lignin, weiße Balken: Molmasse  $M_w$  (beachte: rechte y-Achse beginnt nicht bei 0) (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 55: Zusammensetzung des gefällten Lignins (Massenanteile in %) (Quelle: Uni-HH/TI)**

### 1.3.4.1.2 Separation von Mutterlauge (Organosolv-Lignin) (BTS)

#### 1.3.4.1.2.1 Separation von Mutterlauge aus Verdünnungsfällung (Screening-Versuche)

Lignin wird aus 280 kg 4 – 4,5 %iger ethanolischer Lösung durch Zugabe von Wasser auf die 2 – 4-fache Masse (bzw. hier als Verdünnung 1:2 bis 1:4 bezeichnet) gefällt, so dass etwa 12 kg Trockensubstanz in 560 – 1.120 kg Lösung aufzuarbeiten sind. Für die geplante Pilotanlage wurde die Ligninabtrennung bei Verdünnungsfällung in Basisversuchen betrachtet. Diese wurden analog der Betrachtungen zur Organosolv-Faserabtrennung in enger Zusammenarbeit zwischen BTS, Uni-HH/TI und CBP am Institut für Chemische Holztechnologie, Uni Hamburg, im Zeitraum 21. + 22.02.2011 durchgeführt. Die Ergebnisse sollten als Basis für die maschinentechnische Ausstattung der Pilotanlage dienen. Das Abtrennverhalten der Mutterlauge (Lignin-Fraktion) ist sehr stark von der Verdünnung und von der anschließenden Alterung abhängig. Lignin in der Verdünnung 1:2 war nach einer Alterung über ein Wochenende zu nahezu kompakter Masse agglomeriert und nicht mehr repräsentativ aus dem Lagergebäude zu entnehmen. Deshalb wurde in den Untersuchungen frisch gefälltes Lignin eingesetzt und Schwerpunkt auf die Abtrennbarkeit in Abhängigkeit von den Parametern Verdünnung und Alterung gelegt. Wegen des feinen Feststoffs wurden nur Versuche durchgeführt zur

- Sedimentation im Zentrifugalfeld und
- zur Druckfiltration.

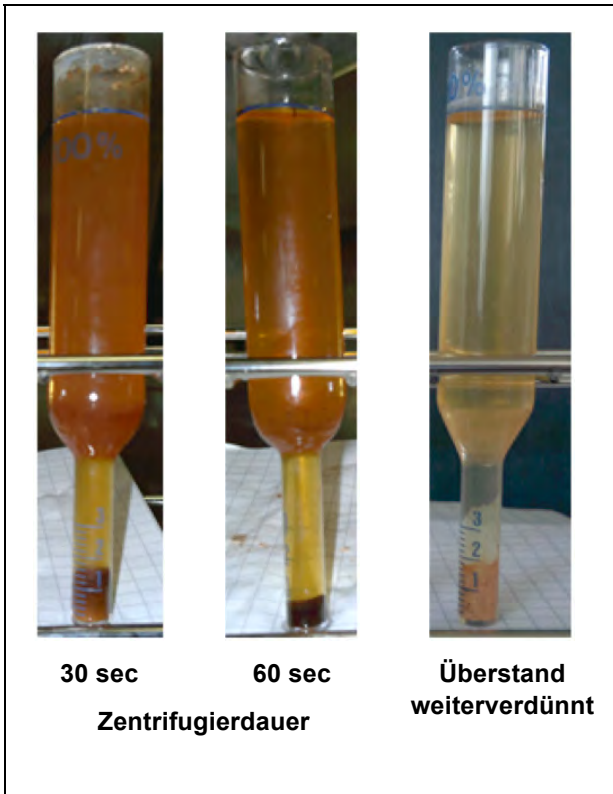
#### 1.3.4.1.2.1.1 Sedimentation im Zentrifugalfeld

Mit dem Ziel einer möglichst konzentrierten Aufarbeitung wurden ersten Proben im Verhältnis 1:2 verdünnt und unmittelbar, d. h. 1 – 2 Minuten nach der Fällung bei 4.000 g abzentrifugiert. Es bildete sich ein dunkles teerartiges und kompaktiertes Sediment. Die Konsistenz war dabei so stabil, dass es kaum noch möglich war, mit einer Nadel in das Sediment einzudringen. Bei der Konsistenz ist ein Austrag aus beliebigen Zentrifugen nicht möglich. Es zeigte sich weiterhin, dass bei einem Verdünnungsverhältnis von 1:2 die Fällung unvollständig ist. Bei weiterer Verdünnung der überstehenden Phase bildet sich wieder Feststoff im Zentrifugenglas aus (vgl. Abb. 56). In weiteren Versuchen wurde die Verdünnung auf 1:3 und 1:4 erhöht (vgl. Abb. 57). Überraschend zeigten sich in Abhängigkeit vom Verdünnungsverhältnis erhebliche Unterschiede sowohl in der Konsistenz des Sediments als auch im Sedimentanteil. Die ermittelten Daten sind in Tab. 26 zusammengestellt:

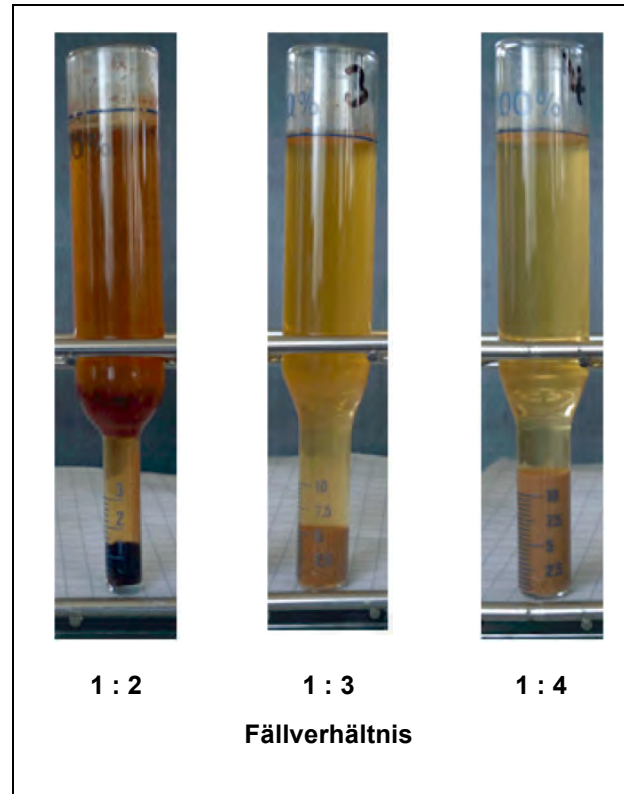
Tab. 26: Ergebnisse Zentrifugenversuche (Quelle: BTS)

	Verdünnungsverhältnis		
	1:2	1:3	1:4
<b>Sedimentanteil</b>	1 – 1,2 %	6 – 7 %	12 – 20% (Probennahme ?)
<b>Gelöstes im Überstand</b>	(n.b., s.o.)	1,8 %	
<b>Feststoffkonzentration im Sediment</b>	(n.b.)	25 – 27 %	7,9 % (gemessen *)
<b>theor. Feststoffkonzentration aus Bilanz</b>		22,2 % **	8,3 % **
<b>Sedimentvolumen pro 280 kg Lösung</b>		43 – 48,5 L	140 – 160 L

\* nach Infrarotwaage; \*\* Basis 4 % in ethanolischer Lösung und vollständiger Fällung



**Abb. 56: Zentrifugieren bei Verdünnung 1:2**  
(Quelle: BTS)



**Abb. 57: Zentrifugieren bei  $t = 30 \text{ sec}$ , Vergleich der Verdünnungen** (Quelle: BTS)

Im Laufe längerer Standzeit trübte der anfangs klare Überstand wieder leicht ein.

#### 1.3.4.1.2.1.2 Filtration

Mit jeder Fällung wurde das Filtrationsverhalten in gleicher Weise wie mit der Faserfraktion bestimmt. Frisch gefällte Suspension zeigte dabei eine sehr schlechte Filtrierbarkeit. Alle Versuche wurden bei gleichem Druck (1 bar) und mit gleicher Einsatzmenge ethanolischer Lösung, d.h. unterschiedlicher Menge nach Verdünnung, durchgeführt. Während die Fällung 1:2 durch die Bildung harter Agglomerate ein gutes Filtrationsverhalten zeigte, filtrierte die stärker verdünnten Proben um Größenordnungen länger. Letzteres war nicht nur auf die größere Filtratmenge sondern auch auf den höheren Widerstand des Filterkuchens zurückzuführen.

Bei zunehmender Alterung der verdünnten Proben wurde die Filtrierbarkeit besser. Die Beobachtung der Proben bei der Alterung lies eine weitere Verbesserung durch leichtes Rühren vermuten. Die Proben wurden daher auf einem Magnetrührer mit kleiner Drehzahl ( $200 - 300 \text{ min}^{-1}$ ) gerührt. Bei der Probe 1:3 zeigte sich dadurch ein deutlicher Effekt. Bei stärkerer Verdünnung tritt kaum noch eine Verbesserung auf. Eine Erklärung mag sein, dass Partikel nach der 1:2 Verdünnung eine sehr klebrige Oberfläche aufweisen. Bei 1:3 scheint noch eine Klebrigkeit vorzuliegen, die durch Stoßvorgänge beim Rühren zur Bildung gut filtrierbarer Agglomerate führt. Bei stärkerer Verdünnung scheint der Effekt nicht mehr wirksam. Die einzelnen Daten sind in Abb. 58 zusammengestellt.

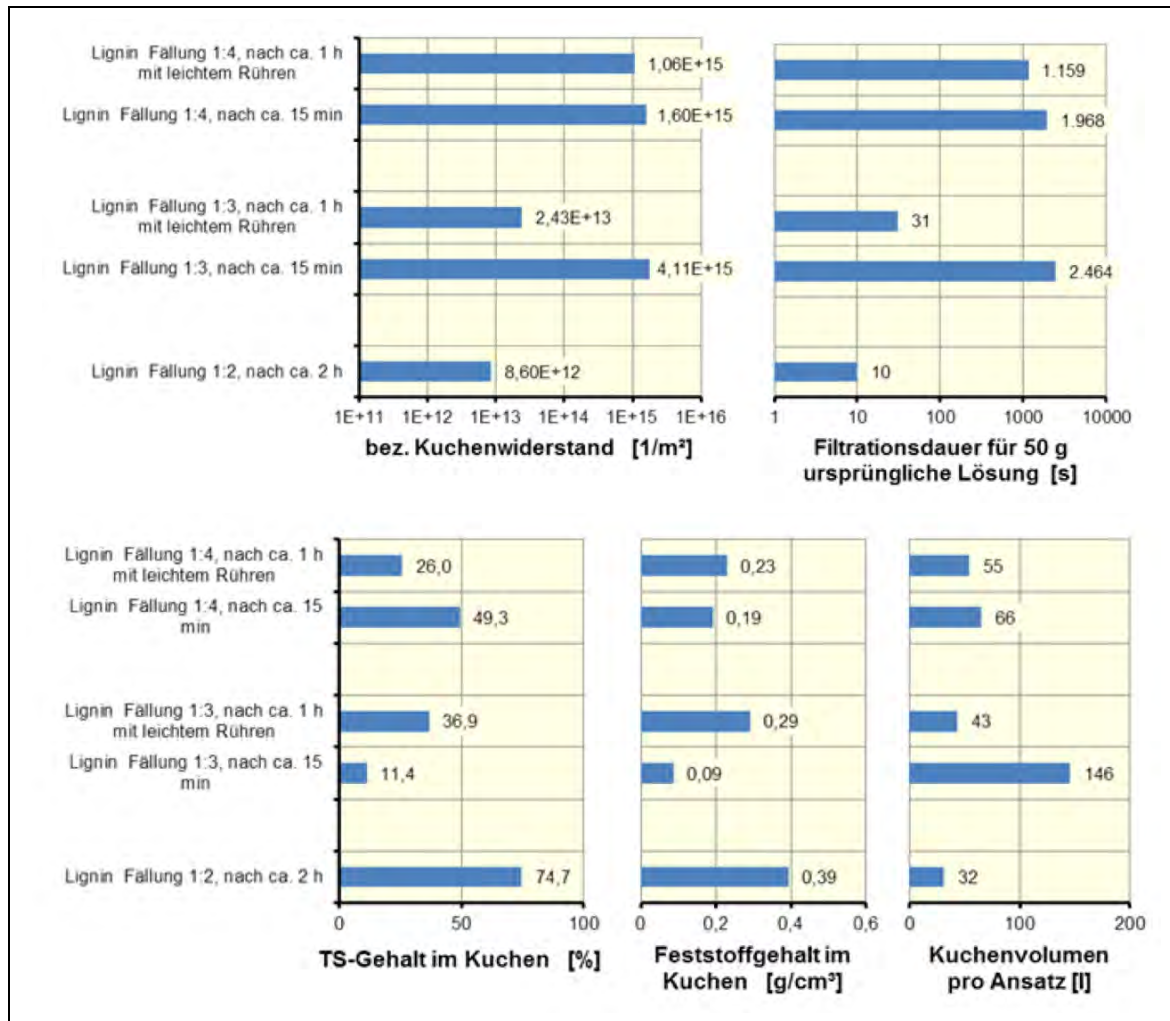


Abb. 58: Daten zur Lignin-Filtration (Quelle: BTS)

### 1.3.4.1.2.2 Bewertung der untersuchten Trennverfahren

Auf Basis der Daten ist die Auswahl eines geeigneten Trennapparats schwierig. Die Entscheidung kann erst getroffen werden, wenn das Fällverfahren (Anteil Mutterlauge zu Anteil Wasser) festliegt. Besonders durch die Strategie der Fällung kann erheblich Einfluss auf die anschließende Aufarbeitung genommen werden. Es muss das Ziel sein, einen leicht filtrierbaren, gut waschbaren Feststoff herzustellen. Zusammenfassend sind die Materialien wie folgend zu beurteilen:

#### Fällung 1:2

- Wegen der Klebrigkeit und Verdichtung kommen Zentrifugen nicht in Frage. Die Abtrennung ist zwar gut, der Feststoff lässt sich nicht sicher austragen.
- Auf Filtern führen diese Eigenschaften wahrscheinlich ebenfalls zu Anbackungen.

#### Fällung 1:3

- Zentrifugen können geeignet sein, da die Abtrennung problemlos ist. Eine Wäsche ist nur durch mehrfaches redispergieren möglich. Damit wird das Verfahren aufwändig und ist mit Produktverlusten verbunden.

- Ohne gezielte Fällung entsteht Material mit sehr schlechter Filtrierbarkeit. Eine Filtration ist bei der Kombination aus niedrigem Feststoffgehalt und hohem Filtrationswiderstand technisch nicht sinnvoll. Durch geeignete Fällung kann ein gut filtrierbares Material vorliegen, das sich durch Filtration und ggf. auch durch einfache Sedimentation gut aufarbeiten lässt.

#### Fällung 1:4

- Das Material lässt sich zwar mit Zentrifugen abtrennen, allerdings ist die Aufkonzentrierung deutlich schlechter als bei 1:3. Waschen ist nur durch mehrfaches Redispergieren möglich.
- Eine Filtration ist wegen der schlechten Filtrierbarkeit nicht sinnvoll. Sollte sich die Filtrierbarkeit nicht verbessern lassen, sind ggf. Verfahren der dynamische Filtration, bevorzugt nach dem Rotor-Stator-System zu untersuchen.

#### Fazit:

Auf Basis der Erkenntnisse der Screeningversuche wird für die Ligninabtrennung bei Verdünnungsfällung (*worst case* Szenario) empfohlen:

- Vertikalzentrifuge oder
- Dynamische Filtration

Unter der Annahme des *best cast* Szenarios wäre eine Filterpresse für die Pilotanlage zu empfehlen. Stützend auf den durchgeführten Screeningversuchen ist die weitere Apparateauslegung mit authentischer Musterware durchzuführen.

#### **1.3.4.1.2.3 pH-Wert Einfluss bei Verdünnungsfällung**

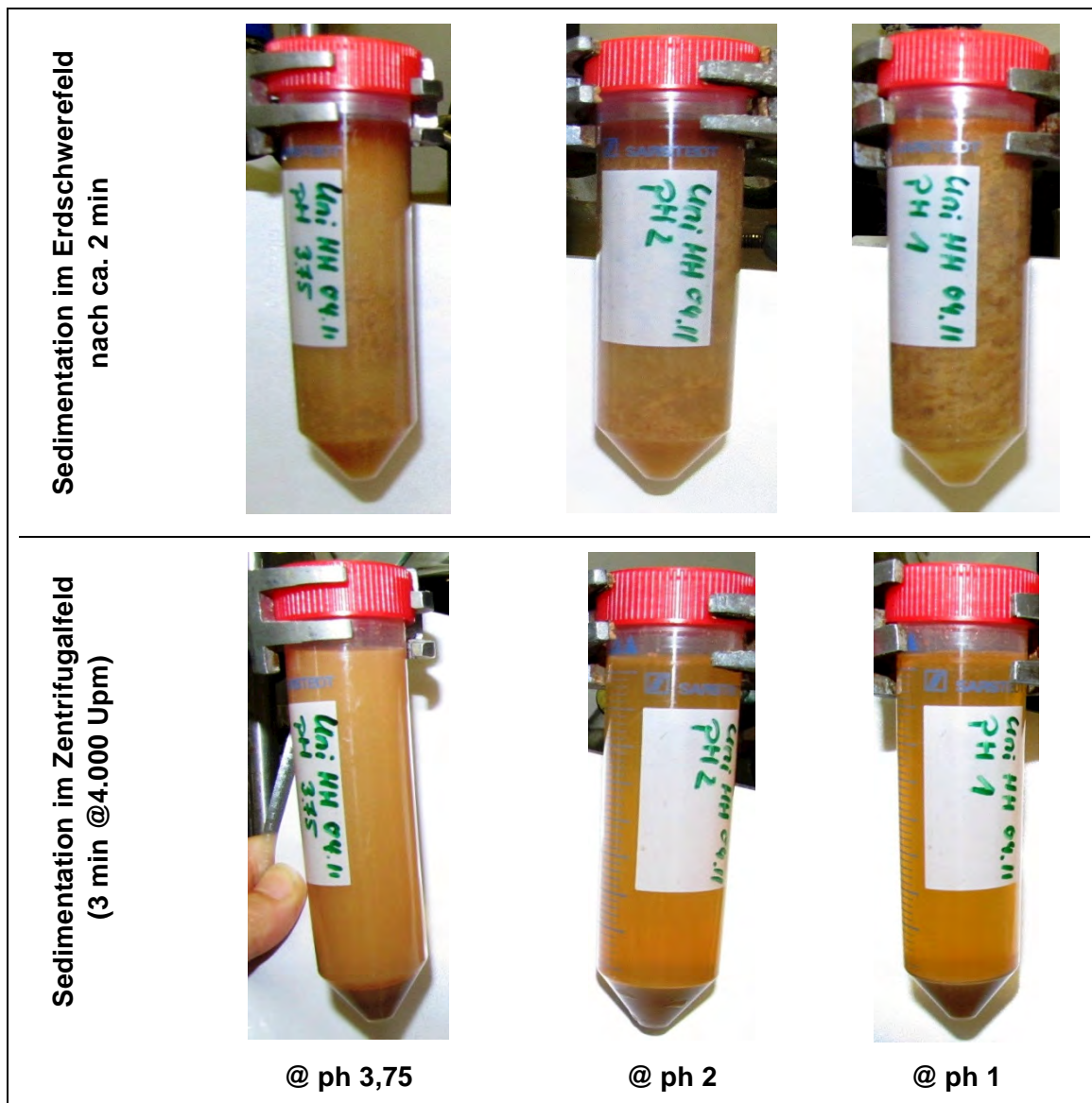
Der Einfluss des pH-Werts der ethanolischen Ausgangslösungen wurde bei der Verdünnungsfällung in Stichversuchen betrachtet. Dazu wurde der systemeigene pH-Wert (3,75) durch Dotierung mit konzentrierter Schwefelsäure auf pH 2 und 1 bei Raumtemperatur abgesenkt und die Mutterlauge anschließend unter standardisierten Bedingungen in Leitungswasser gefällt. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 27 zusammengestellt:

**Tab. 27: Versuchsdaten Verdünnungsfällung bei pH-Modifikation** (Quelle: BTS)

<b>Medien:</b>	Organosolv-Mutterlauge Charge 04/2011 ohne Rinde, pH 3,75 @ 23°C Organosolv-Mutterlauge Charge 06/2011 mit Rinde, pH 3,75 @ 23°C Schwefelsäure konzentriert (techn. Qualität) Leitungswasser
<b>Einsatzverhältnis [m org : m aq]</b>	1 : 2
<b>Temperatur [°C]</b>	23
<b>pH-Wert</b>	3,75 (Initial), 2 und 1 @ 23 °C

Die visuellen Eindrücke der Verdünnungsfällungen können Abb. 59 entnommen werden:

- Bei Fällung der Organosolv-Mutterlauge mit pH 3,75 in Leitungswasser (vgl. Abb. 59, obere Bildreihe Links) sind einzelne Agglomerate in der braun-trüben Flüssigkeit zu erkennen, die langsam zum Boden sedimentieren.
- Mit abnehmendem pH-Wert der Mutterlauge verbessert sich die Flockung / Agglomeration bereits unmittelbar nach Zugabe in die vorgelegte Wasserphase (vgl. Abb. 59, obere Bildreihe Mitte und Rechts).
- Bei pH 1 waren die Flockenstrukturen am deutlichsten zu erkennen.
- Nach Sedimentation der jeweiligen Proben im Zentrifugalfeld (3 min @ 4.000 Upm) waren die Sedimente im Konus sowie die Überstände deutlich besser zu erkennen.
- Bei pH 3,75 (Abb. 59, untere Bildreihe Links) war der Überstand ockerfarben-trüb und undurchsichtig, während bei pH 2 bzw. pH 1 die Überstände deutlich klarer wurden (Abb. 59, untere Bildreihe Mitte und Rechts).



**Abb. 59: Verdünnungsfällung in Leitungswasser bei unterschiedlichen pH-Werten**  
(Quelle: BTS)

Fazit:

Zusammenfassend kann aus den Screeningversuchen zur Verdünnungsfällung mit pH-Modifikation der Chargen 04/2011 und 06/2011 festgehalten werden:

- der pH-Wert ist ein Freiheitsgrad zur Verbesserung der Verdünnungsfällung; mit sinkendem pH-Wert der Organosolv-Mutterlauge geht eine Verbesserung der Fällung / Flockung einher
- das visuell beste Fällverhalten der Chargen 04 bzw. 06/2011 in Leitungswasser ist im pH-Wertbereich zwischen 1 und 2 @ RT zu erkennen
- ein signifikanter Unterschied im Fällverhalten von Buchenholzaufschluss mit und ohne Rinde ist nicht erkennbar
- durch Säuredotierung einer bereits produzierten Organosolv-Mutterlauge kann das Fällverhalten nachträglich positiv beeinflusst werden.

**1.3.4.1.2.4 Separation von Mutterlauge aus Verdünnungsfällung (Muster Mengen)**

Zur weiteren Untersuchung der Ligninabtrennung nach Verdünnungsfällung wurden vom Projektpartner Uni-HH/TI zweimal Musterware zu je 15 Liter (163 ML ohne Rinde im Aufschluss und 164 ML mit Rinde im Aufschluss) bereitgestellt, um die Fest-Flüssig-Trennung und Wäsche im größeren Maßstab bei BTS zu untersuchen.

Mit beiden Muster Mengen wurden zuerst Probefällungen und Filtrationen im Labor mit einem Druckfilter (20 cm<sup>2</sup>) durchgeführt. Nach der Fällung und einer Wartezeit von jeweils ca. 1 h wurde die Filtration durchgeführt. Der bez. Kuchenwiderstand ist mit  $> 10^{15} \text{ m}^{-2}$  bei beiden Proben als schlecht zu bezeichnen.

Die Trennung und Wäsche der ca. 15-L-Proben wurden in einer 300er Membranfilterpresse bei einer Temperatur von 5 °C durchgeführt. Die pH-Stellung der Muster Mengen (auf ca. pH 2) mit 96 %iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde nachmittags durchgeführt und anschließend die Fällung mit Trinkwasser (2 Teile TW auf 1 Teil pH gestellte Ausgangslösung). Nach kurzem Rühren wurde die Suspension über Nacht in einem gekühlten Rührkessel bei +5 °C gelagert und am nächsten Morgen über die 300er Filterpresse (20 mm Rahmen, 18 mm Membranrücksprung) filtriert und anschließend mit VE-Wasser (ca. 3 kg) gewaschen (Spaltwäsche, Zuführung WW über Suspensionszufuhr). Anschließend wurde auf ein auf ca. pH 10 gestelltes Wasser umgestellt und eine Spaltwäsche (ca. 10 kg) durchgeführt. Nach dieser Wäsche wurde der Kuchen mit 3 bar membrangepresst. Der feuchte Kuchen wurde danach in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet (30 °C, 200 mbar abs.).

Die beprobten wässrigen Phasen wurden den Projektpartnern Wacker, Uni GI und Uni-HH/TI für analytische Zwecke zur Verfügung gestellt.

Fazit:

Gute Ergebnisse zur Ligninfällung und anschließender Abtrennung der Musterwaren 163 ML und 164 ML wurden bei der Fällung von 1:2 (Mutterlauge:Wasser (v/v) (→ 1 auf 3)) erzielt. Die pH-Absenkung bei der Verdünnungsfällung verbesserte die Ligninabtrennung und stellt somit eine Freiheitsgrad für die Pilotanlage dar. Durch Temperaturabsenkung auf 5 °C nach Fällung und Alterung der Suspension bei leichtem Rühren über ca. 12 h verbesserte die Filtrierbarkeit signifikant.

Eine Filterpresse ist für die Lignin-Abtrennung aus der Suspension geeignet. Die anschließenden Wäschen des Lignin-Kuchens sind in einer Filterpresse (Spaltwäsche) möglich. Eine Verbesserung zur Teilentfeuchtung des Filterkuchens kann durch Pressen erfolgen.

#### 1.3.4.1.2.5 Umsetzung in der Pilotanlage

In der Pilotanlage wurde eine Filterpresse implementiert, mit der erste Erfahrungen gesammelt wurden. Eine weitere Optimierung der Filtration, Kuchenwäsche und abschließende Teilentfeuchtung kann durch eine Membranfilterpresse erzielt werden. Diese wurde zu Projektende beschafft.

#### 1.3.4.1.3 Charakterisierung der Überstände hinsichtlich Zucker, Furane, org. Säuren und Phenylpropane (Uni-HH/TI)

In Zusammenarbeit mit der BTS wurden Überstände aus der Ablaugen-Aufarbeitung und Ligninfällung der BTS charakterisiert (Tab. 28). Es zeigt sich, dass in den Überständen zwischen 8 – 10 % Zucker vorhanden sind, wobei es sich überwiegend um Xylooligomere handelt. Nach dem Aufschluss mit Rinde ist der Zuckergehalt nur geringfügig um ca. 1 % reduziert. Zusätzlich wurde ein Überstand aus dem Aufschluss mit Rinde (Tab. 28; 165 ÜB) für die Firma Wacker bereitgestellt und umfassend charakterisiert. Diese Probe unterschied sich bzgl. der Kohlenhydrat- und Lignin-gehalte nicht signifikant von den anderen Proben mit Rinde (164 ML Nr. 5 – 7).

**Tab. 28: Kohlenhydratanalyse der Überstände** (nach Ligninfällung in Trinkwasser bei 5 °C und nachfolgender Filtration) (Quelle: Uni-HH/TI)

Organosolv Einsatzmedium	BTS Versuchs -Nr.*	Kohlenhydratanalyse [g/L]						Hydrolyse- rückstand [%]
		Glucose	Xylose	Mannose	weitere Zucker	Σ monomer Zucker	oligomere Zucker	
163 ML ohne Rinde (pH 3,5; T =27°C)	3	1,1	7,4	0,2	1,1	9,8	8,2	0,08
	4	1,1	7,4	0,2	1,0	9,7	8,1	0,09
164 ML mit Rinde (pH 3,5; T =27°C)	5	1,1	6,2	0,1	1,0	8,5	7,2	0,10
	6	1,1	6,1	0,1	1,0	8,4	7,1	0,14
	7	1,1	6,2	0,1	1,2	8,6	7,3	0,13
165 ÜB Wacker mit Rinde	-	1,2	5,8	0,1	1,1	8,2	7,2	0,10

\* Basis für die BTS-Versuche waren zwei Chargen Mutterlaugen. Diese wurden in 2 (163 ML) bzw. 3 (164 ML) Teilmengen aufgeteilt. Diese Teillaugen (Nr. 2 – 7) wurden jeweils vor der Verdünnungsfällung mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 1,8 eingestellt. Anschließend wurden Teillaugen in vorgelegtes Trinkwasser (1 Massenteil Lauge in 2 Massenteile Trinkwasser) bei 5 °C gegeben. Das dadurch ausgefällte Lignin wurde anschließend filtriert.



An den zuvor genannten Überständen wurden auch die Gehalte an organischen Säuren, Furanen, sowie den wichtigsten Phenylpropanbausteinen untersucht (Tab. 29). Auch hier zeigen sich nur geringe Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben der BTS. Die Lösungen wiesen zudem zwischen ca. 1.000 und 1.500 mg/l an Sulfat auf. Lediglich die für Wacker erzeugte Probe wies geringere Gehalte an 5-HMF sowie an den Phenylpropanbausteinen auf.

**Tab. 29: Furane, organische Säuren und Phenylpropaneinheiten in den Überständen** (nach Ligninfällung in Trinkwasser bei 5 °C und nachfolgender Filtration) (Quelle: Uni HH, TI-HTB)

Organosolv Einsatzmedium	BTS Versuchs -Nr.*	Furane [mg/L]		org. Säuren [mg/L]		Phenylpropane[mg/L]		Sulfat [mg/L]
		Furfural	5-HMF	Essig- säure	Ameisen- säure	Vanillin	Syringyl- aldehyd	
163 ML ohne Rinde (pH 3,5; T =27°C)	3	99,6	236	1469	120	40,0	56,8	972
	4	97,1	229	1487	109	39,7	56,5	1028
164 ML mit Rinde (pH 3,5; T =27°C)	5	117	242	1370	163	37,9	49,0	1283
	6	117	243	1401	161	37,6	49,4	1120
	7	119	244	1361	149	38,9	50,1	1482
165 ÜB Wacker mit Rinde	-	101	36,4	1026	104	21,2	0	1418

\* Basis für die BTS-Versuche waren zwei Chargen Mutterlaugen. Diese wurden in 2 (163 ML) bzw. 3 (164 ML) Teilmengen aufgeteilt. Diese Teillaugen (Nr. 2 – 7) wurden jeweils vor der Verdünnungsfällung mittels H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 1,8 eingestellt. Anschließend wurden Teillaugen in vorgelegtes Trinkwasser (1 Massenteil Lauge in 2 Massenteile Trinkwasser) bei 5 °C gegeben. Das dadurch ausgefällte Lignin wurde anschließend filtriert.

Dieser Überstand wurde nicht bei der BTS erzeugt sondern es wurde bei Uni-HH/TI in einem großen Rotationsverdampfer (10 L) das Ethanol vollständig ausgetrieben. Die Proben der BTS enthalten demgegenüber noch Anteile von Ethanol. Bei der Untersuchung der Phenylpropane wurden lediglich Vanillin und Syringylaldehyd quantifiziert. In den Proben sind aber noch eine Vielzahl weiterer Verbindungen vorhanden, die zwar identifiziert aber aufgrund ihrer geringen Anteile nicht quantifiziert werden können. Für die Proben 164 ML und 165 ÜB werden diese Verbindungen in Tab. 30 aufgeführt. Dabei zeigt sich zwischen den beiden Proben ein deutlicher Unterschied, der auf die unterschiedliche Aufarbeitung bei BTS und Uni-HH/TI zurückzuführen ist. Die Aufarbeitung im Rotationsverdampfer hat dabei erheblich mehr Verbindungen aus dem Überstand entfernt, als die Aufarbeitung der BTS.

**Tab. 30: Bestimmung weitere chemische Komponenten in den Überständen mittels GC-FID.** (nach Ligninfällung in Trinkwasser bei 5 °C und nachfolg. Filtration) (Quelle: Uni HH, TI-HTB)

Retentionszeit [min]	164 ML mit Rinde BTS Versuch 5	165 ÜB mit Rinde Wacker
5.259	-	Diethoxyethane, 1,2-
20.139	Acetoin (Butanon-2, 3-hydroxy-)	-
20.577	Acetol (Hydroxypropanone)	Acetol (Hydroxypropanone)
22.622	Butanon, 1-hydroxy-2-	-
19.351	-	Furaldehyde, 3-
24.768	Furaldehyde, 2-	Furaldehyde, 2-
24.947	Acetic acid	Acetic acid
23.346	-	Formic acid
25.081	Furaldehyde, 5-methyl-2-	Furaldehyde, 5-methyl-2-
26.334	Ethanone, 1-(2-furanyl)- = 2-Acetylfuran	-
26.926	Acetylacetone (Hexandione, 2,5-)	-
27.363	Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-	-
27.731	Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-2-	-
28.047	2-Cyclopenten-1-one, trimethyl- (NIST	-
28.473	Propanoic acid	-
29.482	Propanoic acid, 2-methyl- (NIST MQ 87)	-
31.377	Butyrolactone, gamma-	-
31.777	Butyric acid	-
32.582	Furfuryl alcohol, 2-	-
33.177	poss. Butanoic acid, 3-methyl- (NIST MQ	-
34.508	Furan-2-one, 3-methyl-2(5H)-	-
35.440	-	Pyran-4-one, 5,6-dihydro-3-hydroxy-
36.447	Cyclopentene-1-one, 2-hydroxy-2-	-
37.243	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3,4-	-
38.420	Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-2-	-
39.051	-	Levoglucosenone
39.426	Guaiacol	-
39.871	Pyran-4-one, 5,6-dihydro-3-hydroxy-(4H)-	-
39.898	-	Furoic acid methylester
40.636	Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-2-	-
41.157	Phenol, 3,5-dimethyl-	-
44.152	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	-
44.544	Phenol	-
44.983	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde (NIST MQ	-
46.761	-	Dideoxyribonolactone, 2,3-
46.814	Phenol, 2,4-dimethyl-	-
46.972	Anhydrosugar unknown (unspecific	-
47.204	Cresol, m-	-
49.658	Butyrolactone, 2-hydroxy-gamma	-
49.805	Phenol, 4-ethyl-	-
50.123	Phenol, 3-ethyl-	-
50.287	Guaiacol, 4-vinyl-	-
51.201	-	Dianhydro-mannopyranose, 1,4:3,6-
52.270	-	Furoic acid, 2-
52.317	Syringol	-
53.524	2(1H)-Pyridinone, 5-methyl- (NIST MQ 82)	-
54.694	Guaiacol, 4-propenyl- ; (Isoeugenol) trans	-
55.539	Triazine-(2H,4H)-dione (NIST MQ 80)	-
56.061	-	Benzaldehyde,3-hydroxy-4-methoxy-
56.380	Syringol, 4-ethyl-	-
56.770	Pyridinol, 3- (NIST MQ 94)	-
58.126	Pyrimidinedione, 1,3-dimethyl-	-
58.260	Benzoic acid (NIST MQ 87)	-
58.974	Furaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-2-	-
60.520	Vanillin	-
60.832	Syringol, 4-vinyl	-
61.540	1,3-Cyclopentanedione, 2,4-dimethyl-	-
62.479	Benzenepropanoic acid (NIST MQ 91)	-
62.898	Guaiacyl acetone	-
64.201	Cyclopentanedione, 2-methyl-1,3- (NIST	-
64.823	Syringol, 4-(1,2- Propandione)	-
65.316	-	Benzaldehyde, 6-hydroxy-3,5-methoxy-
65.978	Dihydroconiferyl alcohol	Dihydroconiferyl alcohol
66.980	Syringyl acetone	Syringyl acetone
71.565	Syringaldehyde	-

#### 1.3.4.1.4 C-Massenbilanz (Uni-HH/TI)

Eine quantitative Erfassung von allen Verbindungen, die im Aufschlussprozess entstehen, ist kaum möglich. Daher wurde versucht eine C-Bilanz zu erstellen und damit die Abwasserfracht zu beurteilen und die Verluste in der Massenbilanz zu identifizieren.

Für diese Versuche wurde 10 kg Sägewerkshackschnitzel (Pollmeier) im großen Kocher bei 170 °C für 1,5 h mit 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und einer Flotte von 4:1 aufgeschlossen. Die vorhergehende C-Bilanz aus den Zwischenberichten wies noch eine Wiederfindung von ca. 89 % auf. Hier konnte die Bilanz mit einer Wiederfindung von ca. 94 % deutlich verbessert werden. Das Ausgangsholz sowie alle Feststoffe wurden mittels Elementaranalyse auf ihren C-Gehalt untersucht. Alle flüssigen Fraktionen und Waschwässer wurden durch eine TOC-Analyse auf ihren C-Gehalt untersucht. Die Ethanolgehalte der Flüssigphasen wurden durch GC-Untersuchungen quantifiziert und subtrahiert. Zusätzlich wurden die C-Gehalte in allen Proben und Analysenmustern mit berücksichtigt und in die Bilanz eingepflegt (s. Tab. 31).

Ein wesentliches Problem bei der Wiederfindung in der C-Bilanz ist die Berücksichtigung der Ethanolmengen. Selbst bei einer Flotte von 4:1, die als gering betrachtet werden kann, ist die Masse des Ethanols ca. doppelt so hoch wie die Masse des eingesetzten Holzes. Fehler in der Ethanolbestimmung haben daher in der C-Bilanz für die holzstämmigen Produkte eine große Hebelwirkung. Zusätzlich gehen flüchtige Verbindungen verloren und fehlen in der C-Bilanz.

**Tab. 31: C-Massenbilanz für den Aufschlussprozess von Buchen-Sägewerks-Hackschnitzel mit Rinde.** (Quelle: Uni HH, TI-HTB)

Prozess-Fractionen	Menge [g]	C [%]	C [g]	C [% bzg. RS]
Rohstoff (RS)*	6000	48,6	2917	48,6
Faserstoff (FS)*	3848	48,3	1861	71
<u>Lignin*</u> :				
Lignin aus Vorfällung	14	63,5	8,6	
Organosolv-Lignin	604	63,0	381	13,3***
Überstand**	109872	0,3	330	13
<u>Waschwasser**:</u>				
Kocher- & FS-Wäsche	160100	0,01	16	
Ligninwäsche	9150	0,26	24	
Gaswaschflasche	2007	0	0	0,9***
			Ausbeute: 2620	89,8

\* C-Bestimmung mittels Elementaranalyse

\*\* C-Bestimmung mittels TOC-Analyse. Dabei wurde parallel zur TOC-Analyse der Ethanolgehalt über GC-FID bestimmt, um dessen C-Anteil von den C-Werten aus der TOC-Analyse subtrahieren zu können. Alternativ wurde der Ethanolgehalt über einen Enzymtest ermittelt. Die Gesamtausbeute reduzierte sich bei dieser Vorgehensweise auf 82,7%.

\*\*\* Summenwert aus den Werten der einzelnen Lignin- bzw. Waschfraktionen.

Um die Probleme der Ethanolbestimmung zu verifizieren wurde zusätzlich zur GC-Methode auch eine enzymatische Ethanolbestimmung durchgeführt. Die Ergebnisse wiesen dabei eine ähnliche Größenordnung auf. Die Verluste in der C-Bilanz sind damit um 6 – 9 % geringer als die Verluste in den bisherigen Massenbilanzen. Die C-Bilanz zeigt nun, dass in Faserstoff und Organosolv-Lignin 78,8 % des Kohlenstoffs aus dem Rohstoff gebunden sind. Die Fraktionen sind am einfachsten zu quantifizieren. Damit sind 21,2 % des Kohlenstoffs in Abwasser oder Nebenprodukten enthalten. C-Gehalte in Überständen (11,3 %) und flüchtigen Verbindungen (1,4 %) zzgl. der Verluste durch Probenahmen (2,4 %; ebenfalls auf Flüssigfraktionen zurückzuführen), sind nach jetzigem Kenntnisstand der Abwasserfraktion zuzurechnen, da eine Nutzung der Hemicellulosen aufgrund des breiten Spektrums an Spalt- und Abbauprodukten schwierig erscheint. Dies beinhaltet also mindestens 15,1 % des C, wenn alle C-Verluste dem Abwasser zugerechnet werden sogar 21,2 %.

Eine verlässliche C-Bilanz kann wohl erst in der Pilotanlage erstellt werden. Die oben aufgeführte Bilanz weist aber darauf hin, dass eine reine Entsorgung der Abwasserströme nicht möglich ist. Eine Option ist die Entwicklung einer komplexen Nebenproduktgewinnung und Verwertung, die im Projekt noch nicht realisiert werden konnte. Alternativ sollte eine Nutzung der wässrigen Phasen zur Erzeugung von Biogas betrachtet werden.

#### **1.3.4.2 Lignin-Abtrennung durch thermische Fällung (BTS)**

Für die Pilotanlage Leuna ist als *worst case* Variante die bisher etablierte Ligninfällung aus ethanolscher Lösung durch Verdünnungsfällung in Wasser berücksichtigt. Dies bedingt:

- Zusätzlichen Prozesswasserbedarf,
- Größere hydraulische Last in Apparaten sowie
- Erhöhten Energiebedarf zur Ethanolrückgewinnung.

Deshalb war die Intention, einen neuen Trennansatz (Thermische Ligninfällung) zu entwickeln.

##### **1.3.4.2.1 Vorversuche zur thermischen Ligninfällung**

Es wurde damit begonnen, die Fällung unter diesem Aspekt im Labormaßstab orientierend zu untersuchen. Berücksichtigt wurden dabei Mutterlaugen aus unterschiedlichen Organosolv-Aufschlussbedingungen mit Buchenholz. Mutterlaugen folgender Aufschlussbedingungen wurden vergleichend untersucht (Tab. 32)

Für die vergleichenden Screening-Versuche wurde ein Labor-Rotationsverdampfer verwendet. Dabei wurde die Fäll- bzw. Destillationstemperatur von 64 °C – 66 °C und 44 °C – 46 °C über das Betriebsvakuum bei 250 mbar und 90 mbar entsprechend eingestellt. Abb. 60 zeigt die verwendete Laboreinheit.

Die orientierenden Vergleichsversuche haben gezeigt, dass die thermisch gefällten Aufschlusslösungen aus dem Perkulationsprozess des Uni-HH/TI visuell immer die bessere Ligninkonfiguration ergaben, wobei die Fällung schwefelsäurehaltiger Mutterlauge bei niedriger Temperatur in Bezug auf Flockung und Sedimentation das beste Verhalten aufzeigte.

**Tab. 32: Aufschlussbedingungen der untersuchten Mutterlaugen** (Quelle: BTS)

	Mutterlauge	
	ICT	Uni-HH/TI
<b>Aufschlussverfahren:</b>	Mazeration/Ruhrbehälter	Umlaufperkolation
<b>Aufschlusstemperatur:</b>	220 °C	170 °C
<b>Aufschlusszeit:</b>	180 min	90 min
<b>Flotte:</b>	1:4	1:4
<b>Buchenholz:</b>	Hackschnitzel zerkleinert mit Schneidemühle, ca. 2 – 5 mm	Hackschnitzel, ca. 5 – 7 cm
<b>Aufschlusslösung:</b>	Ethanol:Wasser (50:50)	Ethanol:Wasser (50:50)
<b>Schwefelsäure:</b>	0 %	0 % oder 0,18 % (in der Fl.)
<b>Ligningehalt:</b>	10 % – 15 %	14 g/l

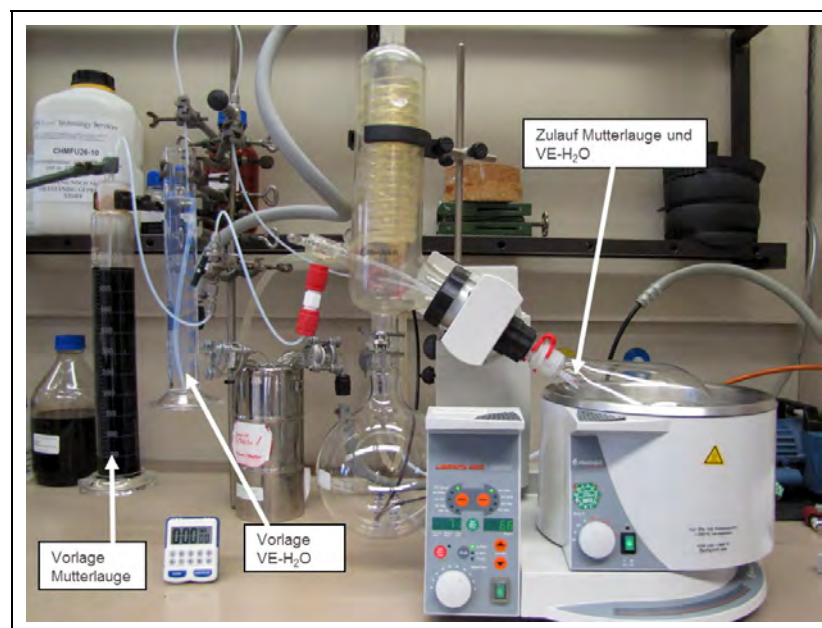
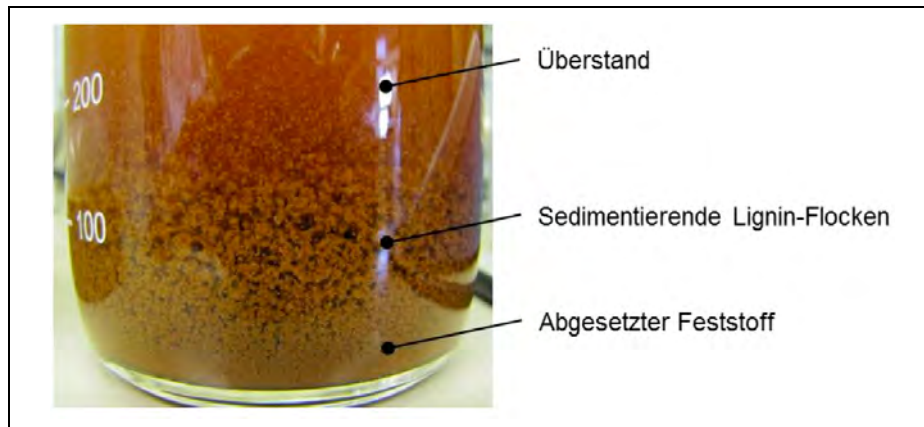
**Abb. 60: Laboreinheit Rotationsverdampfer**, abgebildet sind der Rotationsverdampfer sowie die Vorlagen für Mutterlauge und VE-Wasser (Quelle: BTS)

Abb. 61 zeigt eine Probeflasche mit dem überführten Inhalt der Sumpffraktion aus dem Rotationsverdampfer nach ca. 1 min Sedimentationszeit. Es bilden sich Feststoff-Flocken aus, die schnell sedimentieren und eine zusammenhängende Schicht in der Probeflasche ausbilden.



**Abb. 61: Lignin-Sedimentation nach thermischer Fällung**, Mutterlauge Uni-HH/TI, Schwefelsäure katalysiert (Quelle: BTS)

Hingegen ergab die Fällung der ICT-Mutterlauge unter beiden Destillationsbedingungen keine eindeutige Ligninkonfiguration. Neben augenscheinlich vorliegenden, wesentlich feineren Ligninflocken (vgl. Abb. 62) entstand auch bei den schonenden Temperaturbedingungen stets ein mehr oder weniger stark ausgeprägter schwarzer Rückstand im Rotationskolben (vgl. Abb. 63).

Fazit:

Aus den Ergebnissen dieser Versuchsreihen wurde beschlossen, dass für die Weiterführung der Konzeptstudie zur thermischen Ligninfällung ausschließlich Schwefelsäure-katalysierte-Auflösung des Uni-HH/TI zu verwenden ist. Die Herstellung dieser Mutterlauge entspricht auch der favorisierten und neu festgelegten Verfahrensweise für die Ausstattung der Pilotanlage.



**Abb. 62: Sumpffraktion nach therm. Fällung**, Mutterlauge ICT, ohne Schwefelsäure (Quelle: BTS)



**Abb. 63: Feststoffrückstand nach therm. Ligninfällung**, Mutterlauge ICT, ohne Schwefelsäure (Quelle: BTS)

### 1.3.4.2.2 Miniplantversuche zur thermischen Ligninfällung

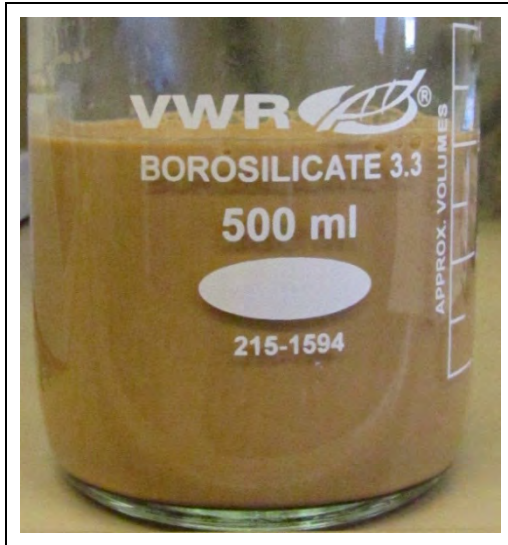
Es standen zwei Buchenholz-Aufschlusslösungen des Projektpartners Uni-HH/TI zur Verfügung: Charge 04/2011 ohne Rinde und Charge 06/2011 mit einem Rindenanteil von 12,5 % im Aufschluss. Die Schwefelsäurezugabe im Aufschluss lag bei 0,5 Gew.% bezogen auf Holz atro (entspricht ca. 0,125 Gew.% in der Mutterlauge). In Tab. 33 sind die charakteristischen Parameter der beiden Chargen zusammengestellt.

**Tab. 33: Verwendete Musterchargen Organosolv Mutterlauge (Quelle: BTS)**

	Buchenholz-Aufschlusslösung	
	ohne Rinde	mit 12,5 % Rinde
<b>Chargen-Datum</b>	04/2011	06/2011
<b>Bezeichnung</b>	Organosolv Aufschlusslösung Mischprobe aus 152ML+154ML+155ML	Organosolv Aufschlusslösung (2. Charge) Mischprobe aus 156ML+157ML+158ML
<b>Aufschlussdauer</b>	90 min	90 min
<b>Aufschlusstemperatur</b>	170°C	170°C
<b>Flotte</b>	1:4	1:4
<b>Ethanol-Gehalt</b>	41,7 Gew.% (Analyse BTS)	41,7 Gew.% (Messung BTS)
<b>pH-Wert</b>	3,2 @ 23 °C	4,1 @ 23 °C
<b>Schwefelsäure-Anteil</b>	0,5 Gew.% auf Holz entspr. 0,125 Gew.% auf die Ablauge	0,5 Gew.% auf Holz entspr. 0,125 Gew.% auf die Ablauge
<b>Lignin-Gehalt</b>	ca. 2,7 Gew.% bezogen auf Ablauge	ca. 2,8 Gew.% bezogen auf Ablauge
<b>Anmerkungen</b>	ca. 19 kg (brutto) Aufschlusslösung an FhG zur Lignin-Bemusterung	ca. 29 kg (brutto) Aufschlusslösung an FhG zur Lignin-Bemusterung

Um mit der begrenzt zur Verfügung stehenden Referenzmutterlauge auch eine Lignin-Bemusterung der Projektpartner des AP 3 zu ermöglichen, wurde lediglich eine Teilmenge der Aufschlusslösungen für die BTS-Bearbeitung verwendet. Der übrige Anteil wurde an den Projektpartner ICT weitergereicht, um Lignin aus den Referenzaufschlüssen zu gewinnen und bereitzustellen.

In Laborvorversuchen zur thermischen Ligninfällung zeigte sich erstmals, dass bei Einsatz der schwefelsäure-katalysierten-Organosolv-Musterchargen des Uni-HH/TI (vgl. Tab. 33) keine Feststoffablagerungen an produktberührten Oberflächen auftraten. Im Vergleich dazu waren bei Einsatz von Organosolv-Mutterlaugen ohne Schwefelsäurezugabe im Holzaufschluss schmierig-klebrige schwarze Beläge bis hin zu harten Verkrustungen festzustellen. Die erzeugten Sumpffractionen der Chargen 04/2011 und 06/2011 verblieben jedoch homogen braun-getrübt, ähnlich „Milchkaffee“, ohne dass eine Fällung von Partikeln bzw. deren Agglomeration festgestellt werden konnte. Abb. 64 verdeutlicht die „Milchkaffee“ ähnliche, homogene Sumpffraction nach einer Absetzzeit von 2 h. Es ist keine Abscheidung von Sediment zu erkennen.



**Abb. 64: Sumpffraktion aus thermischer Ligninfällung nach 2 h Standzeit** (Quelle: BTS).

Beobachtungen:

- keine schmierigen Feststoffablagerungen am Sumpfgefäß
- „Milchkaffee“-trübe Sumpffraktion unabhängig von der eingesetzten Charge ohne / mit Rinde im Aufschluss
- keine Ausbildung von Agglomeraten oder Flocken unabhängig von Charge ohne / mit Rinde im Aufschluss

Die nicht zufriedenstellende Ligninfällung wurde im AP1 thematisiert und in diesem Zusammenhang der pH-Wert als möglicher Freiheitsgrad diskutiert. Wie in Kap. 1.3.4.1.2.3 (S. 77) erläutert, zeigte sich, dass der pH-Wert auch ein Freiheitsgrad zur Beeinflussung (Verbesserung) der thermischen Ligninfällung darstellt.

Auf Basis der neu gewonnenen Erkenntnisse wurde eine mehrstufige Miniplant-Apparatur eingesetzt, um die thermische Ligninfällung mit den Musterchargen (vgl. Tab. 33) zu untersuchen. Abb. 65 zeigt die Apparatur für die kontinuierliche thermische Ligninfällung im Miniplant-Maßstab.



**Abb. 65: Mehrstufen-Miniplant-Apparatur (BTS) für kontinuierliche thermische Ligninfällung** (Quelle: BTS).

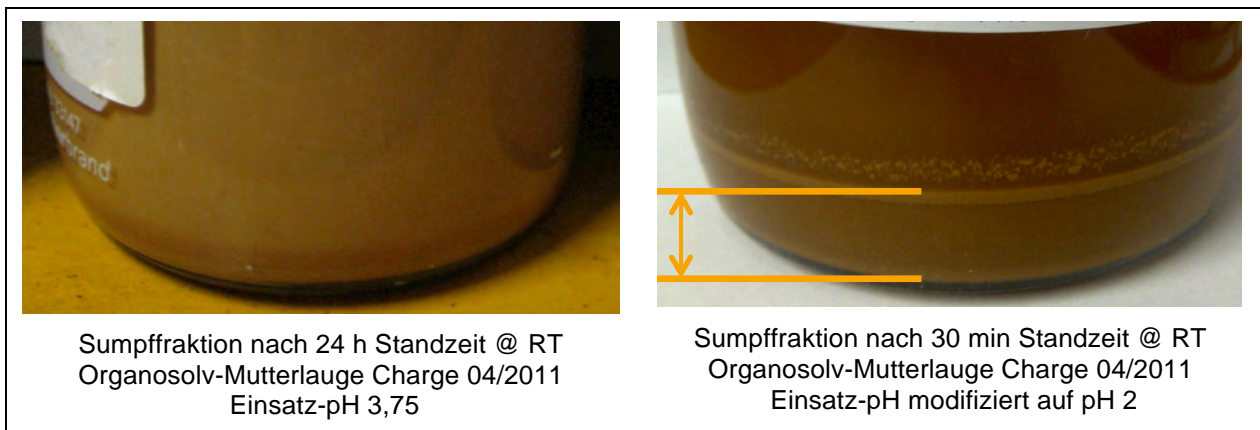
Bei Einsatz der Organosolv-Mutterlauge mit systemeigenen pH-Wert von 3,75 wurde in allen Versuchen lediglich eine leichte bzw. keine Belagbildung auf produktberührten Oberflächen festgestellt. Der bei vorhergehenden Bearbeitungen aufgetretene schmierig-klebrige schwarze Belag



bis hin zu harten Verkrustungen wurde mit den Schwefelsäure-katalysierten Musterchargen 04/2011 und 06/2011 nicht festgestellt.

In den erzeugten Sumpffractionen bei pH 3,75 kam es jedoch nicht zur angestrebten Ausbildung von Feststoffflocken oder von Sediment. Das linke Bild in Abb. 66 zeigt die Sumpffraction bei Einsatz der Organosolv-Mutterlauge ohne pH-Wert Modifikation. Nach einer Standzeit von 24 h bei Raumtemperatur ist die Fraction immer noch homogen „Milchkaffee“-trüb ohne erkennbare Sedimentation von Feststoffpartikeln.

Basierend auf den positiven Erkenntnissen mit pH-Wert Modifikation bei Verdünnungsfällung wurde für die kontinuierliche Ligninfällung der pH-Wert der ethanolischen Einsatzware ebenfalls durch Zugabe von Säure abgesenkt. Die übrigen Versuchsparameter blieben unverändert. Bei Einsatz der mit Schwefelsäure auf pH 2 eingestellten Organosolv-Mutterlauge konnte eine dunklere Sumpffraction erzeugt werden, bei der sich bereits nach 30 min Standzeit im Schwerfeld eine Sedimentschicht von ca. 10 % ausbildete (rechtes Bild in Abb. 66). Das Sediment war sehr fein und kompakt.



**Abb. 66: Sumpffractionen mehrstufige Ligninfällung bei pH 3,75 und pH 2 (Quelle: BTS)**

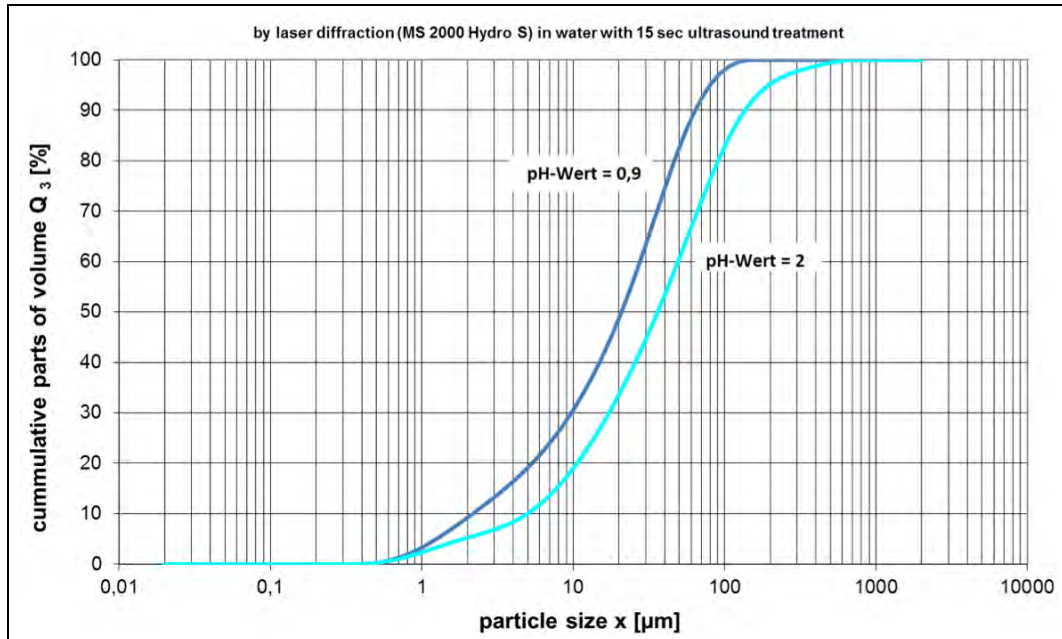
#### 1.3.4.2.3 Fazit und offene Punkte zur thermischen Ligninfällung

Aus der Bearbeitung mit den Referenzmedien (0,5 Gew.% Schwefelsäure katalysierten Buchenholz-Aufschlusslösungen, Charge 04/2011 ohne Rinde und Charge 06/2011 mit Rinde) lassen sich folgende Aussagen zusammenfassen:

- die Holzaufschlussmethode (Kochung) sowie die Aufschlussparameter wirken sich sensitiv auf das Lignin-Fällverhalten bei Verdünnungs- und thermischer Fällung aus,
- schwefelsäure-katalysierte-Buchenholzaufschlussmedien (Mutterlauge) zeigen ein verbessertes Lignin-Sedimentationsverhalten im Vergleich zu Buchenholzaufschlüssen ohne Schwefelsäure,
- der pH-Wert wurde als ein wichtiger Freiheitsgrad zur Verbesserung der Ligninfällung (Flockenbildung) bei Verdünnungs- und thermischer Fällung identifiziert und bestätigt,
- durch pH-Änderung (Ansäuern) konnten Organosolv-Mutterlaugen – auch nachträglich – hinsichtlich des Fällvorgangs verbessert werden,
- es zeigte sich zielführend, den pH-Wert der Organosolv-Mutterlauge auf  $\text{pH} \leq 2$  einzustellen
- das Konzept der kontinuierlichen thermischen Lignin-Fällung wurde im Miniplant-Maßstab bestätigt

#### 1.3.4.2.4 Feststoffabtrennung nach thermischer Ligninfällung

Zur Bewertung der Sedimentabtrennung wurden erste orientierende Versuche zur Charakterisierung der Feststoffabtrennung im Zentrifugalfeld durchgeführt. Abb. 67 zeigt die Summenpartikelgrößenverteilung der Sumpffractionen bei pH 0,9 und pH 2. Der Medianwert  $d_{50,3}$  des Sediments bei pH 2 betrug 35  $\mu\text{m}$ . Mit Zunahme des Säuregehaltes auf pH 0,9 wurden die Partikel feiner, der  $d_{50,3}$  verschob sich auf 22  $\mu\text{m}$ .



**Abb. 67: Partikelgrößenverteilung Feststoff Sumpffraktion therm. Ligninfällung mit pH-Absenkung (Quelle: BTS)**

Das Sediment beider Sumpffractionen bestand unabhängig vom pH-Wert aus ca. 1,9 Gew.% Feststoff (Vermutung Lignin) und aus ca. 3,7 Gew.% gelösten Anteilen (Vermutung Hemicellulose).

Die Zentrifugationsversuche zeigten, dass die vorhandene Flüssigkeitstrübung mit zunehmender Zentrifugationsdauer abnimmt, die feinen Partikel können weiter abgetrennt werden. Jedoch ging gleichzeitig eine Verdichtung des Sediments einher, wie Abb. 68 zu entnehmen ist.

Der überwiegende Feststoff sedimentierte im Zentrifugalfeld sehr schnell aus. Der restliche Feinanteil verblieb lange in Schwebelage und sedimentierte nur langsam. Die charakteristischen äquivalenten Klärflächenbelastungen ergeben sich zu:

- Grobanteil: 7,1 l/m<sup>2</sup>/h
- Feinanteil: 0,9 l/m<sup>2</sup>/h

Das Sediment verdichtete sich bei 3.000  $\times g$  zunehmend mit der Zentrifugendauer von 9 – 10 Vol.-% bei 15 sec bis hin zu 5 Vol.-% nach 120 sec. Nach 15 sec war das Sediment noch fließfähig, hingegen nach 60 sec war kompakt und kaum redispergierbar.

Eine weitergehende Charakterisierung des Feststoffes ist für eine Beurteilung der technischen Fest/Flüssig Trennung erforderlich.



**Abb. 68: Sumpffraktion @ pH 2 bei unterschiedlichen Zentrifugationszeiten (3.000 × g) (Quelle: BTS)**

### 1.3.4.3 Umsetzung in der Pilotanlage (BTS)

Für die Pilotanlage wurde eine Installation gewählt, mit der sowohl die Verdünnungsfällung (worst case Szenario als Basisfall) sowie eine einfache thermische Ligninfällung (Vakuumdampferzeuger und Rührkessel mit Brüdenrohr zur einstufigen absatzweisen Ligninfällung) ermöglicht wird.

#### Offene Punkte:

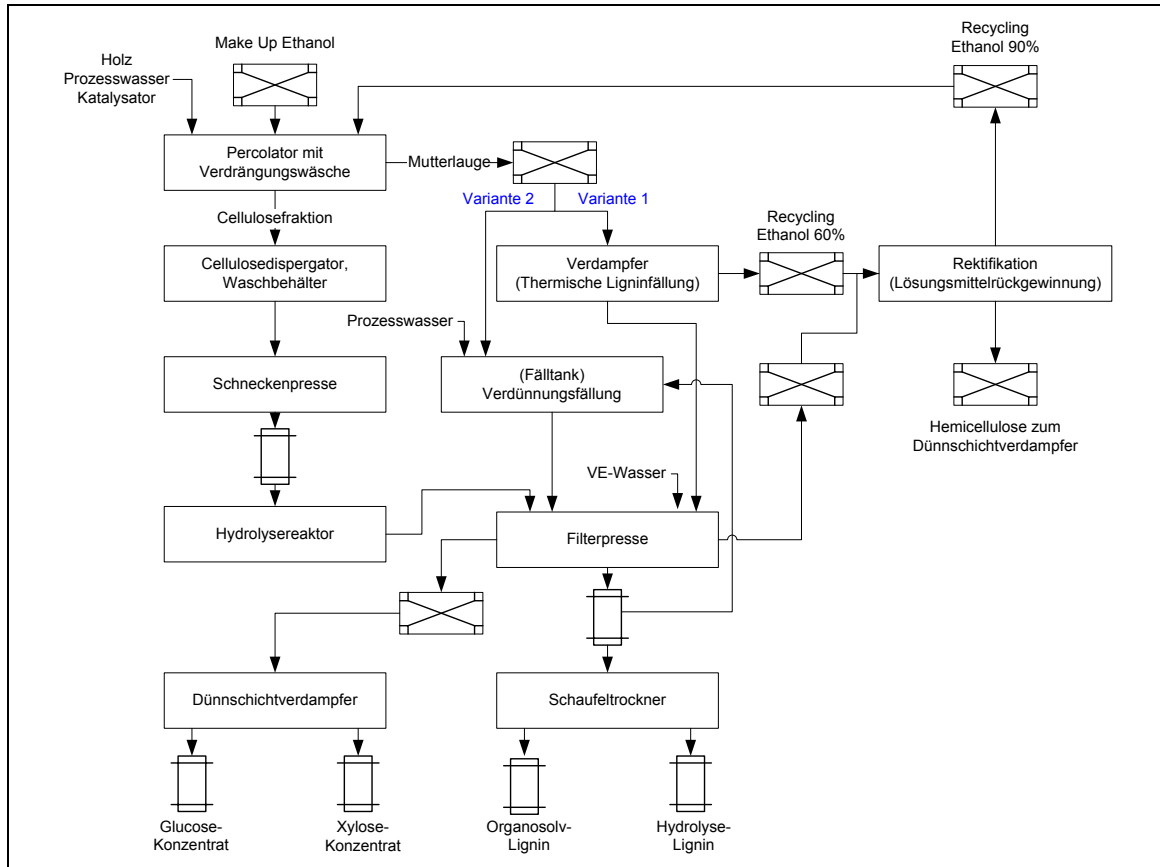
Die thermische Ligninfällung konnte prinzipiell in der Pilotanlage bestätigt werden. Die ersten Betriebserfahrungen wurden gesammelt, aus denen sich Verbesserungspotential ableiten lässt (siehe auch Kap. 1.4.3.2, S. 113):

- Absenkung der Oberflächentemperatur der dampfführenden Rohrleitung im Fällbehälter (Batch-Installation)
- Weiterführende Versuche zur thermischen Ligninfällung, um bisheriges Verständnis bzgl. thermischer Fällung zu erweitern
- Verifizierung der kontinuierlichen Ligninfällung mit authentischer Mustermenge aus der Pilotanlage
- Charakterisierung des aus der Fällung erhaltenen Sedimentes hinsichtlich Fest-Flüssig-Trennung und Wäsche (Abreicherung freier Säure und Hemicellulose)

### 1.3.5 Erstellung eines integrierten Gesamtprozesses (CBP)

Grundlage für die Erstellung eines Gesamtprozesses war die Erstellung von Massenbilanzen für alle Teilprozesse. Auf dieser Basis wurde eine Massenbilanz für den Gesamtprozess erstellt und als Auslegungsgrundlage verwendet.

Der Gesamtprozess, der in der Pilotanlage am CBP realisiert wurde, ist mit den ausgewählten Einzelaggregaten in Abb. 69 dargestellt.

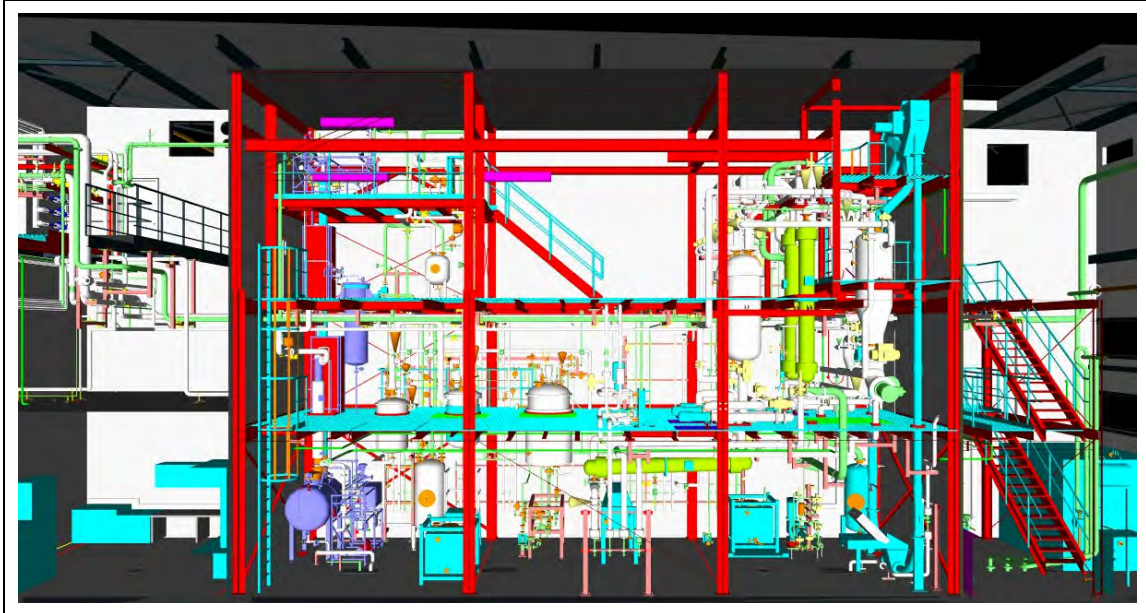


**Abb. 69: Vereinfachtes Prozessschema des integrierten Gesamtprozesses gemäß dem aktuellen Planungsstand. (Quelle: CBP)**

Die Entwicklung der Gesamtanlage konnte mit der Fertigstellung der Anlagenplanung abgeschlossen werden. Im Zuge der Planung konnten die hier nochmal zusammengefassten wichtigen Anforderungen an die Pilotanlage, die aus dem laufenden Forschungsbetrieb der Partner resultierten, in die Planung der Pilotanlage einfließen:

- Umsetzung der Werkstoffanforderung im Aufschluss, die den Einsatz von Schwefelsäure als Katalysator ermöglicht.
- Einplanung von zwei zusätzlichen Druckbehältern inkl. notwendiger Peripherie, um eine Verdrängungswäsche der Faserfraktion im Aufschlussreaktor zu ermöglichen.
- Einplanung eines Aggregates zur Zerkleinerung der Faserfraktion vor der enzymatischen Hydrolyse
- Auswahl einer Schneckenpresse zur Entwässerung und Abtrennung der Faserfraktion
- Auswahl einer Kammerfilterpresse zur Abtrennung des gefällten Lignins
- Absenkung des Betriebsdrucks bei der thermischen Ligninfällung
- Erweiterung des Reaktorvolumens der enzymatischen Hydrolyse der Faserfraktion aufgrund einer niedrigeren erreichbaren Feststoffkonzentration
- Ermöglichung einer schonenderen Lösungsmittelrückgewinnung zur Erhaltung der Xylose bei diesem Prozessschritt
- Einplanung eines Fallfilmverdampfers und einer Kühlmöglichkeit zur Stabilisierung und Konservierung der Zuckerlösungen

Alle Anforderungen wurden beim *detail engineering*, das Anfang 2012 abgeschlossen wurde, berücksichtigt. Die am Fraunhofer IGB ermittelten Parameter und Kenngrößen im Bereich der enzymatischen Hydrolyse flossen direkt in das Engineering der Pilotanlage mit ein. Ebenso wurde die Auslegung des Anlagenteils Ligninfällung maßgeblich durch die Versuchsergebnisse von BTS und dem Fraunhofer ICT bestimmt. Abb. 70 zeigt den Teil Aufschluss und Ligninfällung der Pilotanlage im 3D-Modell.



**Abb. 70: Layout der Pilotanlage (Aufschluss und Ligninfällung)** (Quelle: CBP)

Weitere Arbeiten des CBP in diesem Arbeitspaket betrafen die Begleitung der Planung und der Bauphase der Pilotanlage. Ein wichtiges, arbeitsintensiveres Planungselement war die Ausgestaltung der Prozessautomation und Prozesssteuerung. Dabei stellte sich im Maßstab der Pilotanlage besonders die Frage, wie bei weitgehender Automatisierung, die aus Sicherheitsgründen erforderlich ist, eine hohe Flexibilität der Anlage zur weiteren Entwicklung des Prozesses gewährleistet werden kann. Gemeinsam mit dem Engineering-Partner konnte ein Konzept der Rezeptursteuerung entwickelt werden, das in wichtigen Prozessschritten, wie dem Aufschluss und der Ligninfällung, eine Programmierung von Ablauf-Sequenzen ermöglicht, die aus vorprogrammierten Steuerungselementen je nach Zielstellung neu zusammengesetzt werden können.

### 1.3.6 Bau der Pilotanlage (CBP)

Die mechanische Fertigstellung der Anlage erfolgte im Oktober 2012. Die Anlage gliedert sich in verschiedene Teilanlagen (TA), die im Folgenden kurz dargestellt sind. Die Teilanlagen 1210, 1220, 1230 und 1250 sind explosionsgeschützt ausgeführt und befinden sich in einer Ex-Zone der Kategorie II.

#### TA 1210 Holzaufschluss

Zentrales Element der Teilanlage ist der Aufschlussreaktor (C100), der über einen Rohrkettenförderer mit 400 L Schüttgut, entsprechend 70 – 80 kg atro Holzhackschnitzeln befüllt werden kann. Der Reaktor kann bei maximal 200 °C und einem Arbeitsdruck von 36 bar betrieben werden. Die Temperierung erfolgt über einen in der Umwälzleitung für die Aufschlusslösung liegenden

Wärmetauscher. Zum Ansetzen der Aufschlusslösungen dient der atmosphärisch betreibbare Vorlagetank B200, der auf einer Wägezelle platziert ist (Abb. 71).



**Abb. 71: Teilanlage 1210 Holzaufschluss.** Links: atmosphärischer Vorlagetank B200 mit Hochdruckpumpe sowie Holzaufgabe Rohrkettenförderer. Rechts: Aufschlussreaktor C100. (Quelle: CBP)

Von dort können die Aufschlusslösungen mit einer Hochdruckpumpe in den Druckteil der Anlage transferiert werden, der bei den gleichen Bedingungen wie der Aufschlussreaktor betrieben werden kann. Zum Vorheizen der Aufschlusslösungen dient der Vorlagetank B400 (Abb. 72).



**Abb. 72: TA 1210 Holzaufschluss.** Links: Druckvorlagebehälter B400 und B300 mit Umwälzpumpen und Rohrbündelwärmetauscher. Rechts: Laugenzirkulationsleitung mit Probenahme sowie Bodenventile des Aufschlussreaktors C100, Blasleitung für die Entleerung der Cellulosefraktion in die TA 1240 (Quelle: CBP)

Der Aufschlussreaktor C100 kann auch bei vollem Betriebsdruck wahlweise von den Vorlagen B200 oder B400 mit Lösungen beschickt werden. Die aus dem Holzaufschluss resultierende Schwarzlauge kann, ebenfalls bei vollem Auslegungsdruck, im Auffangbehälter B300 aufgefangen werden, entweder durch Verdrängung mit einer Waschlösung aus dem Kocher oder durch Abziehen aus dem Sumpf des C100. Der Behälter B300 kann über einen Wärmetauscher entladen und entspannt werden. Ein Ausgleich der Druckunterschiede in der Anlage erfolgt durch eine mit Stickstoff betriebene Druckregelung und Gaspendelung über die Behälterköpfe. Die Anlage erlaubt die Entwicklung von Verdrängungsverfahren beim Holzaufschluss und damit einer optimierten energieeffizienten Betriebsführung. Der gesamte Druckbereich der Anlage ist in Duplex ausgeführt.

### TA 1220 Ligninfällung

Die Teilanlage TA 1220 Ligninfällung verfügt über zwei alternative Möglichkeiten, um Lignin aus der Schwarzlauge zu fällen. Der im Projekt als sicher funktionierend getestete und etablierte Weg der Fällung durch Verdünnung mit Wasser, kann im kühlbaren und gerührten Behälter B200 (Nutzvolumen 1.400 L) praktiziert werden. Alternativ kann im gerührten Behälter B100 eine thermische Ligninfällung erfolgen, bei der unter reduziertem Druck das Ethanol durch die Zufuhr von Dampf ausgetrieben wird. Zur Erzeugung des Dampfes bei entsprechendem Druck dient der Behälter B220. Das einfach destillierte Ethanol wird im Behälter B104 aufgefangen. Zur Erzeugung des erforderlichen Druckes zur Ligninfiltration können die Behälter B100 und B200 bis zu einem Druck von 3,5 bar aufgedrückt werden (Abb. 73, links).

### TA 1230 Ligninfiltration

Das in TA 1220 gefällte Lignin wird auf einer Kammerfilterpresse (Abb. 73, rechts) abgetrennt und gewaschen.



**Abb. 73: Links: TA 1220 Ligninfällung** mit den Fälltanks B200 und B100.  
**Rechts: TA 1230 Ligninfiltration** (Quelle: CBP)

### TA 1240 Cellulosewäsche, -zerkleinerung und -entwässerung

Nach erfolgtem Holzaufschluss in der TA 1210 und Verdrängungswäsche im Behälter C100 können die delignifizierten Hackschnitzel in den gerührten Behälter B100 der Cellulosewäsche ent-

laden werden. Das am Behälterboden sitzende Zerkleinerungsaggregat Z120 dient zur Vereinzelung der Fasern aus den gekochten Hackschnitzeln. Gleichzeitig erfolgt eine Wäsche der Fasern durch Verdünnung mit Wasser. Die Entwässerung der Fasern kann auf einer Schneckenpresse erfolgen (Abb. 74, links)



**Abb. 74: Links: TA 1240 Cellulosewäsche und -entwässerung** mit Waschbehälter und Schneckenpresse. **Rechts: TA 1250 Lösemittelrückgewinnung** mit Destillationssumpf, Verdampfer und unterem Kolonnenteil (Quelle: CBP)

### TA 1250 Lösemittelrückgewinnung

Zur Rückgewinnung des eingesetzten Ethanols aus den Waschfiltraten und nach der Ligninfällung dient eine Batch-Rektifikation mit einer Füllkörperkolonne, die 10 – 12 theoretische Trennstufen besitzt. Sie verfügt über ein Sumpfvolumen von 1.000 L und kann bei reduziertem Druck betrieben werden, um den thermischen Abbau der Zucker im Sumpf (→ Xylose-Fraktion) zu begrenzen (Abb. 74, rechts).

### TA 1260 Lignintrocknung

Zur Lignintrocknung dient ein Hordentrockner, bei dem der Filterkuchen aus der TA 1230 unter reduziertem Druck bei kontrollierter Temperatur getrocknet werden kann.

### TA 1270 Cellulosehydrolyse

Zur Hydrolyse der Cellulosefasern nach der Entwässerung in TA 1240 dienen zwei zwischen 20 und 80 °C über den Mantel temperierbare Rührbehälter mit einem Nutzvolumen von jeweils 1.000 L. Die Rührergeometrie der Segmentwendelrührer wurde im Laufe des Projektes entwickelt, um auch Faserstoff-Ansätze mit hoher Stoffkonzentration zu durchmischen (Abb. 75, links).





**Abb. 75: Links: TA 1270 Cellulosehydrolyse** mit den beiden Rührreaktoren. **Rechts: TA 1280 Eindampfung** (Quelle: CBP)

### TA 1280 Eindampfung

Zur Konservierung der erhaltenen Zuckerlösungen dient eine Eindampfanlage, bei der über einen Fallfilmverdampfer Wasser bei reduziertem Druck verdampft wird. Mit der Anlage können die Zuckerkonzentrationen auf > 50 % erhöht werden, um eine mikrobielle Kontamination bei Transport und Lagerung zu verhindern (Abb. 75, rechts).

### TA 1290 Prozessvakuum und Blow-Down-Behälter

Zum Betrieb der Teilanlagen TA 1220 und TA 1250 mit reduziertem Druck dient eine zentrale Vakuumerzeugung mit Drehschieberölpumpe und einem Abtauchbehälter zum Trennen der beiden Vakuumsysteme bei gleichzeitigem Betrieb von TA 1220 und TA 1250. Zudem blasen die Sicherheitsventile aller Teilanlagen im Ex-Bereich in einen Sicherheitsbehälter aus.

### 1.3.7 Anbindung der Pilotanlage an die Infrastruktur und Medienversorgung am Standort Leuna (InfraLeuna)

Die Konzeptionierung und Entwicklung der Pilotanlage basierte auf den Ergebnissen des Verbundprojekts Pilotprojekt „Lignocellulose Bioraffinerie“ (Phase 1), in dessen Rahmen ein wirtschaftlich tragfähiges Anlagenkonzept für den Aufschluss von Buchen- und Pappelholz entwickelt wurde. Die zu entwickelnde und zu bauende Pilotanlage sollte eine Verarbeitungskapazität von ca. 620 kg Holz<sub>atro</sub> / Woche (bzw. 1.250 kg frischer Holzhackschnitzel) aufweisen und Zwischenprodukte wie C6- und C5-Zucker sowie schwefelfreies Lignin aus dem Holzaufschluss den Partnern der anderen Arbeitspakete zur Weiterverarbeitung zu höherwertigen Produkten bereitstellen können.

Als Standort zum Betreiben der Pilotanlage war Leuna vorgesehen, da der Chemiestandort Leuna Vorteile hinsichtlich der Anbindung an die bestehende Infrastruktur (Nutzung vorhandener Medienversorgung und -entsorgung, Logistik; mögliche Verbindung zu Unternehmen vor Ort) gegenüber einem Aufbau abseits eines Industriestandorts aufweist.

Darüber hinaus waren Synergieeffekte mit dem zum Projektbeginn in der Planung befindlichen Fraunhofer Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse (CBP) und den darin eingebund-

enen Forschungsprojekten und Anlagenmodulen zu erwarten. Die Pilotanlage sollte als integriertes Modul innerhalb des CBP errichtet werden. Die notwendige Fläche (ca. 80 m<sup>2</sup> über 2 Etagen) war dafür im CBP vorgesehen. Die Anbindung an die Infrastruktur und Medienversorgung am Standort war im Rahmen des Projekts zu realisieren.

Aus diesem Ansatz ergaben sich die Ziele der Arbeiten der InfraLeuna GmbH:

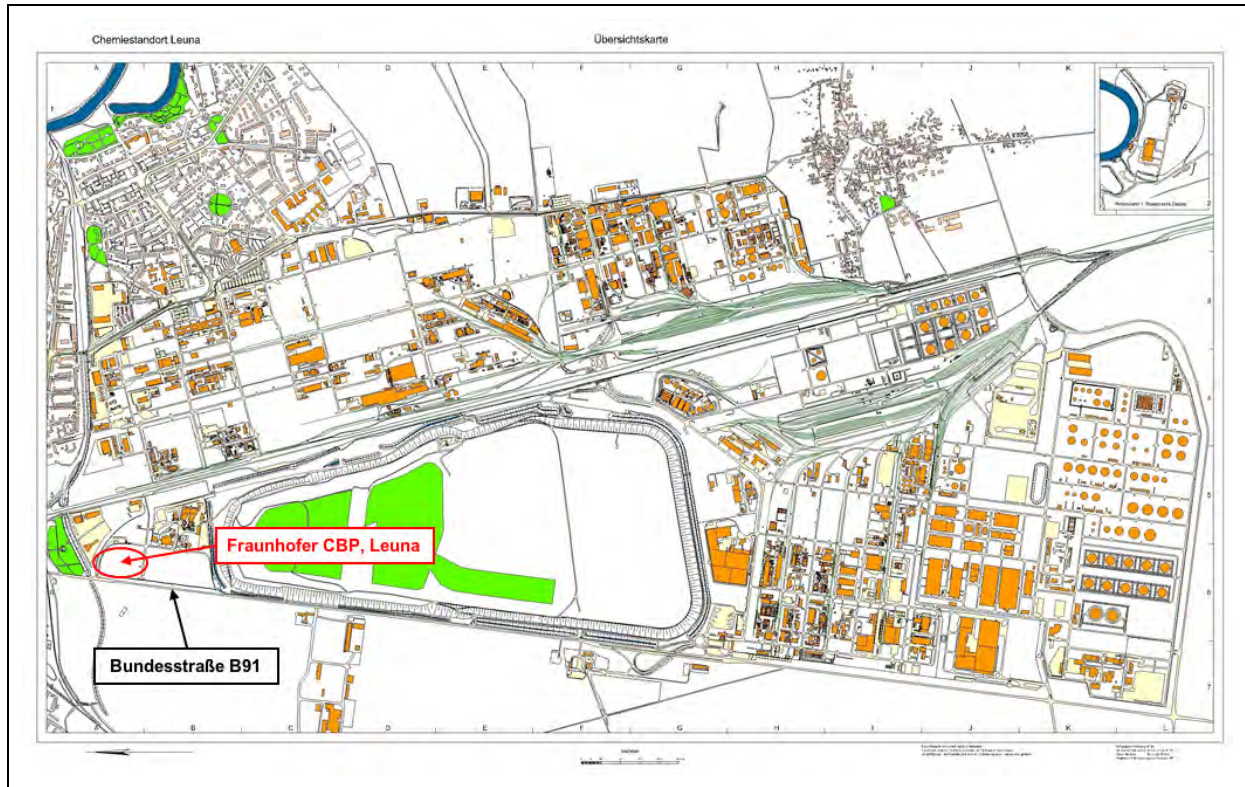
- Ermittlung der Rahmenbedingungen (z.B. Bedarf und Anforderungen an Medien, Utilities, Ver- und Entsorgung) gemeinsam mit den Projektpartnern
- Untersuchung der An- und Einbindung der mit der Anlage erzeugten Stoffströme in existierende petrochemische Stoffströme am Standort
- Integration der Gesamtanlage in das Gesamtkonzept des CBP
- Erschließung und Inbetriebnahme im Rahmen des CBP

#### **1.3.7.1 Rahmenbedingungen für die Anbindung der Pilotanlage**

Die Rahmenbedingungen für den Bau der Pilotanlage am Standort Leuna müssen im Kontext mit der Planung und dem Bau des CBP in Leuna gesehen werden, da diese als ein Modul von mehreren im CBP errichtet werden sollte. Die in der Pilotanlage erzeugten Produkte (C5- und C6-Zucker, Ligninfraktionen), sollten in den angrenzenden Modulen „Fermentation“ und „Chemische Prozesse“ zu Nachfolgeprodukten im Sinne einer integrierten Bioraffinerie weiter verarbeitet werden. Die aus der Holzhydrolyse anfallende Kohlenhydratfraktion sollte dabei als Kohlenstoffquelle zweiter Generation für Fermentationen bis 10 m<sup>3</sup> zur Herstellung von werthaltigen Chemikalien dienen. Ein Zielprodukt, das über diesen Weg in den Stoffkreislauf des Standortes eingespeist werden könnte, ist Bioethylen, das durch Dehydratisierung von Bioalkohol (als primäres Verwertungsprodukt aus der Fermentation der C5- und C6- Zucker) gewonnen werden sollte. Eine weitere Produktgruppe waren die durch thermischen Abbau von Lignin zugänglichen Phenole und Phenol-derivate, die als Basissubstanzen für Polymere und Kunstharze dienen sollten. Lignin als solches könnte ebenfalls in modifizierter oder unmodifizierter Form zu Kunstharzen und Klebstoffen bei Unternehmen am Standort weiterverarbeitet werden (vgl. Kap. 3.1.1, ab S. 147).

Im Verlauf der weiteren Umsetzung des durch die InfraLeuna GmbH und Linde KCA Dresden GmbH (nachfolgend: Linde Engineering Dresden GmbH) erarbeiteten Konzepts des CBP wurde die Realisierung des Bioethylen-Projekts zeitlich verschoben und auf nach der Fertigstellung des CBP terminiert. Wirtschaftliche und infrastrukturelle Gesichtspunkte waren ausschlaggebend für die Auswahl einer Ansiedlungsfläche am Standort Leuna. Der jetzige Standort nahe der Bundesstraße B91 (Abb. 76) wurde aus mehreren Optionen an Hand folgender Kriterien ausgewählt:

- Notwendige Medien und Utilities (Verbrauch und Leistung)
- Heranführung der Medien vom Verteilungspunkt zur Grundstücksgrenze
- Baufreiheit und gesichertes Baurecht des Grundstücks
- Kampfmittel- und Kontaminationsfreiheit des Geländes hinsichtlich chemietypischer Reststoffe (Altlasten)
- Möglichkeit zur flächenmäßigen Erweiterung des CBP durch weitere Module
- Weitere Flächen zur Errichtung von nachfolgenden biotechnologischen Großanlagen in nächster Umgebung (Clusterbildung)
- Einfacher Zugang von außen; Zugang zur lokalen, regionalen und überregionalen Infrastruktur (Verkehrswege)
- Gute Sichtbarkeit von außen für eine optimale Öffentlichkeitswirkung



**Abb. 76: Lage des Fraunhofer CBP am Standort Leuna** (Quelle: InfraLeuna)

Die o.g. Kriterien waren für den finalen Standort weitestgehend erfüllt. Es handelte sich um ein von vorheriger Bebauung geräumtes, teilenttrümmertes und eingeebnetes Grundstück (brownfield). Durch die vorherige Bebauung des Geländes mit einem Industriekraftwerk waren nur bedingt chemietypische Altlasten zu erwarten. Im Zuge der weiteren Tiefbauarbeiten musste später eine begrenzte Menge an mit Sulfat belastetem Erdaushub entsorgt werden. Durch die bestehende Einstufung des gesamten Chemiestandorts Leuna als Kampfmittelverdachtsfläche und der tiefen Gründung des CBP-Gebäudes wurde eine permanent-baubegleitende Kampfmittelprüfung durch das Amt für Katastrophenschutz/ Bauordnungsamt angezeigt.

Eine Reihe genehmigungs- und verfahrensrechtlicher Fragen wurde im Vorfeld der Planungen und des Baubeginns durch die Planer der Pilotanlage sowie den Bauherrn des CBP (Fraunhofer Gesellschaft – FhG) mit den entsprechenden Ämtern geklärt. Hierzu zählte die Beantragung der Baugenehmigung durch die FhG, Fragen zur Altlastenfreistellung und zum Emissions- und Immissionsschutz. Die Firma G.U.T wurde für die Wahrnehmung der Fachbauleitung, Altlasten- und Bodenmanagement (Kontamination/Kampfmittelbeseitigung) durch die FhG beauftragt. Die InfraLeuna GmbH fungierte hierbei als Koordinator für die Behördenkontakte und stellte notwendige Planungsunterlagen zum Standort Leuna bereit.

Auf Grund des Technikumscharakters war eine Genehmigung nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) für das CBP und die Pilotanlage nicht notwendig. Für eine zukünftige Demo- bzw. Produktionsanlage ist dieser Punkt in der Planung jedoch nicht zu vernachlässigen, da diese hierfür notwendig sein wird und der Genehmigungsprozess mit zeitbestimmend ist. Nichts desto trotz mussten mit dem CBP-Planer (Linde Engineering Dresden GmbH) und dem Planer der Pilotanlage Lösungen zur Abgasabsaugung und zur Abgasentsorgung im Rahmen des CBP erarbeitet werden. Die entsprechende Abgasverbrennung (Fackel) wurde in das Gesamtkonzept des CBP durch die FhG integriert.

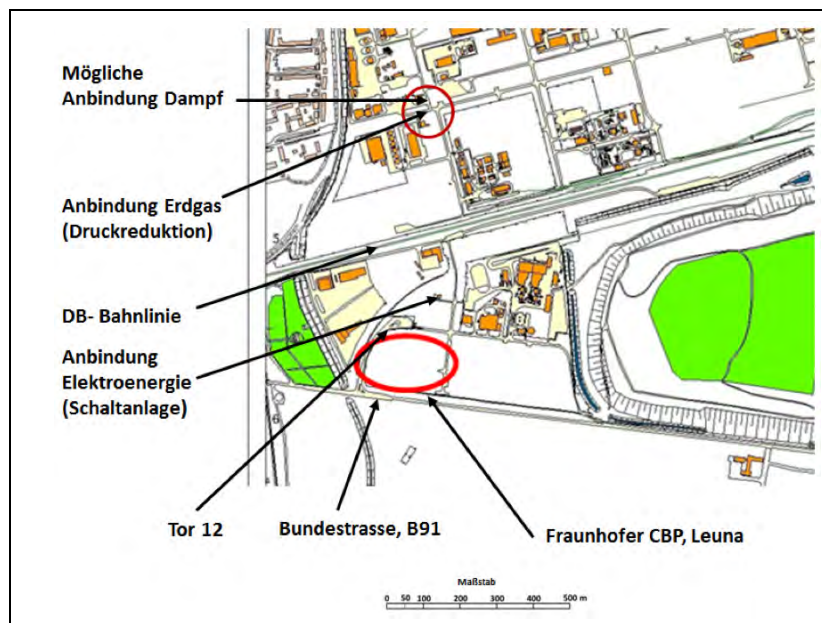
### 1.3.7.2 Infrastrukturelle Gesamterschließung des CBP

Die Verkehrsanbindung des CBP erfolgte durch die Bundesstraße B91 über eine bestehende gesonderte Abfahrt inkl. Ampelregelung. Die Straßenzuführungen am Standort zum Areal des CBP mit der benötigten Straßenbeleuchtung wurden durch die InfraLeuna GmbH als Teil der Erschließungsarbeiten realisiert.

Teil der infrastrukturellen Erschließung zum Areal des CBP ist das Heranführen der benötigten Medien wie Dampf, Erdgas, Wasser, Elektroenergie und Abwasserentsorgung an die Grundstücksgrenze (OSBL – outside battery limit) und die Bereitstellung der Medien in der benötigten Qualität während der Bauphase und anschließend im Normalbetrieb der Anlage. Ausgehend von den vorhandenen Anbindungsmöglichkeiten im Umfeld wurde hierzu durch die InfraLeuna eine individuell angepasste Lösung erarbeitet. In Abb. 77 sind die Anbindungspunkte für Erdgas und Elektroenergie für das CBP dargestellt.

Da die Druckstufe des Hochdruckerdgasnetzes mit 55 bar an dieser Position für einen direkten Anschluss an das CBP zu hoch ist, musste eine Hochdruckreduzierung auf 4 bar errichtet werden. Die Weiterführung der Erdgasrohrleitung sowie der Trinkwasserleitung erfolgte auf einer bestehenden Rohrbrücke bis in die Nähe des CBP-Areals. Eine Anschlussrohrbrücke zur Weiterführung der Leitungen bis an das Gebäude wurde durch die InfraLeuna GmbH geplant und im weiteren Verlauf durch sie gebaut. Die Übergabe erfolgte dann mit einem Betriebsdruck von 4 bar.

Die bestehende 6 kV-Elektroschaltanlage in der Nähe der vorgesehenen CBP-Fläche (siehe Abb. 77) musste auf eine Leistung von 3.800 kVA erweitert werden, da die bestehende Leistung mit 1.000 kVA für einen zusätzlichen Abnehmer wie das CBP sowie evtl. Erweiterungen nicht ausreichend war. Die weitere Anbindung durch die InfraLeuna an das Utility-Gebäude des CBP erfolgte durch erdverlegte Kabel. Zur Abwasserentsorgung und Regenwasserableitung wurde ein Abwasserkanal durch die InfraLeuna errichtet und an die Gegebenheiten des CBP- Gebäudes angepasst. Enge Abstimmungen der Fachabteilung Ingenieurtechnik der InfraLeuna mit dem Architekten und dem Planer des CBP waren notwendig.



**Abb. 77: Lage der Medienanbindungspunkte für die Erschließung des CBP (Quelle: InfraLeuna)**

### 1.3.7.3 Einbindung der Pilotanlage in die Medienstruktur des Standortes Leuna

Die am Standort Leuna anliegenden Medien wie Erdgas, Trink- und Brauchwasser, Kühlwasser, Elektroenergie, Dampf und Abwasserentsorgung sind prinzipiell flächendeckend verfügbar. Die infrastrukturelle Anbindung von Neuanlagen in bestimmten Arealen kann jedoch durch evtl. lange Zuführungswege und den damit verbundenen hohen Kosten für die Erschließung limitiert werden. Darüber hinaus können technische Restriktionen einen Anschluss einzelner Anlagen an bestimmte Medien der InfraLeuna verhindern.

Eine zentrale Versorgung mit allen Medien durch die InfraLeuna GmbH muss deshalb immer gegen eine an den lokalen Ort angepasste dezentrale Erzeugung einzelner Medien abgewogen werden. Speziell bei Technikumsanlagen wie der Pilotanlage können lokal errichtete und betriebene Anlagen zur Medienerzeugung Vorteile hinsichtlich der Betriebskosten als auch hinsichtlich der Flexibilität in Bezug auf Leistung und zeitlicher Verfügbarkeit aufweisen.

Es wurden deshalb vier Szenarien für die Medienversorgung des CBP und der Pilotanlage betrachtet:

1. Benötigte Medien werden über eine Rohrbrücke durch die InfraLeuna GmbH herangeführt
2. Benötigte Medien werden vor Ort hergestellt
3. Medienerzeugung erfolgt dezentral jeweils in den Modulen
4. Medienversorgung der Module erfolgt über ein zentrales Utilitygebäude

Zur Entscheidungsfindung wurden ausgehend von den Anforderungen der Pilotanlage und der anderen Module alle notwendigen Medien benannt, die Leistungsparameter definiert und der maximale Gesamtverbrauch für jedes notwendige Medium für das gesamte CBP bestimmt. Bei noch nicht abschließend bestimmten Größen, wie im Fall der Pilotanlage, wurden Näherungswerte aus dem vorläufigen Anlagendesign herangezogen, die im weiteren Planungsverlauf durch die in der Detailplanung ermittelten Werte unteretzt wurden. Eine Leistungsreserve für eine optionale Erweiterung des CBP und einer nachfolgenden Ansiedlung einer aus den Projekten des CBP einhergehenden entsprechenden Industrieanlage (Bioraffinerie) musste mit berücksichtigt werden. Die jeweiligen Anschlusspunkte im Mediennetz der InfraLeuna (vgl. Abb. 77) wurden nach dem Abgleich der Anschlussparameter wie Leistung, Betriebsdruck oder Anschlussspannung definiert und der notwendige Aufwand für den Anschluss und die Zuleitungen kalkuliert.

Zusätzlich wurden technische Notwendigkeiten in die Betrachtungen mit einbezogen. Insbesondere bei der Dampfversorgung ergaben sich Restriktionen, da durch den, im Verhältnis zu normalen Industrieanlagen, geringen Bedarf und Mengendurchfluss verbunden mit den langen Zuleitungswegen eine gleichbleibende Produktqualität nicht mehr zu gewährleisten war. In Kombination mit einer diskontinuierlichen Abnahme, wie sie im Technikumsbetrieb durch eine Batchfahrweise häufig vorkommt, kann es zur Bildung von Kondensat in den Rohrleitungen kommen, so dass ein ordnungsgemäßes Betreiben der Leitungen nicht mehr garantiert werden kann.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde folgende Vorzugslösung gewählt:

- Die Medienanbindung der Pilotanlage und der anderen Module im CBP erfolgt nicht separat für jedes einzelne Modul durch die InfraLeuna, sondern wird über das CBP als solches realisiert.
- Die Anbindung des CBP erfolgt im Rahmen der Gesamterschließung des Areals durch die InfraLeuna GmbH.
- Durch die InfraLeuna GmbH werden folgende Medien zur Verfügung gestellt und bis zur Grundstücksgrenze herangeführt:
  - Erdgas, 4 bar
  - Trinkwasser

- Frischwasser (zur Löschwasservorhaltung)
  - Elektroenergie
  - Abwasserentsorgung (Prozess-, Sanitärabwasser, Regenwasser)
  - Telekommunikation
- Die anderen benötigten Medien werden vor Ort in einem zentralen Utilitygebäude erzeugt und auf die Pilotanlage und die einzelnen Module verteilt. Diese sind:
- Dampf, 5 barü
  - Dampf, 15 barü
  - Kühlwasser (mittels Rückkühlwerke)
  - Druckluft
  - VE-Wasser (vollentsalztes Wasser)
- Technische Gase wie Stickstoff, Sauerstoff, Ammoniak und Kohlendioxid werden durch Flaschenbatterien oder Drucktanks bereitgestellt und über Ringleitungen auf die einzelnen Module/ Pilotanlage verteilt.
- Trinkwasser wird für die Herstellung von VE-Wasser benutzt. Trinkwasser wird ebenso als Prozesswasser verwendet.
- Das durch die InfraLeuna herangeführte Frischwasser wird ausschließlich zur Löschwasservorhaltung für die Feuerwehr genutzt. Eine für diesen Zweck anfangs in Betracht gezogene Regenwassersammelanlage wurde aus Kostengründen nicht umgesetzt.
- Die Betriebsführung der für die lokale Erzeugung der o.g. Medien benötigten Anlagen im Utilitygebäude erfolgt durch das Fraunhofer CBP selbst.
- Das in der Pilotanlage anfallende Abwasser wird über das Kanalsystem am Standort in die zentrale Abwasseranlage (ZAB) der InfraLeuna GmbH eingeleitet und entsprechend den gesetzlichen Bestimmungen in einer vollbiologischen Reinigungsstufe behandelt, so dass die Qualität des behandelten Abwassers die Abgabe in den Vorfluter (Saale) ermöglicht. Die Bedingungen für die Abgabe von Prozessabwasser der Pilotanlage und der anderen Module werden im Abwasserkonzept für das CBP gesondert geregelt.

Die Übergabe der durch die InfraLeuna bereitgestellten Medien erfolgte jeweils an der Grundstücksgrenze bzw. an den mit dem Architekten und den Planern vereinbarten Übergabestellen. Kontroll- und Messeinrichtungen wie Übergabeschächte, Absperrventile und Zähler wurden durch die InfraLeuna jeweils am Übergabepunkt eingerichtet.

Zur Koordination der Arbeiten zwischen der InfraLeuna, den Planern und Architekten des CBP und dem Generalauftragnehmer (Linde Engineering Dresden GmbH) wurden intensive Absprachen und im Verlauf der Bauarbeiten regelmäßige Baubesprechungen durchgeführt, in denen u.a. die zeitliche Abfolge von Arbeiten und Detaillösungen abgesprochen wurden.

Die einzelnen Medien wurden entsprechend dem Baufortschritt des CBP und der Pilotanlage in der mit dem Anlagenplaner und Anlagenbetreiber festgelegten Qualität und technischen Parametern freigeschaltet. Die Fehlerfreiheit und Zuverlässigkeit der Anbindung wurde jeweils getestet.

Die gewählte Lösung für die Anbindung der Pilotanlage zeigte deutliche Vorteile in Hinblick auf den finanziellen und apparatetechnischen Aufwand als auch im Betrieb für das CBP gegenüber einer Insellösung allein für die Pilotanlage. Die Anzahl der Schnittstellen und Übergabepunkte konnte reduziert werden. Sie wurden in den mit der InfraLeuna vereinbarten Leistungen und Anschlussparametern an optimalen Stellen für das gesamte CBP definiert und einmalig umgesetzt. Erforderliche Kontroll- und Messeinrichtungen brauchten deshalb auch nicht mehrmals ausgeführt werden.

Die Dimensionierung des Netzanschlusses für Elektroenergie konnte optimiert werden. Aus der Erfahrung der InfraLeuna ist im Gegensatz zu normalen kontinuierlichen Produktionsanlagen nicht zu erwarten, dass ein Betrieb der Pilotanlage gleichzeitig mit den anderen Forschungsanlagen im CBP erfolgt. Im Zweifelsfall kann dies durch organisatorische Maßnahmen sichergestellt werden. Die Nennanschlussleistung konnte deshalb geringer ausgelegt werden, als es die maximal möglichen Verbräuche vorschreiben würden. Die Investitionskosten konnten durch z.B. kleinere Schaltanlagen gesenkt werden. Damit verbunden kann die vertraglich gebundene Vorhalteleistung gesenkt werden und bei Bedarf entsprechend dem geänderten Abnahmeprofil der Verbraucher erneut angepasst werden. Erhöhte Betriebskosten durch das permanente Vorhalten der maximalen Leistung können so vermieden werden.

#### **1.3.7.4 Behandlung und Entsorgung der nicht nutzbaren Stoffströme aus der Pilotanlage (Abwasser)**

Wie bereits im Kap. 1.3.7.3 erwähnt, sah das Anbindungskonzept der Pilotanlage vor, den Abwasserstrom aus der Pilotanlage über das Kanalsystem am Standort in die zentrale Abwasserbehandlungsanlage (ZAB) der InfraLeuna GmbH zu übernehmen und dort entsprechend zu reinigen. In der ZAB können kontaminiertes Grund- und Oberflächenwasser, Sanitärabwasser und organisch- und stickstoffbelastetes Produktionsabwasser in einer mechanischen, chemisch-physikalischen und biologischen Reinigungsstufe behandelt werden.

Eine Bedingung für die Übernahme von Prozessabwässern aus Anlagen am Standort Leuna durch die ZAB ist eine genaue Deklaration der Art und Menge sowie der Nachweis der Übernahmefähigkeit der Abwasserteilströme durch den Verursacher. Die Fachabteilungen der InfraLeuna beraten den Kunden über die jeweils notwendigen Schritte und begleiten ihn dabei.

Abwasserproben aller Teilströme werden dazu durch das Labor der InfraLeuna auf bestimmte Inhaltsstoffe (Schwermetalle, Phosphat, adsorbierbare organisch gebundene Halogene, Stickstoff, Cyanid, Sulfid) untersucht und verschiedene Parameter (CSB = chemischer Sauerstoffbedarf, Giftigkeit gegenüber Fischeiern, Daphnien, Algen und Leuchtbakterien) gemäß der Abwasserverordnung, Anhang 22 (chemische Industrie) bestimmt. Desweiteren werden die Abwasserproben auf Parameter untersucht, die von technologischer Relevanz für die ZAB sind. Hierzu zählen u.a. der biochemische Sauerstoffbedarf (BSB), das Konzentrationsverhältnis der stickstoffhaltigen Substanzen, der Sulfatgehalt und der Gehalt an sedimentierbaren Stoffen. Von besonderer Bedeutung für die Abwasserbehandlung in der ZAB ist, ob der eingeleitete Abwasserstrom sich hemmend oder toxisch auf den Klärprozess in der biologischen Reinigungsstufe auswirkt. Biochemische Tests zur Bestimmung der Nitrifikationshemmung sind dazu unumgänglich.

In der Pilotanlage fallen nach dem Holzaufschluss Reststoffe an, die sich in der Sumpffraktion der Lösungsmittelaufarbeitung konzentrieren (s. Kap. 4.2.2.2, S. 338) sowie Restströme aus der Ligninaufarbeitung. Labormuster aus der Lösungsmittelaufarbeitung wurden deshalb auf die prinzipielle Behandelbarkeit in der ZAB untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass dieser Reststrom im Prinzip übernommen werden kann. Die Proben weisen einen hohen CSB/BSB-Wert auf, was auf eine hohe Konzentration an organischen Reststoffen hinweist. Das hat Auswirkungen auf die Kosten für die Abwasserentsorgung durch die ZAB in einer späteren industriellen Produktionsanlage. Die für die ZAB wichtige Nitrifikation wurde nicht negativ beeinflusst. Eine Neutralisation des Abwassers vor Einleitung in den Abwasserkanal wurde empfohlen, da sich in der Sumpffraktion die Schwefelsäure aus dem Holzaufschluss konzentriert. Es fanden sich außerdem suspendierte Faserreststoffe in den Proben, die in dieser Form nicht in den Abwasserkanal eingeleitet werden durften. Zur Vermeidung einer Sedimentation im Kanal war eine Filtration angeraten.

Die Abwasserentsorgung der Pilotanlage kann jedoch nicht isoliert betrachtet werden, sondern muss im Zusammenhang mit der Entsorgung der Prozessabwässer aller Module des CBP gesehen werden. Eine separate Entsorgung der Restströme jedes einzelnen Moduls war zwar auf der einen Seite technisch machbar, von den Investitions- und Betriebskosten aber nicht sinnvoll. Die Einleitung der vereinigten Restströme aller Module auf der anderen Seite wäre die einfachste und kostengünstigste Variante gewesen, generierte aber sicherheitstechnische und genehmigungsrechtliche Fragen, da in den Modulen „Technische Enzyme“ und „Fermentation“ mit gentechnisch veränderten Mikroorganismen gearbeitet werden sollte. Eine direkte Abgabe von gentechnisch modifizierten Mikroorganismen (GVO) in das Abwassernetz und die biologische Abwasserbehandlungsanlage der InfraLeuna wurde als kritisch angesehen. Es wurde deshalb ein Abwasserkonzept für die Pilotanlage und für das gesamte CBP mit den Planern der Pilotanlage und des CBP erarbeitet, das die sichere Übernahme und problemlose Behandlung des vereinigten Abwassers durch die ZAB gewährleisten sollte. Die dafür notwendigen Änderungen im Anlagendesign der Pilotanlage wurden in der Endauslegung berücksichtigt.

Das Abwasserkonzept, das in die Praxis umgesetzt wurde, sieht vor, dass in den Modulen im Boden eingelassene definierte Abnahmepunkte zu installieren sind. An diesen Abnahmepunkten ist je ein Anschluss für GVO-haltige Abwässer, Betriebsabwässer und Kondensat integriert, an die die Prozessausrüstung angeschlossen werden kann. GVO-haltiges Abwasser und normales Betriebsabwasser wird durch getrennte Rohrnetze aus den Modulen abgeleitet und in separaten Vorlagebehältern gesammelt. Die Vorlagebehälter sind jeweils doppelt ausgeführt und dienen gleichzeitig als Pufferbehälter zum Abfangen von Spitzenbelastungen, wie sie durch den diskontinuierlichen Betrieb in einem Technikum zwangsläufig auftreten. Da im Betriebsabwasser aus der Pilotanlage Feststoffe enthalten sein können (z.B. Reststoffe aus dem Arbeiten mit fester Biomasse wie Holzhackschnitzel), werden zum Transport Pumpen mit Schneidwerk eingesetzt, um eine Sedimentation zu verhindern. GVO-haltige Abwässer werden mittels Dampf thermisch inaktiviert, um keine aktiven Mikroorganismen in das Abwassernetz der InfraLeuna zu entlassen. Des Weiteren dient die Inaktivierung auch zum Schutz geistigen Eigentums an den gentechnisch modifizierten Organismen. Die inaktivierten GVO-haltigen Abwässer werden anschließend mit den normalen Betriebsabwässern z.B. aus der Pilotanlage vereinigt und in zwei Pufferbehältern von je 20 m<sup>3</sup> gesammelt. Je nach pH-Wert wird das Abwasser in einem Neutralisationsreaktor neutralisiert. Nach der Neutralisation kann das Abwasser beprobt und analysiert werden, um die Konformität mit den Qualitätsvorgaben der ZAB nachzuweisen. Für den Fall eines Störfalls wurden noch zwei Havarietanks in den Abwasserablauf integriert, die nichtkonformes Abwasser zur Pufferung und weiteren Vorbehandlung aufnehmen können.

Eine vollständige Analyse aller Ablauftanks des anfallenden Abwassers aus der Pilotanlage ist logistisch auf Grund der notwendigen Testzeiten für den für die ZAB wichtigen Nitrifikations-Hemmtest nicht praktikabel. Das technische Ziel der Pilotanlage ist, einen quasistationären Betrieb einer Lignocellulose-Bioraffinerie im Pilotmaßstab nachzubilden. Davon ausgehend kann angenommen werden, dass die Abwasserzusammensetzung im Dauerbetrieb der Pilotanlage ebenfalls quasi in konstanter Zusammensetzung anfällt.

Bei Änderungen des Versuchsregimes und damit verbunden geänderter Abwasserzusammensetzung hat deshalb der Betreiber der Pilotanlage durch organisatorische Maßnahmen (Betriebsanweisungen, Stichproben) sowie einer entsprechender Versuchsplanung und vorangehenden Labortests im Vorfeld sicherzustellen, dass die Einleitkriterien der ZAB für den geänderten Abwasserstrom erfüllt sind. Bei geänderter Abwasserzusammensetzung ist eine erneute Bewertung und Freigabe des Abwasserstroms durch die ZAB notwendig. Dies trifft besonders in der Phase des Testbetriebs der Pilotanlage zu, da hier davon auszugehen ist, dass durch das noch nicht vollständig implementierte Holzaufschlussverfahren und der damit notwendigen Anpassung des Verfahrens Variationen in der Zusammensetzung der anfallenden Restströme auftreten. In der End-



konsequenz bedeutet das, dass eine erhöhte Beprobungshäufigkeit der entsprechenden Ablauf-tanks während der Inbetriebnahme sowie in der Übergangsphase vom Test- in den Regelbetrieb der Pilotanlage notwendig ist.

Am Standort sind im Regelfall drei verschiedene Abwassernetze installiert: Sanitärabwasser, Prozessabwasser und Regenwasser. Durch die vorherige Nutzung des CBP- Areal durch ein Kraftwerk ohne Anfall von hochgradig kontaminiertem Produktionsabwasser war in diesem Baufeld eine Prozessabwasserleitung vorher nicht vorhanden. Da die erwarteten und kalkulierten Abwassermengen aus der Pilotanlage und den anderen Modulen sehr gering waren, wurde auf das Verlegen einer neuen Druckleitung für Prozessabwasser aus wirtschaftlichen Gründen bei der Erschließung des Baufelds für das CBP verzichtet. Die Investitionskosten und die laufenden Betriebskosten einer solchen Leitung wären im Verhältnis zum Abwasseraufkommen unverhältnismäßig hoch gewesen. Stattdessen wird gemäß dem aufgestellten Abwasserkonzept das vorbehandelte Betriebsabwasser aus dem CBP mit dem Sanitärabwasser vereinigt und als Mischabwasser kontrolliert über den Sanitärabwasserkanal in die ZAB eingeleitet.

Die notwendigen wasserrechtlichen Fragen und abwasserrechtlichen Fragen wurden von den Fachabteilungen der InfraLeuna mit den zuständigen Behörden des Landkreises Saalekreis geklärt. Dazu zählen die Wasserrechtliche Erlaubnis zur Einleitung von Grundwasser in der Bau-phase des CBP, Niederschlagswasser und die Abnahmeerklärung für Abwasser durch die InfraLeuna. Eine Indirekteinleitergenehmigung ist auf Grund der geringen Mischabwassermenge von  $< 10 \text{ m}^3/\text{Tag}$  und des erwarteten geringen Volumenstroms von  $< 2 \text{ m}^3/\text{Tag}$  nicht erforderlich.

Stark kontaminierte Abfälle und Laborabfälle können am Standort Leuna durch externe Serviceunternehmen fachgerecht entsorgt werden. Die InfraLeuna steht dabei beratend zur Seite und kann als Serviceleistung auch die Funktionen eines Abfallbeauftragten übernehmen.

### **1.3.7.5 An- und Einbindung der erzeugten Stoffströme in existierende petrochemische Stoffströme am Standort Leuna**

#### **1.3.7.5.1 Produktströme aus dem Holzaufschluss**

Die Hauptproduktionslinien am Standort Leuna sind durch einen ausgedehnten internen Stoffverbund miteinander vernetzt. Zwischen- und Finalprodukte der Unternehmen am Standort Leuna dienen wiederum anderen zum Aufbau neuer Produktlinien. Deshalb ist es naheliegend zu untersuchen, wie die Produktströme aus einer Lignocellulose- Bioraffinerie in den Stoffverbund in Leuna einbezogen werden können.

Die Primärprodukte des Holzaufschlusses Cellulose, Hemicellulose und Lignin sind in dieser Form als Einsatzstoffe in bestehenden Produktlinien in Leuna nicht oder nur bedingt geeignet. Auch die aus der Hydrolyse der Cellulose und Hemicellulose erhältlichen C6- und C5-Zucker können so nicht in den bestehenden Produktverbund eingebracht werden, da biochemische Produktionsketten am Standort Leuna noch nicht präsent sind. Sie eröffnen aber die Möglichkeit, durch Homoacetat- oder ABE-Fermentation Produkte wie Ethanol, Butanol, Aceton oder organische Säuren herzustellen, die für Unternehmen am Standort von Interesse für weitere Umsetzungen sind oder das bestehende Portfolio ergänzen.

Ethanol könnte ein Schlüsselprodukt sein, da es einerseits in der Total Raffinerie Mitteldeutschland als biogene Komponente in großen Mengen direkt dem Fahrbenzin zugesetzt wird, andererseits aber auch als Ausgangsstoff für weitere Produkte entlang des Produktverbunds in Leuna dienen kann.

Ethylen aus der Dehydratisierung von Ethanol kann dagegen ohne Umwege direkt in großen Mengen in Leuna eingespeist werden. Es wird in Leuna großtechnisch zu Polymeren wie Polyethylen und Polyethylen-Copolymeren verarbeitet. „Grünes“ Ethylen aus einer Bioraffinerie könnte das bisher verwendete petrochemische Ethylen ganz oder teilweise ersetzen. „Grünes“ Ethylen kann aber auch als Ausgangsstoff für Ethylenoxid dienen, das wiederum für Ethoxylate und Glykole und damit für „grüne“ Tenside in Leuna eingesetzt werden kann. Sinnvoll könnte hierbei die Integration der Ethanol/Ethylenproduktion in die LC-Bioraffinerie sein, um durch Synergieeffekte und neue Dehydratisationsverfahren die Herstellungskosten zu senken. Die Preis für Bio-Ethylen liegt zurzeit in Europa auf Grund des hohen Ethanolpreises über dem Marktpreis<sup>5</sup>

Auch die im AP 2 untersuchte Nutzung der C6- und C5-Zucker zur Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren wie Milch- und Bernsteinsäure ist für eine technische Umsetzung am Standort Leuna interessant, da sich dadurch eine neue Wertschöpfungskette abseits der Erdölverarbeitung im Verbund etablieren lässt. In Leuna wurde in 2013 eine Technikumsanlage zur Herstellung dieser Säuren eröffnet, jedoch unter der Verwendung von Zucker der ersten Generation. Hier würde sich die Möglichkeit einer Kooperation anbieten. Milch- und Bernsteinsäure sind die Schlüsselsubstanzen für biobasierte Kunststoffe wie Polymilchsäure (PLA) und Polybutylensuccinat (PBS) oder Chemikalien wie Butandiol. Diese Weiterverarbeitungskette existiert in Leuna noch nicht.

Für Lignin als Makromolekül gibt es zurzeit am Standort Leuna keine direkte Verwendung. Der Einsatz in Phenolharzen als Bindemittel für Holzwerkstoffe, wie es im AP 3 untersucht wurde, ist durch die Schließung der Formaldehyd- und Leimanlage der Firma Momentive Speciality Chemicals Forest Products GmbH Mitte 2013 nicht mehr gegeben. Die Wiederinbetriebnahme einer solchen Produktion in Leuna ist aber aus infrastruktureller Sicht sinnvoll, da dadurch die bestehende Methanol- Wertschöpfungskette erneut erweitert werden kann.

Ähnliches gilt für die phenolischen Produkte aus der Hydroxylyse und der hydrothermalen Spaltung des Lignins. Sie könnten die Basis für Spezialchemikalien bilden, die am Standort produziert werden können. Momentan wird jedoch nur reines Phenol in Leuna verarbeitet.

#### Fazit:

Eine direkte Einbindung der Primärprodukte aus einer Lignocellulose-Bioraffinerie in den Stoffverbund am Standort Leuna ist momentan nicht gegeben. Auf deren Basis können aber Plattformchemikalien hergestellt werden, die den Stoffverbund ergänzen und neue Impulse für eine nachhaltige Standortentwicklung geben können.

#### **1.3.7.5.2 Abwasserstrom**

Die im vorangegangenen Abschnitt dargestellte Lösung für die Abwasserbehandlung der Pilotanlage kann nicht direkt auf eine zukünftige Lignocellulose-Bioraffinerie übertragen werden. Bei einer Verarbeitungskapazität von 400.000 t/a Holz fallen große Mengen an Abwasser mit einer hohen Belastung an organischen Stoffen an. Eine Behandlung in entsprechenden Reinigungsanlagen ist somit unumgänglich. Das anfallende Abwasser unterliegt auf Grund des Ablaufens chemischer Prozesse in einer Lignocellulose-Bioraffinerie der Abwasserverordnung, Anhang 22 (Chemische Industrie). Ein eigener Anhang für Bioraffinerien existiert bisher nicht.

---

<sup>5</sup> Knoll, A.: From fossil-based refinery to biorefinery – stepwise implementation of integrative plant concepts; 11. Leibnitz Conference of Advanced Science “Solarzeitalter 2011”; [http://www.leibniz-institut.de/sz2011/knoll\\_von\\_der\\_erdoel\\_zur\\_bioraffinerie.pdf](http://www.leibniz-institut.de/sz2011/knoll_von_der_erdoel_zur_bioraffinerie.pdf)

Entsprechend der im Kap. 4.2 (ab S. 335) vorgenommenen Modellierung der Stoffströme einer LC-Bioraffinerie dieser Größenordnung, die auf dem in der Pilotanlage erarbeiteten Prinzip des Holzaufschlusses basiert, fallen ca. 173,2 m<sup>3</sup>/h (1.385.600 m<sup>3</sup>/a) Abwasser aus der Lösungsmittelaufarbeitung mit folgender Zusammensetzung an (Auszug):

- Wasser: 160,6 t/h → 1.284.800 t/a, bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr
- C5-Oligomere: 2,36 t/h → 18.880 t/a, bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr
- Essigsäure: 1,48 t/h → 11.840 t/a, bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr
- Furfural: 0,32 t/h → 2.560 t/a, bei 8000 Betriebsstunden pro Jahr

Das Abwasser enthält weitere organische Stoffe wie Ameisensäure, Xylose und Nebenprodukte, die während des Holzaufschlusses entstehen. Je Kubikmeter ist das Abwasser mit ca. 30,8 kg/m<sup>3</sup> TOC (total organic carbon) belastet. Der CSB-Wert entspricht ca. 103 kg/m<sup>3</sup>.

Die Behandlung eines derartig hoch belasteten Abwassers verbunden mit der hohen Gesamtmenge und Volumenstrom (hydraulische Fracht) führt zu sehr hohen Kosten, die sich negativ auf die Gesamtbilanz des Prozesses auswirken (zur ökonomischen Bewertung des Verfahrens vgl. Kap. 4.3.1, ab S. 351). Hinzu kommen Kosten, die durch die in der vereinfachten Kalkulation nicht betrachteten Parameter Stickstoffgehalt und abfiltrierbare Stoffe entstehen. Detailliertere Aussagen lassen sich auf der Basis dieser wenigen Angaben nicht machen. Hierzu sind weitere analytische Untersuchungen von Abströmen direkt aus der Pilotanlage notwendig.

Zur Senkung der Abwasserbelastung bietet sich eine Vorbehandlung bzw. eine Abtrennung oder Nutzung der enthaltenen Wertstoffe im Abwasser an, wie sie beispielsweise die Firma Lenzing AG in ihrer Zellstoff-Produktion nach dem Magnesiumbisulfitverfahren in Österreich praktiziert. Dort werden die während des Aufschlusses von Buchenholz entstehenden Nebenprodukte Furfural, Methanol und Essigsäure aus dem Brüdenkondensat in einer Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt und anschließend durch fraktionierte Destillation aufgetrennt und gereinigt. Die gelösten C5-Zucker werden bei der Lenzing AG durch eine externe Firma (Danisco) als Xylose abgetrennt und verwertet. Weitere Möglichkeiten zur Abtrennung von Furfural aus dem Reststrom werden im Kap. 4.2.3.3.1 (S. 349) durch das KIT-IIP näher behandelt.

Es wäre prinzipiell ebenso möglich, den gesamten Abwasserstrom mit den darin enthaltenen C5-Zuckern in erster Instanz in einer Biogasproduktion zu verwerten. Diese Option wurde aber von der InfraLeuna nicht weiter verfolgt, da diese Möglichkeit am Standort Leuna bisher nicht existiert. Weitere Verwertungsmöglichkeiten der verdünnten C5-Fraktion (Sumpffraktion) werden im Kapitel 4.2.3.3.2 (S. 350) behandelt.

#### **1.3.7.6 Anlieferung und Lagerung der Rohstoffe (Logistik)**

Die Bereitstellung der Rohstoffe (Holzhackschnitzel, Hilfsstoffe) für die Pilotanlage erfolgte durch die Projektpartner selbst. Die InfraLeuna war daran nicht beteiligt.

Im „Pilotprojekt Lignocellulose-Bioraffinerie“ wurde dargelegt, dass die Region im Dreiländereck Bayern/Hessen/Thüringen über ein genügend hohes freies Buchenholzpotential für eine Lignocellulose-Bioraffinerie mit einer Verarbeitungskapazität von 400.000 Tonnen atro Holzhackschnitzel in der Region bzw. in Leuna verfügt. Als variables und kostengünstiges Transportmittel für Holzhackschnitzel wurde für Entfernungen zwischen 100 – 200 km ein Abrollcontainer-Transportsystem für LKW mit einer Zuladung von je 11 – 12 Tonnen atro analysiert. Das entspricht für die geplante Lignocellulose-Bioraffinerie einem Transportaufkommen von ca. 100 Anlieferungen pro Tag.

Aus der Sicht eines Standortbetreibers ist dieses Verkehrsaufkommen nicht ungewöhnlich und beherrschbar. Ein Transport über den Schienenweg wäre aber auf Grund der guten Bahnanbind-

ung von Leuna aber vorzuziehen. Im Rahmen des Spitzenclusters BioEconomy wird die kaskadierende Verwertung von Buchenholz in der Südharzregion mit Zentrum Rottleberode untersucht. Im Ergebnis erfolgt dort der Anfall von Sägerestholz und Hackschnitzel im Holzverwertungszentrum Rottleberode. Eine Zwischenlagerung wäre gegeben. Eine Bahnanbindung dorthin ist gegeben.

Ein ausreichend großes Zwischenlager zur Pufferung von Transportausfällen (im Normalfall ein 5-facher Tagesbedarf) vor Ort ist notwendig<sup>6</sup>. Das entspricht einem Zwischenlager von Minimum ca. 20.500 m<sup>3</sup> Holzhackschnitzel. Die Einrichtung eines derartig großen Zwischenlagers innerhalb eines geschlossenen Chemieproduktionsstandorts wie Leuna ist zu überdenken, da die vorhandenen Flächen für eine reine Lagerhaltung zu wertvoll sind. Die Wertschöpfung für diese Fläche ist im Vergleich zu einer Industrieansiedlung zu gering. Hinzu kommen noch Fragen hinsichtlich des Brandschutzes. Als Alternative bietet sich hier eine Lagerhaltung im Anschluss des Standortes an, von dem die Zuführung über ein geeignetes Transportsystem (Förderbänder o.ä.) in die Bioraffinerie erfolgt.

## **1.4 Inbetriebnahme und Optimierung der Pilotanlage**

### **1.4.1 Kalte Inbetriebnahme (CBP)**

Mit der sogenannten kalten Inbetriebnahme (Wasserfahrten) der einzelnen Teilanlagen konnte im Oktober 2012 begonnen werden. Diese Inbetriebnahmen umfassten die anlagentechnische und sicherheitstechnische Unterweisung des Betriebspersonals, Funktionstests wie Heizen oder Kühlen, Leistungsnachweise der Teilanlagen, die Parametrierung von Reglern und die Erfassung von Restpunkten. Im Zuge der Inbetriebnahmen wurden Kurzanleitungen für die Anlagen erstellt, sowie Gefährdungserfassungen, Gefährdungsbeurteilungen und Betriebsanweisungen erarbeitet, die für den sicheren und vorschriftmäßigen Betrieb der Anlagen erforderlich sind. Auf dieser Basis ist es auch möglich und praktikabel, durch eine kurze sicherheitstechnische Unterweisung Projektpartner am Versuchsbetrieb der Pilotanlage zu beteiligen.

Im Zuge der Inbetriebnahmen kam es aufgrund technischer Probleme immer wieder zu unerwarteten Verzögerungen. Hauptsächliche Ursache waren falsch gelieferte Armaturen in der Teilanlage TA 1210 Holzaufschluss. Aufgrund der Wahl eines Sonderwerkstoffes (Duplex) war der Austausch dieser Teile mit erheblichen Lieferzeiten verbunden, die letztendlich eine Verzögerung des Probetriebs der Anlage um ca. 5 Monate verursachten.

Im Vorfeld der Inbetriebnahmen wurde gemeinsam mit InfraLeuna die Entsorgung des Abwassers aus der Pilotanlage untersucht, indem eine Sumpffraktion der Lösungsmittelrückgewinnung (Xylose-Fraktion), die vom ICT bereitgestellt wurde, analysiert wurde. Dabei konnten keine negativen Auswirkungen/Hemmungen auf die für die Abwasserbehandlung in Leuna sehr wichtige Nitrifikation festgestellt werden (s. Kap. 1.3.7.4, S. 103).

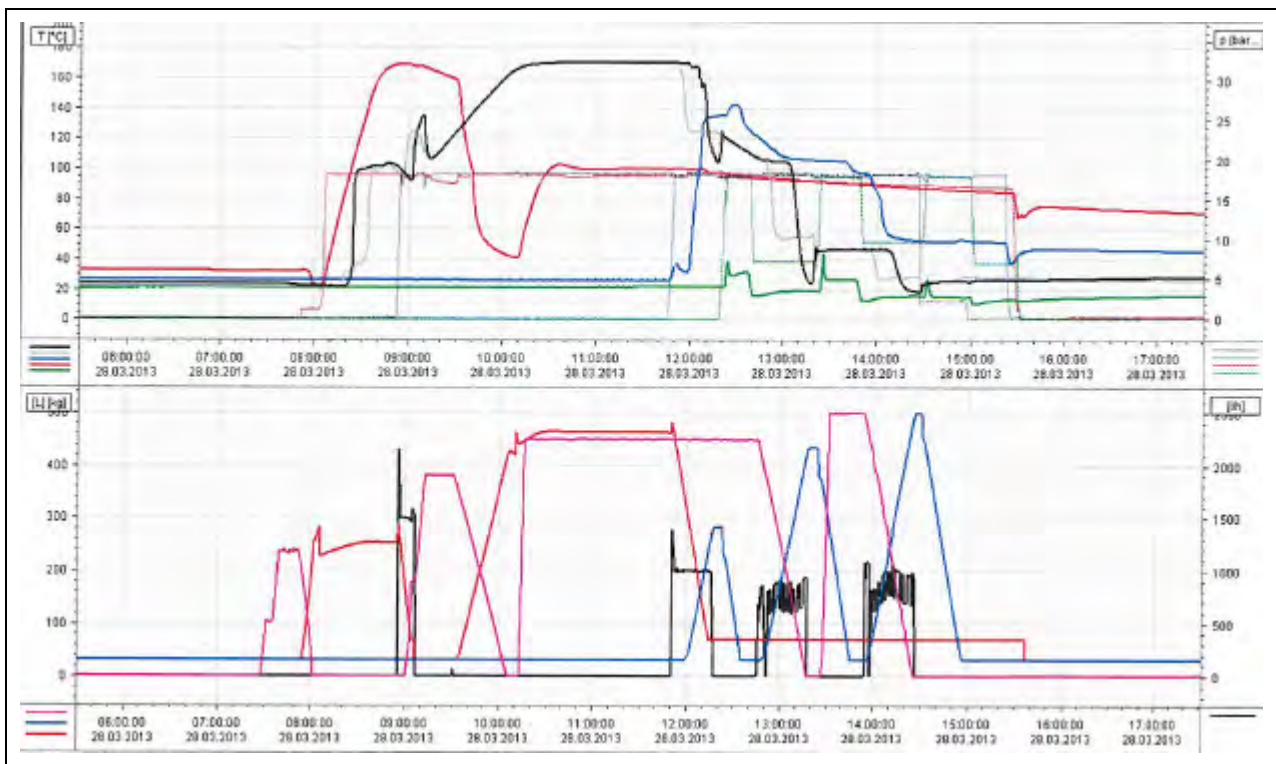
### **1.4.2 Heiße Inbetriebnahme und Abnahme (CBP)**

Im April 2013 konnte mit der „heißen Inbetriebnahme“ und mit den ersten Holzaufschlüssen und der Aufarbeitung der gewonnenen Fraktionen begonnen werden. Dabei wurden zunächst die von der Uni-HH/TI optimierten Aufschlussbedingungen (170 °C, 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90 min Reaktionsdauer)

---

<sup>6</sup> Thrän, D.; Bunzel, K.; Viehmann, C.; Büchner, D.; Fischer, E.; Fischer, E.; Gröngröft, A.; Hennig, C.; Müller-Langer, F.; Oehmichen, K.; Rönsch, S.; Scholwin, F.: Bioenergie heute und morgen. 11 Bereitstellungskonzepte. Sonderheft zum DBFZ Report; 36-38

angewandt. Nach dem Bedämpfen der 70 kg atro Holzhackschnitzel im Reaktor C100 bei 100 °C für 10 min, erfolgte die Befüllung mit auf 170 °C vortemperierter Aufschlusslösung. Nach dem Holzaufschluss wurde erfolgreich wie geplant die Aufschlusslösung aus dem Reaktor zunächst mit frischem Ethanol-Wassergemisch (100 °C) verdrängt und anschließend die Cellulose im Reaktor mit kaltem Wasser nachgewaschen, bis eine Ethanolkonzentration von 1 % (w/w) und eine Temperatur von 40 °C unterschritten war. Anschließend konnte die Pulpe in die TA 1240 überführt und dort gewaschen, zerkleinert und entwässert werden (Abb. 78, Abb. 79). Auch die Entladung der Schwarzlauge und der Waschlösungen aus dem Behälter B300 funktionierte einwandfrei. Zur Abnahme der Anlage wurden zwei Holzaufschlüsse durchgeführt, wobei beim zweiten Aufschluss bereits ein Teil der Waschlösung aus dem ersten Aufschluss als Aufschlusslösung verwendet wurde.



**Abb. 78: Oben: Temperatur- und Druckverläufe. Unten: Füllstände des zweiten Holzaufschlusses in TA 1210** (Legende: Rot B400, Schwarz C100, Blau B300, Pink B200) (Quelle: CBP)

Die Ligninfällung wurde zunächst in der vierfachen Menge VE-Wasser durchgeführt, bei der zweiten Fällung in der dreifachen Menge. Das Lignin konnte anschließend auf der Kammerfilterpresse abgetrennt werden (Abb. 79) und das klare Filtrat der Lösemittlrückgewinnung zugeführt werden, um die Xylose-Fraktion zu erhalten. Das Lignin wurde im Hordentrockner getrocknet und an die Projektpartner zur Charakterisierung und Bemusterung verteilt.

Die enzymatische Hydrolyse konnte nach Herstellung ausreichender Mengen Faserstoffs bei einer Faserstoffkonzentration von 10 % (w/w) unter Einsatz des Enzympräparates Novozymes Cellic® CTec 2 bei 50 °C und einer Hydrolysedauer von 48 h durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass zur Stabilisierung des pH-Wertes regelmäßig Natronlauge dosiert werden muss, um den pH-Wert bei pH 5 zu halten. Die Filtration der erhaltenen Glucoselösung auf der Kammerfilterpresse konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden wobei einerseits eine klare Glucoselösung sowie das Hydrolyselignin erhalten wurden.



**Abb. 79: Gewonnene Fraktionen des ersten Holzaufschlusses der LCB-Pilotanlage.**  
Links: entwässerte Cellulosefraktion. Rechts: Lignin nach der Filtration (Quelle: CBP)

Die Glucoselösung konnte anschließend mithilfe des Fallfilmverdampfers auf eine Zuckerkonzentration von 50 % (m/m) aufkonzentriert werden. Die erhaltenen Proben wurden zur Charakterisierung an den Partner IGB übergeben.

Die Rückgewinnung des eingesetzten Ethanol aus der gefällten Aufschlusslösung sowie den Waschfiltraten aus der Cellulosewäsche im Aufschlussreaktor konnte ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Ebenso konnte auch die dabei im Sumpf erhaltene Hemicellulose-Lösung mithilfe des Fallfilmverdampfers auf Zuckerkonzentrationen von ca. 10 % (w/w) eingedampft werden.

### 1.4.3 Übertragung der Laborergebnisse auf die Pilotanlage und erste Prozessoptimierung (Uni-HH/TI, BTS, TU KL, CBP)

Im Juli 2013 wurden gemeinsam mit den Projektpartnern Versuche zur Übertragung der Laborverfahren auf die Pilotanlage durchgeführt. Dabei wurden schwerpunktmäßig der Holzaufschluss gemeinsam mit Uni-HH/TI, die Ligninfällung mit BTS und Uni-HH/TI und die enzymatische Hydrolyse mit der TU KL bearbeitet. Zusätzlich wurden diese Versuche durch umfangreiche Probenahmen und Analytik der Proben bei den Partnern begleitet und auf dieser Basis detaillierte Prozessbilanzen erstellt. Um die Schnittstelle zur ökonomischen Bewertung zu gewährleisten, wurden die Versuche durch das AP 4 (ab S. 325) begleitet.

#### 1.4.3.1 Holzaufschluss

Wie bereits bei der heißen Inbetriebnahme wurden die in Hamburg optimierten Aufschlussbedingungen genutzt (Kap. 1.1.1, ab S. 7). Folgende Parameter waren dabei identisch: Aufschluss-temperatur 170 °C, Einsatz 0,5 % Schwefelsäure auf Holz, Ethanolkonzentration bei Holzaufschluss und 1. Wäsche: 50 % (w/w) (siehe Tab. 34).

**Tab. 34: Vergleich der Aufschlussbedingungen am Fraunhofer CBP und Uni-HH/TI bei der Verfahrensübertragung in den Pilotmaßstab (Quelle: CBP)**

Parameter / Ergebnis	Pilotanlage CBP	Uni-HH/TI
<b>Holzqualität</b>	Buchensägewerk Abalon	Buchensägewerk Pollmeier
<b>Einsatzmenge Holz [kg]</b>	70	6
<b>Flottenverhältnis (EtOH:Holz)</b>	3,2:1	4,5:1
<b>Aufschlussdauer</b>	H-Faktor 1.000*	90 min
<b>1. Wäsche mit EtOH/Wasser</b>	Verdrängungswäsche bei 100 °C	Wäsche im Kocher nach Ablassen der Aufschlusslösung
<b>2. Wäsche mit Wasser</b>	Verdrängungswäsche bei 20 °C	offene Wäsche in Wanne bei 20 °C
<b>3. Wäsche mit Wasser</b>	Verdrängungswäsche bei 20 °C	offene Wäsche in Wanne bei 20 °C
<b>Zerfaserung</b>	in Inline-Dispergator	im Scheibenrefiner

\* H-Faktor berechnet mit EA = 125,6 kJ/mol, entspricht einer Aufschlusszeit von 100 min bei 170 °C

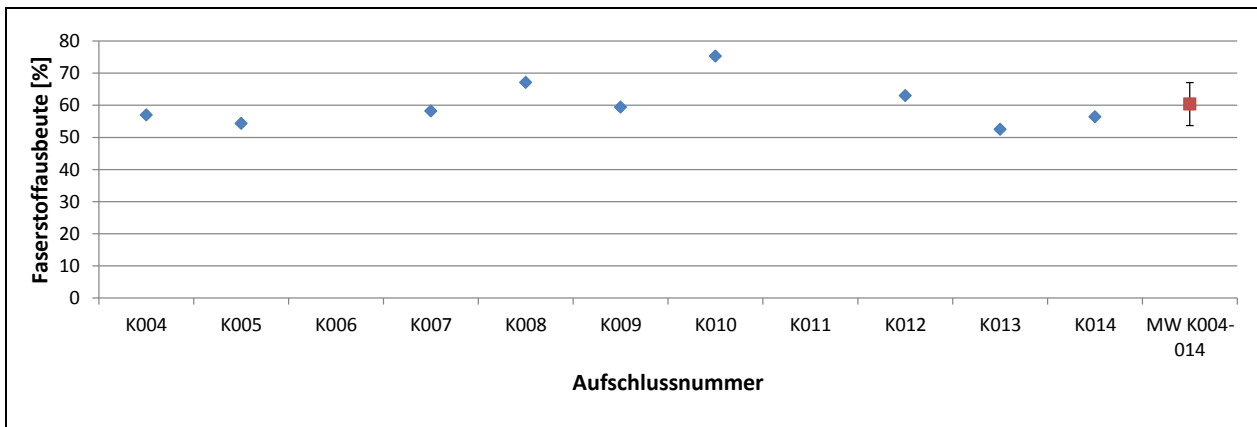
Um Abweichungen durch unterschiedliche analytische Methoden zu vermeiden, wurden die Analysen der Faserstoffe und Ligninproben bei Uni-HH/TI durchgeführt und mit eigenen Aufschlussresultaten verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 35 dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Aufschlussresultate zwischen den Anlagen sehr gut vergleichbar sind und die am CBP erzielten Faserstoffe und Lignine eher mit Versuchen in Hamburg mit einem Schwefelsäureeinsatz von 0,7 % statt den in Leuna eingesetzten 0,5 % vergleichbar sind. Dies hängt vermutlich mit dem geringeren Flottenverhältnis und der somit höheren Säurekonzentration in der Aufschlusslösung zusammen.

**Tab. 35: Vergleich der Faserstoffe aus der Pilotanlage und Uni-HH/TI (Quelle: Uni-HH/TI, CBP)**

Aufschlussbedingungen			Fraktion	Σ Kohlenhydrate [%]	Lignin [%]	M <sub>w</sub> [g/mol]	enzymatische Faserstoff-Hydrolyse	
Flotte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]	Σ Mono-saccharide [%]					Rückstand [%]	
<b>UNI-HH/TI</b>			Faserstoff	87,8	12,2	-	71,3	24,9
30 L-Kocher	4,5:1	0,7	Lignin	1,8	91,8	3.100	-	-
<b>CBP</b>			Faserstoff	83,4	12,1	-	70,9	27,4
Ø aus K001&K002	3,5:1	0,5	Lignin	2,5	89,7	3.100	-	-

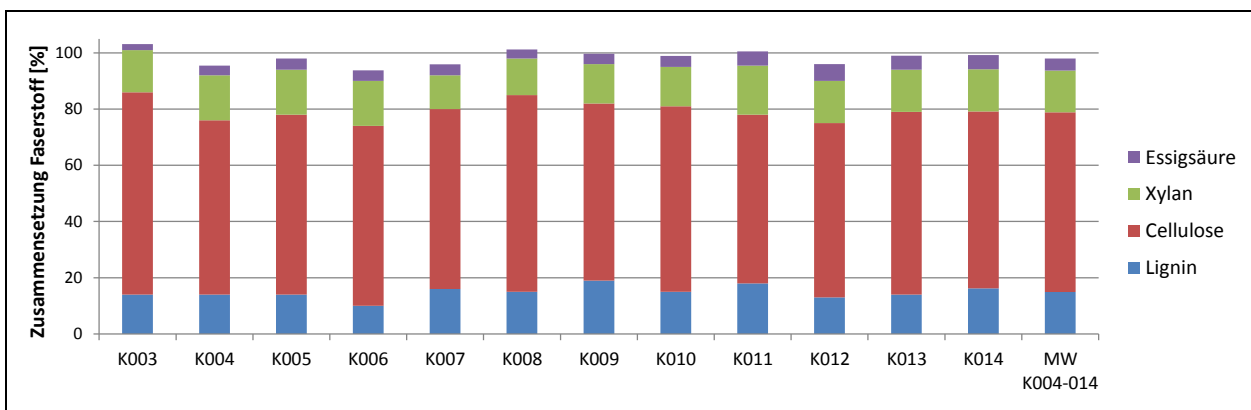
Im folgenden Projektverlauf wurden für die meisten Aufschlussversuche die genannten Bedingungen beibehalten, um zunächst die Parameter der Folgeprozesse zu optimieren und um die Projektpartner mit konstanten Qualitäten an Musterware zu beliefern. Dabei konnten auch die Reproduzierbarkeit der Aufschlussversuche beurteilt werden. Die Faserstoffausbeuten verschiedener Aufschlussversuche bei konstanten Aufschlussbedingungen sind in Abb. 80 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass im Mittel 60,4 % Faserstoff bez. auf das eingesetzte Holz mit einer Standardabweichung von ± 6,7 % erreicht wurden. Dies entspricht ebenfalls sehr gut dem an Uni-HH/TI erhaltenen

Mittelwert von 61,1 % Faserstoffausbeute. Die Höhe der Standardabweichung zeigt aber, dass die Ausbeutebestimmung im Pilotmaßstab durch schwierigere Beprobung ungenauer ist als im Labor.



**Abb. 80: Übersicht der Faserstoffausbeuten der Pilotanlage bei konstanten Aufschlussbedingungen** (Quelle: CBP)

Die Faserstoffzusammensetzung verhielt sich bei konstanten Aufschlussbedingungen ebenfalls über den Verlauf der Aufschlüsse gut reproduzierbar (Abb. 81). Durchschnittlich wurde dabei eine Faserstoffzusammensetzung von Lignin 14,9 %; Cellulose 64,9 %, Xylan 14,9 % und Essigsäure 4,3 % erzielt. Auch hier konnte eine gute Übereinstimmung mit Uni-HH/TI gefunden werden.



**Abb. 81: Übersicht der Faserstoffausbeuten der Pilotanlage bei konstanten Aufschlussbedingungen** (Quelle: CBP)

Eine enzymatische Hydrolyse der Faserstoffe wurde bei Uni-HH/TI in Hamburg durchgeführt. Hier ergab sich in beiden Fällen eine Monosaccharidausbeute von ca. 71 % bezogen auf den Faserstoff. Wenn man bedenkt, dass unterschiedliche Rohstoffe eingesetzt wurden, ist die Übereinstimmung zwischen den Aufschlüssen sehr gut. Bei etwas geringerem Säureeinsatz kann demnach im CBP ein Aufschlussergebnis wie im 30-L-Kocher erreicht werden.

Bei späteren Kochungen wurden die Abweichungen etwas größer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im CBP durch die längere Lagerdauer der Hackschnitzel eine Qualitätsminderung eintrat, die sich auch auf den Aufschluss auswirkt (siehe Kap. 1.1.1.3, S. 10).



Die vom Partner ICT optimierten Aufschlussbedingungen (190 °C, 120 min, ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Kap. 1.1.2, ab S. 18) wurden ebenfalls erfolgreich getestet. Zusammenfassend kann gefolgert werden, dass die Aufschlussresultate somit erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen werden konnten. Eine weitere Optimierung der Aufschlussbedingungen und Verfahrensweise erfolgt in den kommenden Monaten. Pappel als Rohstoff wurde bisher nicht untersucht; der Schwerpunkt wird aufgrund der Laborergebnisse weiter auf Buche liegen.

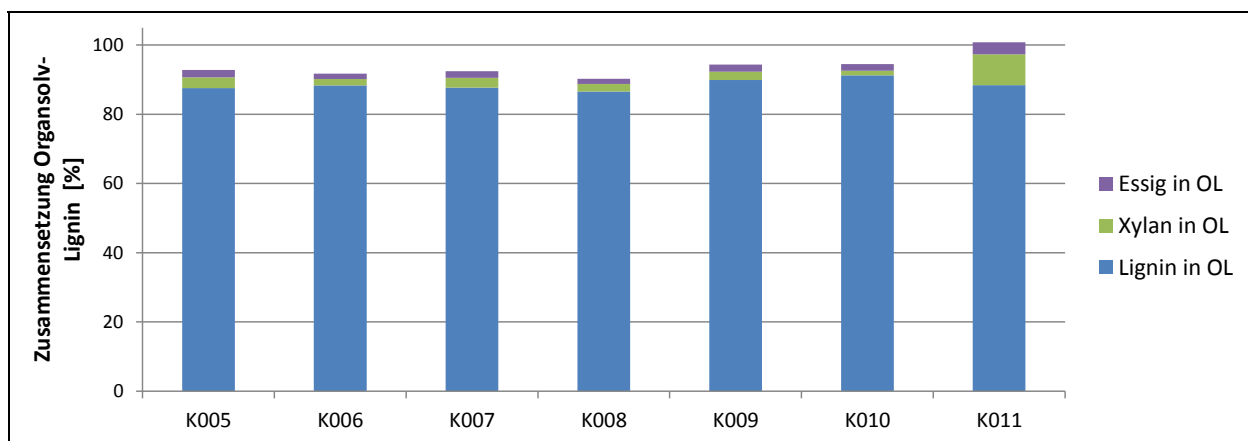
Die Entwässerung der Faserfraktion konnte erfolgreich durchgeführt werden.

### 1.4.3.2 Ligninfällung und Lignin-Abtrennung

#### 1.4.3.2.1 Verdünnungsfällung

Bei der Übertragung der Ligninfällung auf die Pilotanlage wurde die Aufschlusslösung mit einem Teil der Waschlauge vereinigt um eine möglichst hohe Ligninausbeute zu erhalten. Die Fällung erfolgte mit VE-Wasser im Verhältnis 1:3, wobei also zwei Anteile Wasser und ein Teil Mutterlauge vereinigt wurden. Bei der Verdünnungsfällung wurde das Wasser vorgelegt und unter Rühren die Mutterlauge zugeführt. Es zeigte sich hierbei ein starker Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Filtrierbarkeit des Lignins: Starkes Rühren führte zu nicht filtrierbaren Partikeln, zu schwaches Rühren führte zur Bildung von großen Klumpen. Im Gegensatz zum Labor konnte bisher kein Einfluss auf die Filtration/Fällung durch eine pH-Wert-Einstellung (Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gefunden werden. Auch konnte keine Verbesserung durch den Einsatz von Leitungswasser statt VE-Wasser gefunden werden. Bei geeigneter Wahl der Parameter bei der Verdünnungsfällung war eine technische Druckfiltration stets möglich.

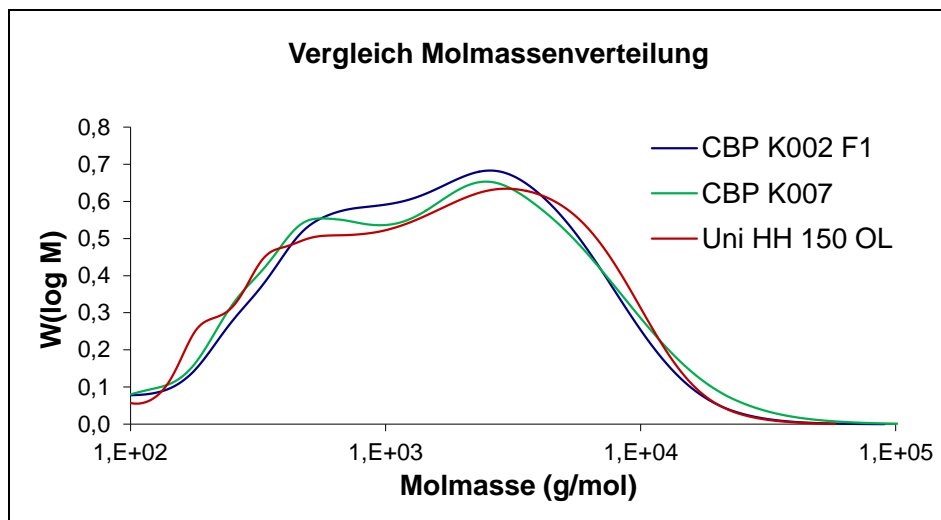
Die erzielten Reinheiten des Lignins waren ebenfalls gut reproduzierbar, wie in Abb. 82 ersichtlich ist. Durchschnittlich konnte ein Klason-Lignin-Gehalt von 88,5 % erzielt werden. Zuckerverunreinigungen waren noch mit einem Anteil von 3,2 % Xylan enthalten. Auch die Molmassen der Lignine waren reproduzierbar und mit den in Hamburg erzielten Qualitäten vergleichbar. Exemplarisch sind Molmassenverteilungen aus Hamburg und Leuna in Abb. 83 dargestellt. Die Verteilungen schwankten um einen Mittelwert von ca. 3.100 g/mol.



**Abb. 82: Übersicht von Ligninreinheiten verschiedener Aufschlüsse an der Pilotanlage in Leuna**  
(Quelle: CBP)

In der Lignin-Abtrennung konnte die Lignin-Filtrationszeit durch Optimierung der Zugabereihenfolge bei der Verdünnungsfällung deutlich verringert werden. Gleichzeitig konnten höhere Trocken-

gehalte des Filterkuchens erreicht werden. Zur weiteren Verbesserung der Filterkuchenentwässerung ist geplant, die bisherige Filterpresse durch eine Membranfilterpresse zu ersetzen.



**Abb. 83: Auswahl an Molmassenverteilungen der Organosolv-Lignine aus Leuna und Hamburg (Quelle: CBP)**

#### 1.4.3.2.2 Thermische Ligninfällung

Bei der thermischen Ligninfällung wurde – bedingt durch die Umsetzung der Dampfzuführung – eine Lignin-Belegung der heißen Oberfläche beobachtet, die zu Ausbeuteverlusten führen. Hier ist eine Optimierung der technischen Installation erforderlich.

Ein Ausblick für die thermische Ligninfällung stellt die bis dato im Miniplantmaßstab erfolgreich durchgeführte kontinuierliche Ligninfällung dar. Hierzu ist es zielführend, mit authentischer Betriebsware weitere Bearbeitungen in entsprechendem Equipment durchzuführen, um das bisherige Verständnis zu erweitern, die Anlage über einen längeren Zeitraum kontinuierlich zu betreiben und ggf. das Parameterfeld weiter zu optimieren.

#### 1.4.3.3 Enzymatische Hydrolyse (TU KL)

Es wurden vorab Untersuchungen bezüglich der vorliegenden Enzymchargen an den Standorten TU Kaiserslautern und Fraunhofer CBP durchgeführt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden dabei eine Enzymprobe des CBP an TU KL gesandt und beide unter identischen Bedingungen auf ihre Aktivitäten hin untersucht. Bezüglich der Enzymaktivitäten sind beide Chargen vergleichbar (siehe Tab. 36).

**Tab. 36: Enzymaktivitätsbestimmung mittels FPU-Test (Quelle: TU KL)**

	CBP Cellulase (CTec2) FPU [U·mL <sup>-1</sup> ]	TU KL Cellulase (CTec2) FPU [U·mL <sup>-1</sup> ]
Glucose-Analytik per HPLC	119,4	126,3
Glucose-Analytik per DNS-Test	139,1	101,1

Verifiziert wurde dies mittels Hydrolyseversuche mit den beiden Substraten SigmaCell-Cellulose und Organosolv-aufgeschlossenem Faserstoff, wobei die Versuche jeweils im Duplikat und gleicher Enzymbeladung im Überkopfschüttler durchgeführt wurden. Auch hier zeigten sich zum Ende der Hydrolysereaktionen gleiche Glucosekonzentrationen (Tab. 37).

**Tab. 37: Vergleich der Glucosekonzentrationen von Hydrolysen verschiedener Substrate (100 g·L<sup>-1</sup>) im Überkopfschüttler; pH 5, 50 °C; Einsatz Enzym pro g Faserstoff (je nach Hydrolyse): 6 % Cellulase NS22086, 0,6 % β-Glucosidase NS22118, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

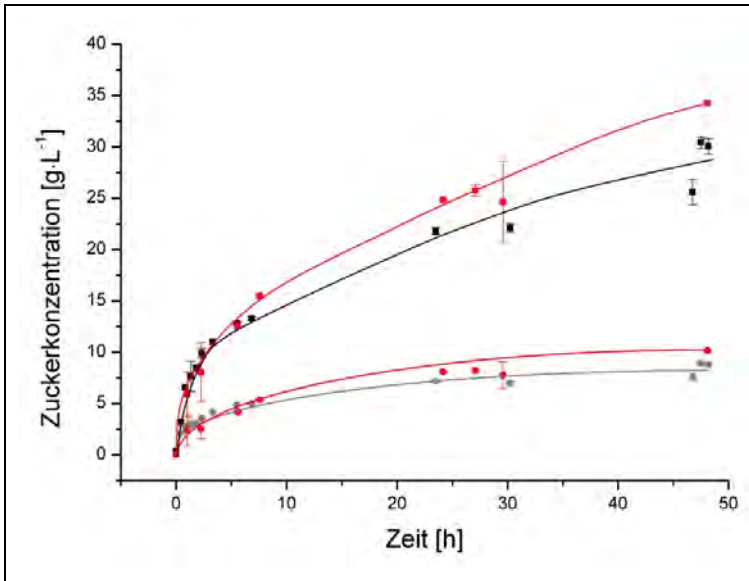
Substrat	Enzyme	Zuckerkonzentration im Hydrolysat nach 48 h	
		Glucose [g·L <sup>-1</sup> ]	Xylose [g·L <sup>-1</sup> ]
SigmaCell-Cellulose	CBP-Cellulase (CTec2)	37,62 ± 0,91	
SigmaCell-Cellulose	TU KL-Cellulase (CTec2)	36,45 ± 1,60	
TI-Faserstoff Nr. 140F	CBP-Cellulase (CTec2)	37,49 ± 0,27 (0,52) <sup>a</sup>	7,22 ± 0,05 (0,63) <sup>b</sup>
TI-Faserstoff Nr. 140F	TU KL-Cellulase (CTec2)	38,26 ± 0,60 (0,53) <sup>a</sup>	7,53 ± 0,10 (0,66) <sup>b</sup>
TI-Faserstoff Nr. 140F	CBP-Cellulase (CTec2) supplementiert mit: TU KL-Hemicellulase (HTec2)	40,21 ± 0,25 (0,56) <sup>a</sup>	7,62 ± 0,06 (0,67) <sup>b</sup>
TI-Faserstoff Nr. 140F	CBP-Cellulase (CTec2), supplementiert mit: TU KL -Hemicellulase (HTec2) TU KL -Cellobiase (NS22118)	40,23 ± 0,51 (0,56) <sup>a</sup>	7,43 ± 0,08 (0,65) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> In Klammern: Glucoseausbeute [ $\text{g}_{\text{Glucose}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Glucose im Faserstoff}}$ ]

<sup>b</sup> In Klammern: Xyloseausbeute [ $\text{g}_{\text{Xylose}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Xylose im Faserstoff}}$ ]

Die skalierten enzymatischen Hydrolysen am Fraunhofer CBP wurden mit den dort Organosolv-aufgeschlossenen Faserstoffen Nr. K007 (25,75 %TM, Glucosegehalt: 64,2 %, Xylosegehalt: 12,2 %), Nr. K008 (28,01 %TM, Glucosegehalt: 69,8 %, Xylosegehalt: 13,0 %) und Nr. K009 (25,08 %TM, Glucosegehalt: 63,3 %, Xylosegehalt: 13,3 %) durchgeführt. Im Gegensatz zu den bisherigen Versuchen wurde auf die Zugabe von β-Glucosidase verzichtet, da sich die Glucosekonzentration bei Vorversuchen nicht wesentlich durch deren Zugabe erhöht hat.

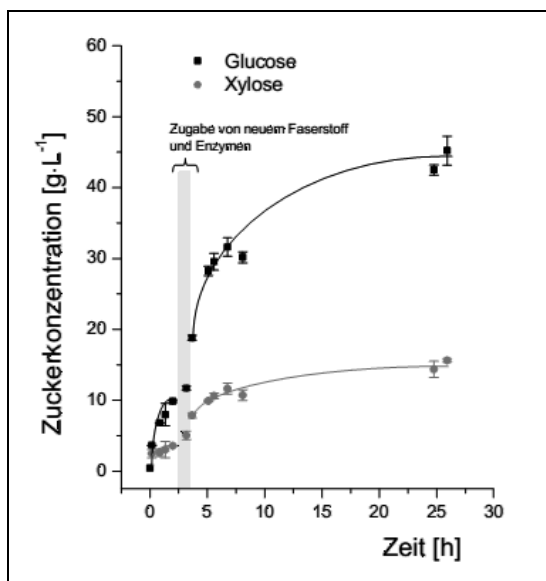
Abb. 84 zeigt den zeitlichen Verlauf der Glucosekonzentrationen bei der enzymatischen Hydrolyse des Organosolv-aufgeschlossenen Buchenholz-Faserstoff (K007) bei 10 % (w/w) und einer eingesetzten Faserstoffmenge von 40 kg. Eine vergleichende Hydrolyse mit einer Faserstoffmenge von 400 g desselben Faserstoffs wurde zu einem späteren Zeitpunkt im Terrafors an der TU Kaiserslautern durchgeführt.



**Abb. 84: Verlauf der 48 h Hydrolyse von Organosolv-aufgeschlossenem Buchenholz-Faserstoff (K007) bei 10 % (w/w) im Batch-Verfahren (rot: Hydrolyse von 400 g Faserstoff im Terrafors, TU Kaiserslautern; schwarz: Hydrolyse von 40 kg in Reaktoren, Fraunhofer CBP); pH 5, 50 °C; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

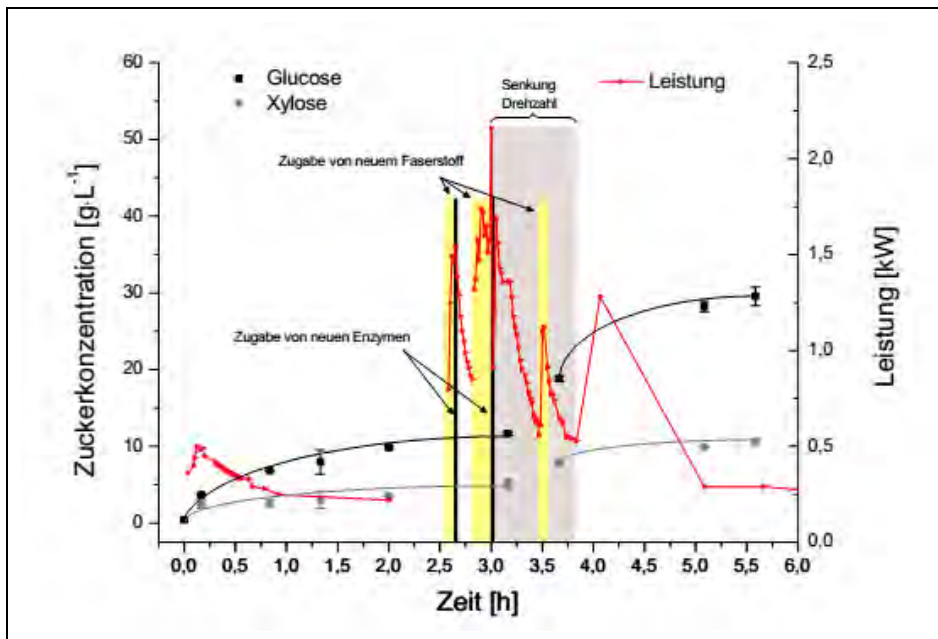
Die Endkonzentrationen von 30 g·L<sup>-1</sup> (Fraunhofer CBP, Reaktor mit Segment-Wendelrührer) sowie 34 g·L<sup>-1</sup> Glucose (TU Kaiserslautern, Terrafors) liegen unter den gemessenen Glucosekonzentrationen von ca. 40 g·L<sup>-1</sup>, die bei Einsatz des TI-Faserstoffs (siehe Tab. 37) erreicht werden konnten. Auch die entsprechenden Glucoseausbeute von 0,40 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff bzw. 0,46 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff liegen unter dem Vergleichswert von 0,56 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup> Glucose im Faserstoff. Möglicherweise bedingen Unterschiede in der strukturellen Beschaffenheit oder auch den Lagerungsbedingungen des Faserstoffs seine schlechtere enzymatische Abbaubarkeit.

Die oben beschriebenen Versuche wurden in einem der beiden 1-m<sup>3</sup>-Hydrolysereaktoren durchgeführt. In dem zweiten Reaktor wurde zeitgleich der in Kap. 1.2.1.1.4 (S. 37 f) beschriebene Fed-Batch Versuch skaliert. In Abb. 85 ist eine 24 h-Hydrolyse bei einer Faserstoffkonzentration von 200 g·L<sup>-1</sup> dargestellt. Eine Erhöhung der Substratkonzentration erfolgte nach 2,5 h auf 200 g·L<sup>-1</sup> mit entsprechender Enzymzugabe. Insgesamt wurden so 62 kg der Faserstoffe K008 und K009 eingesetzt.



**Abb. 85: Verlauf der 24 h Hydrolyse von Organosolv-aufgeschlossenem Buchenholz-Faserstoff (K008 und K009) bei 19 % (w/w) im Fed-Batch-Verfahren; pH 5, 50 °C; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

Die Erhöhung der Faserstoffkonzentration erwies sich in dem 1 m<sup>3</sup> Reaktorsystem insofern als problematisch, da der Wendelrührer des Reaktors kein genügend hohes Drehmoment beim Rührvorgang aufbringen konnte und aus diesem Grund die Drehzahl verringert werden musste. Die Erhöhung der Faserstoffkonzentration von 10 auf 19 % (w/w) konnte somit erst nach 1,5 h abgeschlossen werden (siehe Abb. 86). Es konnte nach 24 h eine Glucosekonzentration von 46,0 g·L<sup>-1</sup> und eine Glucoseausbeute von 0,44 g<sub>Glucose</sub>·g<sup>-1</sup><sub>Glucose im Faserstoff</sub> erreicht werden.



**Abb. 86: Verlauf der Leistung in den ersten 6 h der 24 h Hydrolyse von Organosolv-aufgeschlossenem Buchenholz-Faserstoff (K008 und K009) bei 19 % (w/w) im Fed-Batch-Verfahren; pH 5, 50 °C; Einsatz Enzym pro g Faserstoff: 6 % Cellulase NS22086, 0,25 % Hemicellulase NS22083 (Quelle: TU KL)**

#### Zusammenfassung:

Die Faserstoffhydrolyse konnte im Rührreaktor bei Feststoffkonzentrationen von 10 % erfolgreich umgesetzt werden, im Fed-Batch konnte eine Konzentration von 20 % erreicht werden. Die Glucoseausbeuten lagen in der Pilotanlage deutlich unterhalb der ersten Laborergebnisse. Gegenüber den Laborversuchen ist ein deutlicher pH-Wert Abfall bei der Hydrolyse zu beobachten. Mögliche Ursachen für den geringeren Umsatz können einerseits in der relativ geringen Aktivität der verwendeten Enzympräparate gesehen werden, andererseits in Abweichungen zum pH-Wert Optimum der Enzyme. In Zukunft wird versucht, durch die Nutzung ausgereifterer Enzyme höhere Umsätze zu erzielen. Zudem ist aufgrund des pH-Wert-Abfalls bei der Hydrolyse eine automatische pH-Regelung erforderlich, die den pH-Wert im Wirkungsoptimum der Enzyme stabilisiert.

#### **1.4.4 Begleitung der Inbetriebnahme der Pilotanlage (InfraLeuna)**

Die Inbetriebnahme der Pilotanlage erfolgte durch den Betreiber ab Oktober 2012 beginnend mit den ersten Wasserfahrten und der Passivierung des Rohrleitungsnetzes. Das dabei anfallenden Spül- und Abwasser wurde entsprechend dem Abwasserkonzept gesammelt und zur weiteren

Behandlung in der ZAB übernommen. In dieser Phase war eine zeitlich begrenzte Indirekteinleitergenehmigung zur Einleitung von Abwasser in die ZAB erforderlich, die durch die Untere Wasserbehörde des Landkreises Saalekreis erteilt wurde.

Die für die Inbetriebnahme benötigten Medien wurden durch die InfraLeuna in der entsprechenden geforderten Qualität und Menge an die vereinbarten Schnittstellen geliefert. Die Zuverlässigkeit der infrastrukturellen Einrichtungen wurde durch Testläufe abgesichert. Die Rahmenbedingungen wie Qualität, Menge und Kosten wurden zwischen der InfraLeuna und dem Anlagenbetreiber in entsprechenden Lieferverträgen rechtlich verbindlich niedergelegt. Die Herausforderung in der Formulierung dieser Lieferverträge bestand im Vergleich zu bestehenden Lieferverträgen mit anderen Unternehmen am Standort darin, dass dem Forschungs- und Technikumsbetrieb Rechnung getragen werden musste. Dazu gehören die im Verhältnis zu produzierenden Industrieunternehmen relativ geringen Mengen an Gas, Wasser und Elektroenergie sowie die bedingt durch den oftmaligen Batchbetrieb diskontinuierliche Abnahmen. Desweiteren mussten die im Abwasserkonzept entwickelten Prozeduren für eine gesicherte Einleitung der vereinigten Prozessabwässer aller Module des CBP in die Vertragsgestaltung mit aufgenommen werden. Für die Zeit der Inbetriebnahme und des anschließenden Probebetriebs (Optimierung der Pilotanlage) wurden gesonderte Regelungen getroffen, die eine erhöhte Probenahme und Analyse des Abwassers in den Vorlagebehältern beinhaltete. Der Grund dafür war, dass es zu erwarten war, dass im Probebetrieb durch wechselnde Versuchsbedingungen noch kein einheitliches Abwasser anfällt und es dadurch zu Überschreitungen der vereinbarten Abwasserparameter kommen könnte.

#### 1.4.5 Schlussfolgerungen (CBP)

Zusammenfassend kann für die Arbeitspakete 1.3 und 1.4 folgendes festgehalten werden:

- Durch die enge Zusammenarbeit der Partner im AP 1 konnten die Projektziele vollständig erreicht werden.
- Der erfolgreiche *scale up* in den Pilotmaßstab bildet die Basis für die weitere Verfahrensoptimierung und die Vorbereitung einer industriellen Umsetzung.
- In den einzelnen Verfahrensschritten und beim Gesamtverfahren gibt es noch ein großes Optimierungspotential, was einen weiteren Betrieb der Anlage von voraussichtlich 3 – 5 Jahren erfordert.
- Neben der Verfahrensoptimierung im Pilotmaßstab ist auch die intensive Erarbeitung eines Verwertungs- und Veredlungskonzepts für Xylose-Fraktion und Hydrolyse-Lignin erforderlich.

## AP2: Verwertung der C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub>-Zucker

### 2.1 Biotechnologische Verwertung der gewonnenen Zucker-Fractionen

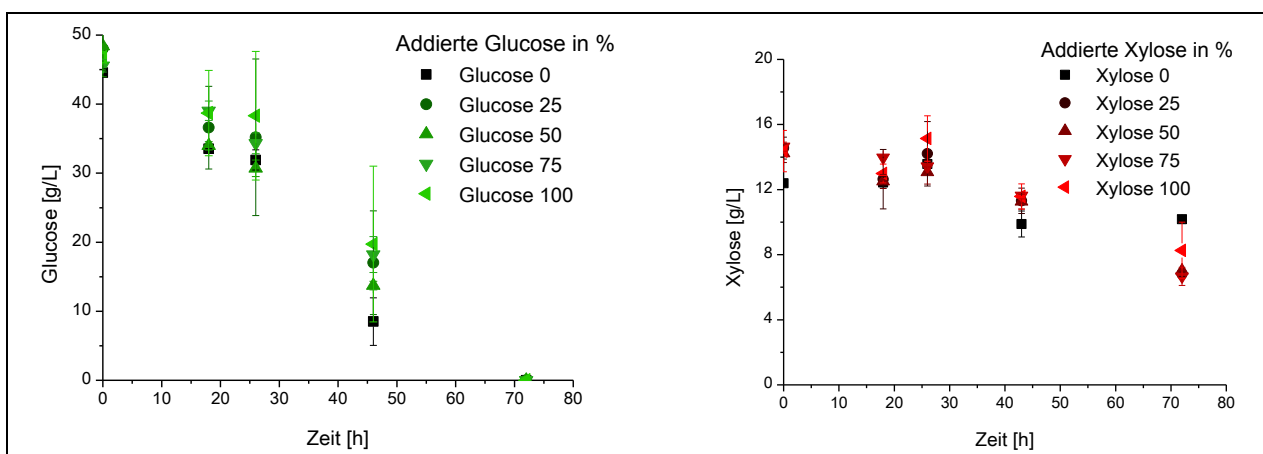
#### 2.1.1 Untersuchung der Eignung der Zucker zur ABE-Fermentation (TU KL)

##### 2.1.1.1 Getrennte Hydrolyse und Fermentation

###### 2.1.1.1.1 Verwendetes Hydrolysat

Das für die Aceton-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentationen verwendete Hydrolysat enthält bis zu  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Essigsäure, die zum Teil aus dem Herstellungsprozess des Faserstoffes kommt. Aufgrund unterschiedlich gewaschener Faserstoffe (versch. Chargen) kommt es zu der starken Schwankung in den Konzentrationen. Essigsäure stellt in der ABE-Fermentation ein wichtiges Stoffwechselintermediat dar, welches in der acidogenen Phase von *Clostridium acetobutylicum* gebildet wird. Zu hohe Konzentrationen an organischen Säuren führen jedoch zu dem als „Säurecrash“ bekannten Phänomen. Der Säurecrash tritt hin und wieder bei pH-ungeregelten Batch Fermentationen mit *C. acetobutylicum*, bzw. *C. beijerinckii* auf. Hierbei kann der Organismus nicht mehr von der acidogenen in die solventogene Phase umschalten. Dieses Umschalten in den lösungsmittelbildenden Stoffwechselzweig dient dem Organismus als Entgiftungsfunktion, zum Schutz vor zu hohen Konzentrationen an organischen Säuren. Zum Säurecrash kommt es nach Maddox *et al.* (2000) bei Konzentrationen an nicht-dissoziierten organischen Säuren von über  $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Auf diese Weise kann sich eine hohe Konzentration an Essigsäure deutlich auf den Fermentationsprozess auswirken, indem sie einen Übergang in die solventogene Phase verhindert. Für eine erfolgreiche ABE-Fermentation ist es also notwendig, den Gehalt an nicht dissoziierten organischen Säuren unterhalb von  $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  zu halten. Dies ist durch eine geeignete Einstellung des pH Wertes zu Beginn der Fermentation möglich. Hierdurch lässt sich ebenfalls die Wachstumsrate beeinflussen. Auch dies ist ein wichtiger Faktor, um den Säurecrash zu vermeiden. Bei einem schnellen Wachstum kann es durch die entsprechend hohe Produktionsrate für Butter- und Essigsäure ebenfalls zu einer zu hohen Konzentration an organischen Säuren kommen. Eine etwas niedrigere Wachstumsrate begünstigt den Übergang in die solventogene Phase. Gegenüber sonstigen Bestandteilen des verwendeten Hydrolysates sind Clostridien sehr robust. Abb. 87 zeigt Fermentationsverläufe mit verschiedenen Gehalten an Hydrolysat, von 0 – 100 % bei gleichbleibender Zuckerkonzentration (durch reine Zucker supplementiert).



**Abb. 87: Verläufe von Glucose- und Xylose-Verbrauch bei unterschiedlicher Konzentration an Holzhydrolysat und identischen Zuckerkonzentrationen.** Bei geringer Menge an Holzhydrolysat wurde eine entsprechende Menge an Glucose/ Xylose als reiner Zucker supplementiert (Quelle: TU KL)

Hierbei ist kein Einfluss durch sonstige Bestandteile des Hydrolysates (zur Hydrolyse wurden  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Faserstoff eingesetzt und für die Fermentation entsprechend verdünnt) erkennbar.

### 2.1.1.1.2 Solventogene Fermentationen

In Abb. 88 ist eine solventogene Fermentation zu sehen. Nach 10 h beginnt der pH-Wert nach einem anfänglichen Absinken auf pH 3,9 wieder zu steigen. Ebenfalls beginnen die Bildung von Lösungsmitteln und der Verbrauch der organischen Säuren. Das resultierende Ethanol:Butanol:Aceton Verhältnis von 1:5,5:3 entspricht in etwa dem beschriebenen Verhältnis von 1:6:3 (Jones & Woods, 1986). Der pH-Wert beträgt zu Beginn der Fermentation 4,8 und wird nicht geregelt. Hier, und auch in weiteren Versuchen, kann mit initialen pH-Werten von unter pH 5 der Säurecrash vermieden werden. Die erreichten Butanolendkonzentrationen liegen mit  $8 - 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  leicht unter der beschriebenen Maximalkonzentration von etwa  $12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

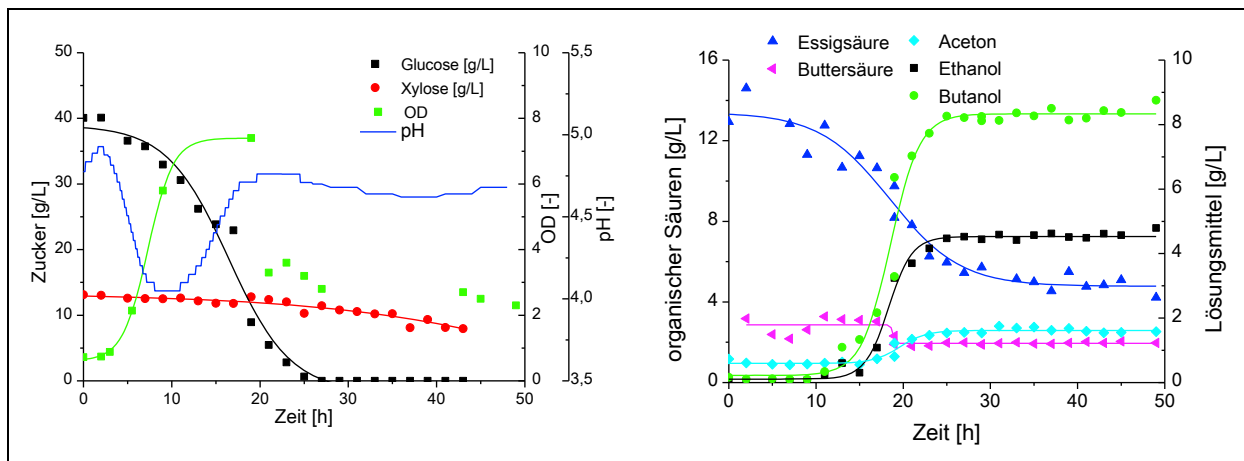


Abb. 88: Solventogene ABE-Fermentation von Buchenholzhydrolysat (Quelle: TU KL)

### 2.1.1.2 Simultane Verzuckerung und Fermentation (SSF)

Der SSF-Prozess (*simultaneous saccharification and fermentation*) wurde 1974 von Takagi *et al.* entwickelt. Während bei einer separaten Hydrolyse die gebildeten Zucker schnell in für die Cellulasen inhibierenden Konzentrationen vorliegen, wird im simultanen Prozess die Zuckerkonzentration durch den kontinuierlichen Verbrauch/Umsatz, durch den Fermentationsorganismus gering gehalten. Hierdurch sind im Vergleich zum konventionellen Ansatz höhere Ausbeuten und Produktkonzentrationen möglich. Des Weiteren reduziert der SSF-Prozess den Bedarf an Equipment und das Kontaminationsrisiko (Gauss, Suzuki, & Takagi, 1975).

Die zum SSF-Prozess mit Faserstoff durchgeführten Experimente zeigen mehrere Probleme auf. Zum einen verhindert der hohe Feststoffanteil im Ansatz von  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  oder mehr ein effektives Durchmischen mit dem standardmäßig in Bioreaktoren verbauten 6-Blatt-Scheibenrührer. Ein weiteres Problem stellt die starke Gasentwicklung während der ABE-Fermentation dar. Durch die aufsteigenden Gasbläschen wird der Faserstoff aus der Fermentationssuspension ausgetragen und eine weitere Hydrolyse somit verhindert. Wegen den Durchmischungsproblemen werden die SSF-Ansätze in 100-mL-Schraubdeckelflaschen im Schüttelinkubator durchgeführt. Es zeigt sich hierbei, dass die Suspension sich nach 6 bis 10 h verflüssigt und dadurch rührfähig wird.

Durch Verwendung eines Bioreaktors mit einem hohen Durchmesser konnte auch das Problem des durch die Gasentwicklung ausgetriebenen Faserstoffes begegnet werden. Bei den Versuchen



in Schraubdeckelflaschen kann der ausgetriebene Faserstoff durch gelegentliches Schütteln wieder suspendiert werden. Nach der vollständigen Verflüssigung tritt dieser Effekt nicht mehr auf.

Im SSF wirkt sich der pH-Wert sowohl auf die Hydrolyse, als auch auf die Fermentation aus. Das pH-Optimum der verwendeten hydrolytischen Enzyme liegt bei pH 5. In Abb. 89 ist der Einfluss des pH-Werts auf die Butanolbildung bei pH-ungeordneten SSF-Ansätzen dargestellt. Die Versuche werden in 100-mL-Schraubdeckelflaschen im Schüttelinkubator bei 150 rpm und 37 °C über 48 h durchgeführt. Als Medium wird ein Standard-Komplexmedium verwendet. Die Medienbestandteile werden hierbei als Konzentrat oder als Feststoff hinzugegeben. Die höchste Butanolkonzentration von über 8 g·L<sup>-1</sup> werden hierbei bei einem Initial-pH von 5 erreicht. Wie zuvor beschrieben vermindern niedrige pH-Werte das Risiko von acidogenen Fermentationen, welche besonders bei neutralem pH auftreten.

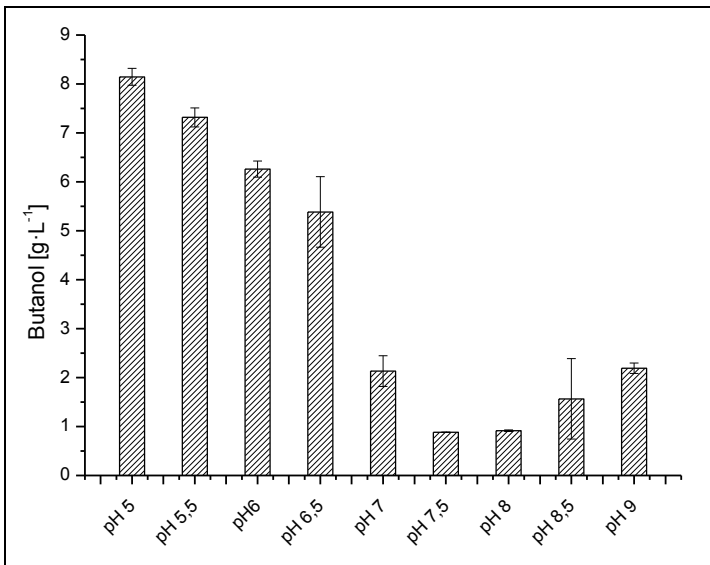


Abb. 89: Einfluss des Initial-pH auf die Produktbildung bei pH-ungeordneten SSF-Ansätzen (Quelle: TU KL)

#### 2.1.1.2.1 Batch SSF zur Butanolproduktion aus Cellulose-Faserstoff

In Abb. 90 sind die Konzentrationsverläufe der Zucker und von Butanol bei einem 100 g·L<sup>-1</sup> SSF und des entsprechenden Ansatzes ohne Zugabe einer *C. acetobutylicum* Kultur dargestellt. Die Zuckerverläufe ohne Zellen sind, trotz niedriger Hydrolysetemperatur und des Vorhandenseins von Medienbestandteilen, mit denen der Standardhydrolyse bei einer Feststoffkonzentration von 100 g·L<sup>-1</sup> vergleichbar. Im SSF sind Glucose und Xylose nach 60 h bis auf 5 g·L<sup>-1</sup> umgesetzt. Es liegt eine Butanolkonzentration von über 12 g·L<sup>-1</sup> vor. Dies stellt die maximale Konzentration dar, die für den Organismus beschrieben ist. Bei einer 6:3:1 Zusammensetzung der Lösungsmittel beträgt die Ausbeute 0,31 g·g<sup>-1</sup>. Die maximale theoretische Ausbeute liegt bei 0,39 g·g<sup>-1</sup> (Häggeström, 1985).

Abb. 91 beschreibt den Verlauf eines SSF mit einer Faserstoffkonzentration von 200 g·g<sup>-1</sup>. Bei diesem Ansatz wird der Zucker nicht vollständig verbraucht. An Butanol wird eine Maximalkonzentration von 10,9 g·L<sup>-1</sup> erreicht. Unter Annahme einer Zuckerausbeuten der Hydrolyse unter Standardbedingungen wird auch hier eine Lösungsmittelausbeute von 0,31 g·g<sup>-1</sup> erreicht. Der Butanolgehalt ist im Vergleich zum 100 g·L<sup>-1</sup> SSF jedoch nicht erhöht. Eine Steigerung der Butanolkonzentration über 12 g·L<sup>-1</sup> hinaus kann durch eine *in situ* Produktabtrennung erreicht werden.

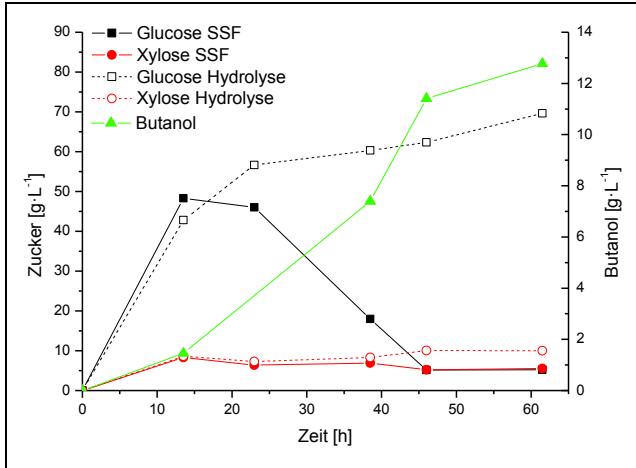


Abb. 90: ABE-Fermentation von *C. acetobutylicum* im SSF-Verfahren mit 100 g·L<sup>-1</sup> Cellulose-Faserstoff. pH-Wert 5,0, T = 37 °C (Q: TU KL)

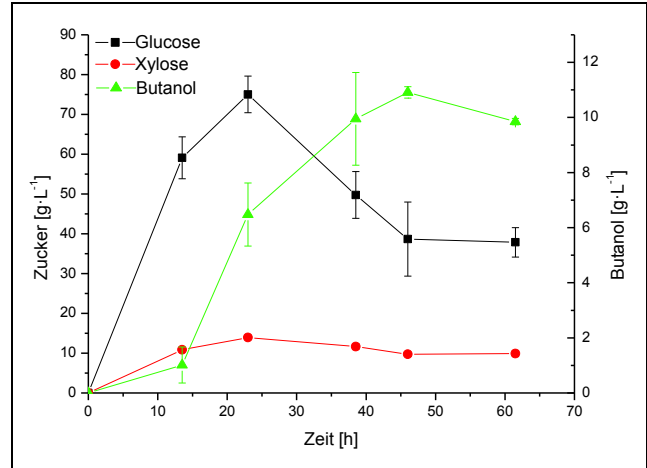


Abb. 91: ABE-Fermentation von *C. acetobutylicum* im SSF-Verfahren mit 200 g·L<sup>-1</sup> Cellulose-Faserstoff. pH-Wert 5,0, T = 37 °C (Q: TU KL)

2.1.1.2.2 Fed-batch SSF zur Butanolproduktion aus Cellulose-Faserstoff

Da die Faserstoffsuspensionen bei einem Feststoffgehalt von 100 g·L<sup>-1</sup> nur schlecht durchmischbar sind, wurde ein Fed-batch-Ansatz verfolgt. Der SSF-Fed-Batch wird mit einer Faserstoffkonzentration von 50 g·L<sup>-1</sup> gestartet, wobei sich die Suspension mit herkömmlichen Rührwerken gut durchmischen lässt. Nach 15 und 30 h wird der Faserstoffgehalt auf 100, bzw. 150 g·L<sup>-1</sup> erhöht. Hierbei bleibt die scheinbare Viskosität durch die kontinuierliche Verflüssigung auf einem niedrigen Niveau, was ein Rühren erlaubt. Der entsprechende Verlauf ist in Abb. 92 dargestellt. In diesem Ansatz liegt die maximale Butanolkonzentration nach 30 h bei etwa 10 g·L<sup>-1</sup>. Durch die mit der Faserstoffzugabe verbundene Verdünnung sinkt die Konzentration anschließend wieder ab. Zu diesem Zeitpunkt findet kein weiterer Glucoseumsatz durch *C. acetobutylicum* mehr statt. Die Hydrolyse läuft hingegen weiter.

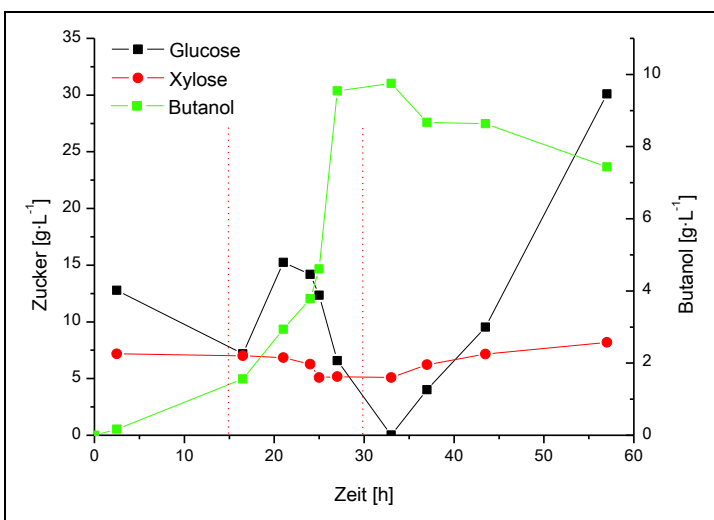


Abb. 92: Fed SSF (Simultaneous Saccharification and Fermentation) Prozess zur Herstellung von Butanol mit 50-100-150 g·L<sup>-1</sup> Stufen der Faserstoffkonzentration. Zufütterung nach 15, bzw. 30 h (Quelle: TU KL)

2.1.1.3 Literatur

Gauss, W. F., Suzuki, S., & Takagi, M. (1975). Manufacture of alcohol from cellulosic materials using plural ferments.

Häggeström, L. (1985). Acetone-Butanol Fermentation and its Variants. *Biotech Advts*, 3, 13–28.

Jones, D. T., & Woods, D. R. (1986). Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiol. Rev.*, 50(4), 484–524. Retrieved from <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=373084>

Maddox, I. S., Steiner, E., Hirsch, S., Wessner, S., Gutierrez, N. a, Gapes, J. R., & Schuster, K. C. (2000). The cause of “acid-crash” and “acidogenic fermentations” during the batch acetone-butanol-ethanol (ABE-) fermentation process. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*, 2(1), 95–100. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10937493>

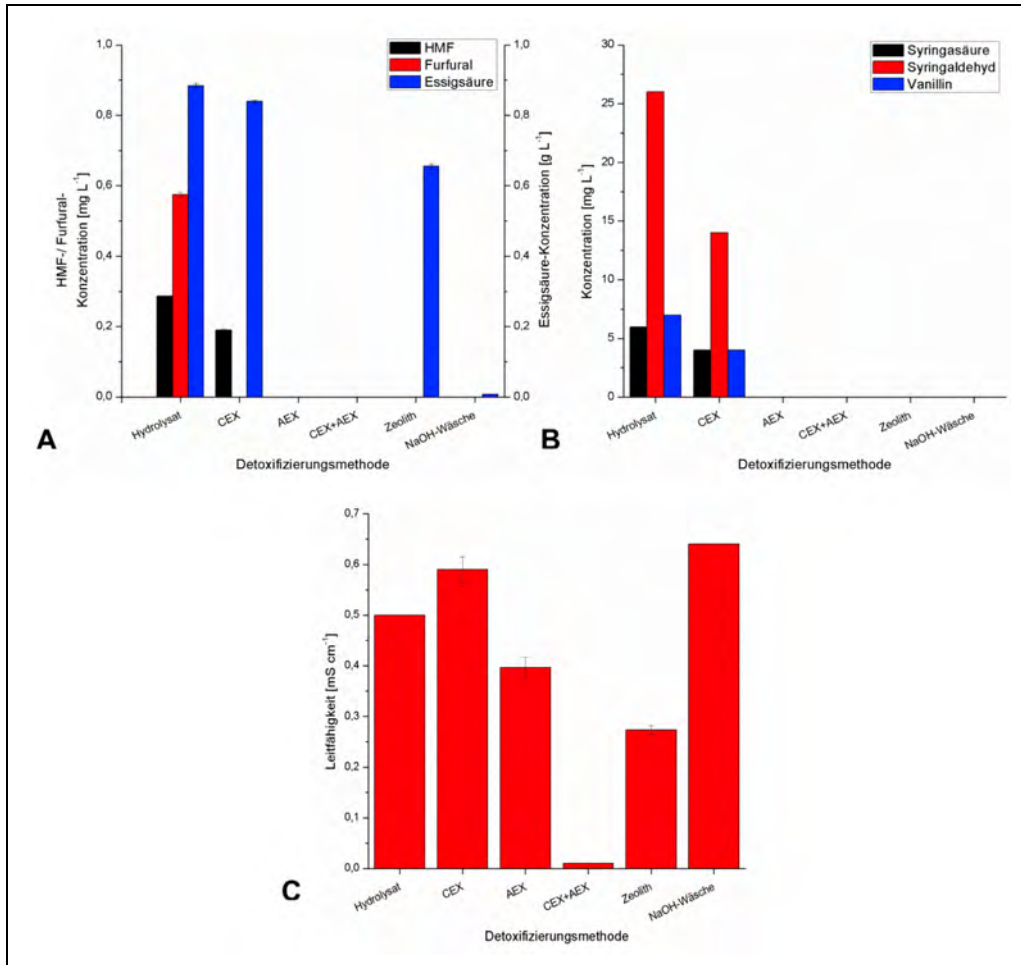
## 2.1.2 Untersuchung der Eignung der gewonnenen Zucker zur fermentativen Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren

### 2.1.2.1 Herstellung von Itaconsäure aus Buchenholzhydrolysaten (TU KL)

Für die Herstellung von Itaconsäure wurde der filamentöse Pilz *Aspergillus terreus* NRRL 1960 verwendet, der in der Literatur am besten beschriebene Itaconsäureproduzent. Das Hydrolysat wurde für die Kultivierung mit Nährsalzen supplementiert. Erste Versuche zeigten, dass die Kultivierung von *Aspergillus terreus* auf unbehandelten Hydrolysaten nicht möglich ist. Daher wurden unterschiedliche Methoden zur Abtrennung von Inhibitoren untersucht. Diese umfassten eine Verdünnung des Hydrolysates, „Overliming“, Abtrennung zweiwertiger Ionen mittels immobilisierter Chelatbildner, Anionen- (Entfernung organischer Säuren und anderer Anionen) und Kationentauscher (Entfernung von Kationen) sowie Zeolithe (Entfernung phenolischer Komponenten). Außerdem wurde der Cellulosefaserstoff vor der Hydrolyse mit erhitzter (50 °C) 0,5 M Natronlauge gewaschen, um Ligninreste und andere mögliche Inhibitoren zu entfernen.

Mit Ausnahme der Chelatbildner konnte durch alle Vorbehandlungen ein Wachstum des *Aspergillus terreus* auf den behandelten Hydrolysaten erreicht werden. Die Bildung von Itaconsäure erfolgte allerdings nur bei Kombination von Anionen- und Kationentauschern. Dies weist auf das Vorhandensein unterschiedlicher Inhibitoren hin, da gleichartige Inhibitoren durch denselben Adsorber entfernt werden könnten.

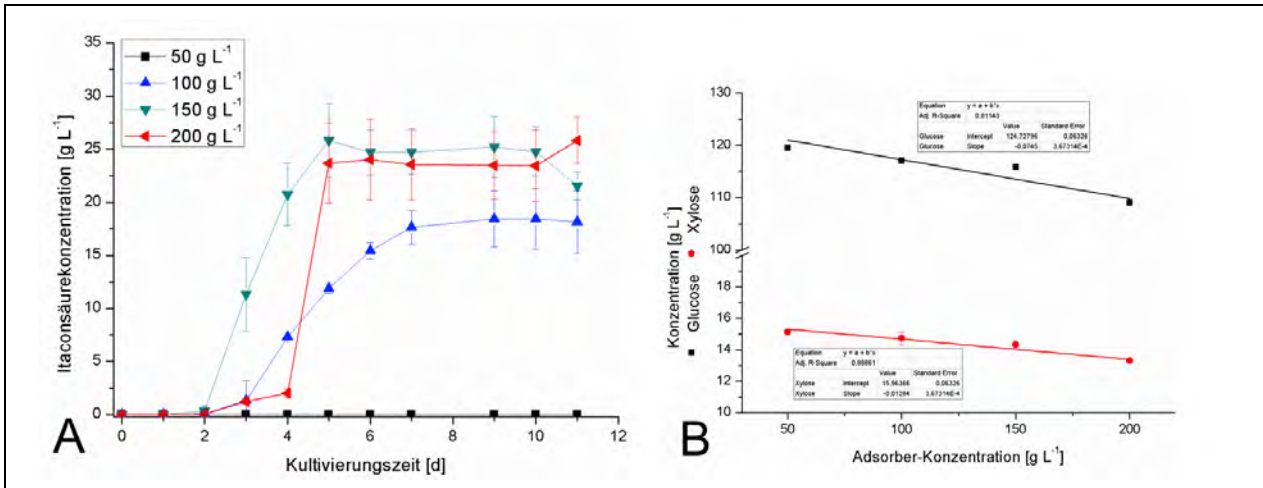
Um eine spezifischere Detoxifizierung zu ermöglichen, wurde versucht, mögliche Inhibitoren der Fermentation zu identifizieren. Häufig diskutierte Inhibitoren bei der Fermentation lignocellulolytischer Hydrolysate sind bei der Vorbehandlung durch Hitzeeinwirkung entstehende Zuckerdegradationsprodukte wie HMF, Furfural und Essigsäure oder Ligninabbauprodukte. Als letztere wurden Vanillin, Syringasäure und Syringaldehyd im Hydrolysat nachgewiesen. All diese Substanzen konnten aber als wirksame Inhibitoren für die vorliegende Fermentation ausgeschlossen werden. Wie in Abb. 93 dargestellt werden sie von allen getesteten Detoxifizierungsmethoden mit Ausnahme des reinen Kationentauschers vollständig entfernt. Somit hätte die Aufhebung ihrer inhibitorischen Wirkung bei allen detoxifizierten Hydrolysaten das Wachstum des *Aspergillus terreus* erlaubt. Dies wurde auch dadurch bestätigt, dass die Addition der genannten potentiellen Inhibitoren zu Minimalmedien in den relevanten Konzentrationen keine Auswirkung auf die Itaconsäurebildung hatte.



**Abb. 93: Einfluss der getesteten Detoxifizierungsmethoden auf die Konzentrationen von HMF, Furfural, Essigsäure (A), Syringensäure, Syringaldehyd und Vanillin (B) sowie auf die Leitfähigkeit (rechts).** Dargestellt sind Mittelwerte von Duplikaten, Fehlerbalken geben die Standardabweichung an (Quelle: TU KL)

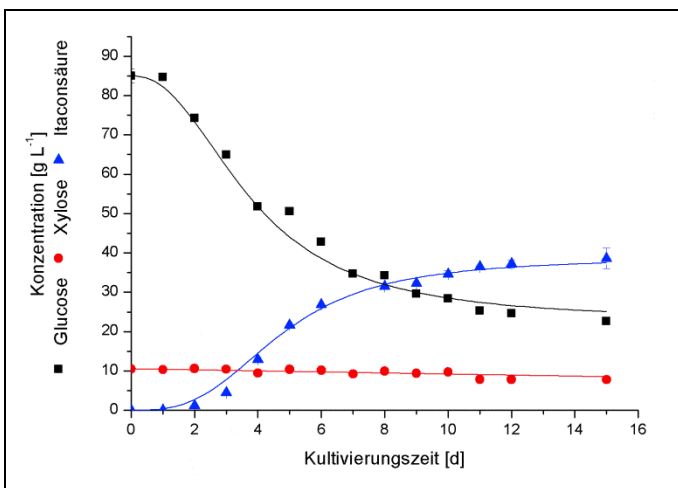
Neben den genannten potentiellen Inhibitoren ist *Aspergillus terreus* äußerst sensitiv gegen die Präsenz bestimmter Metall-Ionen. Der einzige nachgewiesene Unterschied in der Wirkung der Detoxifizierungs-Methoden liegt in einem starken Absinken der Leitfähigkeit durch den gemischten Ionentauscher. Da Zucker- und Ligninabbauprodukte als wahrscheinliche Inhibitoren ausgeschlossen werden konnten, deutet dies auf eine Inhibition durch andere, ionische Komponenten hin.

Auch ohne direkte Kenntnis der zugrunde liegenden Inhibition erfolgte eine Optimierung der Detoxifizierung. Insbesondere wurde die eingesetzte Menge der Ionentauscher für ein Hydrolysat mit 120 g·L<sup>-1</sup> Glucose optimiert. Dieses Hydrolysat wurde aus einem Hydrolyseansatz mit 410 g·L<sup>-1</sup> Cellulosefaserstoff hergestellt. Bei optimaler Ausbeute sind zum Erreichen von 120 g·L<sup>-1</sup> Glucose lediglich 200 g·L<sup>-1</sup> Faserstoff notwendig. Aus diesem Grund sind im verwendeten Hydrolysat die Inhibitor-Konzentrationen deutlich höher als in üblicherweise verwendeten Hydrolysaten, wodurch die Optimierung einen Puffer gegenüber erhöhten Inhibitor-Konzentrationen beinhaltet. Neben einer möglichst hohen Itaconsäureausbeute muss beachtet werden, dass durch unspezifische Adsorptionsprozesse am Ionentauscher die Glucosekonzentration im Hydrolysat verringert (Abb. 94B) wird. Dies ist ein unerwünschter Nebeneffekt, da für hohe Itaconsäurekonzentrationen eine hohe Substratkonzentration notwendig ist. Daher soll die eingesetzte Adsorbiermenge möglichst gering gehalten werden. Der optimale Adsorbereinsatz für das genannte Hydrolysat beträgt je 150 g Anionen- und Kationentauscher pro Liter Hydrolysat (Abb. 94A).



**Abb. 94: Einfluss unterschiedlicher Adsorbiermengen bei der Detoxifizierung auf die Itaconsäurebildung durch *Aspergillus terreus* (A) und die Zuckerkonzentration im Hydrolysat (B).** Dargestellt sind Mittelwerte von Duplikaten, Fehlerbalken geben die Standardabweichung an (Quelle: TU KL)

In Abb. 95 ist eine Kultivierung des so detoxifizierten Hydrolysats dargestellt. Es konnte eine Itaconsäurekonzentration von 38,6 g·L<sup>-1</sup> erreicht werden. Da hierbei nicht das gesamte Substrat verbraucht wurde, beträgt die Ausbeute lediglich 0,4 g·g<sup>-1</sup>. Bezogen auf die tatsächlich verbrauchte Glucose und Xylose wurde allerdings eine Ausbeute von 0,59 g·g<sup>-1</sup> erzielt, was 72 % der theoretischen Ausbeute entspricht und im Bereich der höchsten in der Literatur berichteten Werte liegt. Die Möglichkeit, auf Basis der im Projekt hergestellten Hydrolysate Itaconsäure mit hohen Konzentrationen und Ausbeuten zu gewinnen konnte somit gezeigt werden.



**Abb. 95: Fermentation eines detoxifizierten Hydrolysates aus 410 g·L<sup>-1</sup> Faserstoff** (Quelle: TU KL)

### 2.1.2.2 Herstellung von Bernsteinsäure aus Buchenholzhydrolysaten (TU KL)

Für die Herstellung von Bernsteinsäure wurde *Actinobacillus succinogenes* CCUG 43843 verwendet, ein fakultativ anaerobes Bakterium, dass in der Lage ist, sowohl Glucose als auch eine Reihe anderer Zucker, inklusive Xylose, zu Bernsteinsäure umzusetzen. Dabei wird pro Mol gebildeter Bernsteinsäure ein Mol CO<sub>2</sub> als Co-Substrat verbraucht.

Die Fermentationsansätze wurden zunächst im 50-mL-Maßstab in 100-mL-Anaerobflaschen durchgeführt. Die Begasung mit CO<sub>2</sub> erfolgte dabei nur nach den Probenahmen (zweimal täglich).

Zusätzlich erforderte die Fermentation die Verwendung von  $MgCO_3$  als Puffer. Sowohl Glucose als auch Xylose wurden vollständig verbraucht. Die erreichte Ausbeute liegt im Bereich der Literaturwerte. In Tab. 38 sind die erreichten Bernsteinsäurekonzentration und -ausbeuten dargestellt.

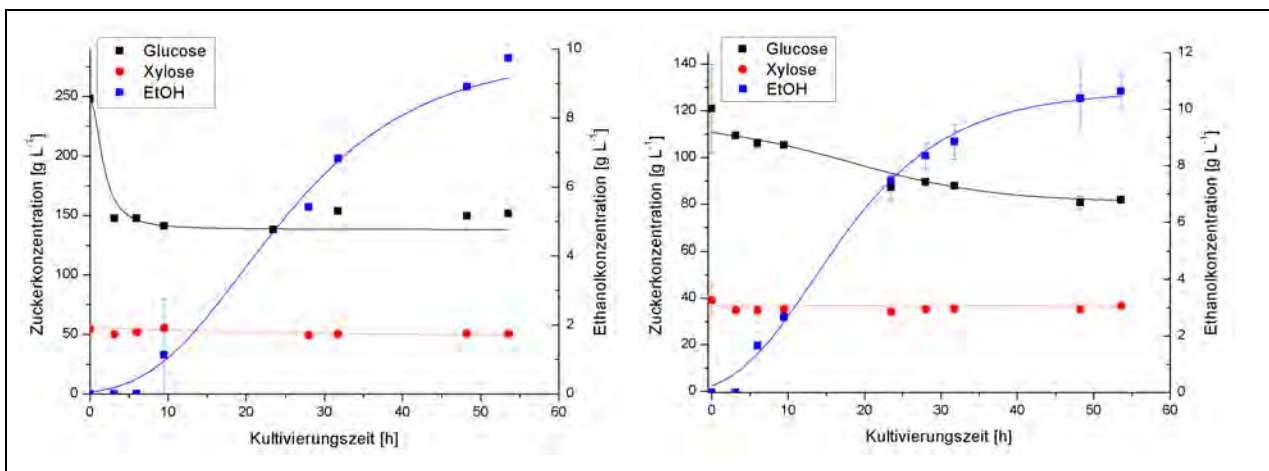
Auch die Übertragung der Fermentation in den Fermenter (Kulturvolumen 1 L) konnte erfolgreich durchgeführt werden. Im Bioreaktor erfolgte die  $CO_2$ -Begasung kontinuierlich. Aufgrund der pH-Wert-Regelung kann auf die Zugabe von  $MgCO_3$  als Puffer verzichtet werden, wodurch die Medienzusammensetzung vereinfacht wird. Auch hier wurde eine Ausbeute im Bereich der Literaturwerte erzielt (siehe Tab. 38).

**Tab. 38: Ergebnisse der Bernsteinsäurefermentation in Anaerobflasche und Fermenter (Q: TU KL)**

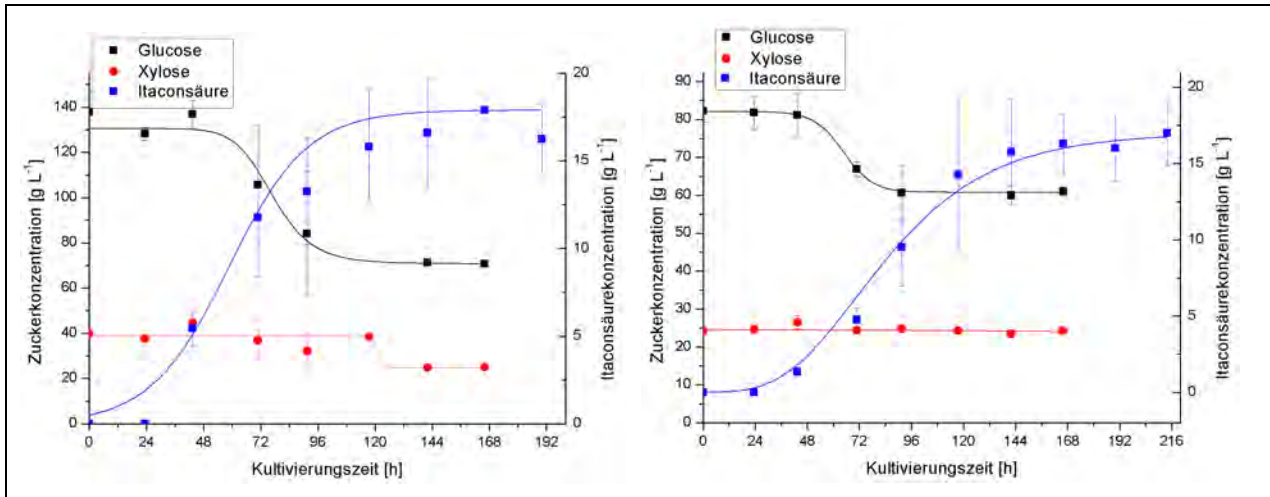
	Glucose-Konzentration bei Inokulation [g/L]	Xylose-Konzentration bei Inokulation [g/L]	Bernsteinsäure-Konzentration [g/L]	Ausbeute [g/g]	Produktivität [g/(L · h)]
<b>Anaerobflasche</b>	27,5	7,2	34,0	0,98	0,38
<b>Fermenter</b>	33,1	11,2	32,4	0,73	0,38
<b>Literaturwerte</b>	–	–	bis 80 g/L	0,8 – 1,2	0,6

**2.1.2.3 Verwertung konzentrierter Hydrolysate aus der Pilotanlage (TU KL)**

In Kap. 1.4.3.3 wurde die Durchführung der Hydrolyse an der Pilotanlage am Fraunhofer CBP beschrieben. Im Anschluss an die Hydrolysen wurde das Hydrolysat durch Hitzeevaporation aufkonzentriert. Das konzentrierte Hydrolysat wurde abschließend in Fermentationen mit dem Ziel der Ethanol- und Itaconsäuregewinnung eingesetzt. Dazu wurde das Hydrolysat-Konzentrat im Verhältnis 1:2 und 1:3 verdünnt. Für die Ethanolfermentation wurde *Saccharomyces cerevisiae* eingesetzt, für die Itaconsäurefermentation, wie in Kap. 2.1.2.1 beschrieben, *Aspergillus terreus* NRRL 1960. Abb. 96 und Abb. 97 zeigen die Ergebnisse.



**Abb. 96: Monosaccharid- und Ethanolkonzentrationen bei der Fermentation der verdünnten Hydrolysate mittels *Saccharomyces cerevisiae*. Links: Hydrolysat 1:2 verdünnt, rechts: Hydrolysat 1:3 verdünnt (Quelle: TU KL)**



**Abb. 97: Monosaccharid- und Itaconsäurekonzentrationen bei der Fermentation der verdünnten Hydrolysate mittels *Saccharomyces cerevisiae*.** Links: Hydrolysat 1:2 verdünnt, rechts: Hydrolysat 1:3 verdünnt (Quelle: TU KL)

Trotz hoher Substratkonzentrationen werden nur relativ geringe Produktkonzentrationen erreicht. Darüber hinaus wurden in keinem der Ansätze die vorgelegten Substrate vollständig verbraucht. Beides weist im Fall der Ethanolfermentation auf das Vorhandensein von Inhibitoren im konzentrierten Hydrolysat hin. Im Gegensatz zu der Verwendung niederkonzentrierter Hydrolysate (vergl. Abschlussbericht „Pilotprojekt Lignocellulose-Bioaffinerie“) müsste hier ähnlich wie bei der Itaconsäurefermentation eine Detoxifizierung erfolgen.

Im Fall der Itaconsäurefermentation wurde das Hydrolysat vor der Fermentation detoxifiziert. Hier wurde im Fall des 1:3 verdünnten Hydrolysates eine Itaconsäureausbeute von  $0,73 \text{ g g}^{-1}$  bezogen auf das verstoffwechselte Substrat erreicht, was im Bereich der theoretischen Ausbeute liegt. Der unvollständige Verbrauch des Substrats lässt sich auf die im Schüttelkolben fehlende pH-Regelung zurückführen. Im Fall des 1:2 verdünnten Hydrolysats betrug die Ausbeute dagegen nur  $0,22 \text{ g g}^{-1}$ , was auf eine nicht ausreichende Detoxifikation dieses höher konzentrierten Hydrolysats hindeutet.

Die Hydrolysate aus der Pilotanlage sind somit ebenfalls generell für die untersuchten Fermentationen geeignet. Durch die Konzentrierung des Hydrolysats können allerdings inhibitorische Effekte stärker wirken als bei den bisher verwendeten Hydrolysaten, so dass gegebenenfalls eine Detoxifikation notwendig wird.

#### 2.1.2.4 Milchsäure- und Homoacetat-Gärung (IGB)

Im Fraunhofer IGB wurde untersucht, ob und unter welchen Bedingungen die aus dem Holzaufschluss erhaltenen Hydrolysate geeignet sind, als Ausgangsmaterial (C-Quelle) für Milchsäure- und Homoacetatfermentation zu dienen.

##### 2.1.2.4.1 Stammauswahl der Milchsäurebakterien

Für die Produktion von Milchsäure werden vorzugsweise sogenannte Milchsäurebakterien eingesetzt, die im wesentlichen Kohlenhydrate (Monozucker und Disaccharide oder auch Stärke) zu Milchsäure umsetzen. Die Organismen sind hauptsächlich den Gattungen *Lactococcus*, *Lacto-*

*bacillus*, *Enterococcus* zuzuordnen. Die Umsetzung kann homofermentativ zu Milchsäure als einzigem Produkt oder heterofermentativ zu Milchsäure und weiteren Produkten erfolgen. Ein Beispiel für die homofermentative Umsetzung ist die Bildung von zwei Molekülen Milchsäure aus einem Molekül Glucose. Der Umsatz von Xylose erfolgt in der Regel heterofermentativ unter Bildung eines Moleküls Milchsäure und einem C-2-Baustein wie Acetat. Es scheint aber auch Stämme zu geben, die Xylose homofermentativ zu Milchsäure umsetzen können.

Es wurde ein Screening durchgeführt, um im IGB vorhandene Stämme von Milchsäurebakterien auf ihre Fähigkeit zur Xyloseverwertung zu untersuchen. Tab. 39 zeigt das Ergebnis der Versuchsreihe: Es konnten vier Stämme identifiziert werden, die einen Teil der Xylose zu Milchsäure verstoffwechselten. Es kann davon ausgegangen werden, dass alle Stämme Glucose verwerten können.

**Tab. 39: Wachstum verschiedener Milchsäurebakterien-Stämme auf Xylose.** Die vier erfolgversprechendsten Stämme sind unterstrichen. (Quelle: IGB)

Stamm	OD [578 nm]	Milchsäure [g/l]	Xylose ca. [g/l]
DSM 20533 <i>L. amylophilus</i>	0,621	2,08	17
<u>DSM 20481 <i>L. lactis</i></u>	1,43	<u>7,93</u>	11
DSM 20004 <i>L. coryniformis</i>	1,09	2,08	18
DSM 20174 <i>L. plantarum</i>	1,02	2,28	18
<u>E. c.</u>	0,98	<u>3,84</u>	14
<i>L. casei</i> ssp. <i>casei</i> M	0,699	2,72	18
<i>L. casei</i> ssp. <i>casei</i> K	0,642	2,82	18
<u>L K G</u>	1,18	<u>6,70</u>	12
K neu	0,733	2,82	18
L K W	0,609	2,35	18
<u>L K grau</u>	1,41	<u>6,49</u>	14

#### 2.1.2.4.2 Stammauswahl der Homoacetatbildner

Untersucht wurde hier die Homoacetatbildung mit anaeroben Bakterien, bei der ein Molekül Glucose in drei Moleküle Acetat umgesetzt wird. Typische Vertreter der Homoacetatbildner sind in Tab. 40 dargestellt.

Ausgehend von bisherigen Erfahrungen mit der Homoacetatgärung wird für die weiteren Untersuchungen *Moorella thermoacetica* eingesetzt, da dieser Stamm keine weiteren Produkte außer Acetat bildet und bisher auf Glucose die höchsten Produktkonzentrationen unter den zur Auswahl stehenden Stämmen erbracht hat.



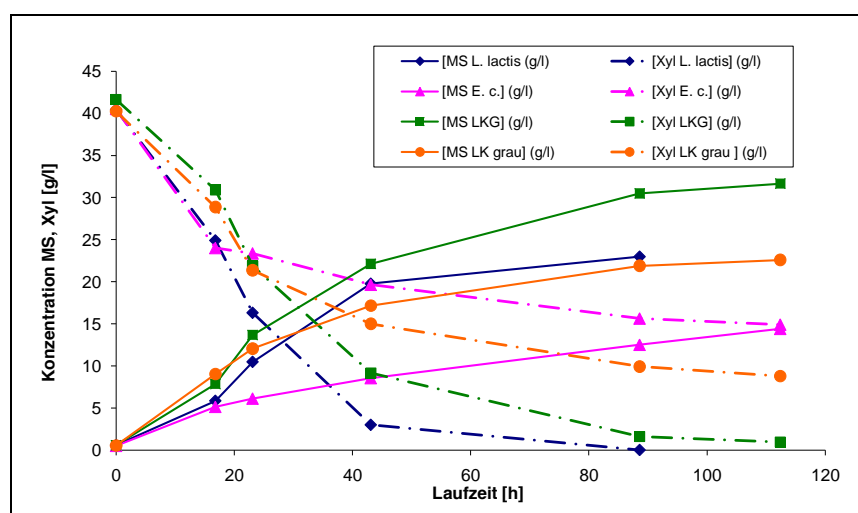
**Tab. 40: Stämme für anaerobe Homoacetat-Fermentation** und jeweilige Wachstumsbedingungen (Quelle: IGB)

<i>Acetobacterium woodii</i>	30 °C; pH 7,5; 20 g·L <sup>-1</sup>
<i>Clostridium ljungdahlii</i>	35 °C; pH 4,5; Acetat und Ethanol
<i>Clostridium aceticum</i>	37 °C; pH 8,3; 20 g·L <sup>-1</sup>
<i>Thermoanaerobacter (Acetogenium) kivui</i>	66 °C; pH 6,4; 40 g·L <sup>-1</sup>
<i>Clostridium thermocellum (=Moorella thermoacetica)</i>	60 °C; pH 6,2; bis 60 g·L <sup>-1</sup> Mutanten

### 2.1.2.4.3 Milchsäurefermentation

Fermentationsversuche wurden in den meisten Fällen im 0,5- bis 1-L-Maßstab, wegen der Säurebildung unter pH-statischen Bedingungen, durchgeführt. Die Kulturen wurden nicht begast, da die Milchsäurebildung unter mikroaerophilen Bedingungen abläuft. Als Medium wurde MRS-Medium bei pH 6,5 eingesetzt. Hydrolysate wurden durch die für notwendig empfundenen Mediumsbestandteilen des MRS-Mediums ergänzt. Bei Vergleichsversuchen mit verdünnten Hydrolysaten wurden die Zucker entsprechend der unverdünnten Konzentration ergänzt.

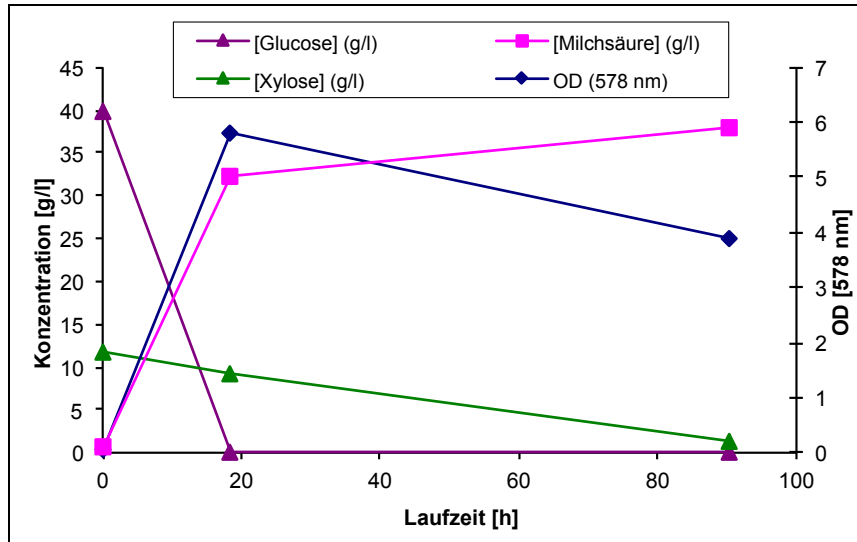
Abb. 98 zeigt das Wachstum der vier ausgewählten Milchsäureproduzenten mit Xylose als C-Quelle. Bei *L. lactis* und LKG fand ein vergleichsweise schneller und vollständiger Umsatz der vorgelegten Xylose statt, während die anderen beiden Stämme die Xylose nicht komplett umsetzen konnten. Interessant ist auch die erzielte Produktausbeute  $Y_{P/S}$ , die bei LKG höher ist als bei *L. lactis*, möglicherweise homofermentativ, wenn die Verdünnung des Mediums durch das hinzugegebene Korrekturmittel in Betracht gezogen wird. Mit den Stämmen *L. lactis* und LKG wurde im Folgenden weitergearbeitet.



**Abb. 98: Produktbildung der vier Milchsäureproduzenten mit Xylose als C-Quelle** (Quelle:IGB)

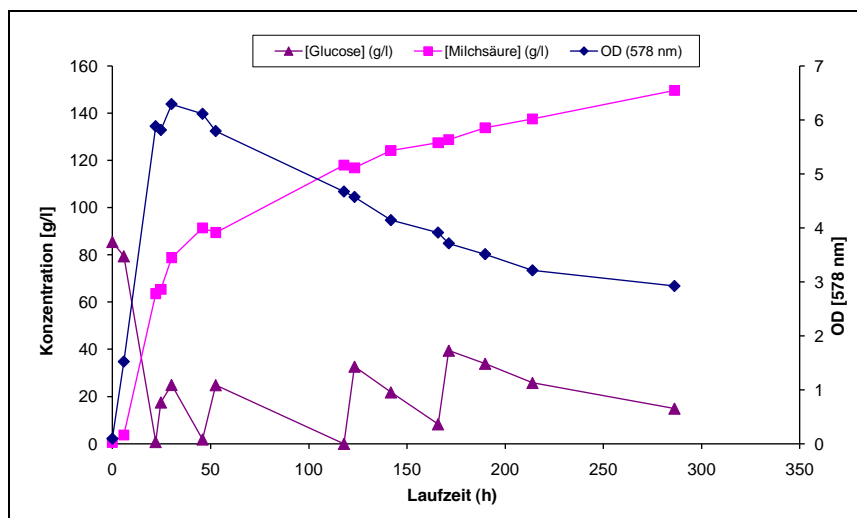
In einem weiteren Versuch wurde untersucht, wie die Stämme Mischungen von Zuckern umsetzen. Es wurde, in Anlehnung an die in den Hydrolysaten zu erwartenden Verhältnisse, für Glucose

ca. 40 g·L<sup>-1</sup> und für Xylose ca. 10 g·L<sup>-1</sup> angenommen. Fermentationen mit einer solchen Mischung ergaben eine gleichzeitige Verstoffwechslung beider Zucker, wobei die Xylose allerdings wesentlich langsamer abgebaut wird als die Glucose, speziell bei niedrigen Xylosekonzentrationen im Medium, was aber nicht auf eine Produktinhibierung zurückzuführen ist (Abb. 99).



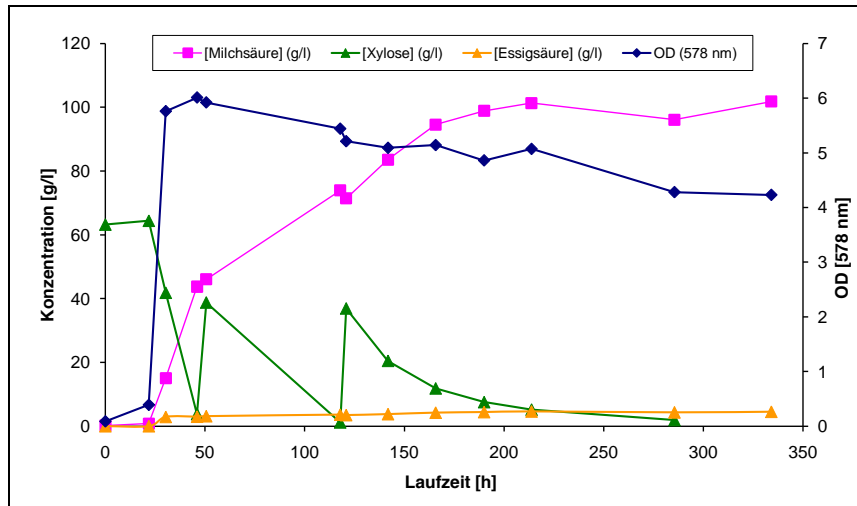
**Abb. 99: Produktbildung und Wachstum von *L. lactis* mit 40 g/l Glc und 10 g/l Xyl als C-Quelle** (Quelle:IGB)

Die nächsten Fermentationen befassten sich mit der maximal erreichbaren Produktkonzentration bei *L. lactis* und LKG. Hierfür wurden *fed-batch*-Fermentationen durchgeführt, bei denen die C-Quelle als Feststoff nachdosiert wurde, um die Verdünnung des Mediums möglichst gering zu halten. Abb. 100 zeigt eine solche Fermentation mit *L. lactis*. Auf Glucose wurde von *L. lactis* eine Lactat-Endkonzentration von ca. 150 g·L<sup>-1</sup> erreicht, bei LKG ergaben sich 122 g·L<sup>-1</sup>, d.h. dieser Stamm ist empfindlicher gegen die Produktinhibierung.



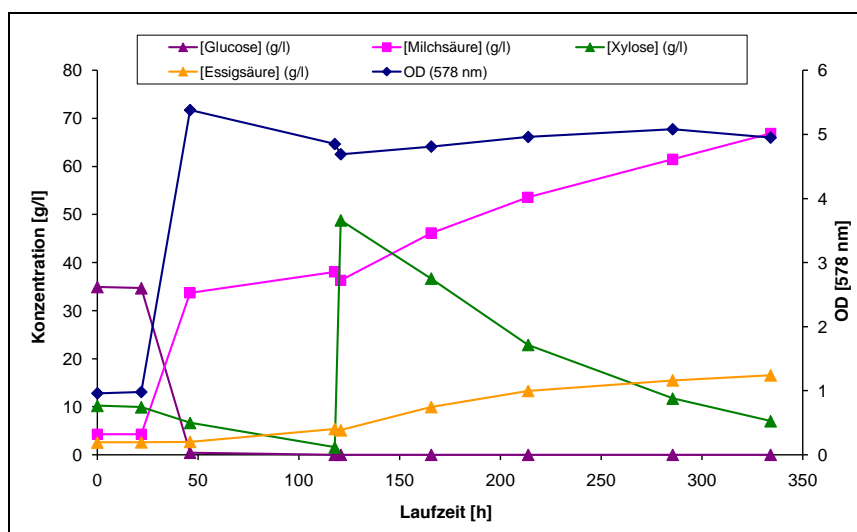
**Abb. 100: Fed-batch-Fermentation mit *L. lactis* auf Glucose** (Quelle:IGB)

Bei Xylose als C-Quelle sind die Verhältnisse umgekehrt, *L. lactis* erzielt 73 g·L<sup>-1</sup> und LKG 102 g·L<sup>-1</sup> Milchsäure (Abb. 101). Es ist anzumerken, dass die Umsatzgeschwindigkeit für Xylose deutlich langsamer ist als für Glucose.

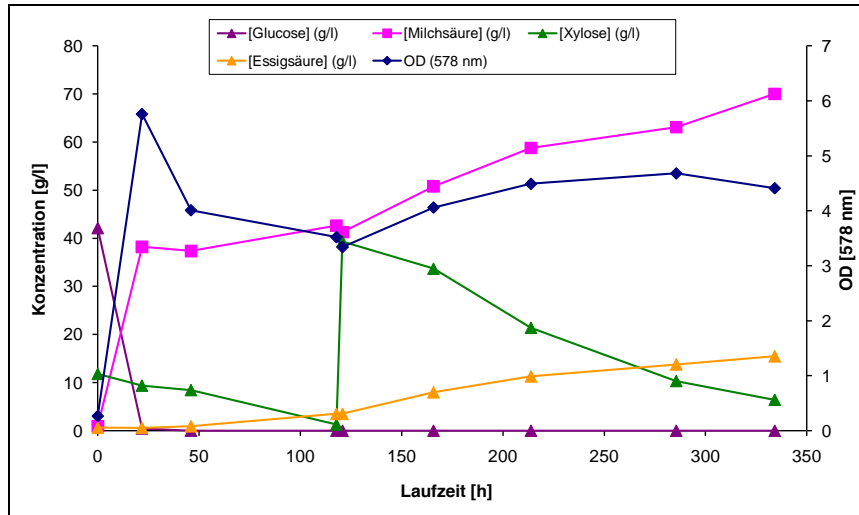


**Abb. 101: Fed-batch-Fermentation mit LKG auf Xylose** (Quelle:IGB)

Erste Versuche mit Hydrolysat (von Partner TU KL, unverdünnt und 1:10 verdünnt) als Medium ergaben in beiden Fällen vergleichbares Wachstum und Produktbildung (Abb. 102 und Abb. 103), also scheinen die sonstigen Inhaltsstoffe des Hydrolysats zumindest auf den getesteten Stamm keinen hemmenden Einfluss zu haben. Ansonsten müsste ein unterschiedliches Wachstumsverhalten bei verdünntem und unverdünntem Hydrolysat festzustellen sein (die Konzentration der C-Quellen wurden angeglichen). Hydrolysat enthält ca. 40 g·L<sup>-1</sup> Glucose und 10 g·L<sup>-1</sup> Xylose. Bei diesen Versuchen produzierten die Organismen zusätzlich Essigsäure aus der Xylose, zeigten also ein deutlich heterofermentatives Verhalten.



**Abb. 102: Produktbildung und Wachstum von *L. lactis* auf Hydrolysat als C-Quelle, Xylose wurde nachgefüttert.** (Quelle:IGB)



**Abb. 103: Produktbildung und Wachstum von *L. lactis* auf Hydrolysat 1:10 verdünnt als C-Quelle, Glucose und Xylose zehnfach, Xylose wurde nachgefüttert. (Quelle:IGB)**

Folgende Hydrolysate wurden als C-Quellen für Fermentationsversuche verwendet:

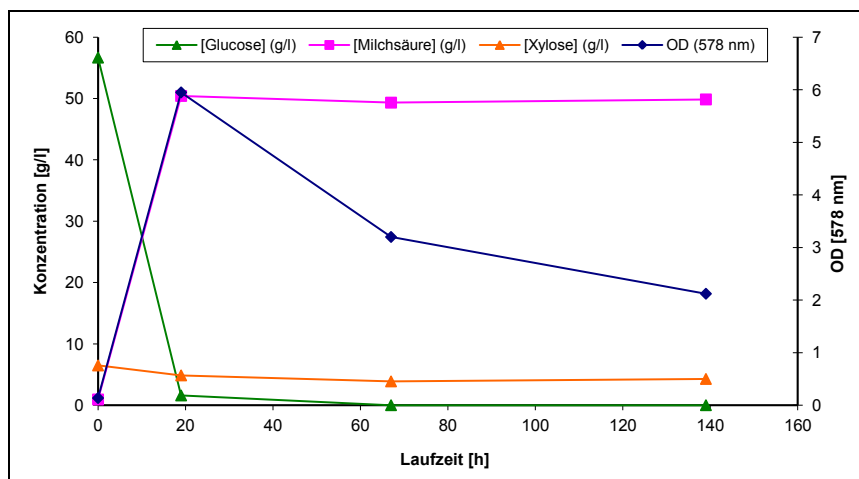
- Hydrolysat vom Projektpartner aus Kaiserslautern (KL-Hydrolysat):

- Ausgangsmaterial: Buchenholz
- Analysenwerte: Glucose 29 g·L<sup>-1</sup>, Xylose 10 g·L<sup>-1</sup>, Essigsäure 2,4 g·L<sup>-1</sup>, Milchsäure 3,98 g·L<sup>-1</sup>

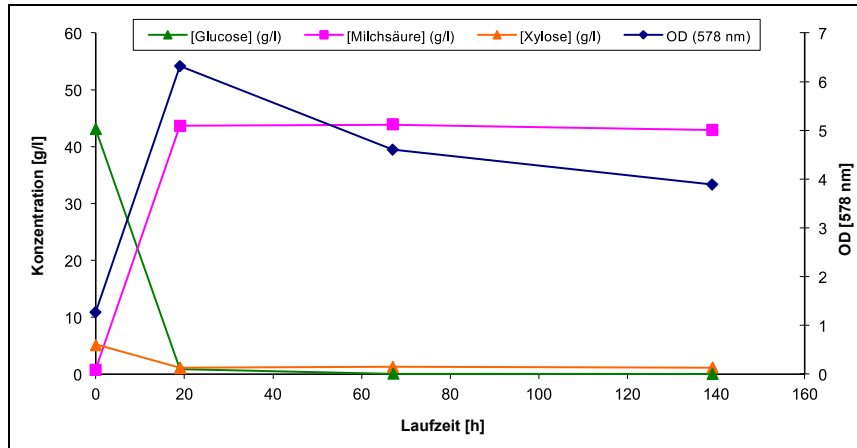
- Hydrolysat vom ICT/IGB (IGB-Hydrolysat):

- Buchenholzfaser vom ICT, enzymatisch hydrolysiert am IGB
- Analysenwerte: Glucose 120 g·L<sup>-1</sup>, Xylose 10 g·L<sup>-1</sup>

Das IGB-Hydrolysat wurde aus der relativ sauberen Faserfraktion eines Organosolv-Buchenholzaufschlusses gewonnen, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass keine größeren Mengen an Störstoffen aus dem Aufschluss darin enthalten waren. In der Folge wurde das Wachstumsverhalten der beiden ausgewählten Milchsäurebakterienstämme auf dem IGB-Hydrolysat untersucht. Abb. 104 und Abb. 105 zeigen die Fermentationsverläufe von *L. lactis* auf MRS-Medium und IGB-Hydrolysat.



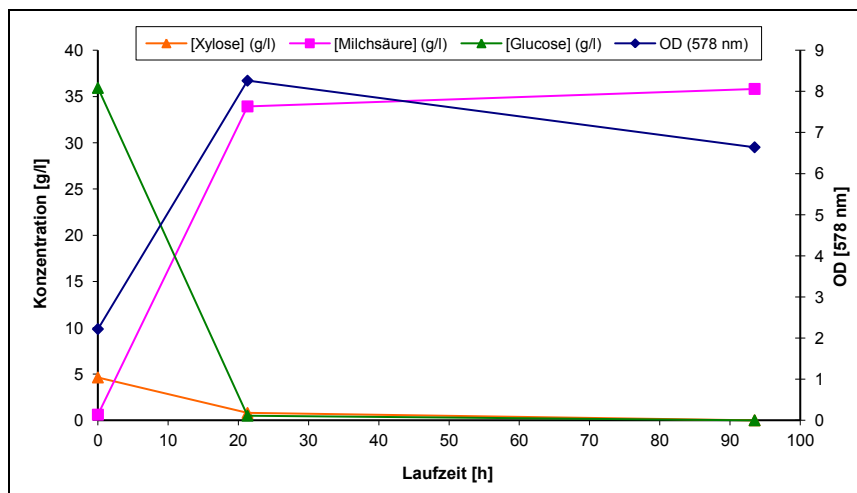
**Abb. 104: Fermentation *L. lactis* auf MRS-Medium (Quelle: IGB)**



**Abb. 105: Fermentation *L. lactis* auf 1:1-verdünntem IGB-Hydrolysat (Quelle: IGB)**

Die Fermentationsverläufe sind nahezu identisch, die Glucose wird innerhalb der ersten 20 Stunden in beiden Fällen komplett umgesetzt, die Xylose beim Hydrolysat-Medium sogar in größerem Umfang als beim MRS-Medium.

Das gleiche Bild ergab sich mit dem anderen Milchsäureproduzenten LKG. Auch dieser Stamm hat die C-Quellen im Hydrolysat-Medium innerhalb von 20 h nahezu komplett umgesetzt (Abb. 106). Xylose und Glucose werden jeweils simultan verstoffwechselt.

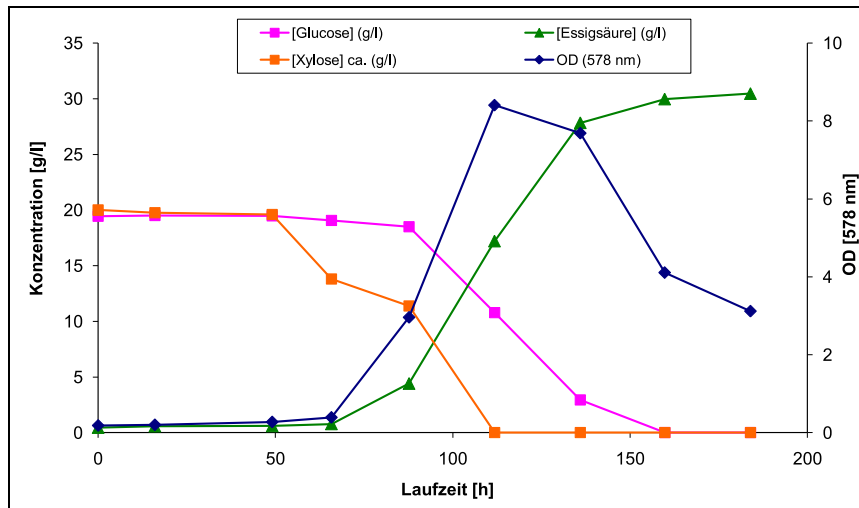


**Abb. 106: Fermentation LKG auf 1:1-verdünntem IGB-Hydrolysat (Quelle: IGB)**

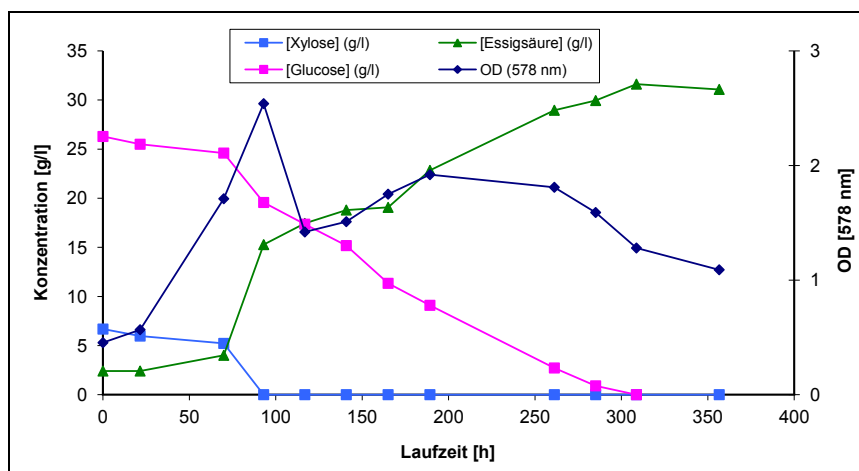
Zusammenfassend lässt sich für die Milchsäurefermentationen sagen, dass die bisher eingesetzten Hydrolysate uneingeschränkt fermentierbar waren und keine Hemmeffekte durch Begleitstoffe unter den Versuchsbedingungen feststellbar waren.

**2.1.2.4.4 Acetat-Fermentationen**

Für die Acetat-Fermentation wurde, wie schon erwähnt, der Stamm *Moorella thermoacetica* eingesetzt. Die Kultur erfolgt strikt anaerob mit einer Stickstoff-Begasung, ansonsten wie bei der Milchsäurefermentation beschrieben. Erste Fermentationsversuche zeigten, dass der Stamm neben Glucose auch Xylose zur Produktbildung verwerten kann (Abb. 107). Die beiden Zucker werden gleichzeitig abgebaut, d.h. es findet keine Diauxie statt, was prozesstechnisch günstig ist. Fermentationsversuche auf KL-Hydrolysat ergaben gutes Wachstum und Produktbildung, allerdings etwas langsamer als bei Wachstum auf reinen Zuckern (Abb. 108).

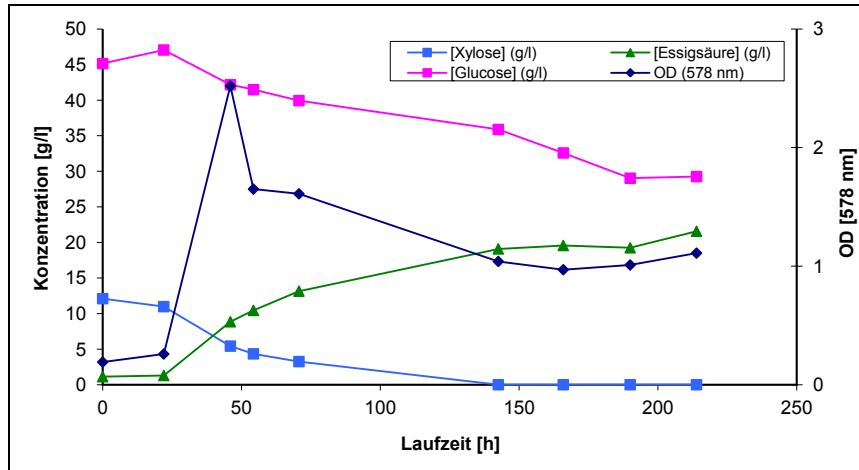


**Abb. 107: Produktbildung und Wachstum von *Moorella thermoacetica* auf auf einer Mischung von Glucose und Xylose** (Quelle: IGB)



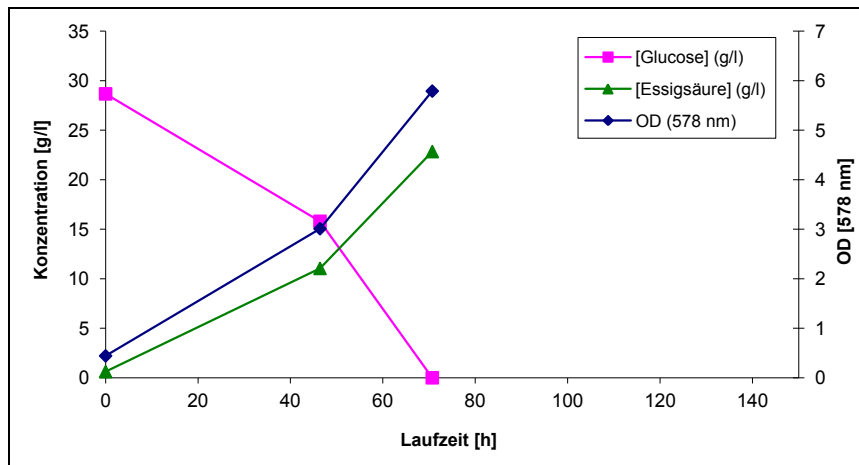
**Abb. 108: Produktbildung und Wachstum von *Moorella thermoacetica* auf KL-Hydrolysat** (Quelle: IGB)

Die Verdünnung des Hydrolyсата 1:10 mit Ergänzung der Zucker auf das unverdünnte Niveau und sonst gleichen Mediumsbestandteilen ergab überraschenderweise reproduzierbar deutlich schlechteres Wachstum (Abb. 109). Dieses Verhalten der Organismen ließe sich so erklären, dass das KL-Hydrolysat möglicherweise sowohl hemmende als auch wachstumsfördernde Komponenten enthält.



**Abb. 109: Produktbildung und Wachstum von *Moorella thermoacetica* auf 1:10-verdünntem KL-Hydrolysat** (Quelle: IGB)

Versuche mit dem IGB-Hydrolysat ergaben vergleichbares Wachstum von *Moorella* auf Glucose- und Hydrolysat-Medium (Abb. 110 und Abb. 111), so dass davon ausgegangen werden kann, dass das IGB-Hydrolysat eine geeignete C-Quelle für die Homoacetatgärung darstellt, ohne dass gravierende Hemmeffekte auftreten. Allerdings wird dieses Hydrolysat aus der relativ sauberen Faserfraktion des Organosolv-Verfahrens gewonnen, so dass nicht mit größeren Mengen an Nebenprodukten durch das Pretreatment zu rechnen ist.



**Abb. 110: Produktbildung und Wachstum von *Moorella thermoacetica* auf Glucose-Medium** (Quelle: IGB)

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die Fermentationen im Bereich Milchsäure und Homoacetat geeignete Stämme ausgewählt und Fermentations-Versuche zur Verwertung der Hydrolysezucker in KL- und IGB-Hydrolysat durchgeföhrt wurden. Der Abbau der beiden Zucker Glucose und Xylose erfolgt in beiden Fällen gleichzeitig, was prozesstechnische Vorteile bietet. Gravierende hemmende Einflüsse von Hydrolysat-Bestandteilen auf Produktbildung und Wachstum konnten bisher mit den verwendeten Hydrolysat bei der Milchsäure- und Homoacetat-Gärung nicht festgestellt werden.

Im Organosolv-Prozess werden bei der alkoholischen Lignin-Extraktion die Hemicellulosen ebenfalls weitgehend freigesetzt und hydrolysiert, bzw. je nach Aufschlussbedingungen zu weiteren Produkten wie Furfural, Hydroxymethylfurfural und Essigsäure umgesetzt. Diese Produkte hemmen das Wachstum verschiedener Mikroorganismen. Je intensiver/vollständiger die Ligninfreisetzung abläuft, desto mehr Umwandlungsprodukte entstehen aus den Hemicellulosen aufgrund der Prozessbedingungen.

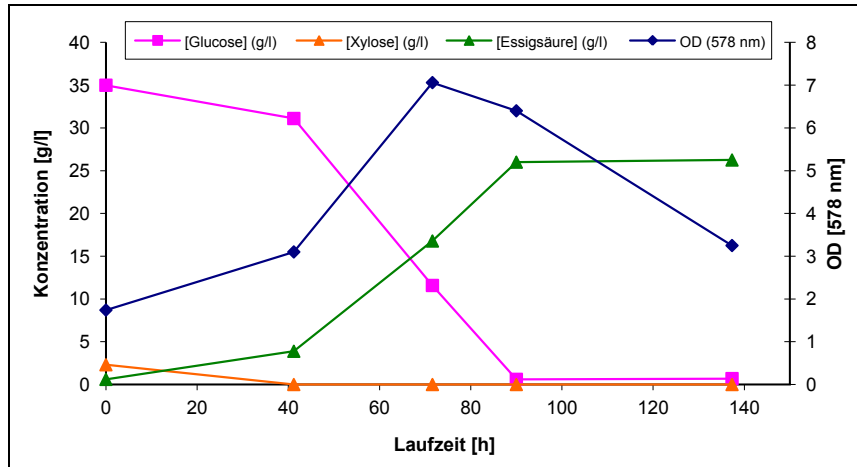


Abb. 111: Produktbildung und Wachstum von *Moorella thermoacetica* auf 1:3-verdünntem IGB-Hydrolysat-Medium (Quelle: IGB)

#### 2.1.2.4.5 Fermentationen mit Überständen aus dem Organosolv-Aufschluss

Da zwischenzeitlich außer unhydrolysierten Fasern keine weiteren zuckerhaltigen Prozessflüssigkeiten zur Verfügung standen, wurde für weitere Fermentationsversuche ein Überstand „AK 180“ des Partners Uni-HH/TI, verwendet (Tab. 41).

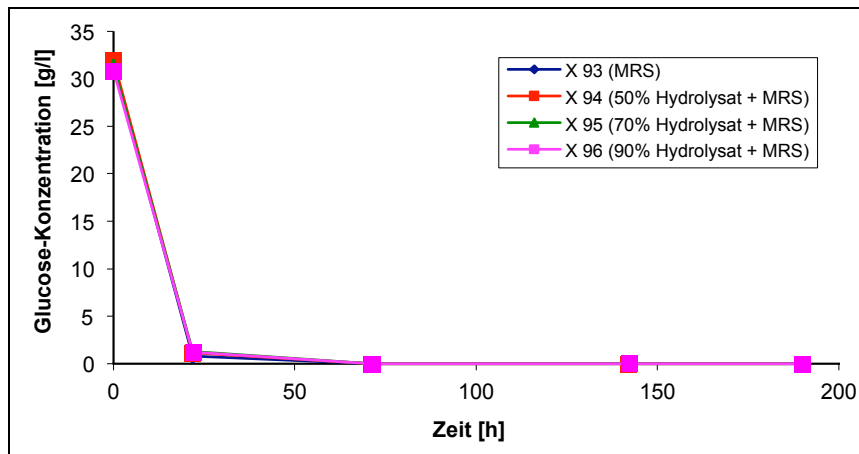
Tab. 41: Zusammensetzung Überstand "AK 180" des Partners Uni-HH/TI (Quelle: IGB)

Komponente	Konzentration [g·L <sup>-1</sup> ]
Glucose	0,1
Xylose	0,6
Citrat	0,3
Milchsäure	0,7
Formiat	0,6
Acetat	2,8
Ethanol	13,3
HMF	0,1
Furfural	0,2

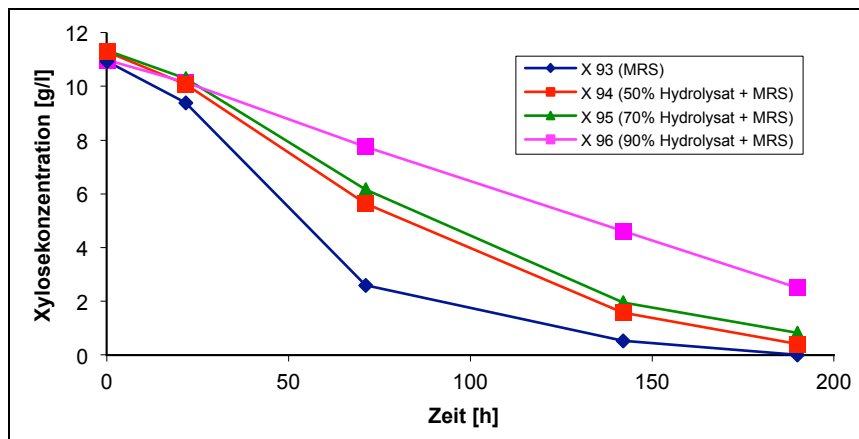


Der Überstand wurde mit Glucose ( $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) und Xylose ( $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sowie mit den für die jeweiligen Organismen üblichen Mediumsbestandteilen ergänzt und stellt damit als Fermentationsmedium einen Grenzfall mit einem hohen Gehalt an Zuckerabbauprodukten dar. Die Milchsäurefermentation wurde mit dem Milchsäurebakterium LKG, einem Eigenisolat, die Homoacetatfermentation mit dem strikt anaeroben Organismus *Morella thermoacetica* durchgeführt.

Die Fermentationsversuche wurden mit verschiedenen Verdünnungstufen der Überstände durchgeführt. Bei der Milchsäurefermentation war der Einfluss der Überstandkonzentration gering, die Fermentation lief auch auf nahezu unverdünntem Überstand (90 %) annähernd identisch im Vergleich zum Vergleichsmedium (MRS-Medium, Standardmedium für Milchsäurebakterien, Abb. 112a-c), wobei bei 90 %igem Überstand die Xylose etwas langsamer verstoffwechselt wurde.



**Abb. 112a: Milchsäurefermentation mit dem Eigenisolat LKG mit unterschiedlich konzentrierten Überständen AK 180 (in der Abbildung als Hydrolysat bezeichnet) als Mediumsmatrix: Vergleich des Glucoseabbaus** (Quelle: IGB)



**Abb. 112b: Vergleich des Xyloseabbaus** (Quelle: IGB)

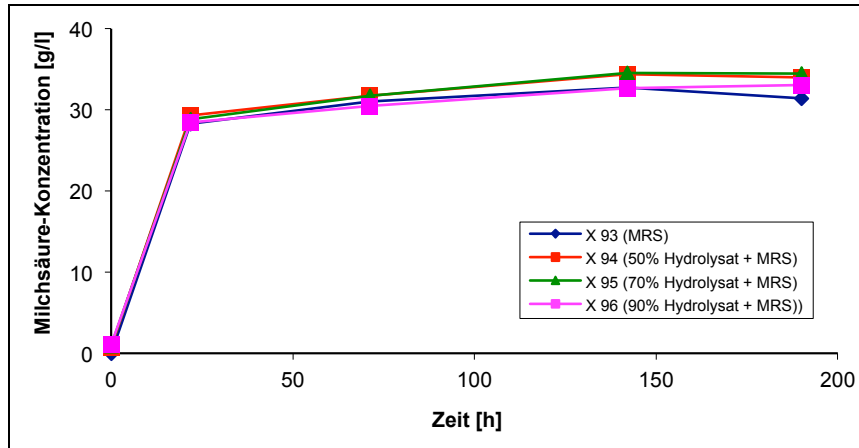


Abb. 112c: Vergleich der Milchsäureproduktion (Quelle: IGB)

Entsprechende Versuche mit *Moorella* zur Homoacetatgärung waren nicht so erfolgreich, da durch die Zugabe der Überstände die Acetat-Produktion drastisch eingeschränkt wurde (Abb. 113).

Weitere Versuche mit diesem Substrat wurden nicht durchgeführt, da es unter den üblichen Aufschlussbedingungen zur Gewinnung von Lignin praktisch keine verwertbaren Zucker enthält und damit als C-Quelle keinen Sinn macht.

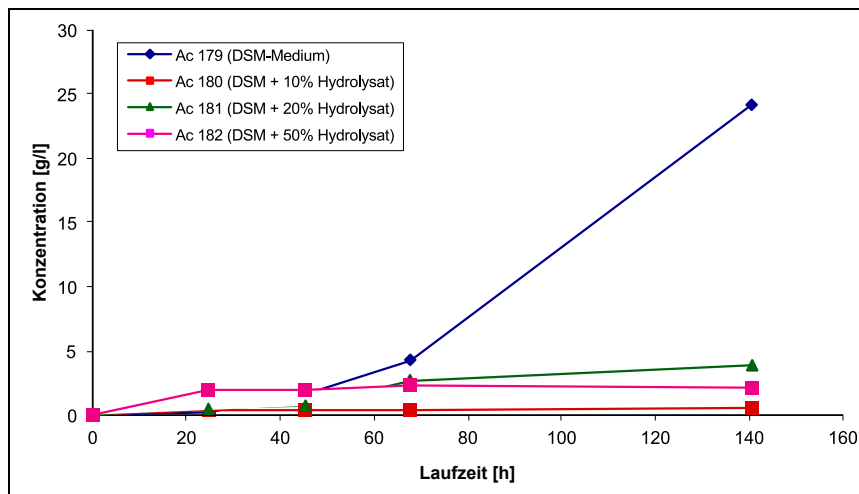


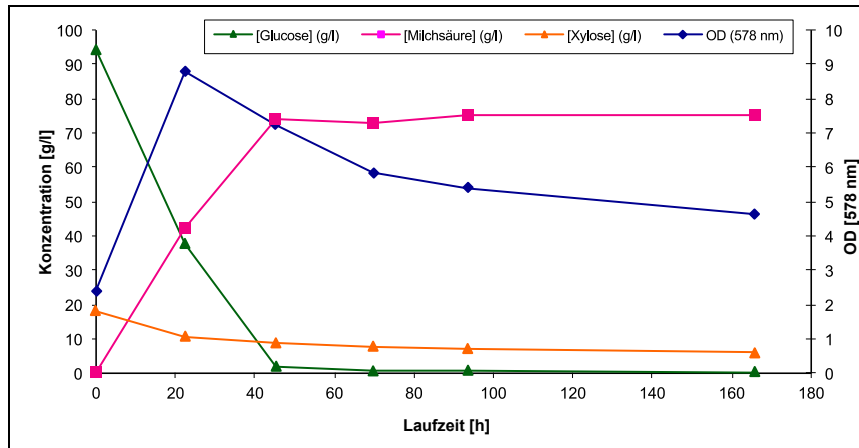
Abb. 113: Produktbildung von *Moorella thermoacetica* auf Überstand-haltigem Medium (Quelle: IGB)

#### 2.1.2.4.6 Fermentationen mit Buchenholzhydrolysaten aus dem CBP in Leuna

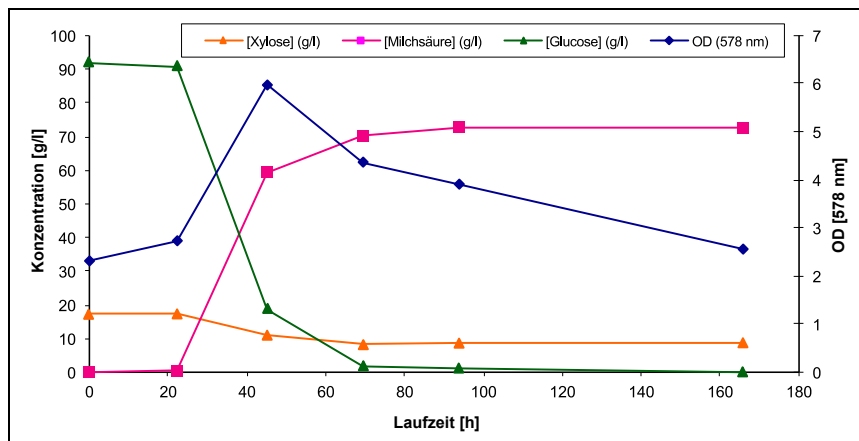
Inzwischen standen die enzymatisch hergestellten Hydrolysate der Faserfraktion aus der Organosolv-Anlage in Leuna zur Verfügung. Diese enthielten an Zuckern ca.  $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Glucose und  $59 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  Xylose und wurden je nach Einsatzzweck für die Fermentationen entsprechend verdünnt. Die beim Aufschluss gleichzeitig anfallenden Überstände enthielten auch in diesem Fall praktisch keine verwertbaren Zucker und wurden für das Versuchsprogramm nicht weiter berücksichtigt.

Bei der Milchsäureproduktion mit LKG und *L. lactis* ergaben sich selbst bei einer Zuckerkonzentration von insgesamt  $120 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  schnelle Umsatzraten zur Milchsäure. Es waren keine inhibitorischen Effekte sichtbar, nur die Xylose wurde nicht komplett verwertet (Abb. 114a,b). Die Produk-

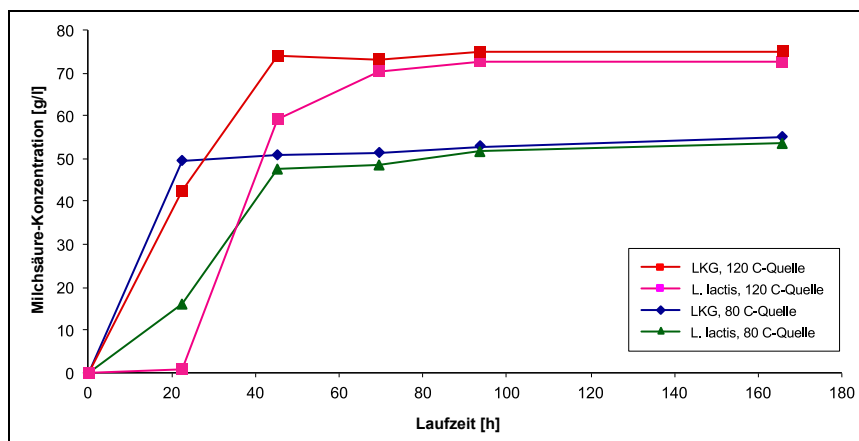
tbildung erfolgt bei LKG vergleichsweise schneller als bei *L. lactis* (Abb. 114c) und entspricht dem Wachstum auf reiner Glucose, so dass das CBP-Hydrolysat ohne Probleme als C-Quelle für die Milchsäureproduktion eingesetzt werden kann.



**Abb. 114a: Milchsäurefermentation mit LKG auf CBP-Hydrolysat als C-Quelle (Quelle: IGB)**



**Abb. 114b: Milchsäurefermentation mit *L. lactis* auf CBP-Hydrolysat als C-Quelle. (Quelle: IGB)**

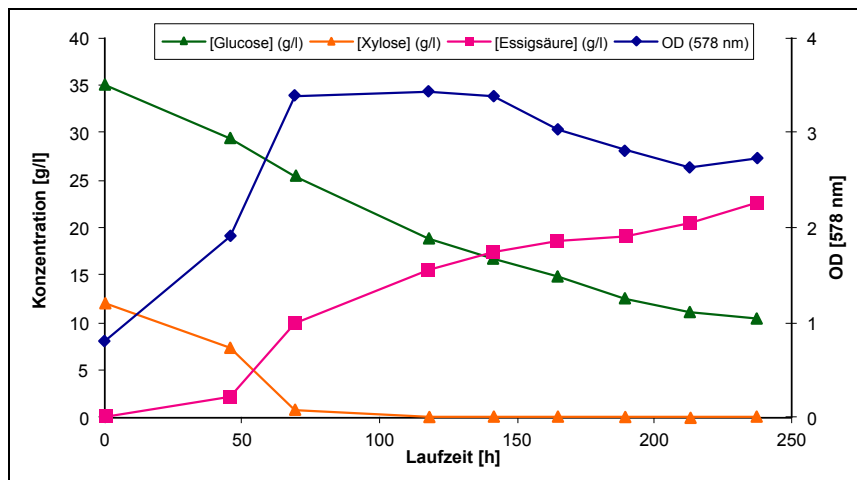


**Abb. 114c: Milchsäureproduktion mit *L. lactis* und LKG bei zwei verschiedenen Hydrolysat-Konzentrationen (Quelle: IGB)**

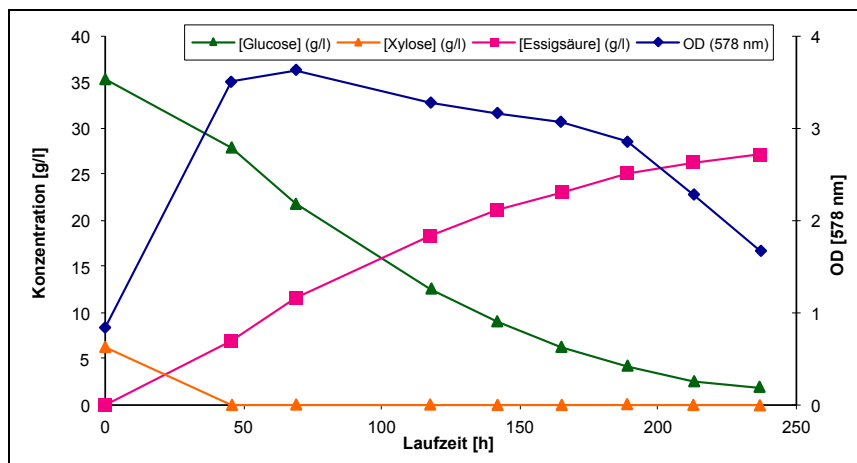
Bei der Homoacetatfermentation mit *Moorella* ergab sich ein ähnliches Bild. Die Produktbildung mit Hydrolysat war eher schneller und mit höherem Umsatz verbunden als im Vergleich zu einer Glucose/Xylose-Mischung und sonst gleichen Mediumsbestandteilen (Abb. 115a,b). Auch bei höheren C-Quellen-Konzentrationen war die Umsatzrate mit Hydrolysat höher als bei der Vergleichsfermentation mit reinen Zuckern (Abb. 115c).

Die Tatsache, dass die Organismen auf dem Hydrolysat-haltigen Medium besser wachsen als in der Vergleichskultur mag daran liegen, dass im Hydrolysat noch weitere potenzielle Nährstoffe vorliegen, z. B. die Hydrolyse-Enzyme als Proteinquelle.

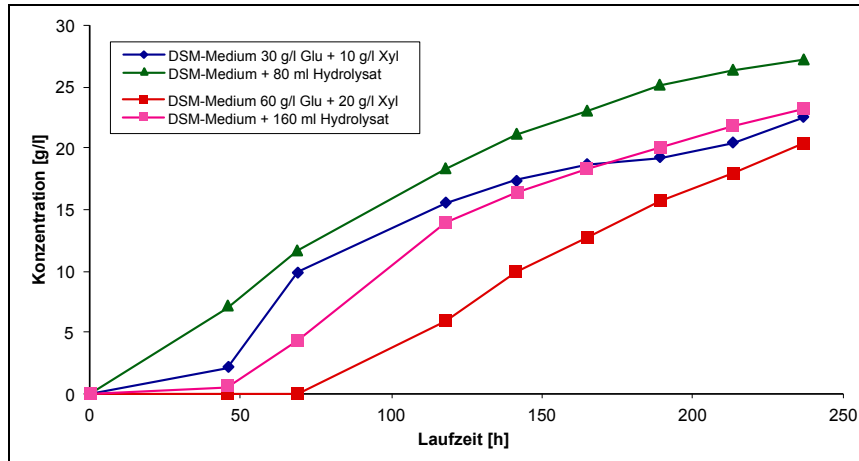
Der Umsatz der Xylose erfolgt in etwa mit der gleichen Geschwindigkeit simultan zum Glucoseumsatz, so dass eine vollständige Verstoffwechslung beider Zucker stattfinden kann.



**Abb. 115a: Homoacetatfermentation mit *Moorella* mit reinen Zuckern** (Quelle: IGB)



**Abb. 115b: Homoacetatfermentation mit *Moorella* mit verdünntem CBP-Hydrolysat**. (Quelle: IGB)



**Abb. 115c: Acetatproduktion bei unterschiedlichen C-Quellen und Konzentrationen (Quelle: IGB)**

#### 2.1.2.4.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Fermentationsversuche im Bereich der Milchsäure- und Homoacetatfermentation haben gezeigt, dass die aus Holz stammenden Faserhydrolysate gut geeignet sind, konventionelle Zucker als C-Quelle zu ersetzen. In den meisten Fällen konnten hinsichtlich der Produktbildungsrate gut übereinstimmende Fermentationsverläufe erzielt werden, zum Teil sogar bessere Ergebnisse mit den Hydrolysaten. Zur weitergehenden prozesstechnischen Umsetzung muss noch eine eingehende Mediumsoptimierung erfolgen.

### 2.1.3 Vergleich alternativer Aufschlussmethoden und -materialien mit den Projekt-hydrolysaten

#### 2.1.3.1 Dampfdruck-Aufschluss als alternative Aufschlussmethode (Uni-HH/TI)

Im Rahmen des Projektes sollte auch ein Vergleich zum Dampfdruck-Aufschluss als alternatives Verfahren der Bioaffinerie vorgenommen werden. Als Rohstoff wurden Hackschnitzel aus Buchen-Waldrestholz mit Rinde sowie Hackschnitzel aus Pappelplantagen eingesetzt. Der Vergleich der beiden Aufschlüsse für die Buchenholzqualitäten zeigt, dass beim Organosolv-Aufschluss die bilanzierte Produktausbeute höher ist (Tab. 42). Die Monosaccharide nach enzymatischer Hydrolyse wurden jeweils auf den Rohstoff bezogen berechnet.

Für Buchenhackschnitzel ergibt sich beim Dampfdruck-Verfahren eine Ausbeute von 33,6 %. Nach dem Organosolv-Aufschluss wird für Buche mit 41,0 % eine deutlich höhere Monosaccharid-Ausbeute erzielt. Bezogen auf die im Rohstoff vorhandenen Monosaccharide beträgt die Umsetzungsrate nach dem Dampfdruck-Aufschluss von Buche 51,1 %, während der Organosolv-Aufschluss eine Umsetzungsrate von 62,4 % ermöglicht.

Der Dampfdruck-Aufschluss von Pappelholz ergibt eine Monosaccharidausbeute die einer guten Umsetzungsrate von 76,8 % entspricht. Hier ist der Organosolv-Aufschluss mit ca. 65,4 % deutlich schlechter. Dies wurde bereits im Kap. 1.1.1.5 und im Abschlussbericht des Vorgängerprojektes („Pilotprojekt Lignocellulose Bioaffinerie“) berichtet.

Die Erfahrungen mit beiden Aufschlussystemen weisen darauf hin, dass mit dem Organosolv-Verfahren in jedem Fall reinere Lignine erhalten werden. Dafür ist der Prozess komplexer und auch investitionsintensiver. Der Dampfdruck-Aufschluss ist sehr interessant, wenn Rohstoffe ge-

ringerer Dichten wie Pappel oder Stroh eingesetzt werden. Dann können sehr hohe Hydrolyse-raten bei der enzymatischen Verzuckerung erzielt werden. Allerdings sind die Hydrolyselignine mit Kohlenhydraten verunreinigt.

**Tab. 42: Vergleich von Dampfdruck- und Organosolv-Prozess vor und nach der enzymatischen Hydrolyse.** Die Monosaccharidausbeuten des Gesamtprozesses werden jeweils bezogen auf den Rohstoff und als % der im Rohstoff vorhandenen Monosaccharide berechnet. (Dampfdruck: 200 °C, 15,5 bar, 15 min, 2,4 % SO<sub>2</sub>; Organosolv: 170 °C, 1,5 h, 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Flotte 4:1; 30-L-Kocher) (Quelle: Uni-HH/TI)

Rohstoff*	Aufschluss-Verfahren	Faserstoff-	weitere Pro-	Monosaccharidausbeute	
		ausbeute	dukte	nach enzym. Hydrolyse	
		[%] bzgl. Holz	[%] bzgl. Holz	[%] bzgl. Holz	[%] der Theorie
Pappel-SP	Dampfdruck	70,6	24,0	43,5	76,8
Buche-WR		46,3	17,1	33,6	51,1
Pappel-SP	Organosolv	61,7	17,5	37,0	65,4
Buche-WR		62,2	24,8	41,0	62,4

\*Abkürzungen: SP: Schnellwuchsplantagenholz; WR: Waldrestholz

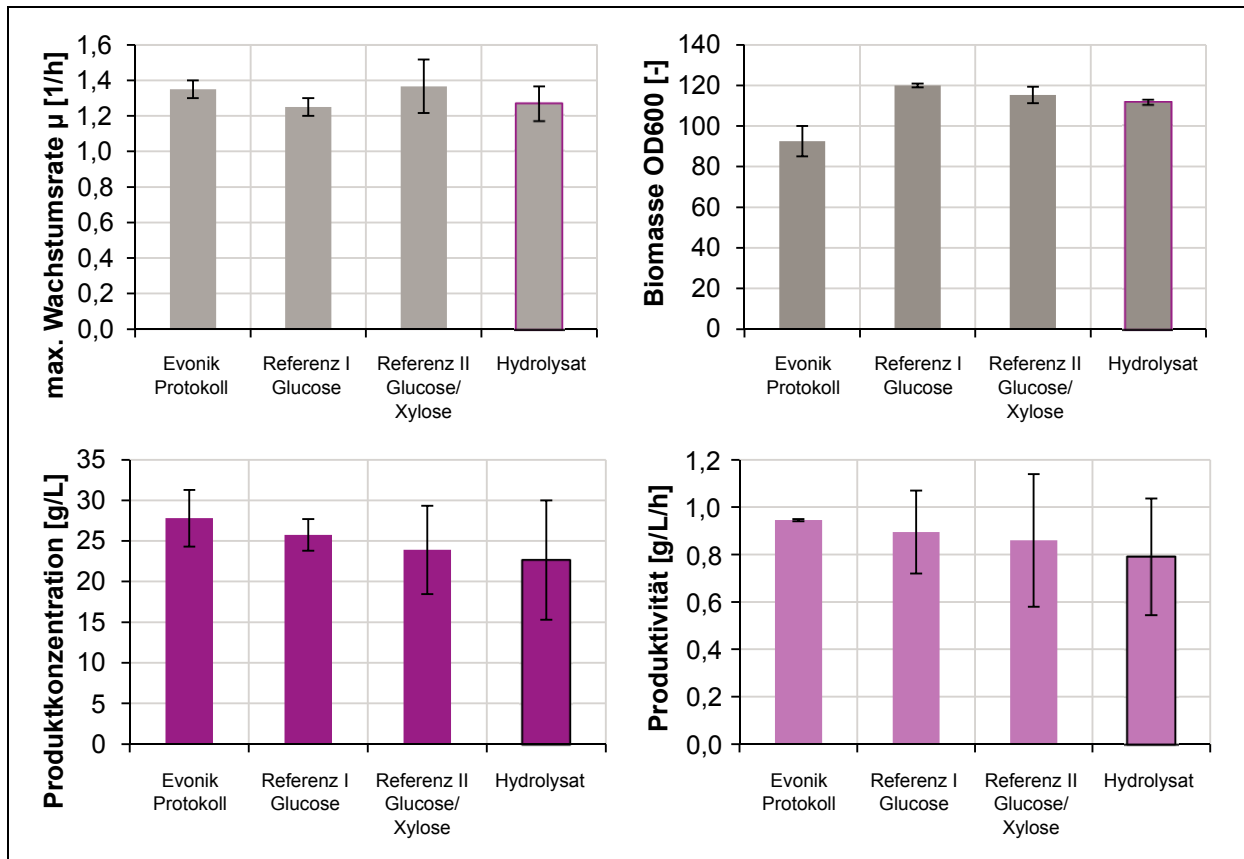
### 2.1.3.2 Fermentierbarkeit der Hydrolysate mit alternativen Mikroorganismen-Stämmen (Evonik)

Die Fermentierbarkeit der Hydrolysate (bereitgestellt von der TU KL) wurde mit einem *E. coli* W3110, der Alanin produziert, getestet. Mit diesem Stamm konnte die Qualität der Hydrolysate quantitativ für verschiedene Faktoren wie Zellwachstum (batch und fed-batch), rekombinante Enzymproduktion und Biotransformation ermittelt werden.

Für den Vergleich wurden das Protokoll der Evonik, welches 500 g/L Glucose als Feedlösung einsetzt, mit dem Hydrolysat verglichen. Das Hydrolysat hatte eine Gesamtzuckerkonzentration von 109 g/L (71 g/L Glucose und 38 g/L Xylose). Aufgrund der niedrigeren Zuckerkonzentration des Hydrolysates mussten die Volumenströme der Feedlösung angepasst werden und die dadurch resultierende Verdünnung bei dem Vergleich wieder korrigiert werden. Für einen korrekten Vergleich wurde ein Versuch mit 109 g/L Glucose Feedlösung (Referenz I) und der Xylose/Glucose Mischung (71 g/L Glucose und 38 g/L Xylose) (Referenz II) parallel mitgeführt. Somit wurde ermittelt, in wie weit das Hydrolysat unbekannte Hemmstoffe enthält, die Wachstum oder Produktbildung beeinflussen. In einem Schüttelkolben-Vorversuch wurde zudem festgestellt, dass der eingesetzte *E. coli* Stamm in der Lage ist auch die Xylose zu verstoffwechseln. Für den Vergleich wurden auch bereits die Vorkulturen mit den entsprechenden C-Quellen angezogen. Die Ergebnisse sind anhand von ausgewählten Werten in Abb. 116 dargestellt.

Wie aus Abb. 116 ersichtlich, war in keiner der Ansätze ein signifikanter Unterschied auf Wachstum oder Produktbildung festzustellen. In Bezug auf die Wachstumsfaktoren (Wachstumsrate und optische Dichte) waren die Fehler in drei Wiederholungsansätzen gering und kein signifikanter Unterschied für das Hydrolysat festgestellt werden. In Bezug auf die Produktbildung (Konzentration und Produktivität) lagen die Mehrfachansätze des Hydrolysat ca. 15 – 20 % niedriger. Jedoch war hier die Variation zwischen den Ansätzen auch erheblich größer, wie anhand der Fehlerbalken ersichtlich. Basierend darauf sind auch die Werte für die Produktbildung innerhalb der experimen-

tellen Variation als in etwa gleichwertig einzuschätzen. Auch die Aktivitäten der rekombinant exprimierten Enzyme waren für die verschiedenen Ansätze in etwa vergleichbar (Daten nicht gezeigt), für eine genaue quantitative Aussage müsste dieser Aspekt jedoch noch einmal reproduziert werden. Für den Ansatz mit Hydrolysat konnte keine merklich verlängerte *lag*-Phase beobachtet werden, was möglicherweise auf eine Adaption der Zellen an das Hydrolysate während der Vorkultur zu zurückzuführen ist. Es wurde sowohl Glucose als auch Xylose in einem klassischen diaxischem Wachstum verstoffwechselt, bei dem zunächst die Glucose und dann die Xylose verbraucht wurden. In der Fed-batch Phase waren die Zellen limitiert und keiner der Zucker messbar.



**Abb. 116: Vergleich verschiedener C-Quellen bei Wachstum und Produktbildung mit einem Alanin produzierenden *E. coli* W3110.** Evonik Protokoll: 500 g/L Glucose-Feed; Referenz I: 109 g/L Glucose; Referenz II: 71 g/L Glucose und 38 g/L Xylose; Hydrolysate: 71 g/L Glucose und 38 g/L Xylose. Die Fehlerbalken zeigen die min/max-Werte aus zwei separaten Versuchen (Quelle: Evonik)

Damit lässt sich festhalten, dass das Hydrolysat als vergleichbarer Rohstoff für die Fermentation mit dem eingesetzten Stamm eingesetzt werden kann. Der ausgewählte Stamm und die durchgeführte Prozessführung ist dabei repräsentativ für verschiedene im *Science to Business Centers Biotechnologie* entwickelten Prozesse. Natürlich sind die Ergebnisse dennoch nicht auf alle Stämme und Prozesse übertragbar und müssen für jeden Stamm/Prozess, in dem das Hydrolysat eingesetzt wird wiederholt werden. Ein wichtiger Faktor ist dabei auch die geringe Zuckerkonzentration des Hydrolysates, was technisch kritisch sein kann. Da in der Pilotanlage in Leuna die Zucker jedoch aufkonzentriert werden können, ist dies für das Projekt wahrscheinlich unproblematisch.

## 2.2 Chemische Verwertung der gewonnenen Zucker-Fraktionen

### 2.2.1 Untersuchung der Eignung der Zucker zur Herstellung von Polyalkoholen (ICT)

Für dieses Arbeitspaket steht dem Fraunhofer ICT eine Anlage zur Hydrothermolysen der Zucker Glucose, Fructose und Xylose zur Verfügung. Innerhalb des Projektes lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der reduktiven Hydrothermolysen der genannten Zucker zu C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Polyalkoholen, die teilweise über synthetische Prozesse nur sehr schwer herstellbar sind. Polyalkohole sind unter anderem die Rohstoffbasis für die Herstellung von Kunststoffen wie Polyurethanen und Polyestern.

Ausgehend von Glucose, Fructose oder Xylose wurden im nahkritischen Bereich von Wasser ( $T = 100 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 250 \text{ bar}$ ,  $\tau = 180 - 210 \text{ sek}$ ) durch Hydrothermolysen in reduktiver Atmosphäre Polyalkohole unterschiedlicher Kettenlänge hergestellt. Dabei stand der Erhalt der Hydroxylgruppen in den Zuckermolekülen im Vordergrund. Als Reduktionsmittel wurde reiner Wasserstoff eingesetzt, der mit Hilfe verschiedener Katalysatoren die Umsetzung zu Polyalkoholen unterstützt. Danach wurden diese Erkenntnisse auf die Mutterlauge (Hemicelluloselösung), die von der TU KL zur Verfügung gestellt wurde, übertragen.

Um das Verhalten von Glucose, Fructose und Xylose in Wasser bei Temperaturen zwischen  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei verschiedenen Verweilzeiten ( $180 - 210 \text{ sek}$ ) bei einem Druck von  $250 \text{ bar}$  unter reduktiven Bedingungen zu untersuchen, wurde die vorhandene Laboranlage entsprechend genutzt. Die Versuche wurden immer mit  $100 \text{ mol H}_2/\text{mol Edukt}$ ;  $20 \text{ Gew.}\%$  gefahren.

Beim Anfahren der Laboranlage wurden zunächst die Stoffströme über die Mess- und Regeleinheiten eingestellt. Für den Hauptstrom wurde der berechnete Wasserstoffstrom in den Wasserstrom eingedüst, vermischt und in einer Vorwärmerstufe aufgeheizt. Erst kurz vor dem Reaktor wurde der vorgewärmte Zuckerstrom in den Hauptstrom zudosiert, bevor die Mischung den Reaktor mit der gewünschten Verweilzeit durchlief. Nach ca.  $30 \text{ Minuten}$  hatte die Anlage stabile Betriebsparameter (Temperatur, Druck, Volumenstrom) erreicht. Nach Verlassen des Reaktors wurde das Reaktionsgemisch in einem mit Wasser betriebenen Gegenstromkühler abgekühlt, entspannt und zur Produktabscheidung geführt.

Die Tab. 43 und Tab. 44 geben einen Überblick über die durchgeführten Versuche, die Reaktionsbedingungen sowie die sich daraus ergebenden Produktverteilungen.

#### Ergebnisse:

##### - Reduktive Hydrothermolysen von Glucose:

Bei Temperaturen unterhalb von  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  entsteht Sorbit als Hauptprodukt. Als Nebenprodukt tritt hauptsächlich Mannit auf. Die höchsten Ausbeuten an Sorbit wurden bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Verweilzeit von  $180 \text{ Sekunden}$  gefunden. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an Sorbit und Mannit zugunsten von C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Alkoholen ab.

##### - Reduktive Hydrolyse von Fructose:

Es entstehen Mannit und Sorbit als Hauptprodukte, wobei interessanterweise bei vergleichbaren Bedingungen Mannit in größerem Maße gebildet wird als bei der reduktiven Hydrolyse von Glucose, wo Sorbitol als Hauptkomponente entsteht. Nebenprodukte wurden hierbei kaum gebildet.

##### - Reduktive Hydrolyse von Xylose:

Die reduktive Hydrolyse der Pentose Xylose führt im Wesentlichen zur Bildung von Xylit. Zusätzlich wird ein weiterer C<sub>5</sub>-Zuckeralkohol gefunden. Nebenprodukte wie C<sub>2</sub>-Alkohole werden nur in geringen Mengen gebildet.



Bei der Übertragung dieser Erkenntnisse auf die Mutterlauge wurden alle Hauptprodukte nachgewiesen. Somit konnte gezeigt werden, dass aus einer Mutterlauge (Hemicelluloselösung) durch reduktive katalytische Hydrothermolysen Polyalkohole gebildet werden können.

**Tab. 43: Versuchsparameter zur Hydrothermolysen der Zucker.** Reaktor-Länge: 1 m, d = 7 mm; Ru-Katalysator; p = 100 bar (Quelle: ICT)

Nr.	Versuch	Reynolds	T [°C]	$\tau$ [sek]	Wasser [ml/min]	Edukt [ml/min]	Wasserstoff [ml/min]
1	LCB-Glu 5	59,6	100		3,82	1,24	21,89
2	LCB-Glu 6	87,8	150	180	3,66	1,19	23,67
3	LCB-Glu 7	112,3	200		3,46	1,12	24,89
4	LCB-Glu 8	131,5	250		3,20	1,04	25,36
5	LCB-Xyl 5	51	100		3,24	1,06	24,77
6	LCB-Xyl 6	75,2	150	210	3,10	1,02	26,78
7	LCB-Xyl 7	96,3	200		2,93	0,96	28,16
8	LCB-Xyl 8	112,7	250		2,71	0,89	28,70
9	LCB-Fru 5	59,6	100		3,81	1,24	24,08
10	LCB-Fru 6	87,8	150	180	3,65	1,18	26,03
11	LCB-Fru 7	112,3	200		3,45	1,12	27,37
12	LCB-Fru 8	131,5	250		3,19	1,03	27,90
13	LCB-Fru 9	51	100		3,27	1,06	20,64
14	LCB-Fru 10	75,2	150	210	3,13	1,01	22,31
15	LCB-Fru 11	96,3	200		2,95	0,96	23,46
16	LCB-Fru 12	112,7	250		2,73	0,89	23,91
17	LCB-Hem 1	51	100		3,24	1,06	24,77
18	LCB-Hem 2	75,2	150	210	3,10	1,02	26,78
19	LCB-Hem 3	96,3	200		2,93	0,96	28,16
20	LCB-Hem 4	112,7	250		2,71	0,89	28,70

Tab. 44: Ergebnisse zur Hydrothermolyse der Zucker (Quelle: ICT)

Nr.	Versuch	C- Wiederf. [%]	Umsatz [%]	Ausbeuten [%]												
				Fructose	Glucose	Xylose	Sorbit	Mannit	Xylit	HMF	Furfural	Glycerin	1,3- Propandiol	2,3- Butandiol	1,4- Butandiol	
1	LCB-Glu 5	26,5	99,2	–	–	–	103,0	4,0								
2	LCB-Glu 6	24,6	100	–	–	–	46,4	24,5								7,1
3	LCB-Glu 7	8,4	100	–	–	–	3,4					7,8		5,1		3,4
4	LCB-Glu 8	0,5	100	–	–	–										
5	LCB-Xyl 5	27,6	98,1	–	–	–			103							
6	LCB-Xyl 6	26,4	100	–	–	–		27,9	47,2			1,8				11,1
7	LCB-Xyl 7	1,3	100	–	–	–									2,2	
8	LCB-Xyl 8	0,6	100	–	–	–							4,6	2,9		
9	LCB-Fru 5	26,6	100	–	–	–	55,9	51,9								
10	LCB-Fru 6	24,4	100	–	–	–	28,0	33,8				2,5				4,8
11	LCB-Fru 7	3,8	100	–	–	–	2,1	5,0				2,3				
12	LCB-Fru 8	1,5	100	–	–	–									3,9	
13	LCB-Fru 9	25,9	100	–	–	–	54,8	51,9								
14	LCB-Fru 10	26,0	100	–	–	–	39,5	43,6	2,2			2,7				4,3
15	LCB-Fru 11	2,5	100	–	–	–	1,0									
16	LCB-Fru 12	0,5	100							Probe verworfen						
17	LCB-Hem 1	20,5	99,8	–	–	–	5,3	2,1	55							
18	LCB-Hem 2	11,2	93,1	–	–	–			22,3			1,8				2,3
19	LCB-Hem 3	3,2	100	–	–	–									2,2	
20	LCB-Hem 4	1,5	100	–	–	–								2,8		

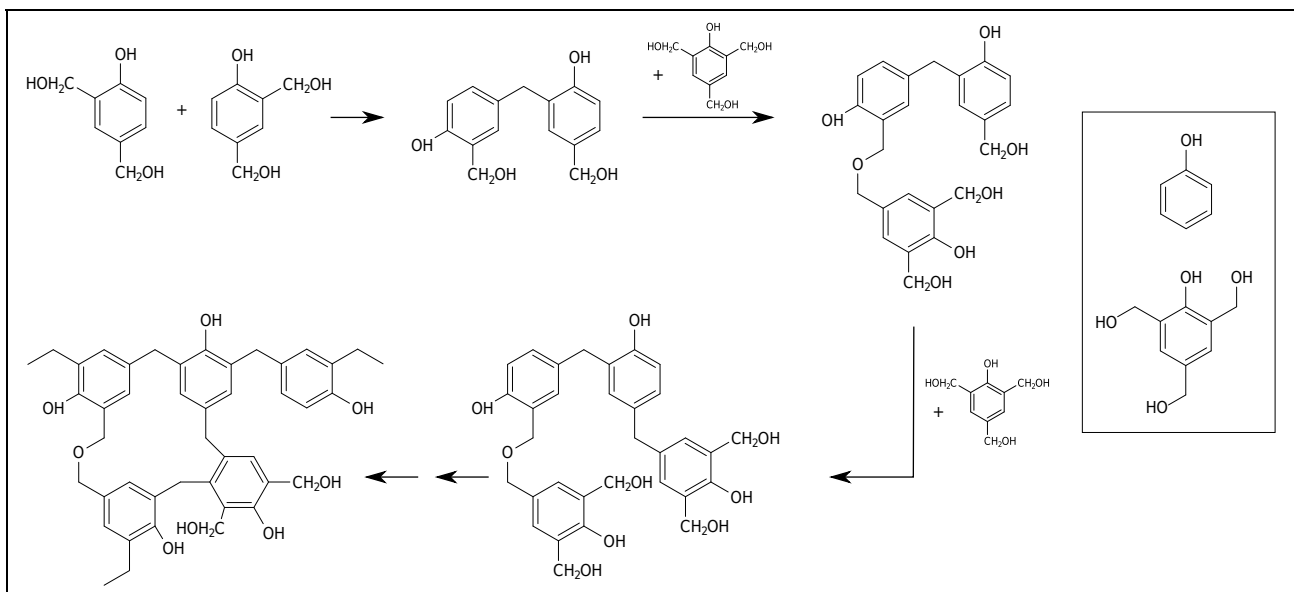
## AP3: Verwertung der Lignin-Fraktion

### 3.1 Verwertung der Lignin-Fraktion unter Erhalt der Struktur

#### 3.1.1 Lignin in Phenolharzen

Phenolharze waren die ersten im industriellen Maßstab hergestellten synthetischen Kunststoffe. 1909 begann man in Erkner bei Berlin weltweit erstmalig mit deren Produktion auf Basis des „Hitze-Druck“-Patentes von L.H. Baekeland.

Das in der Teerproduktion als Abfall anfallende Phenol ließ sich durch Kondensation mit Formaldehyd zu einem härtbaren Werkstoff verarbeiten, der sich aufgrund seiner Netzwerkstruktur durch gute thermische, mechanische und chemische Eigenschaften auszeichnet (Abb. 117).



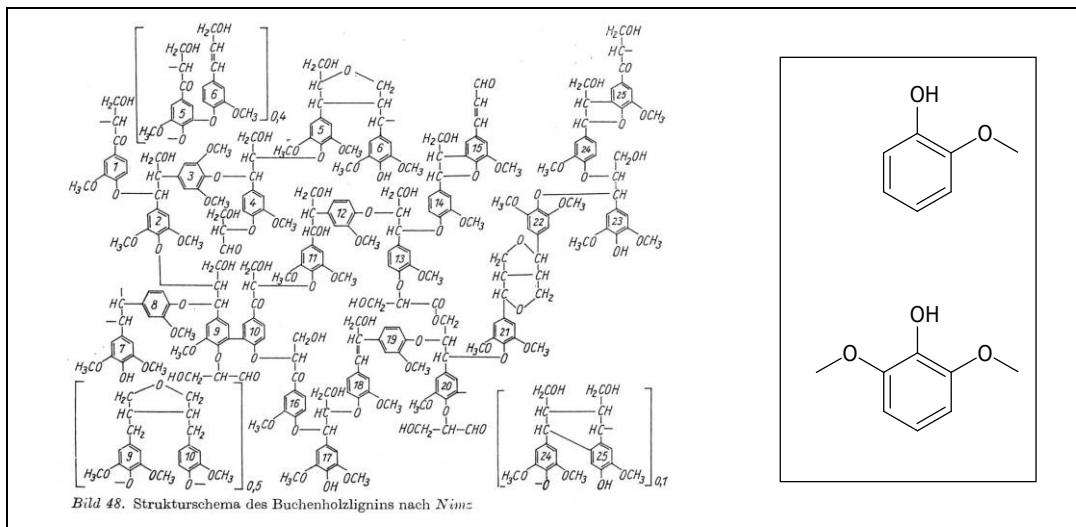
**Abb. 117: Entstehung eines Phenolharznetzwerkes<sup>7</sup> und die Grundbausteine Phenol (oben) und Trihydroxymethylphenol (unten) im kleinen Kasten** (Quelle: Dynea)

Auch in unserem modernen Zeitalter sind Produkte, die mit Phenolharzen als Bindemittel hergestellt werden, ein fester Bestandteil. Im Bau- und Konstruktionssektor werden phenolharzgebundene Holzwerkstoffe wie Spanplatten, Faserplatten, OSB, Sperrhölzer oder Brettschichthölzer oder aber auch Isolationsmaterialien verwendet. Das Gebiet der technischen Applikationen reicht von Anwendungen im Automobil- und Fahrzeugbau, über Schleifmaterialien, Gießerei- und Imprägnieranwendungen bis hin zu Schäumen oder Feuerfestmaterialien.

Neue bzw. veränderte Anforderungen oder Anwendungsgebiete erfordern genauso wie veränderte Situationen auf dem Rohstoffmarkt auch auf dem Gebiet der Phenolharze eine ständige Forschungs- und Entwicklungsarbeit. So ist neben der Entwicklung von Bindemitteln mit speziellen Eigenschaftsprofilen die Suche nach adäquaten Rohstoffen ein Schwerpunkt. Unter den Bedingungen sich verknappender – insbesondere fossiler – Rohstoffquellen, dem Bemühen, Treibhausgasemissionen zu senken und von Rohstoffimporten unabhängig zu werden, gewinnt die Suche nach nachwachsenden Rohstoffquellen zur Herstellung von Phenolharzen zunehmend an Bedeutung.

<sup>7</sup> nach Zeppenfeld, Grunwald; Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie, DRW Verlag 2005

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit des Lignins zu einem Phenolharznetzwerk – beide sind aus phenolischen Grundbausteinen aufgebaut – liegt die Verwendung von Lignin in Phenolharzen nahe und wurde schon seit langer Zeit untersucht (siehe Abb. 118). Eine Vielzahl von Veröffentlichungen und auch Patenten steht einer relativ seltenen tatsächlichen technischen Nutzung entgegen. Möglicherweise ist das der Tatsache geschuldet, dass Lignin bisher als Abfall – hauptsächlich der Zellstoffproduktion – anfiel, und als solcher zumeist energetisch genutzt wurde. Eine stoffliche Verwertung erfolgte eher in Form von Beimengungen, z.B. zur Kostenreduzierung von Harzen. Erschwerend für eine qualifizierte stoffliche Nutzung war bisher die unzureichend vorliegenden Analysenergebnisse der oft im Gemisch mit Resten der Aufschlusschemikalien vorliegenden Lignine.



**Abb. 118: Strukturvorschlag für Buchenlignin nach Nimz<sup>8</sup> und Grundbausteine Guajacol (oben) and Syringol (unten) im kleinen Kasten** (Quelle: Dynea)

Das im Bioraffinerieprozess anfallende Lignin ist dagegen gut untersucht. Es zeichnet sich durch hohe Reinheit, relativ geringe Molekülgröße und Einheitlichkeit aus. Damit sollte es gut als Rohstoff zur (partiellen) Substitution von Phenol in der Synthese von Phenolharzen geeignet sein.

Voraussetzung für eine tatsächliche Nutzung als alternativer Rohstoff ist eine stabile Verfügbarkeit bei gleichbleibender Qualität. Wie für jeden anderen Rohstoff auch, wird es Qualitätsfestlegungen geben müssen, um die Reproduzierbarkeit der Eigenschaften des Rohstoffes und auch der Bindemittel und der daraus hergestellten Finalprodukte gewährleisten zu können. Möglicherweise sind die Toleranzgrenzen in der Qualität abhängig von der konkreten Applikation und müssen daher für die unterschiedlichen potentiellen Einsatzmöglichkeiten überprüft werden.

Gegenstand der in diesem Arbeitspaket vorgesehenen Arbeiten ist es daher, die aus dem Bioraffinerieverfahren gewonnenen Ligninfraktionen hinsichtlich ihrer Eignung als Phenolersatz in den unterschiedlichen Applikationsgebieten zu prüfen, den möglichen Substitutionsgrad zu ermitteln, die Konstanz der Ligninqualität zu bewerten und auf Basis dieser Ergebnisse potentielle Kunden zu interessieren um eine Marktrelevanz für modifizierte Produkte abschätzen zu können.

<sup>8</sup> Blazej; Chemie des Holzes, Fachbuchverlag Leipzig 1979

### 3.1.1.1 Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit Ligninen unterschiedlicher Molekulargewichte (Uni-HH/TI)

Der Organosolv-Aufschluss mit Ethanol/Wasser bietet die Möglichkeit besonders reine Lignine zu gewinnen. Darüber hinaus können über eine gezielte Prozessführung und die Art der Ligninfällung die Eigenschaften der Lignine variiert werden. Soll für die Synthese von Phenolharzen ein Teil des Phenols durch Lignin ersetzt werden, so stellt sich die Frage, wie die Lignineigenschaften die Klebstoffqualität beeinflussen. Ziel der in diesem Abschnitt vorgesehenen Untersuchungen war es daher, den Einfluss der Ligninqualität, vor allem des Molekulargewichtes der Organosolv-Lignine auf die Kennwerte und Verklebungseigenschaften der Lignin-Phenolharze zu prüfen.

#### 3.1.1.1.1 Eigenschaften der Lignine

Aus dem Organosolv Prozess wurde drei Lignine verschiedener Molmassen herangezogen (Tab. 45). Das Organosolv-Lignin mit dem geringsten Molekulargewicht (L-OL, Kochung L136) hat die niedrigste Dispersität, während M-OL (Kochung L131) und H-OL (Präzipitat in Ablauge der Kochung L136) eine deutlich breitere Verteilung des Molekulargewichtes erkennen lassen.

Insgesamt weisen die Organosolv-Lignine eine hohe Reinheit auf, so beträgt der Aschegehalt maximal 0,1 % und der Restkohlenhydratgehalt der untersuchten Lignine zwischen 0,9 % und 1,4 %. Zusätzlich wurde als Vergleichsmessung ein technisches Lignin (Kraftlignin, KL) mit einem vergleichsweise hohen Molekulargewicht und großer Dispersität herangezogen.

**Tab. 45: Molekulargewicht, Dispersität und Zusammensetzung der eingesetzten Lignine** (Quelle: Uni-HH/TI)

Lignin	Mw [g/mol]	D Mw/Mn	OMe [%]	S [%]	KH [%]	Asche [%]	T <sub>g</sub> [°C]	Aufschluss		
								T [°C]	t [min]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [%]
L-OL	2.570	2,8	22,2	-	1,05	< 0,1	131	170	90	0,8
M-OL	4.600	4,7	16,3	-	0,93	< 0,1	134	180	240	-
H-OL	9.340	5,2	18,6	-	1,44	< 0,1	161	170	90	0,8
Kraft	10.600	5,7	10,9	2,0	1,50	5,8	169	NH-Kraftaufschluss		

Die Glasübergangstemperaturen liegen zwischen 131 °C und 169 °C, wobei keine direkte Korrelation zwischen T<sub>g</sub> und dem mittleren Molekulargewicht erkennbar ist. Beispielsweise unterscheiden sich die Molekulargewichte von L-OL und M-OL um ca. 2.000 g/mol, während die Glasübergangstemperaturen dieser Produkte in einem sehr ähnlichen Temperaturbereich (131 °C bzw. 134 °C) liegen. Im Gegensatz dazu weisen H-OL und Kraft-Lignin deutlich höhere Glasübergangstemperaturen von 161 °C bzw. 169 °C auf. Offenbar wird die Beweglichkeit der Molekülketten erst bei diesen Molekulargewichten signifikant eingeschränkt. Das Nadelholz Kraftlignin hat mit 10,9 % erwartungsgemäß den niedrigsten Gehalt an Methoxylgruppen. Bei den Organosolv-Ligninen wurden OCH<sub>3</sub>-Anteile zwischen 22,2 % und 16,3 % gemessen, wobei M-OL und H-OL einen geringfügig niedrigeren Methoxylgruppengehalt aufweisen als L-OL. Dies könnte möglicherweise für die Vernetzung dieser Lignintypen vorteilhaft sein.

Mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie wurde die Anzahl unterschiedlicher Hydroxylgruppen ermittelt (Abb. 119). Das Kraft-Lignin hat mit 4,6 mmol/g den höchsten Anteil freier aromatischer OH-Gruppen. Wie bei einem Nadelholz-Lignin zu erwarten, dominieren aromatische OH-Gruppen an Guajacyl-Einheiten. Dagegen zeichnen sich die Organosolv-Lignine durch einen wesentlich geringeren Anteil an guajacylgebundenen OH-Gruppen aus. Hier dominieren freie aromatische Hydroxylgruppen an Syringyl-Bausteinen. Für eine gute Vernetzung des Lignins sind möglichst viele Verknüpfungspunkte am aromatischen Ring, sowie eine hohe Anzahl freier aromatischer OH-Gruppen wünschenswert. Daher sollte das Kraft-Lignin besonders für die Phenol-Substitution in LPF-Harzen geeignet sein. Bei den Organosolv-Ligninen nimmt die Anzahl freier aromatischer OH-Funktionen mit zunehmendem Molekulargewicht ab. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich von L-OL mit M-OL. Die Anzahl der aliphatischen OH-Gruppen bleibt hingegen bei nahezu allen Ligninen auf einem vergleichbaren Niveau. Lediglich M-OL weist mit 3,5 mmol/g einen geringfügig höheren Gehalt an aliphatischen OH-Funktionen auf, was in diesem Fall vermutlich auf den katalysatorfreien Aufschluss zurückzuführen sein könnte. Alle Lignine enthalten weniger als 0,5 mmol/g freie OH-Gruppen an kondensierten Lignin-Bausteinen.

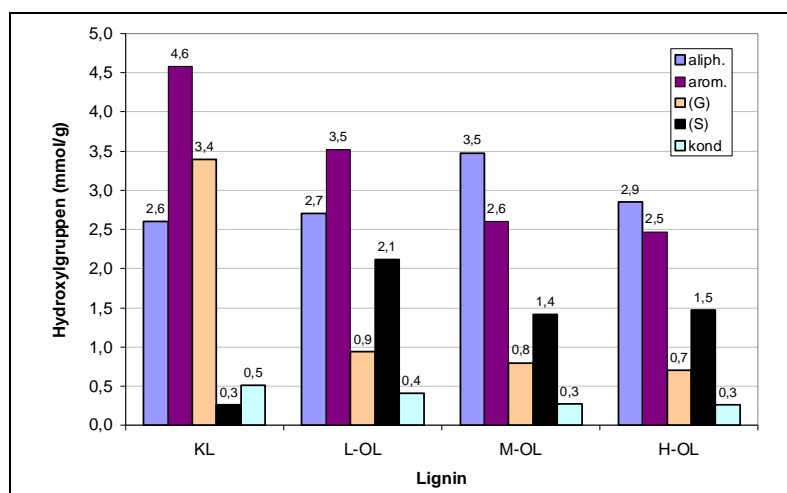


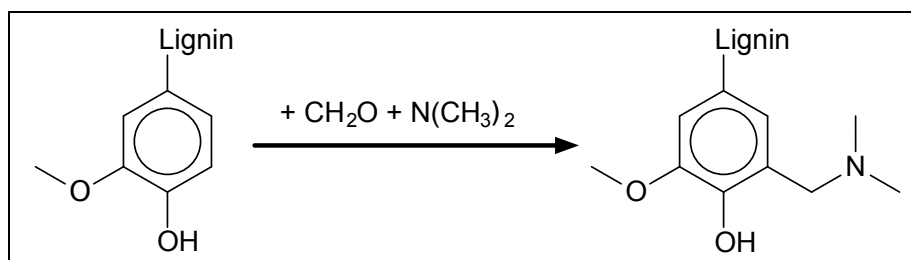
Abb. 119: Hydroxylgruppen von Kraft- und Organosolv-Ligninen gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie (Quelle: Uni-HH/TI)

Auf der Basis von CHN-Analyse, Methoxygruppenbestimmung und den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopie lassen sich die  $\text{C}_{900}$ -Formeln der eingesetzten Lignine berechnen (Tab. 46). Sie ermöglichen einen schnellen Vergleich der Zusammensetzung von jeweils 100  $\text{C}_9$ -Einheiten der Makromoleküle.

Tab. 46:  $\text{C}_{900}$ -Formeln der eingesetzten Lignine (Quelle: Uni-HH/TI)

Lignin	$\text{C}_{900}$ -Formel	$M_w$ [g/mol]	$M_w/\text{C}_9$ [g/mol]
L-OL	$\text{C}_{900}\text{H}_{630}\text{O}_{115}(\text{OH}_{\text{aliph.}})_{54}(\text{OH}_{\text{arom.}})_{70}(\text{OMe})_{142}$	2.570	198
M-OL	$\text{C}_{900}\text{H}_{720}\text{O}_{153}(\text{OH}_{\text{aliph.}})_{66}(\text{OH}_{\text{arom.}})_{50}(\text{OMe})_{100}$	4.600	191
H-OL	$\text{C}_{900}\text{H}_{679}\text{O}_{156}(\text{OH}_{\text{aliph.}})_{55}(\text{OH}_{\text{arom.}})_{48}(\text{OMe})_{116}$	9.340	193
Kraft	$\text{C}_{900}\text{H}_{712}\text{O}_{217}(\text{OH}_{\text{aliph.}})_{52}(\text{OH}_{\text{arom.}})_{92}\text{S}_{12}(\text{OMe})_{70}$	10.600	201

Zur Ermittlung, der für eine Vernetzung tatsächlich zugänglichen Ringpositionen, wurden die Lignine mit Dimethylamin und Formaldehyd umgesetzt. Das Ergebnis ist der Austausch des aktiven Wasserstoffatoms am aromatischen Ring durch eine Aminomethylgruppe (Abb. 120). Über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes in den Reaktionsprodukten lässt sich die Anzahl reaktiver Ringpositionen pro C<sub>9</sub>-Einheit berechnen.



**Abb. 120: Mannich-Reaktion zur Ermittlung der zugänglichen Ringpositionen** (Quelle: Uni-HH/TI)

Wie Tab. 47 zeigt, wird vom Kraft-Lignin 1,2 bis 1,5 mal mehr Stickstoff angelagert als bei den Organosolv-Ligninen. Obwohl Kraft-Lignin nahezu viermal mehr freie aromatische OH-Funktionen an Guajacyl-Einheiten aufweist als die Organosolv-Produkte (vergl. Abb. 119), kann das hohe Vernetzungspotenzial des Kraft-Lignins offenbar nicht vollständig genutzt werden.

**Tab. 47: Stickstoffgehalt der Lignine nach Mannich-Reaktion und Anteil reaktiver Ringpositionen** (Quelle: Uni-HH/TI)

Lignin	N [%]	Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> /C <sub>9</sub>
L-OL	1,59	0,22
M-OL	1,93	0,26
H-OL	1,74	0,24
Kraft	2,41	0,34

### 3.1.1.1.2 Eigenschaften der Phenol- und Lignin-Phenolharze

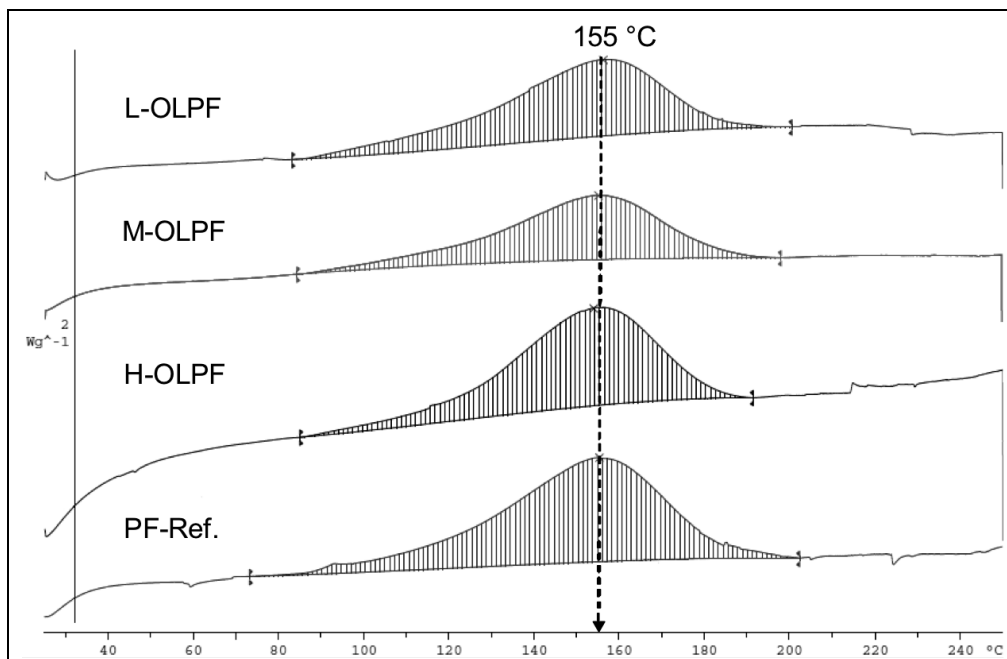
Die Synthese der Harze erfolgte nach einer Standardrezeptur, wobei zur Herstellung der Lignin-Phenolharze (LPF-Harze) Lignin, Phenol und Formaldehyd copolymerisiert wurden. Auf diese Weise lässt sich für alle Harze ein enger Viskositätsbereich zwischen 400 und 560 mPa·s erreichen. In den Lignin-Phenolharzen (LPF-Harze) wurden jeweils 20 % (w/w) der Phenolmenge durch das entsprechende Lignin ersetzt. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der hergestellten Klebstoffe sind in Tab. 48 zusammengefasst. Alle LPF-Produkte zeigen eine längere Gelzeit als die unmodifizierte Phenolharz-Referenz. Es wird jedoch deutlich, dass mit zunehmendem Molekulargewicht des eingesetzten Lignins eine Verkürzung der Gelzeit eintritt. Alle Harze zeigen einen sehr niedrigen Formaldehydgehalt und entsprechen diesbezüglich den Vorgaben der Industrie.

Die Thermoanalyse der Härtungsreaktion mittels Differential Thermal Analysis (DSC) zeigt, dass durch die Zugabe von Organosolv-Ligninen die Reaktionswärme der Harze gegenüber der PF-Referenz verringert wird (Tab. 48 und Abb. 121).

**Tab. 48: Zusammensetzung und Eigenschaften der PF und LPF Harze** (Quelle: Uni-HH/TI)

Harz	nfA [%]	Alkali [%]	Visk. [mPa·s]	Gelzeit [mm:ss]	HCHO [%]	ΔH [J/g]
PF-Ref.	42,0	9,4	556	18:43	0,07	158
L-OLPF	45,4	9,4	403	40:34	0,08	125
M-OLPF	44,9	9,3	534	34:38	0,09	121
H-OLPF	45,0	9,4	554	32:00	0,10	136
KLPF	43,3	9,3	410	28:05	0,14	177

Eine Ausnahme ist das LPF-Produkt mit Kraft-Lignin, das eine höhere Reaktionsenthalpie als das unmodifizierte PF-Harz aufweist. Die aus DSC-Messungen nach der Kissinger Methode ermittelten Aktivierungsenergien der LPF-Harze sind insgesamt jedoch nur geringfügig höher als bei der Referenz.



**Abb. 121: Vergleich der DSC-Messungen von LPF-Harzen und PF-Referenz** (Quelle: Uni-HH/TI)

**3.1.1.1.3 Verklebungs- und Härtungseigenschaften der Harze**

Die Verklebungseigenschaften wurden mit Hilfe der ABES-Methode getestet. Hierbei wird die Zugfestigkeit von verklebten Furnierstreifen in Abhängigkeit von Pressdauer und Temperatur bestimmt. Die Entwicklung der Zugscherfestigkeiten zeigt Abb. 122.

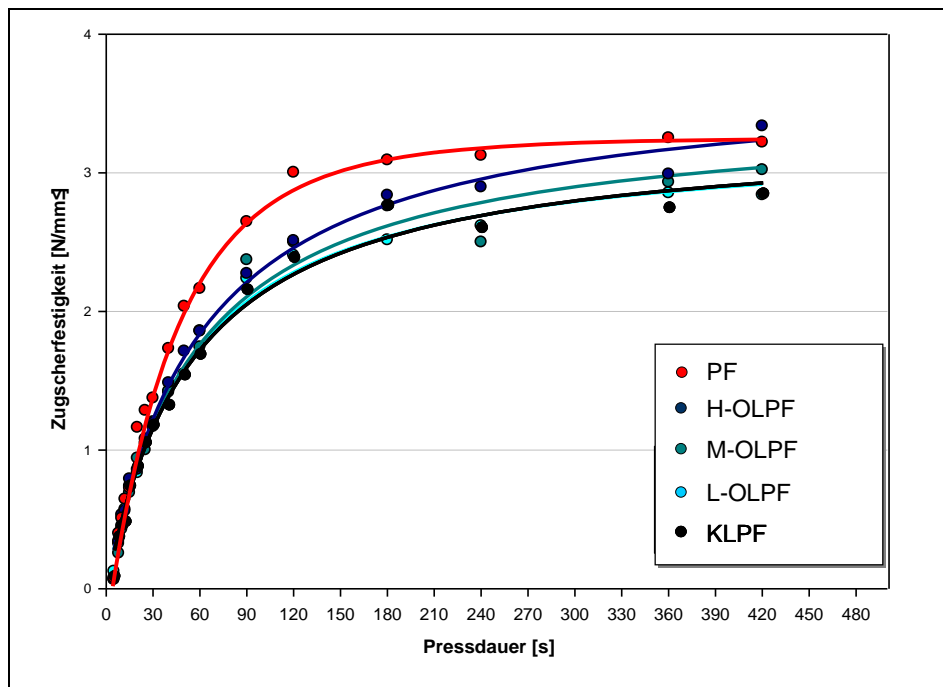
Prinzipiell wird in der Anfangsphase ein schneller linearer Anstieg der Festigkeit beobachtet. Bis zu einer Pressdauer von 30 s ist die Geschwindigkeit des Festigkeitszuwachses für alle Harze nahezu gleich. Im weiteren Verlauf (Pressdauer 60 – 180 s) schwächt sich der Festigkeitszuwachs zunächst ab. In dieser Phase wird erstmals eine leichte Differenzierung der Harze hinsichtlich der



Festigkeitsausbildung festgestellt. Ab einer Pressdauer von etwa 180 Sekunden lässt sich dann nur noch eine langsame Verbesserung der Verklebungsgüte beobachten bis schließlich ein Grenzwert des Festigkeitsniveaus erreicht wird.

Auffälligerweise zeigen alle LPF-Harze ab einer Pressdauer von ca. 30 Sekunden eine nachlassende Dynamik des Festigkeitsaufbaus. Während mit der PF-Referenz nach einer Pressdauer von 3 Minuten bereits die Endfestigkeit erreicht wird, bauen die LPF-Produkte bis zum Abbruch der Messung weiterhin Festigkeit auf. Die ABES-Messungen zeigen auch, dass das unter Verwendung von hochmolekularem Organosolv-Lignin erzeugte Harz (H-OLPF) schneller geliert als alle anderen LPF-Produkte. Dies wurde auch bei der Messung der Gelzeit festgestellt.

H-OLPF erreicht bei Abbruch der Messung das Festigkeitsniveau der PF-Referenz. Harze mit den Organosolv-Ligninen M-OL und L-OL weisen dagegen geringere Endfestigkeiten auf. Auch mit Kraft-Lignin kann die Bindungsqualität der PF-Referenz nicht erreicht werden, obwohl das Lignin selbst gute Voraussetzungen für die Einbindung in das Harznetzwerk aufweist.

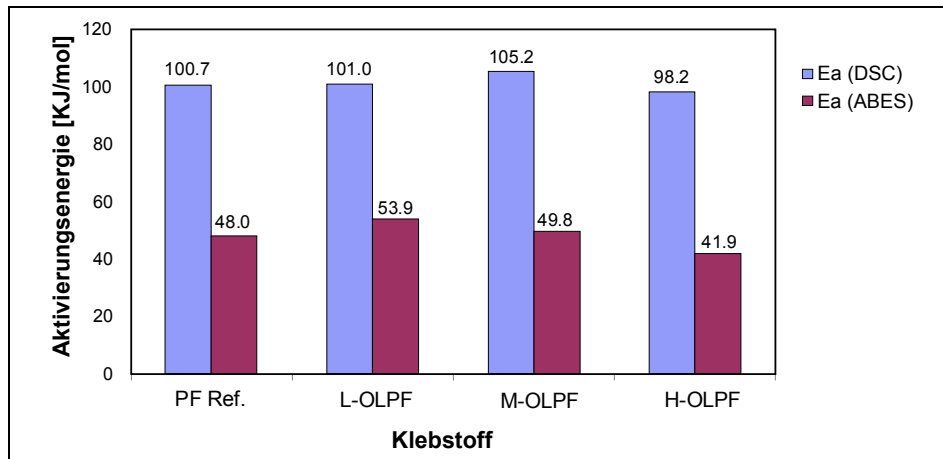


**Abb. 122: Entwicklung der Zugscherfestigkeit von PF- und LPF-Harzen nach ABES-Test bei einer Presstemperatur von 105 °C (Quelle: Uni-HH/TI)**

Während DSC-Messungen nur den chemischen Vernetzungsvorgang widerspiegeln, kann mit den ABES-Messungen auch das Gelierverhalten auf dem Werkstoff erfasst werden. Daher wurden sowohl DSC- als auch ABES-Messungen zur Ermittlung der Reaktionskinetik und zur Berechnung von Aktivierungsenergien genutzt (Abb. 123). Mit Hilfe der ABES-Methode wurde die Festigkeitsentwicklung der unterschiedlichen Klebstoffsysteme bei kurzen Presszeiten und Temperaturen zwischen 95 °C und 140 °C gemessen. Aus der Geschwindigkeit der Festigkeitsentwicklung und der Presstemperatur lässt sich in Anlehnung an KISSINGER die Aktivierungsenergie berechnen.

Die DSC-Messungen ergeben für die PF- und LPF-Harze Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) im Bereich von 98 bis 105 kJ/mol. Es wird deutlich, dass sich durch den Ligninanteil in den LPF-Harzen die Aktivierungsenergie nur wenig ändert. Wird der Härtungsvorgang mittels ABES ausgewertet, so ergeben sich Aktivierungsenergien im Bereich von 42 bis ca. 54 kJ/mol. Verglichen mit den DSC-

Messungen werden in Gegenwart des Holzes deutlich verringerte Aktivierungsenergien festgestellt. Mit Hilfe alternativer Untersuchungsmethoden wurde dieser Effekt auch von anderen Autoren beobachtet. Bei dem Vergleich der LPF-Harze zeigt sich zudem, dass die Aktivierungsenergie der LPF-Harze mit zunehmendem Molekulargewicht der eingesetzten Lignine von 54 kJ/mol auf 42 kJ/mol verringert wird. Gleichwohl weisen die DSC-Messungen und die ABES-Ergebnisse darauf hin, dass bei der Aushärtung der hier untersuchten LPF-Harze eine geringere Vernetzungsdichte am besten ausgeglichen werden kann wenn höhermolekulares Organosolv-Lignin verwendet wird.



**Abb. 123: Vergleich der Aktivierungsenergien gemäß der DSC- und ABES-Messungen.** (Quelle: Uni-HH/TI)

Als ein wichtiges Resultat ergab sich, dass bei der Zugscherfestigkeitsprüfung von verklebten Furnierstreifen mit Hilfe der ABES-Methode Lignin-Phenolharz-Klebstoffe mit höhermolekularen Ligninen bessere Festigkeitswerte zeigten. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass mit Buchen-Organosolv-Ligninen LPF-Harze hergestellt werden können, deren Qualität nicht durch den Einsatz von Nadelholz-Kraft-Lignin übertroffen wird, obwohl das NH-Kraftlignin selbst bessere Eigenschaften für die Einbindung in das Harznetzwerk aufweist.

Trotz der vergleichsweise guten Eigenschaften der Ligninfraktion mit dem höchsten Molekulargewicht wird dieses Lignin voraussichtlich nicht in großem Maße in der Lignocellulose-Bioraffinerie anfallen, da es sich um eine Charge handelt, die ohne Wasserzugabe durch Abkühlen der Ablauge präzipitiert. Weiterführende Untersuchungen wurden folglich nur mit zwei verschiedenen Molekulargewichten durchgeführt.

### 3.1.1.2 Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit Ligninen unterschiedlicher Molekulargewichte (Dynea)

Im Laufe des Bearbeitungszeitraumes standen der Dynea Erkner GmbH verschiedene Fraktionen aus dem Organosolvprozess zur Verfügung, die aus den Laboranlagen in Hamburg (Uni-HH/TI, Tab. 49a) bzw. Pfnitztal (ICT, Tab. 49b) stammten. Nach Fertigstellung der Pilotanlage in Leuna (CBP, Tab. 49c) konnten auch Lignine aus den *scale up*-Versuchen, bzw. der dortigen Produktion verwendet werden.

Die in Tab. 49a aufgeführten Lignine wurden zu Harzsynthesen verwendet. Sie standen in ausreichender Menge bereit.

**Tab. 49a: Ligninfraktionen der Uni-HH/TI** (Quelle: Dynea)

OL-1	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster 2010
OL-2	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster 2012
BTS 04/11	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Dez. 2011
BTS 06/11	Buchenholzlignin mit 12,5%Rinde	Bioraff II, Muster Dez. 2011

Die RAF-Lignine (Tab. 49b) wurden am Fraunhofer ICT in gezielten Versuchen zur Erzeugung von Ligninen mit unterschiedlicher Molmassenverteilung hergestellt. Dazu wurden die Temperatur und die Verweilzeit während des Aufschlusses variiert.

**Tab. 49b: Ligninfraktionen des ICT mit unterschiedlicher Molmassenverteilung** (Quelle: Dynea)

RAF 107 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 108 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 108 WL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 109 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 110 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 110 WL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 111 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 112 AL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012
RAF 112 WL	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster Aug. 2012

**Tab. 49c: Ligninfraktionen aus der Pilotanlage des Fraunhofer CBP** (Quelle: Dynea)

OSL-7-2013	Buchenholzlignin	Bioraff II, Leuna, 7-2013
OSL-10-2013	Buchenholzlignin	Bioraff II, Leuna, 10-2013
OSL-11-2013	Buchenholzlignin	Bioraff II, Muster 11-2013

### 3.1.1.2.1 Eigenschaften der Lignine

#### 3.1.1.2.1.1 Partikelgröße des Lignins

Die Organosolv-Lignine lagen als braunes trockenes Material vor. Je nach Lieferung war das Lignin eher ein rieselfähiges Pulver oder auch klumpig (siehe Fotos in Abb. 124). Diese trockene Form ist gut lagerfähig und handhabbar. Die Partikel haben allerdings unterschiedliche Größenverteilungen, bzw. liegen, wie aus den Fotos ersichtlich ist, unterschiedlich stark agglomeriert vor. Das ergaben auch die Analysen der Partikelgrößenverteilung, die mit Hilfe eines Gerätes der Firma Sympatec (Prinzip der Laserbeugung) bestimmt wurden.

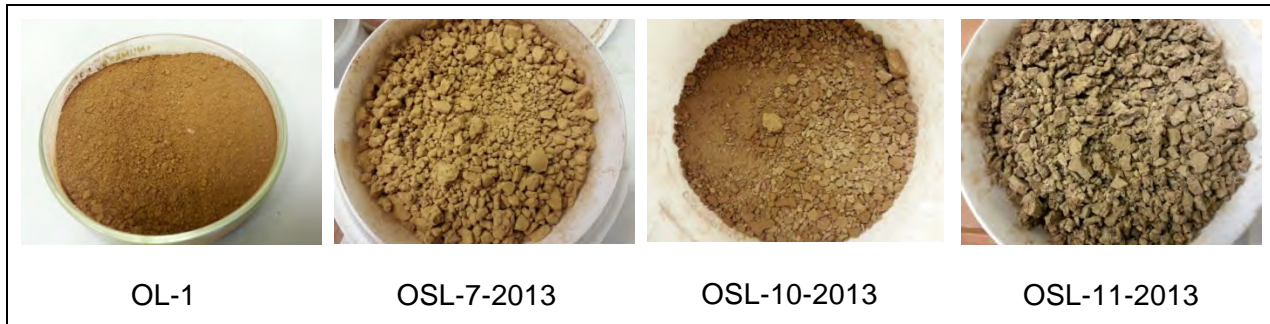


Abb. 124: Fraktionen von Organosolvlignin (Labor und Pilotanlage) (Quelle: Dynea)

Die Partikeldimensionen liegen im Bereich zwischen 1 und 300 µm, wobei die Verteilung aufgrund der Zusammenbackungen sehr verschieden ist. Die Zahlen in Tab. 50 geben den prozentualen Anteil aller Partikel an, der durch ein Sieb der angegebene Partikelgröße durchgehen, also kleiner sind als die Siebgröße. In Abb. 125 ist die prozentuale Korngrößenverteilung der einzelnen Fraktionen grafisch veranschaulicht. Solange die Löslichkeit des Lignins in der späteren Verarbeitung nicht beeinträchtigt ist, braucht die Agglomeration keine weitere Beachtung zu finden.

Tab. 50: Korngrößenverteilung (prozentualer Siebdurchgang) von Fraktionen des Organosolvlignins (Quelle: Dynea)

Lignin	Partikelgröße [µm]							
	10	32	45	63	70	90	146	294
OL- 1 [%]	44,42	62,33	67,20	72,34	74,12	78,82	88,85	100,0
OSL- 7-2013 [%]	69,04	81,17	83,05	84,99	85,66	87,51	92,28	100,0
OSL-10-2013 [%]	32,92	63,11	70,01	75,35	76,88	80,60	88,71	100,0
OSL-11-2013 [%]	16,97	34,83	43,02	52,14	55,22	62,93	79,20	100,0

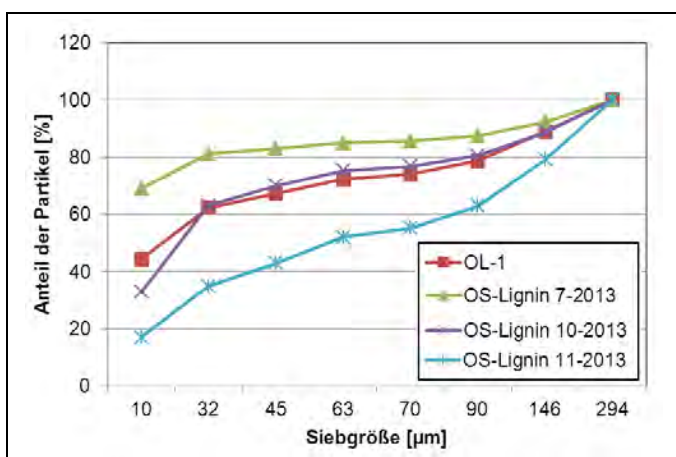


Abb. 125: Korngrößenverteilung von Fraktionen des Organosolv Lignin; prozentualer Siebdurchgang (Messung nach dem Prinzip der Laserbeugung) (Quelle: Dynea)

### 3.1.1.2.1.2 Löslichkeit der Lignine

Die Verarbeitung der Lignine in Phenolharzen kann aber nur bei einer Lösbarkeit im Medium erfolgen. Deshalb wurden Löslichkeitstests vorgenommen, bei der in erster Linie die praktischen Ge-

sichtspunkte im Focus standen. Die im Berichtszeitraum zur Verfügung gestellten Lignine verhielten sich diesbezüglich ähnlich. Zwischen unterschiedlichen Fraktionen wurden, wenn überhaupt, nur geringe Unterschiede festgestellt (siehe Tab. 51).

**Tab. 51: Löslichkeit der Organosolv-Lignine** (Quelle: Dynea)

Medium	Beobachtung
Wasser kalt	teilweise löslich, Bodensatz bleibt
Wasser heiß	teilweise löslich, Bodensatz bleibt
NaOH (45%) kalt/heiß	teilweise löslich, dunkle Klümpchen bleiben
Phenol	löslich
Na-Phenolat	sehr gut löslich
Methanol	unlöslich

Für die Verwendung als Phenolersatz in der Synthese von Resolen ist eine Verträglichkeit mit Phenol von entscheidender Bedeutung. Der erste Syntheseschritt ist bekanntermaßen die Aktivierung des Phenols durch Phenolatbildung mit alkalischen Katalysatoren<sup>9</sup>. Aufgrund der Ähnlichkeit des Lignins zum Phenol ist hier eine sehr gute Verträglichkeit festzustellen, solange die Alkalizugabe zum Gemisch aus Phenol und Lignin erfolgt.

### 3.1.1.2.1.3 Chromatographische Analyse der Ligninfraktionen

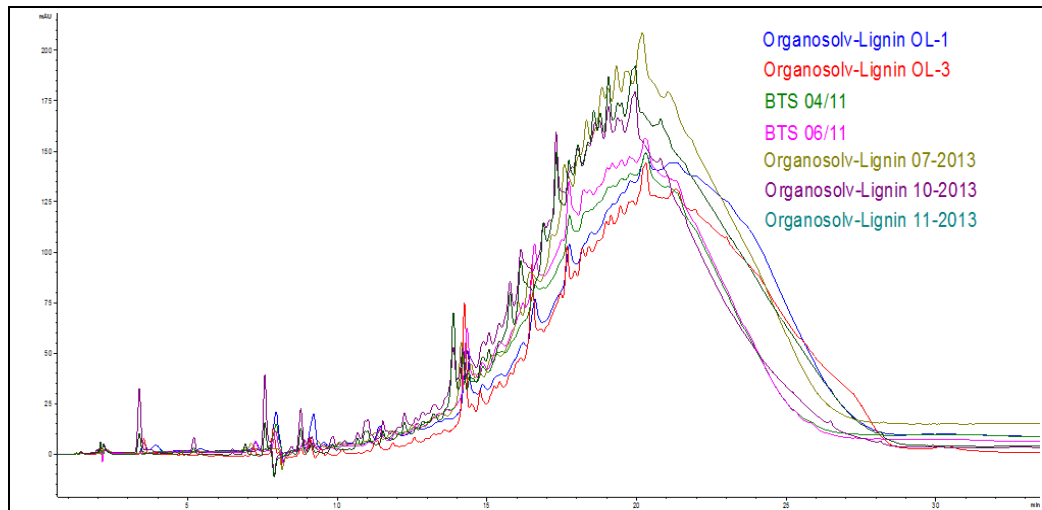
Da die Lignine auch in Tetrahydrofuran löslich sind, konnte eine Untersuchung mittels HPLC vorgenommen werden (Abb. 126 und Abb. 127). Diese Analytik wurde unter den Bedingungen durchgeführt, unter denen üblicherweise Phenolharze charakterisiert werden:

#### Analysenbedingungen:

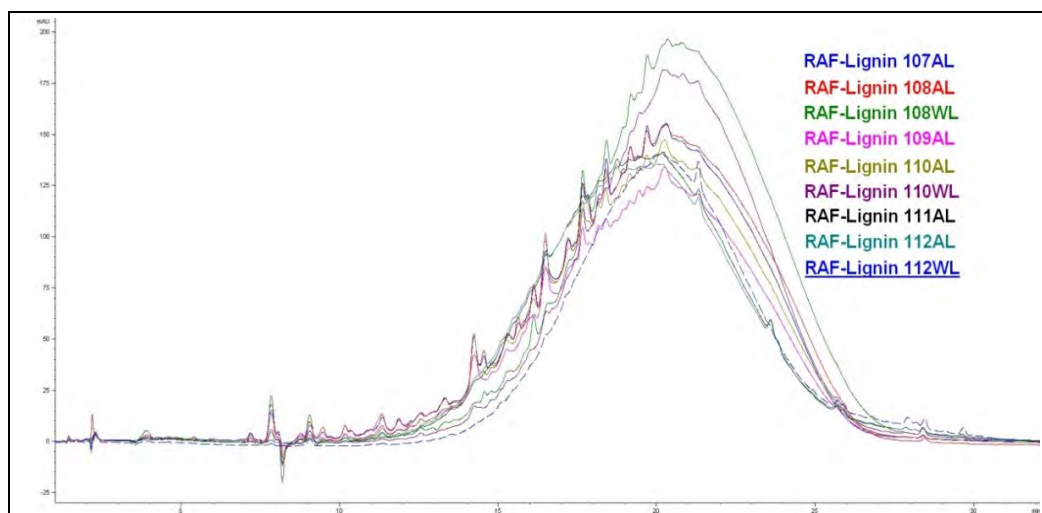
- Säulenmaterial: RP 18 / 100 × 4,6
- Lösemittel THF: Gradient THF/Wasser 5 % bis 100 % in 40 min
- Detektor UV 280 nm

Die Auftrennung in einzelne Bestandteile ist unter diesen Bedingungen nicht mehr gegeben, so dass sich ein breiter Peak ergibt. Die Retentionszeiten liegen für alle getesteten Lignine in einem ähnlichen Bereich. Unterschiedliche Peakbreiten und -höhen lassen auf Unterschiede in der Molmassenverteilung in gewissen Grenzen schließen. So scheinen diesen Analysen zufolge die BTS-Fractionen und die Charge OL-10-2013 aus der Pilotanlage eine geringere Breite der Molmassenverteilung aufzuweisen als die anderen OL-Typen. Der Anteil an höhermolekularen Bestandteilen scheint geringer zu sein.

<sup>9</sup> J. Ulbricht; Grundlagen der Synthese von Polymeren, Kapitel 13.3.1

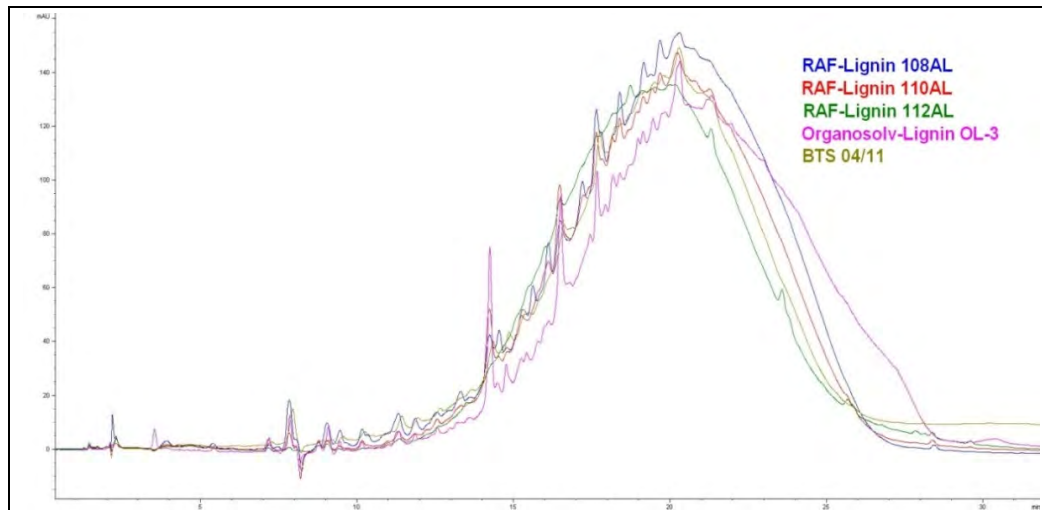


**Abb. 126: HPLC-Chromatogramme von Organosolv-Ligninen aus dem LCB-Verfahren (Quelle: Dynea)**



**Abb. 127: HPLC-Chromatogramme von RAF-Ligninen (Quelle: Dynea)**

Ein vergleichbares Bild ergibt sich für die Lignine, die gezielt unterschiedliche Molmassen haben sollten (RAF-Lignine). Die Unterschiede liegen hier in der Peakhöhe und auch in der Breite. Um die Ergebnisse besser einschätzen zu können, sind in Abb. 128 die Chromatogramme der OL-3 und BTS 04/11-Fractionen mit den RAF-Ligninen aus unterschiedlichen Aufschlussbedingungen zum Vergleich übereinandergelegt worden. So ist das BTS 04/11 dem RAF-Lignin 112AL am ähnlichsten. Beide haben eine enge Verteilung der Molmasse und eine kleinere mittlere Molmasse, verglichen mit den anderen Fraktionen. Eine breitere Verteilung und vor allem auch eine Verschiebung zu Bestandteilen mit höherer Molmasse ist für das OL-3 zu beobachten, während die beiden RAF-Lignine 108 und 110 dazwischen liegen.



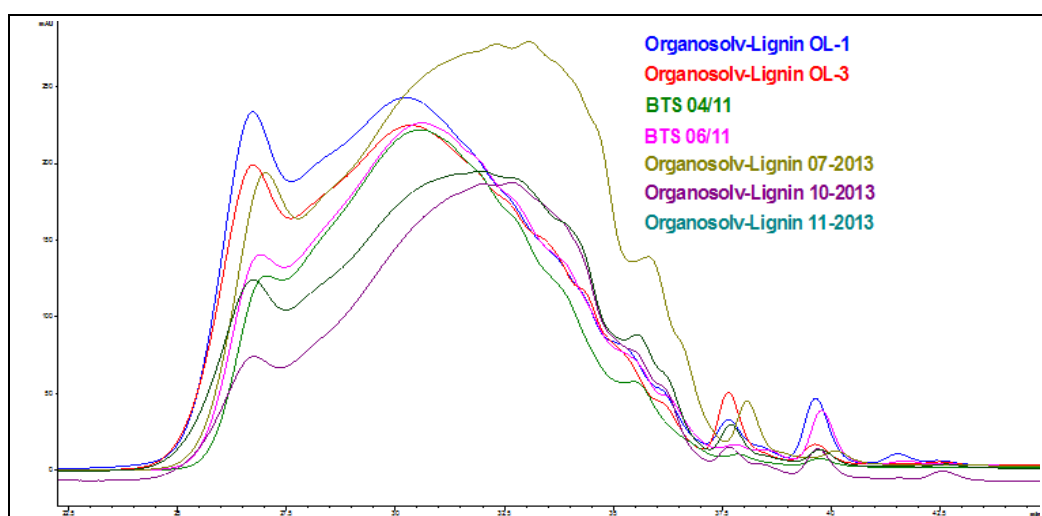
**Abb. 128: Vergleich der HPLC-Chromatogramme unterschiedlicher Ligninfraktionen** (Quelle: Dynea)

Diese Feststellung kann durch die Analyse mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestätigt werden.

Analysenbedingungen:

- Säulenmaterial: PL Gel 8 × 300
- Lösemittel und Fließmittel: THF
- Detektor UV 280 nm, RI

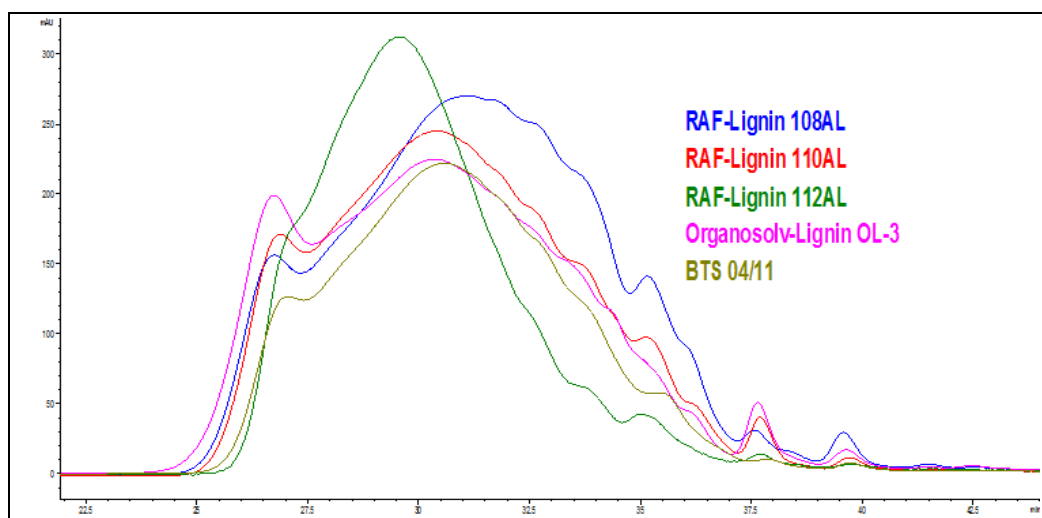
In Abb. 129 dargestellte Chromatogramme zeigen im Vergleich, dass in den OL-Typen Anteile mit höherer Molmasse in größerem Anteil vorliegen (Ausmaß der Peaks mit niedrigster Retentionszeit). Etwas niedermolekularer scheint das OSL 07-2013 zu sein, bzw. ist die Verteilung der Molmassen innerhalb der Fraktion auf den mittleren Bereich konzentriert.



**Abb. 129: GPC-Chromatogramme von Organosolv-Ligninen aus dem LCB-Verfahren** (Quelle: Dynea)

In Abb. 130 sind die GPC-Chromatogramme vom OL-3, BTS 04 und RAF-Ligninen, die in unterschiedlichen Aufschlussbedingungen gewonnen wurden, zusammen dargestellt. Auch hieraus geht hervor, dass BTS 04/11 und RAF 112 die engeren Verteilungen der Molmasse aufweisen, wengleich die Chromatogramme dennoch auf unterschiedliche Verteilung der einzelnen Ligninmoleküle schließen lassen. Den GPC-Ergebnissen nach hat das OL-3 eine ähnliche Verteilung wie das Lignin RAF-110AL.

Für die praktische Verwendung der Lignine bedeuten diese vergleichenden Ergebnisse, dass die bisher zur Verfügung gestellten Lignine aus Labor- bzw. Technikumsversuchen zwar nicht unbedingt identisch, aber innerhalb eines gewissen Toleranzbereiches von ihrer Molmassenverteilung relativ ähnlich sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass für die Versuche zur partiellen Substitution von Phenol bei der Synthese von Phenolharzen ein repräsentativer Querschnitt der zu erwartenden Ligninfraktionen vorlag.



**Abb. 130: Vergleich GPC-Chromatogramme unterschiedlicher Ligninfraktionen**  
(Quelle: Dynea)

Allerdings muss bei den hier dargestellten chromatographischen Ergebnissen darauf hingewiesen werden, dass nur die löslichen Bestandteile durch die Analyse erfasst wurden. Es kann nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, dass evt. Bestandteile mit höherer Molmasse im Filter abgetrennt worden sind.

Die zur Verfügung gestellten Fraktionen aus der Pilotanlage in Leuna weisen ein ähnliches Eigenschaftsprofil auf, wie die Lignine, die in den Laboransätzen der Projektpartner gewonnen wurden. So kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse der Phenolharze, die mit Lignin aus Laboransätzen modifiziert wurden, auch auf Fraktionen aus der Pilotanlage übertragbar sind.

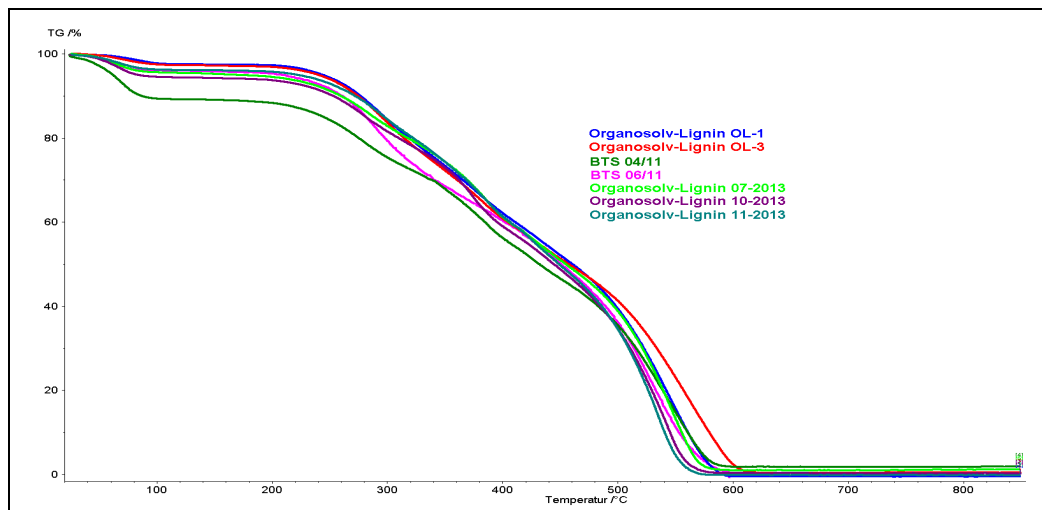
#### 3.1.1.2.1.4 Thermische Analyse der Ligninfraktionen

Mit Hilfe der Simultanen Thermoanalyse (STA) wurde die Ligninfraktion im Temperaturbereich zwischen 25 und 850 °C unter Luft mit einer Heizrate von 10 K/min untersucht (Abb. 131 bis Abb. 135). Die Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Netzsch Gerätebau durchgeführt.

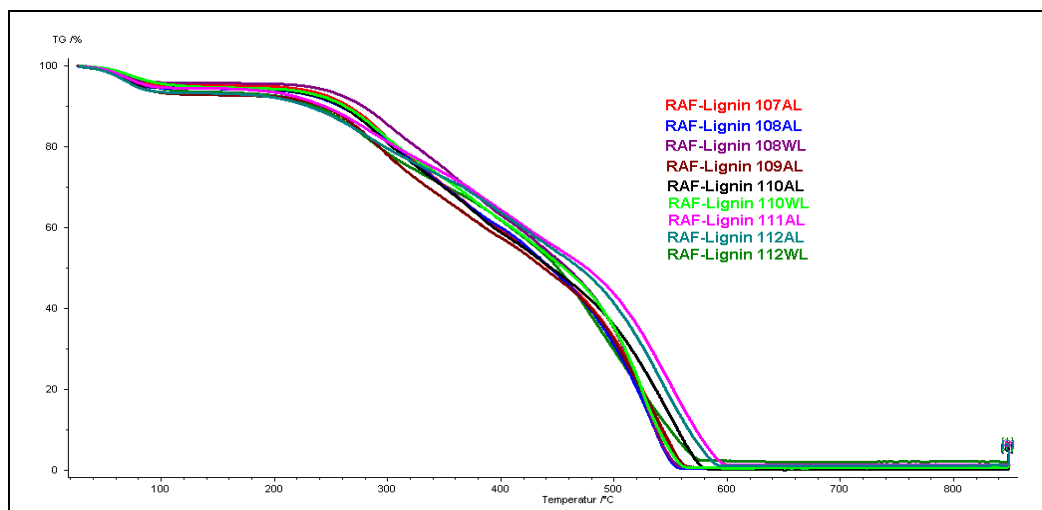
Die Massekurven zeigen drei Stufen. Im Temperaturbereich bis 100 °C kann der Masseverlust auf eine Dehydratisierung zurückgeführt werden. Zwischen 100 °C und 200 °C bleibt die Masse für



alle Lignine konstant. Auch die DSC-Kurven zeigen hier keine Veränderungen. Ab 200 °C beginnt in einem exothermen Prozess eine erste Zersetzungstufe, die mit einem Masseverlust bis ca. 60 % einhergeht. Ab einer Temperatur von etwa 450 – 500 °C erfolgt eine zweite Zersetzungsphase, die bis 600 °C abgeschlossen ist. In diesem Temperaturbereich liegt auch das Maximum der Exothermie der Zersetzungsreaktion wie aus den DSC-Kurven ersichtlich ist. Als Restmasse bei 850 °C liegen nach diesen Messungen weniger als 1 % der Einwaage vor.

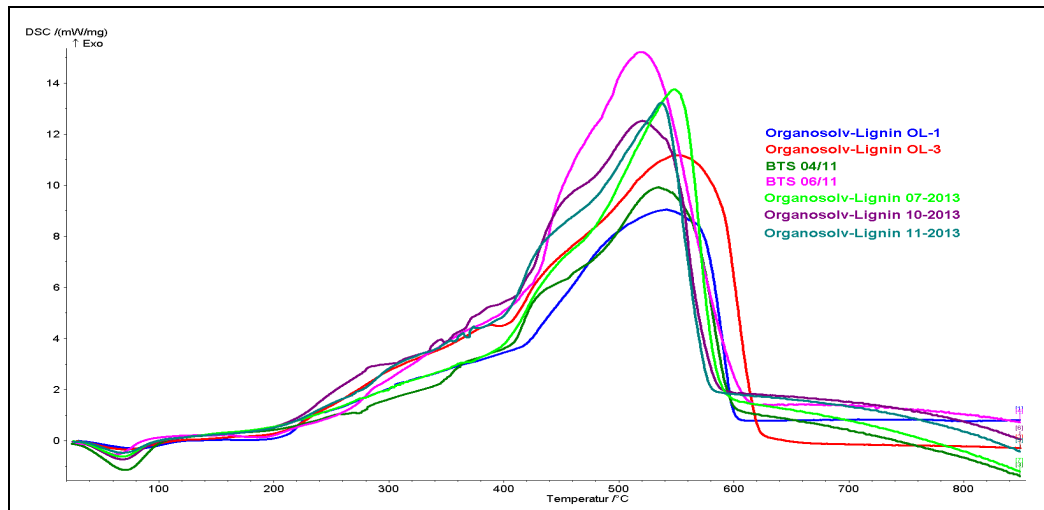


**Abb. 131: Masseverlust von Ligninen aus STA-Messungen unter Luft (HR 10 K/min)** (Quelle: Dynea)

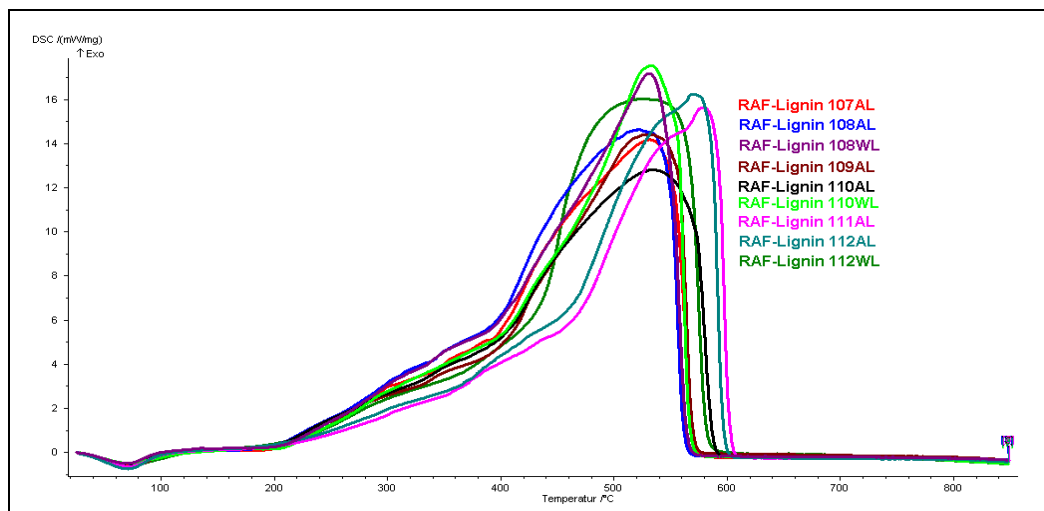


**Abb. 132: Masseverlust von Ligninen aus STA-Messungen unter Luft (HR 10 K/min)** (Quelle: Dynea)

Die botanische Quelle und auch die Aufschlussbedingungen aller untersuchten Ligninfraktionen sind gleich, so dass damit auch das ähnliche thermische Verhalten erklärbar ist. Die chemische und physikalische Struktur der Lignine ist weitgehend gleich. Aus den geringen Restmassen lässt sich auf ein hohes Maß an Reinheit schließen. Verunreinigungen könnten somit nur organischen Ursprunges sein. Das Vorliegen von z.B. Kohlenhydraten stellt aber im Sinne einer Verwendung in Phenolharzen kein Problem dar.



**Abb. 133: DSC-Kurven von Ligninen aus STA-Messungen unter Luft (HR 10 K/min)** (Quelle: Dynea)

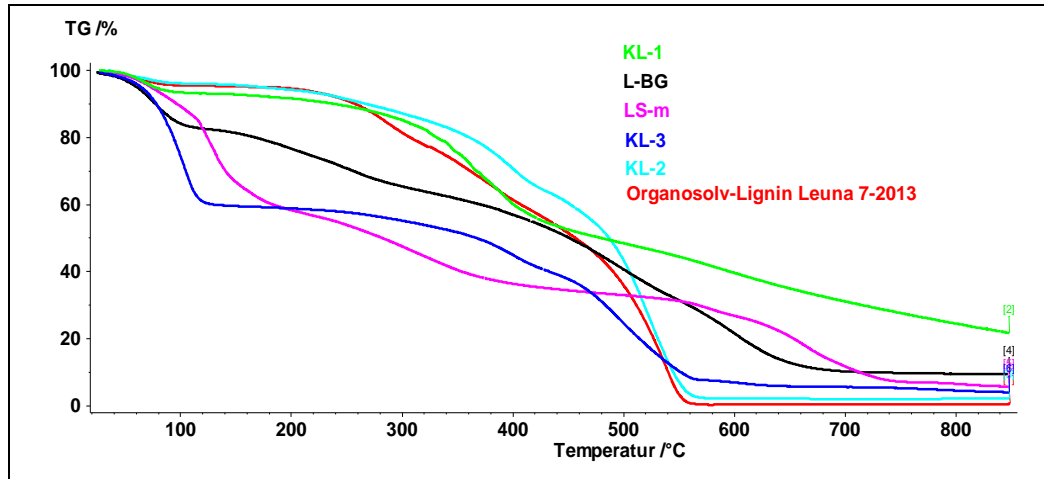


**Abb. 134: DSC-Kurven von Ligninen aus STA Messungen unter Luft (HR 10 K/min)** (Quelle: Dynea)

Um die Qualität der Bioraffinerie-Organosolv-Lignine in Relation zu anderen, auf dem Markt bereits verfügbaren bzw. potentiell zur Verfügung stehenden, Ligninen einordnen zu können, wurden vergleichende Untersuchungen durchgeführt.

In Abb. 135 sind die Massekurven der STA-Untersuchungen von alternativen Ligninen unterschiedlicher Quellen im Vergleich zum Organosolv-Lignin (Fraktion 7-2013 aus dem CBP) dargestellt. Berücksichtigt wurden Kraftlignine (KL-1 bis KL-3) ein Ligninsulfonat (LS-1) und ein Lignin aus einem anderen Aufschluss (L-BG). Sie alle lagen in Form von trockenen Pulvern vor.

Bis auf ein Kraftlignin zeigen alle untersuchten Lignine eine andere Ausprägung der drei Stufen im thermischen Abbauverhalten als das Organosolv-Lignin aus dem im Projekt im Focus stehenden Bioraffinerieprozess, was Rückschlüsse auf spezifische chemische Strukturen, bzw. Bestandteile zulässt. Die Messungen ergaben auch unterschiedliche Restmassen, was auf anorganische Bestandteile z.B. aus den Aufschlussprozessen schließen lässt (siehe Tab. 52).



**Abb. 135: Vergleich Masseverlustkurven von Ligninen unterschiedlicher Herkunft** (Quelle: Dynea)

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass das Organosolv-Lignin tatsächlich in höherer Reinheit vorliegt. Im Vergleich zu den anderen Vertretern hebt es sich damit qualitativ als potentiellen Rohstoff zur Herstellung von Phenolharz zumindest heraus. Vielleicht ist es dadurch universeller einsetzbar, da keine Begleitstoffe vorliegen, deren spezifischer Einfluss auf die Rezepturen, bzw. die Endigenschaften der Produkte zu bedenken ist. Die grundsätzliche Eignung der einzelnen Lignine als Phenolersatz ist damit jedoch nicht zwangsweise zu beurteilen, da Molekülgröße sowie Reaktivität unter Synthesebedingungen weitere Faktoren der Betrachtung sein müssen. Bei Vorliegen von ausreichenden Analysendaten bliebe diese Entscheidung entsprechenden Tests vorbehalten.

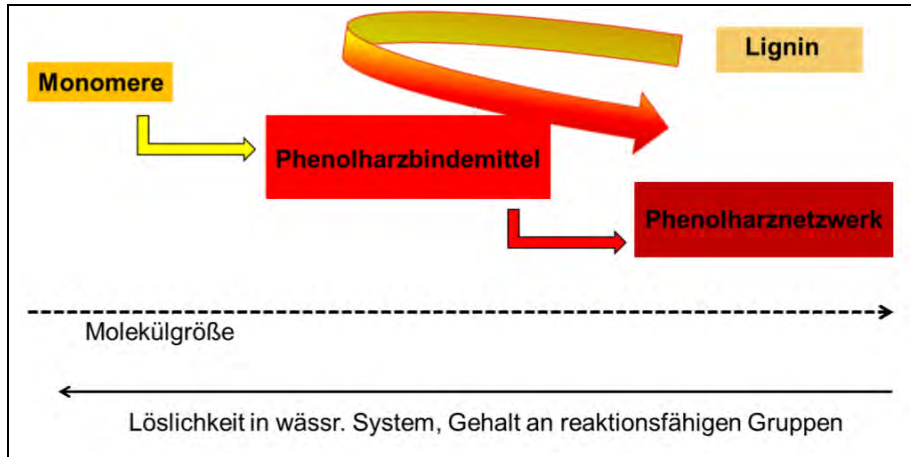
**Tab. 52: Restmassen von Ligninen unterschiedlicher Quellen nach STA-Messungen bei 850 °C** (Quelle: Dynea)

	Lignin					
	Organosolv	KL-1	KL-2	KL-3	LS-1	L-BG
Restmasse bei 850°C nach STA [%]	0,5	21,6	2,05	3,9	5,7	9,4

**3.1.1.2.2 Verwendung von Organosolvlignin zur Synthese von Phenolharzen**

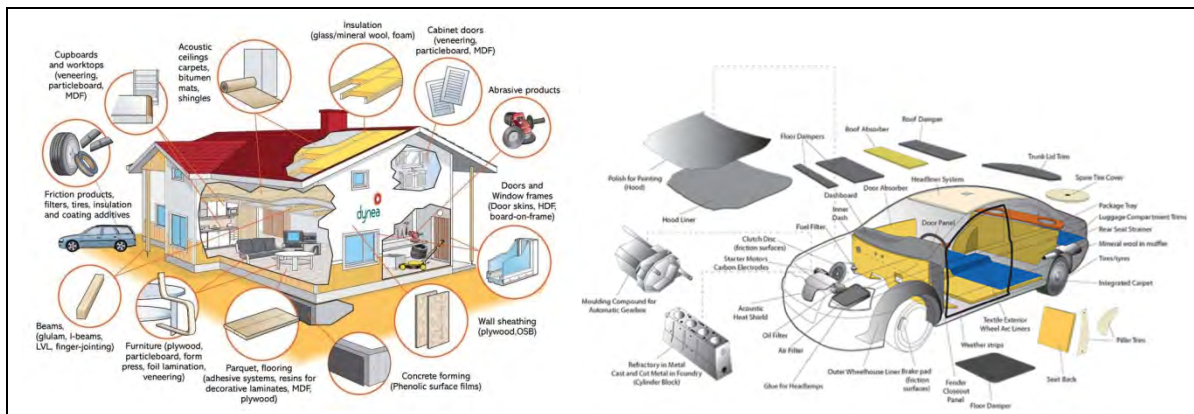
Lignin ist ein natürliches Phenolharz im bereits vernetzten Zustand. Durch den Aufschluss wird es zu kleineren Einheiten abgebaut, wodurch es als phenolischer Rohstoff zur Synthese von Phenolharzen nutzbar wird. Hierbei entscheidet das Maß der vorhergegangenen Spaltung über die Eignung zur Verwendung in Phenolharzen für bestimmte Applikationsgebiete wie das Schema in Abb. 136 zeigt.

Hiermit soll verdeutlicht werden, dass die Ligninqualität von den spezifischen Anforderungen der Phenolharzbindemittel abhängig ist. So muss der Grad der Spaltung des natürlichen Ligninnetzwerkes (Molmasse) zu dem Kondensationsgrad des Harzes im Zusammenhang stehen. Nicht jede Fraktion des Lignins wird aufgrund dessen zu den Erfordernissen eines jeden Bindemittels passen.



**Abb. 136: Schematische Darstellung zur Verwendung von Ligninfraktionen in der Synthese von Phenolharzen** (Quelle: Dynea)

Die Darstellungen in Abb. 137 geben einen Eindruck über mögliche Verwendungsgebiete der Phenolharze im Bereich der Bauindustrie und des Automobilbaus. Darüber hinaus kommen Phenolharze überall dort zum Einsatz, wo hohe Anforderungen an thermische, mechanische, chemische und elektrische Eigenschaften stehen, wo gute Brandschutzeigenschaften gefordert werden und das Preisniveau nicht zu hoch liegen darf, z.B. im Bereich der feuerfesten Werkstoffe, der Gießereiindustrie, im *Advanced Composites*-Bereich und zu unterschiedlichen Zwecken im Bereich der Schaumanwendungen.



**Abb. 137: Anwendungsgebiete von Phenolharzen im Bau- und Automotivebereich** (Quelle: Dynea)

Je nach Applikation unterliegen die Phenolharze typischen Anforderungsprofilen hinsichtlich der Harzkennwerte. Charakterisiert werden Phenolharze durch eine Summe von Parametern, wie z.B. den Kondensationsgrad, den Anteil freier Monomere, Härtparameter, Löslichkeiten, Konzentration bzw. anderer verarbeitungsrelevanter Kenndaten wie z.B. die Viskosität. So liegen jeder Applikation bestimmte Basisrezepturen und -synthesen zugrunde, die kundenspezifisch modifiziert sein können. In der Tab. 53 sind die industrieeüblichen Analysen für Phenolharze, die im Bericht verwendeten Abkürzungen und die der Bestimmungsmethode zugrundeliegenden Normen zusammengestellt.

**Tab. 53: Verwendete Methoden und Abkürzungen.** (Quelle: Dynea)

Abkürzung	Methode	Prüfnorm
Visk. bei 20 °C RS	Viskosität mit dem Rheometer bei 20 °C	RD272/1
NfA-H1	Nichtflüchtige Anteile bei 135 °C	DIN EN ISO 3251
PhOH	Gehalt an freiem Phenol	DIN EN ISO 8974
CH <sub>2</sub> O	Gehalt an freiem Formaldehyd	DIN EN ISO 11402
pH-Wert	pH-Wert von Phenolharzen	DIN ISO 8975
WV 20 °C	Wasserverdünnbarkeit bei 20 °C	DIN EN ISO 8989
BZ bei 130 °C	B-Zeit bei 130 °C	DIN EN ISO 8987
GZ bei 100 °C	Gelierzeit bei 100 °C	RD 103
Alkalität	Alkalität alkalisch kondensierter Phenolharze	RD001

In den folgenden Applikationsgebieten, wurde die Verwendbarkeit von Organosolv-Lignin in diesem Projektrahmen getestet:

1. Holzwerkstoffapplikationen (siehe Kap. 3.1.1.2.2.1, S. 166)
  - Faserplatten (MDF, Hartfaserplatte)
  - Spanplatten (PB)
2. Technische Applikationen (siehe Kap. 3.1.1.2.2.2, S. 183)
  - Imprägierharze (Papier-, Elektro-, dekorative Zwecke)
  - Reibbeläge
  - Abrasives
  - Schaumharz

Es wurde in einer jeweiligen Standardrezeptur ein Anteil des Phenoles durch das Massenäquivalent an Lignin ausgetauscht und die Synthese in gewohnter Weise durchgeführt. In der Regel sind keine Anpassungen bezüglich der Kondensationsparameter oder Abbruchkriterien vorgenommen worden, um einen Vergleich zur unmodifizierten Referenz zu ermöglichen.

Die Ergebnisse zeigen somit das Kennwertespektrum unter der Annahme, dass sich das Lignin wie Phenol verhalten würde. Schon allein aufgrund der Molekülgröße und der damit verbundenen sterischen Hinderung sowie der veränderten Reaktivität gegenüber Formaldehyd als Reaktionspartner in der Polykondensation trotz der üblichen Aktivierung mit Alkali ist diese Annahme hypothetisch. Um das Ausmaß dieser Fehlannahme besser einschätzen zu können, wurde im Vergleich zur Referenz und der Modifizierung eine um die Menge Lignin reduzierte – korrigierte Referenz hergestellt.

Der Modifizierungsgrad wurde zumeist mit 10 % und 20 % gewählt.

Referenz (unmodifizierte Standardrezeptur):	Molverhältnis (MV) = $n_{FA} : n_{100\% \text{ PhOH}}$
modifiziertes Harz:	$MV = n_{FA} : n_{((100 - x)\% \text{ PhOH} + x\% \text{ Lignin})}$
korrigierte Referenz:	$MV = n_{FA} : n_{(100\% \text{ PhOH} - x\% \text{ Lignin})}$

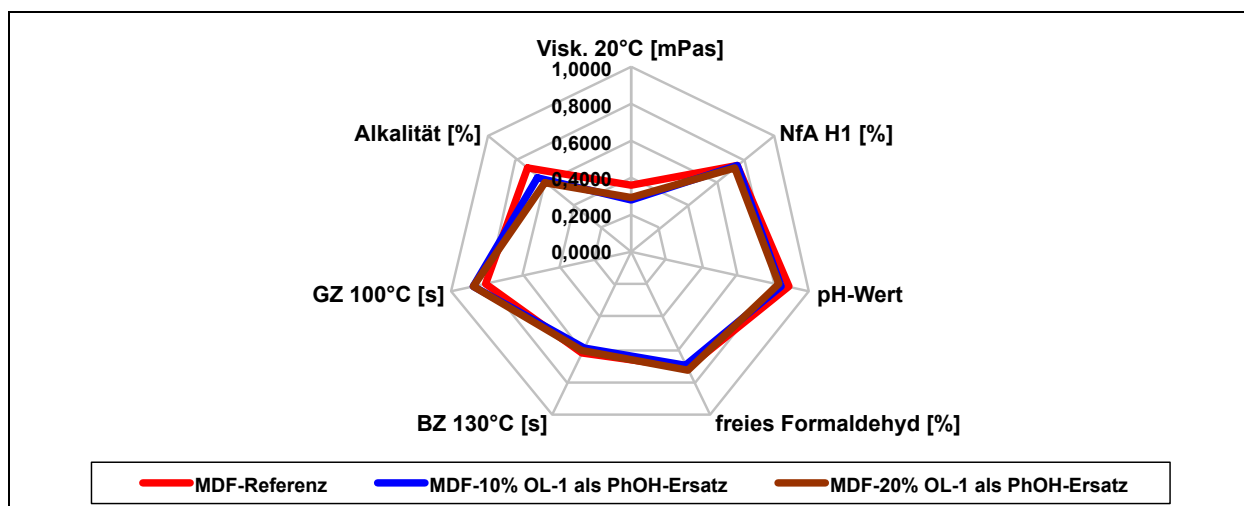
Die jeweiligen Harzkennwerte wurden zur besseren Veranschaulichung in einer normierten Form dargestellt.

### 3.1.1.2.2.1 Verwendung von Organosolv-Lignin in Rezepturen für Holzwerkstoffe

#### 3.1.1.2.2.1.1 Applikationsgebiet Mitteldichte Faserplatten (MDF)

##### 3.1.1.2.2.1.1.1 Harzsynthese – Einfluss des Substitutionsgrades

Entsprechend einer Standardrezeptur für MDF wurden 10 % bzw. 20 % der Phenolmenge durch das massenmäßige Äquivalent an Lignin ersetzt und die Synthese nach der gültigen Vorschrift durchgeführt. Das Lignin führt zu einer Dunkelfärbung des Reaktionsansatzes. Die normierten Kennwerte der Harze sind in Abb. 138 und Abb. 139 mit denen der unmodifizierten und der korrigierten Referenz verglichen.



**Abb. 138:** Normierte Kennwerte der ligninmodifizierten MDF-Harze und der Referenz (Quelle: Dynea)

Dagegen lassen sich insbesondere anhand der Werte für die Härtungsgeschwindigkeit bei 100 °C und 130 °C sowie der Werte für freies Formaldehyd für die Rezepturen mit korrigiertem Molverhältnis Unterschiede feststellen. Diese sind auf das größere Angebot an Formaldehyd während der Kondensationsreaktion gegenüber der Referenz zurückzuführen. Auch bei der Synthese selbst, die nach der standardgemäßen Rezeptur erfolge, zeigte sich eine deutlich erhöhte Reaktivität, was zu einer schnelleren Kondensationsreaktion und damit zu einem schnelleren Anstieg der Viskosität des Harzes führte. Hier zeigt sich die Schwierigkeit, Harze miteinander zu vergleichen, bei denen einzelne Parameter verändert sind, die andere Veränderungen zur Folge haben. So ergibt sich beispielsweise neben der Veränderung des Ausgangsmolverhältnisses eine Änderung der Alkalität, was ebenfalls Auswirkungen auf Parameter der Kondensation hat.

Aus den Ergebnissen der mit Lignin modifizierten Harze dagegen lässt sich aber schließen, dass Lignin als reaktiver Rohstoff an der Synthese teilhat. Die Harze liegen innerhalb der akzeptablen Toleranzgrenzen und können zur Herstellung von MDF verwendet werden.

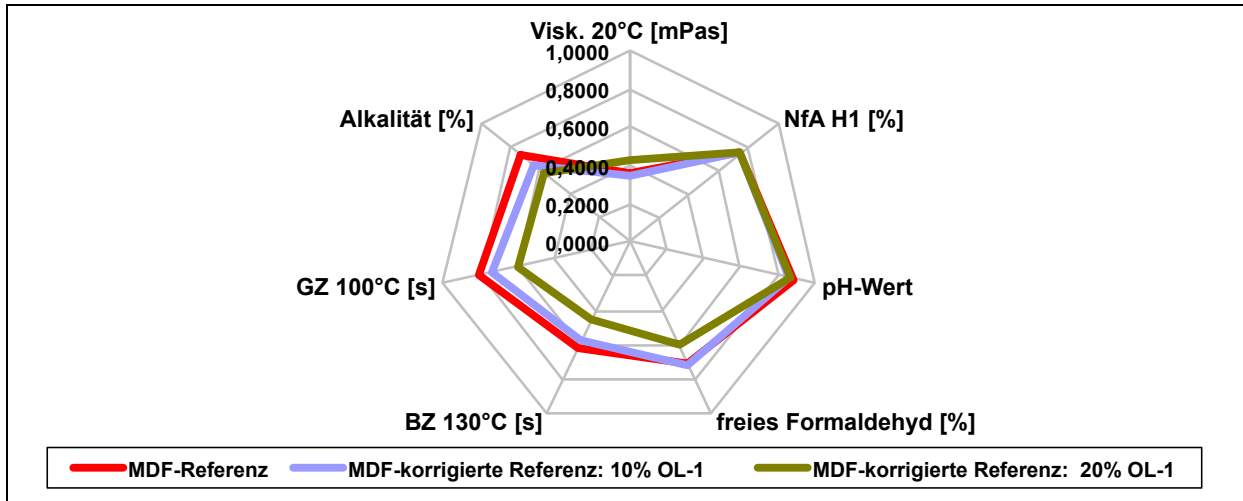


Abb. 139: Normierte Kennwerte der korrigierten Referenz für MDF-Harze und der Referenz (Quelle: Dynea)

**3.1.1.2.2.1.1.2 Bestimmung verarbeitungsrelevanter Parameter im Vergleich zur Referenz**

Der Überprüfung der Kennwerte schließt sich eine Prüfung der anwendungsrelevanten Eigenschaften, insbesondere der Härtings- und Festigkeitswerte für die Anwendung als Bindemittel an. Genutzt wurde dazu der ABES-Test, bei dem nach US 5 176 028 mit dem Gerät Mark II die Zugfestigkeit der Verklebung von Modellhölzern in Abhängigkeit von der Temperatur und der Pressdauer bestimmt werden kann (Abb. 140).

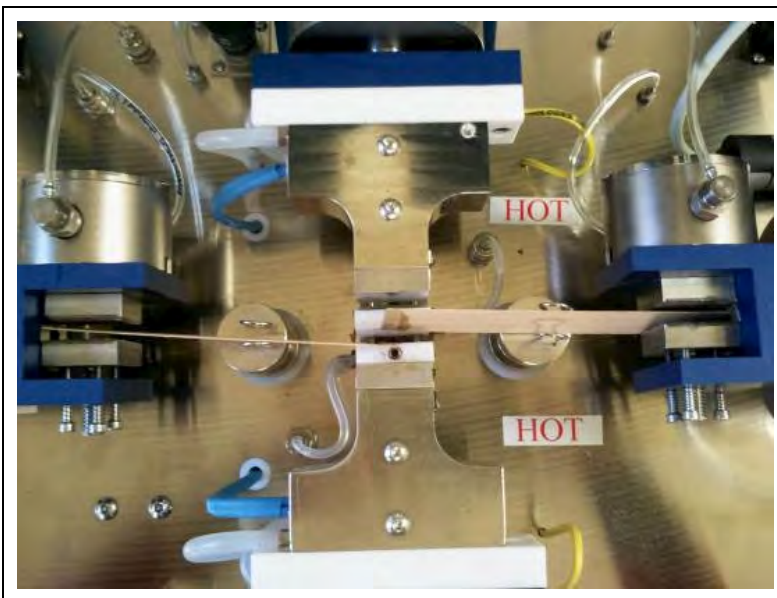


Abb. 140: Prüfanordnung des *Automated Bond Evaluation System* (ABES) (Quelle: Dynea)

Verwendet werden standardmäßig Buchenfurniere, die vor Verwendung bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65 % gelagert worden sind. Der Harzauftrag beträgt 20 mg/cm<sup>2</sup>. Geprüft werden die Bindemittel bei Temperaturen zwischen 90 und 150 °C. Sind die Ergebnisse der Klebtests positiv, kann die Herstellung von Holzwerkstoffen im Labormaßstab erfolgen.

Mit Hilfe des ABES Testes wurden die ligninmodifizierte Harze hinsichtlich ihrer Eignung als Bindemittel im Vergleich zu einem unmodifizierten Harz getestet. Die Kurven in Abb. 141a-d und

Abb. 142a-d zeigen das Ansteigen der Zugscherfestigkeit in Abhängigkeit von der Presszeit bei unterschiedlichen Temperaturen. Das Niveau der Festigkeit hängt nach gleicher Presszeit in starkem Maße von der Presstemperatur ab. So liegt es nach einer Minute bei 90 °C um 50 N/mm<sup>2</sup>, bei 110 °C um 200 N/mm<sup>2</sup>, bei 130 °C um 400 N/mm<sup>2</sup> und bei 150 °C schon bei ca. 600 N/mm<sup>2</sup>.

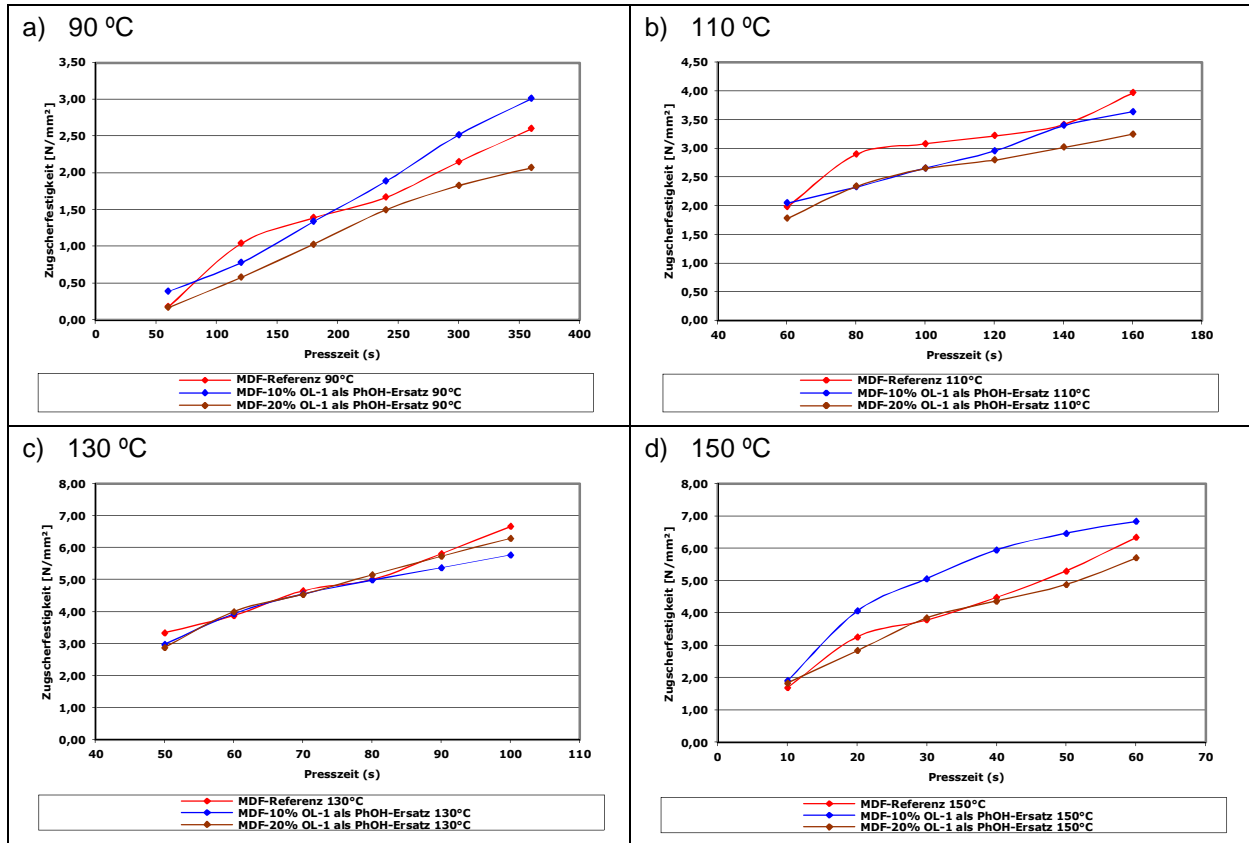


Abb. 141a-d: ABES-Kurven ligninmod. MDF-Harze im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

Hierbei sind die Unterschiede zwischen den Harzen eher gering. Leichte Unterschiede können auf den Messfehler der Methode zurückzuführen sein. Es wurden keine Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Bis auf das Harz mit 20 % Lignin bei 150 °C scheint die maximale Festigkeit der Verklebung nicht erreicht zu sein, wohl aber die Grenze des Messbereiches des Gerätes. Die Festigkeitswerte der Harze reichen aus, um unter industrienahen Bedingungen Faserplatten herstellen zu können.

Auch wenn die Entwicklung der Festigkeiten nicht identisch verläuft, zeigen die Ergebnisse, dass die geprüften Bindemittel zur Verarbeitung unter den üblichen Bedingungen geeignet sein sollten.



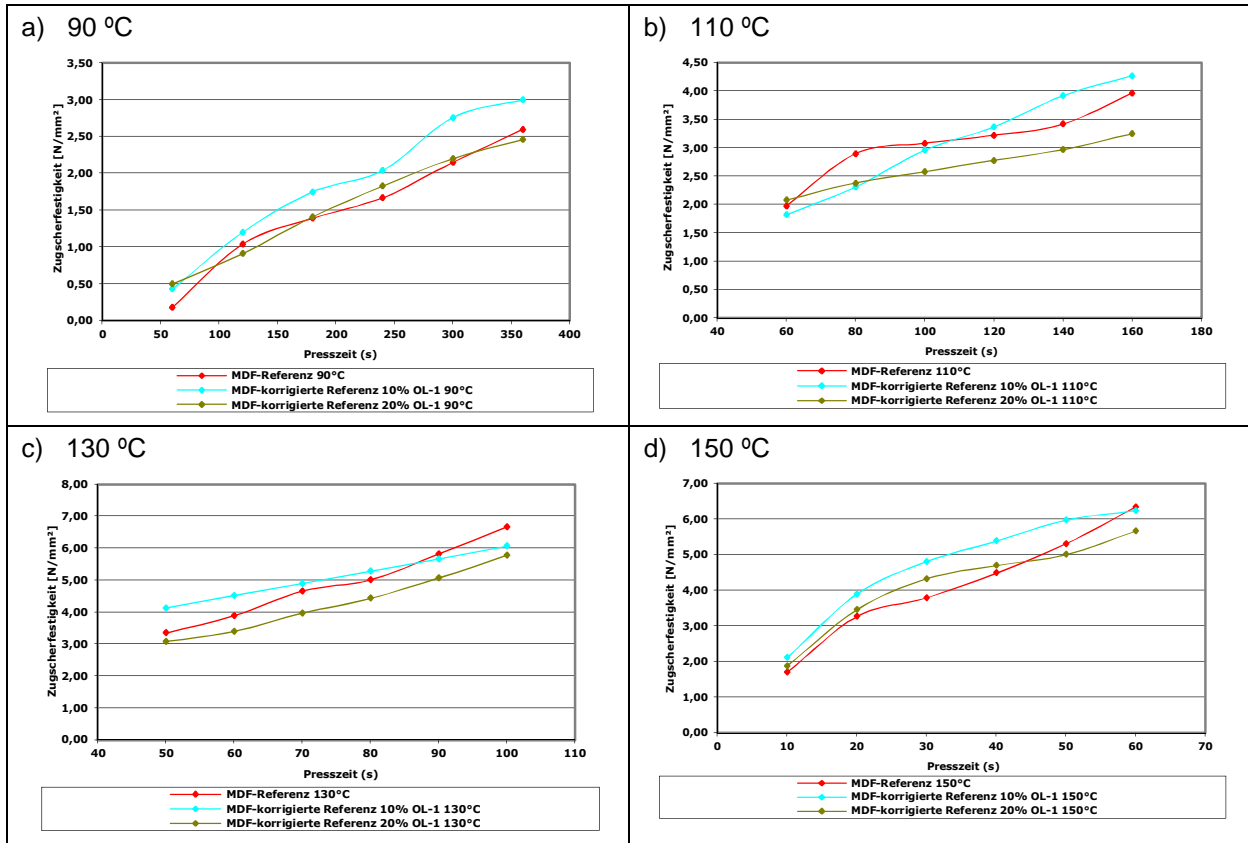


Abb. 142a-d: ABES-Kurven von MDF-Harzen mit korrigierten Molverhältnissen im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

3.1.1.2.2.1.1.3 Herstellung von MDF-Platten und Prüfergebnisse



Abb. 143: Faserplatten der Laborversuchs-Bindemittel mit 10 % bzw. 20 % Phenolsubstitution sowie unmodifizierte Referenz (Quelle: Dynea)

Es wurden unter industrienahen Bedingungen Laborplatten hergestellt, bei denen Bindemittel verwendet wurden, bei denen 10 % bzw. 20 % der Phenolmenge durch Lignin ersetzt worden sind.

Als Referenz diente das unmodifizierte Standardharz. Für die Plattenherstellung verwendete Parameter sind in Tab. 54 zusammengefasst.

**Tab. 54: Versuchsbedingungen zur Herstellung von MDF (Quelle: Dynea)**

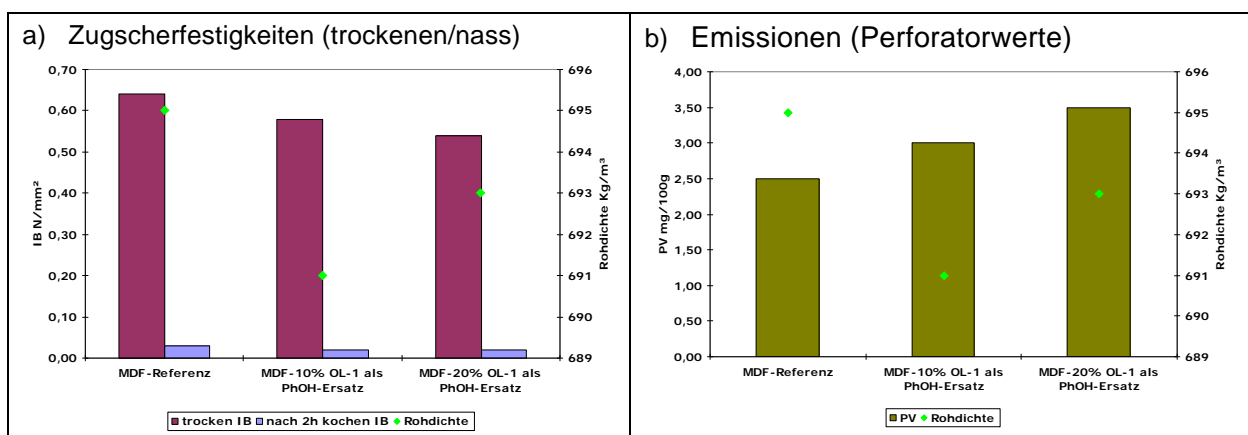
Beleimung	Rohdicke	Rohdichte	Presszeitfaktor	Press-temperatur
Mischer 10 %	12 mm	700 kg/m <sup>3</sup>	10	220 °C

Die Platten (siehe Foto in Abb. 143) ließen sich mit allen Bindemitteln problemlos herstellen und wurden entsprechend gültiger Standards auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Prüfergebnisse befinden sich in Tab. 55 bzw. Abb. 144.

**Tab. 55: Prüfergebnisse der mit ligninmod. Bindemittel hergestellten MDF-Platten (Quelle: Dynea)**

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	IB trocken [N/mm <sup>2</sup> ]	IB nach 2h kochen [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	PV 6,5 % m. c. [mg/100g]
<b>MDF-Referenz</b>	695	0,64	0,03	27,4	2.706	2,50
<b>MDF-10 % OL-1 als PhOH-Ersatz</b>	691	0,58	0,02	25,6	2.676	3,00
<b>MDF-20 % OL-1 als PhOH-Ersatz</b>	693	0,54	0,02	21,8	2.509	3,50

Die Werte für die Zugscherfestigkeit unter trockenen Bedingungen fallen mit zunehmendem Substitutionsgrad des Phenols mit Lignin leicht ab, während die Werte für die Formaldehydemissionen leicht zunehmen.



**Abb. 144a,b: Prüfergebnisse der MDF-Platten mit ligninmodifizierten Bindemitteln im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**

Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Lignin im Bindemittel trotz vergleichbarer Kennwerte doch nicht in gleichem Maße wie Phenol im Netzwerk eingebaut ist. Möglicherweise ist das auf die geringere Reaktivität des Lignins im Vergleich zum Phenol zurückzuführen oder auf eine leichtere Spaltbarkeit der entstandenen Verbindungen.

Dennoch weisen die hergestellten Platten akzeptable Kennwerte im Vergleich zur Referenz auf. Ordnet man die Prüfergebnisse in die Klassifizierung entsprechend der DIN EN 312 ein, so ergibt sich eine Eignung für tragende Zwecke im Trockenbereich. Die mechanischen Eigenschaften liegen deutlich über den geforderten Werten. Das Verhalten unter dem Einfluss von Feuchtigkeit wird durch Zusatz von Hydrophobierungsmitteln eingestellt, worauf in den Laborversuchen verzichtet worden ist.

Obwohl sich die Lignin-haltigen Bindemittel durch ihre dunklere Färbung von der Referenz unterscheiden, findet man diesen Unterschied in den fertigen Faserplatten nicht wieder. Das Foto in Abb. 143 zeigt, dass es keinen Farbunterschied zwischen den Platten gibt.

#### 3.1.1.2.2.1.1.4 Verwendung unterschiedlicher Fraktionen des Organosolv-Lignin

Die Eigenschaften der mit 20 % Lignin modifizierten Harze sind im Allgemeinen auch dann vergleichbar, wenn eine andere Ligninfraktion, bzw. ein Lignin aus Holz mit höherem Rindeanteil verwendet wurde. Allerdings ist anhand des Wertes für den Restgehalt an freiem Formaldehyd ein Rückschluss auf die Reaktivität des Lignins möglich. Die Abweichungen der Werte für die Referenz und dem mit OL-1 modifizierten Bindemittel sind innerhalb der normalen Fehlergrenzen und demzufolge nicht relevant.

Die Ergebnisse der ABES-Tests zeigen, dass die Festigkeiten der Lignin haltigen Bindemittel unter der der Referenz liegen. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Ergebnissen sind aber als normale Schwankungen der Methode zu erklären, so dass sich aus diesen Testergebnissen (Abb. 145 und Abb. 146) keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten Ligninfraktion feststellen lassen.

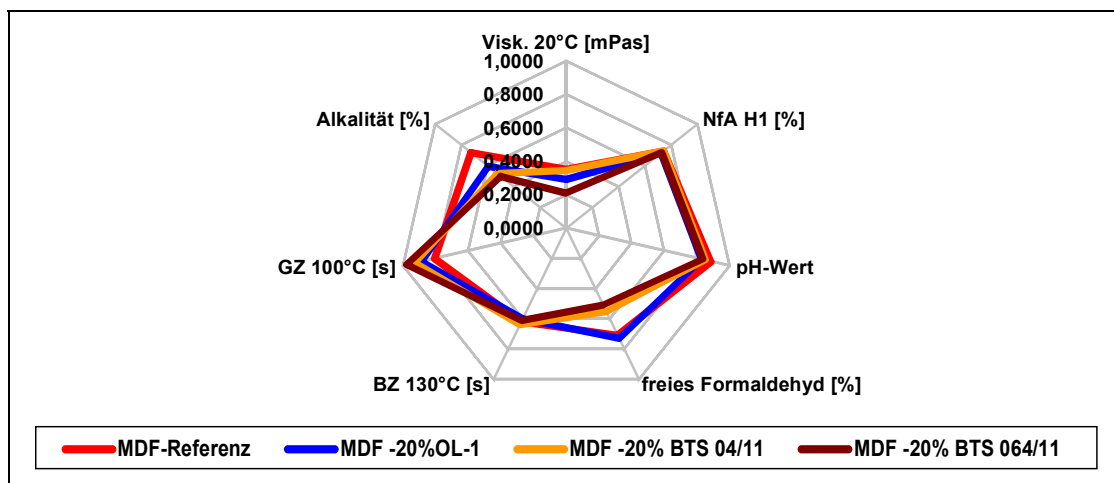


Abb. 145: Normierte Kennwerte von modifiziertem MDF Harz mit unterschiedlichen Ligninfraktionen (Quelle: Dynea)

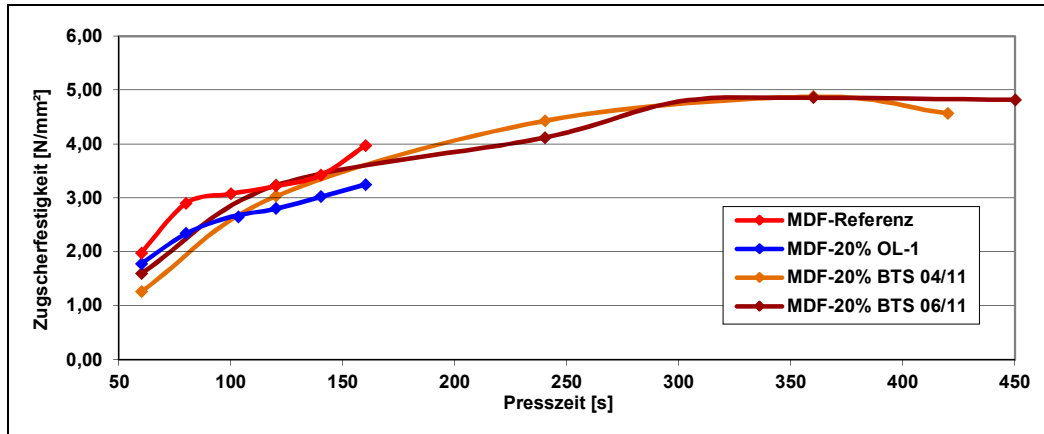


Abb. 146: Zugscherfestigkeiten von MDF-L-PF-Harzen bei 110 °C; Ergebnisse der ABES-Tests nach US 5 176 028: Vergleich verschiedener Lignine aus dem LCB-Verfahren (Quelle: Dynea)

### 3.1.1.2.2.1.2 Applikationsgebiet Spanplatten

#### 3.1.1.2.2.1.2.1 Harzsynthese – Einfluss des Substitutionsgrades

Entsprechend einer Standardrezeptur für Spanplatten wurden 10 % bzw. 20 % der Phenolmenge durch das massenmäßige Äquivalent an Lignin ersetzt und die Synthese nach der gültigen Vorschrift durchgeführt. Das Lignin führt zu einer Dunkelfärbung des Reaktionsansatzes. Die normierten Kennwerte für die hergestellten Harze sind in Abb. 147 dargestellt.

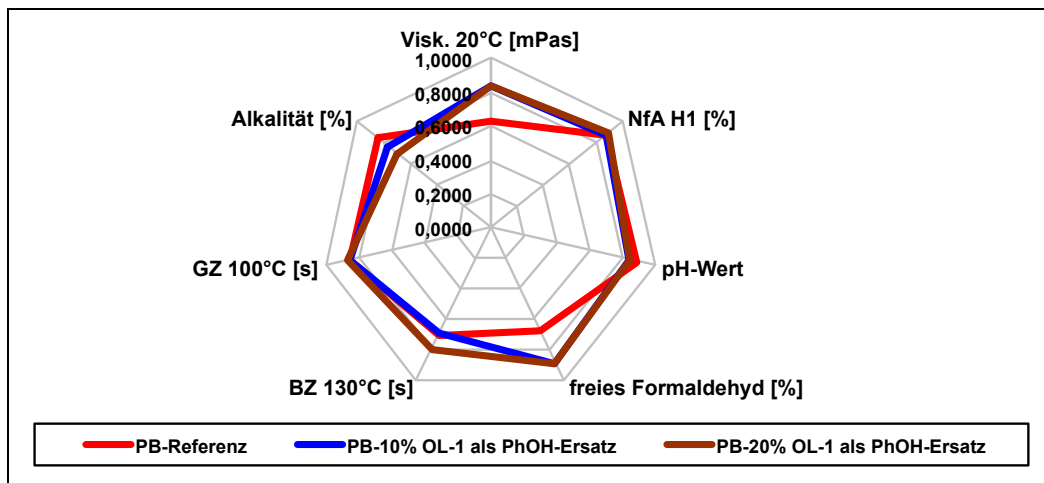


Abb. 147: Normierte Kennwerte der Lignin modifizierten Spanplattenharze und der Referenz (Quelle: Dynea)

Die Grafiken in Abb. 148 und Abb. 149 zeigen den Vergleich der normierten Kennwerte bei jeweils 10 bzw. 20% Substitutionsgrad zur unmodifizierten und der korrigierten Referenz.

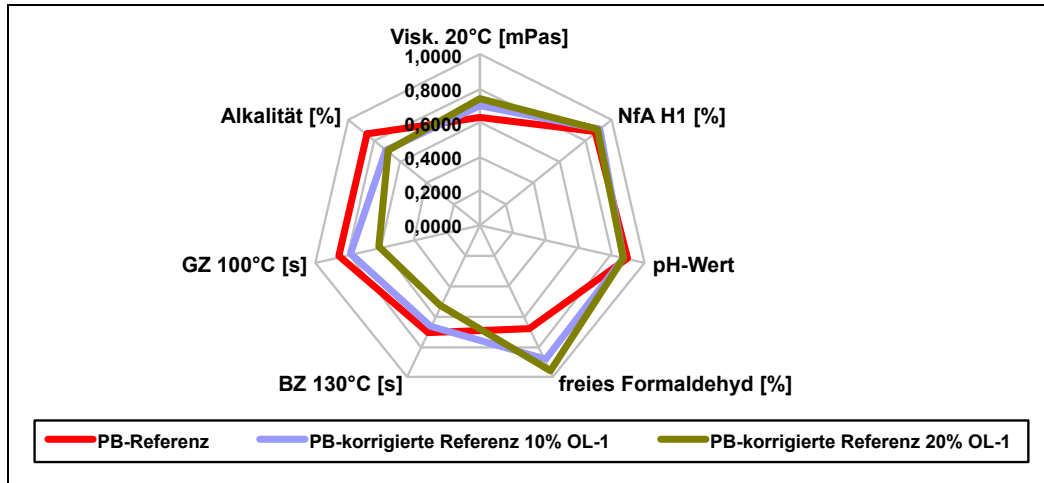


Abb. 148: Normierte Kennwerte der Spanplattenharze mit korrigiertem Molverhältnis gegenüber der Referenz, 10 % Substitutionsgrad (Quelle: Dynea)

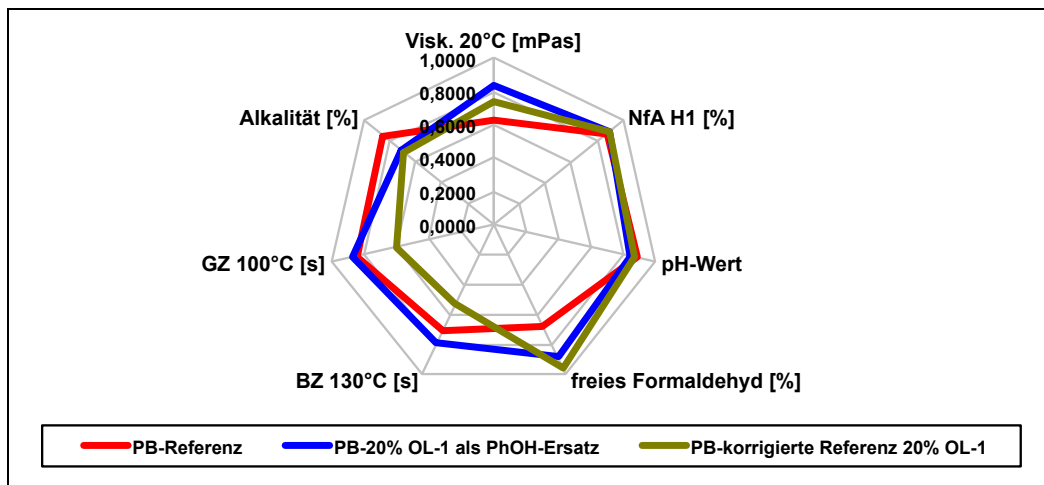


Abb. 149: Normierte Kennwerte bei unterschiedlichen Molverhältnissen zur Abschätzung des Einflusses von Lignin, 20 % Substitutionsgrad (Quelle: Dynea)

Ähnlich wie schon im Abschnitt über Faserplattenharze berichtet, wirkt sich die Veränderung des Molverhältnisses Formaldehyd zu Phenol (F/P) und das Weglassen der zur Substitution verwendeten Ligninmenge auf die Reaktionsführung während der Synthese aus. Die Kondensation verläuft mit deutlich erhöhter Reaktivität, was durch Änderungen an der Temperaturführung während der Reaktion ausgeglichen werden musste, um die Zielkennwerte der Harze zu erreichen. Der Einfluss des korrigierten Molverhältnisses auf die Kennwerte lässt sich aber auch hier in den Härtingszeiten bei 100 °C und 130 °C ablesen, genauso wie am Gehalt des freien Formaldehyds.

Die Abweichungen liegen innerhalb der Toleranzgrenzen. Wie die nachfolgenden anwendungsrelevanten Prüfungen zeigen (Abb. 151), haben sie keinen Einfluss auf die Verarbeitung.

Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass das verwendete Lignin eine gewisse Reaktivität aufweist, die jedoch unter der des Phenols liegt. Mit steigendem Substitutionsgrad wird sich dieser Fakt deutlicher auch auf die Synthesedurchführung und auf die Ergebnisse der Endprodukte auswirken. Da man keinesfalls schlechtere Produkte durch die partielle Substitution eines Rohstoffes akzeptieren wird, ist die Verwendung von vorzugsweise höher reaktiven Ligninfraktionen zu empfehlen.

Die Tendenz des Lignins entweder als Füllstoff oder als phenolischer Rohstoff zu fungieren, kann im Vergleich der Kennwerte der entsprechenden Harze abgeschätzt werden (siehe Abb. 148 und Abb. 149). Sowohl die Veränderung des Verhältnisses F/P als auch die Anwesenheit des Lignins rufen Unterschiede im Harz hervor, so dass die Aktivität des Lignins angenommen werden kann, die weder nur die eines Füllstoffes, noch die eines Phenoles ist.

Bei diesen Harzen liegen die Kennwerte auch ohne Optimierung der Synthese innerhalb der üblichen Toleranzgrenzen, unabhängig vom Gehalt an Lignin. Höhere Werte für das freie Formalin deuten auf die geringere Reaktivität des Lignins im Vergleich zum Phenol selbst hin.

Unterschiedliche Fraktionen des verwendeten Lignins haben keinen Einfluss auf das Eigenschaftsspektrum der modifizierten Harze wie der Vergleich der Kennwerte in Abb. 150 zeigt.

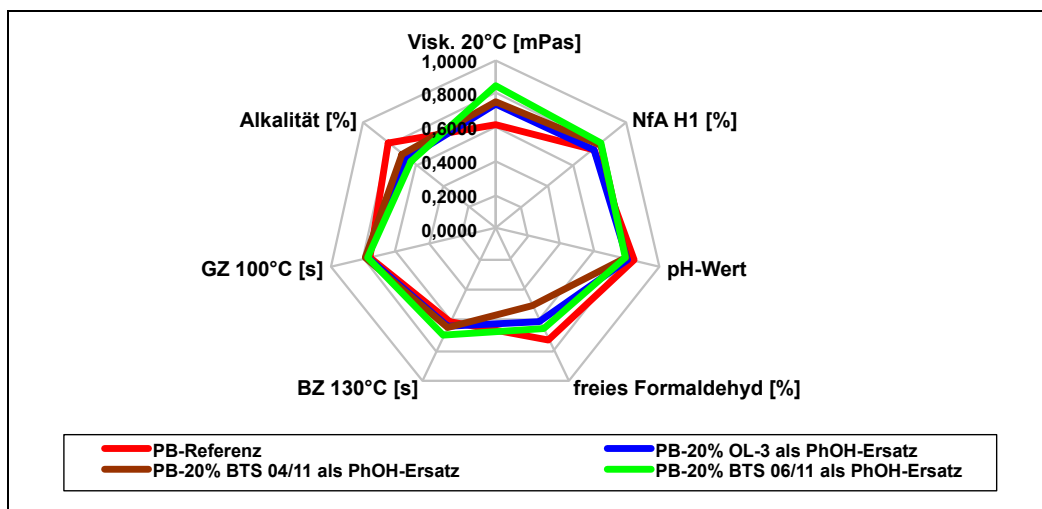


Abb. 150: Normierte Kennwerte der Lignin modifizierten Spanplattenharze bei Verwendung unterschiedlicher Ligninfraktionen (Quelle: Dynea)

### 3.1.1.2.2.1.2.2 Bestimmung verarbeitungsrelevanter Parameter – Vergleich mit der Referenz

Die ABES-Kurven in den Abb. 151a-d und Abb. 152a-d zeigen auch bei Spanplattenleimen eine deutliche Abhängigkeit des Härtings-/Festigkeitsverhaltens von der Temperatur. Erst die Kurven bei 150 °C zeigen ein Erreichen von einem Festigkeitsniveau während alle anderen Kurven mit der Zeit steigende Werte beobachten lassen. Das Niveau der Festigkeit ist allerdings weit über dem, das für die Verarbeitung des Leimes notwendig wäre und liegt an der Messgrenze des Gerätes. Die Lignin haltigen Bindemittel erreichen hier Werte, die unter denen der unmodifizierten Referenz liegen. Dabei fallen die Festigkeiten mit steigendem Gehalt an Lignin ab. Die Abweichungen haben für Verwendung der Leime zur Herstellung von Spanplatten jedoch keine Bedeutung.

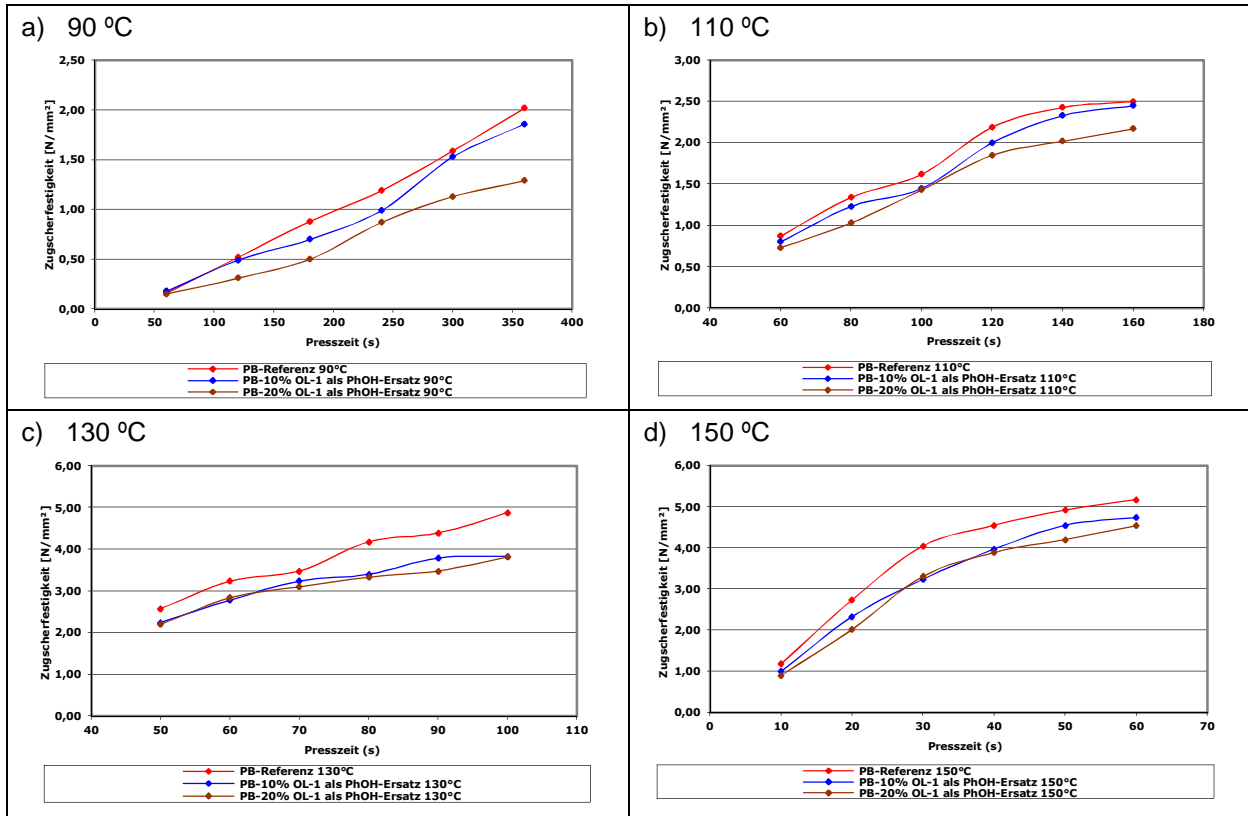


Abb. 151a-d: ABES-Kurven Lignin-modifizierter Spanplattenharze im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

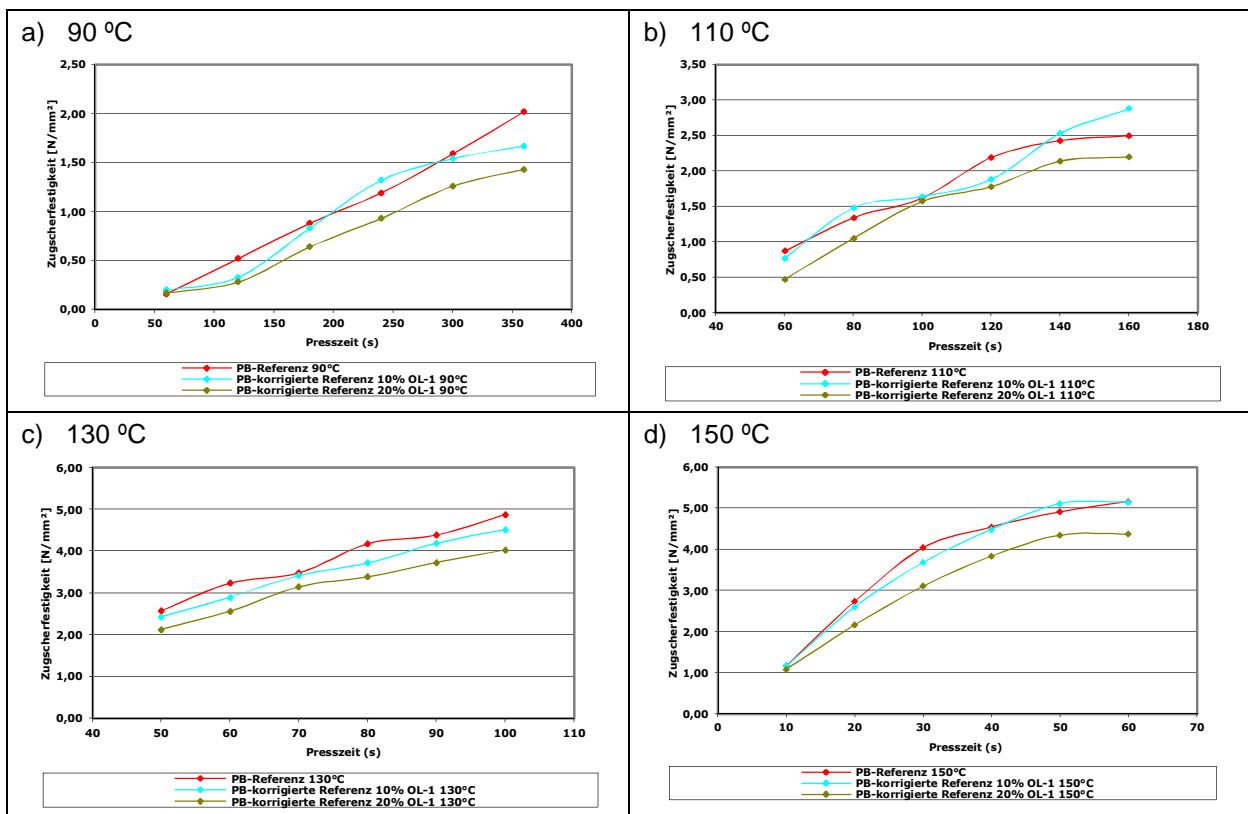


Abb. 152a-d: ABES-Kurven von Spanplattenharzen mit korrigiertem Molverhältnis im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

### 3.1.1.2.2.1.2.3 Herstellung von Spanplatten und Prüfergebnisse



Abb. 153: Spanplatten der Laborversuchs-Bindemittel mit 10 % bzw. 20 % Phenolsubstitution sowie unmodifizierte Referenz (Quelle: Dynea)

Unter industrienahen Bedingungen wurden einschichtige Laborplatten mit Lignin-modifizierten Bindemitteln hergestellt. Der Substitutionsgrad im Bindemittel betrug 10 % bzw. 20% der Phenolmenge. Als Referenz diente das unmodifizierte entsprechende Standardharz. Die Platten wurden mit den in Tab. 56 dargestellten Parametern hergestellt.

Tab. 56: Versuchsbedingungen zur Herstellung von Spanplatten (Quelle: Dynea)

Beleimung	Rohdicke	Rohdichte	Presszeitfaktor	Presstemperatur
Mischer 8 %	11,5 mm	650 kg/m <sup>3</sup>	10	220 °C

In der Tab. 57 bzw. in der Abb. 154a,b sind die Prüfergebnisse der Lignin modifizierten Spanplatten mit denen der Referenz verglichen. Die Querkzugfestigkeiten nach einer Kochbelastung der Platten von 2 h sind bei allen geprüften Platten sehr gering, was auf den Verzicht von Hydrophobierungsmitteln bei der Herstellung zurückzuführen sein dürfte.

Tab. 57: Prüfergebnisse der mit ligninmod. Bindemittel hergestellten MDF-Platten (Quelle: Dynea)

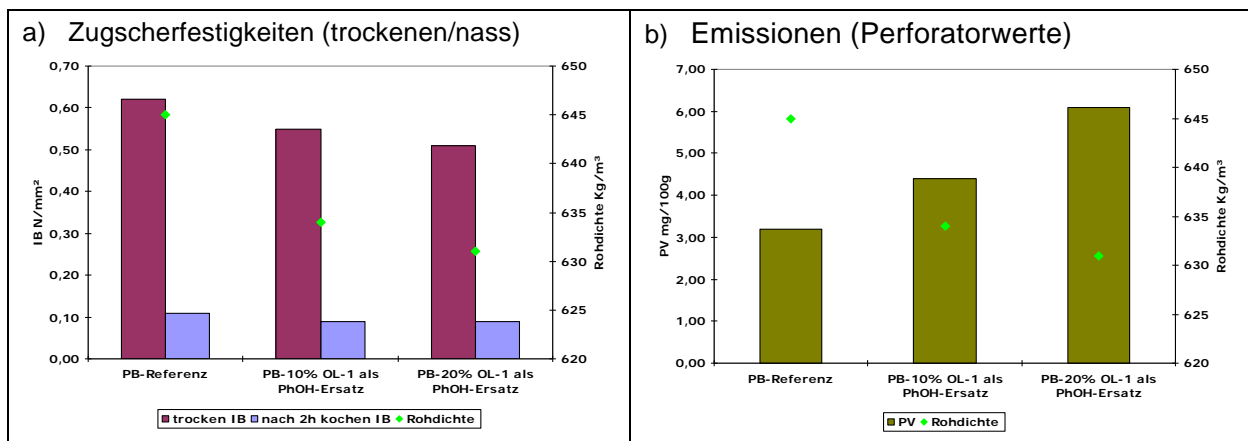
	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	IB trocken [N/mm <sup>2</sup> ]	IB nach 2h kochen [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	PV 6,5 % m. c. [mg/100g]
<b>PB-Referenz</b>	645	0,62	0,11	22,6	3.047	3,20
<b>PB-10 % OL-1 als PhOH-Ersatz</b>	634	0,55	0,09	20,6	2.942	4,40
<b>PB-20 % OL-1 als PhOH-Ersatz</b>	631	0,51	0,09	20,1	2.830	6,10



Ebenso wie schon bei der Verwendung als Bindemittel zur Herstellung von Faserplatten nehmen die Festigkeitswerte mit steigendem Gehalt an Lignin im Bindemittel leicht ab, während die Emissionswerte steigen. Für die Platte mit einem Substitutionsgrad von 20 % wurde der Perforatorwert als doppelt so hoch im Vergleich zur Referenz bestimmt. Die Unterschiede lassen sich auf die Anwesenheit des Lignins zurückführen, insbesondere die erhöhten Emissionswerte deuten auf einen höheren Gehalt an freiem Formaldehyd bzw. einen höheren Anteil an spaltbaren Hydroxymethylgruppen hin.

Dennoch lassen auch die mit einem Bindemittel mit 20 % Phenolsubstitution hergestellten Platten eine Klassifizierung nach P4 entsprechend der DIN EN 312 zu. Wie auch die hier verwendete Referenz sind diese Spanplatten für tragende Zwecke im Trockenbereich geeignet und erfüllen den derzeit gültigen Emissionsstandard E1.

Genauso wie bereits am Beispiel der Faserplatten gezeigt, hat auch bei der Herstellung der Spanplatten die dunklere Farbe der Lignin haltigen Bindemittel keinen Einfluss auf die Färbung der Platten. Das zeigt das in Abb. 153 gezeigte Foto



**Abb. 154a,b: Prüfergebnisse der Spanplatten mit ligninmodifizierten Bindemitteln im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**

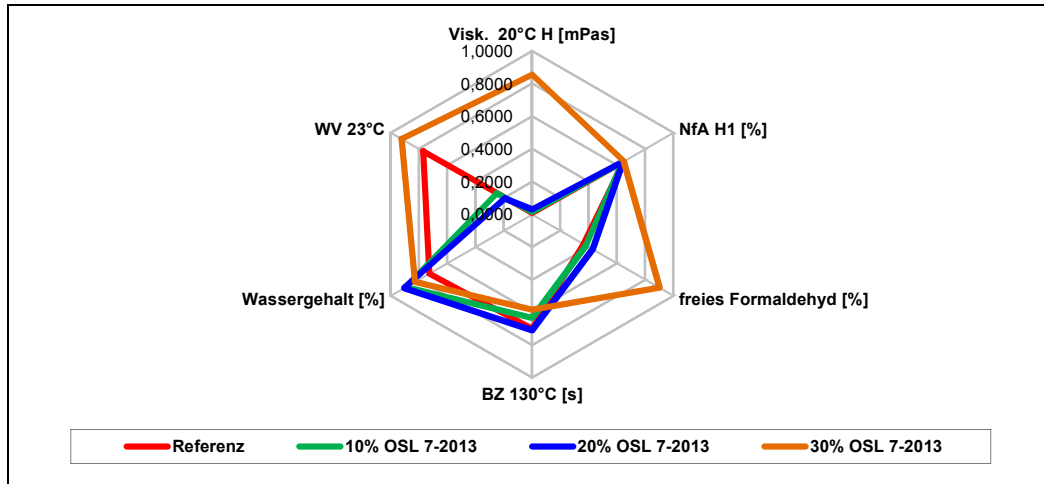
### 3.1.1.2.1.3 Applikationsgebiet Faserplatten

Holzfasern können mit entsprechenden Bindemitteln zu Dämmplatten verarbeitet werden. Wird das Material stärker verdichtet, können Holzfasern auch als natürliches Verstärkungsmaterial anstelle von z.B. Glasfasern verwendet werden. Je nach verwendeter Harzmatrix können diese Materialien in unterschiedlichen Bereichen (Elektroindustrie, *Advanced Composites*, ...) Anwendung finden. Besonders interessant dürfte die Verstärkung von Holz- oder anderen Naturfasern in Kombination mit Harzen auf Basis von Rohstoffen natürlichen Ursprungs für „*green materials*“ sein.

Im Rahmen des Projektes wurden zunächst mit einer Rezeptur aus dem Sperrholzbereich Synthesversuche im Labormaßstab im Maßstab von 2 kg durchgeführt. Phenol wurde dabei in der Rezeptur durch die äquivalente Masse an Organosolv-Lignin ersetzt. Es war auf diese Weise möglich, 10 % und auch 20 % der Phenolmenge zu substituieren. Auch bei einem Anteil von 30 % gelang die Synthese, allerdings war die Viskosität des resultierenden Harzes sehr hoch.

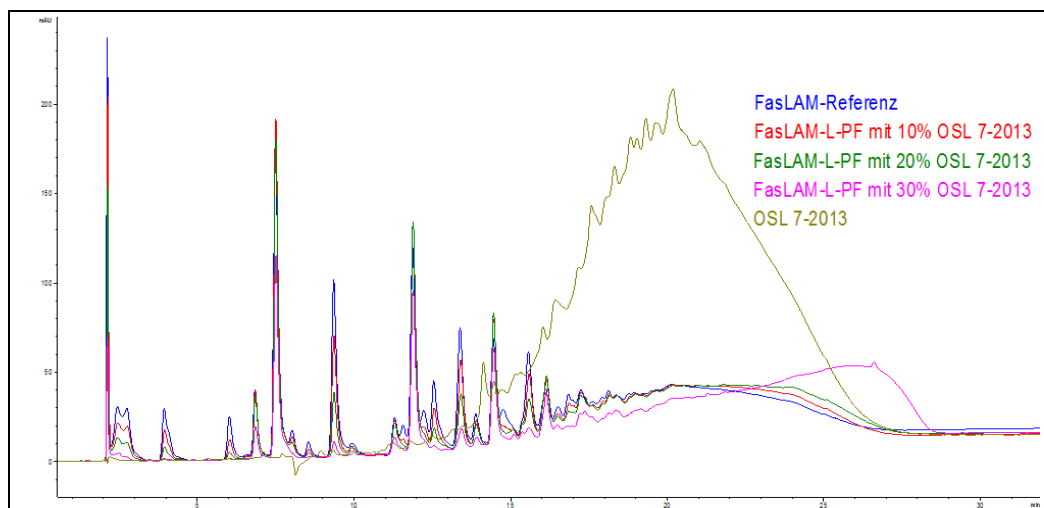
Für die unmodifizierte Referenz ist der bevorzugte Viskositätsbereich bei 20 °C mit 20 – 120 mPas üblich. Das mit 30 % Lignin hergestellte Resol wies Werte um 10.000 mPas auf (Faktor 100), so dass nicht davon auszugehen ist, dass ein derartiges Produkt verarbeitbar sein würde. Auch der Anteil des noch vorhandenen freien Formaldehyds liegt um einen Faktor 2 höher als bei den Bin-

demitteln mit weniger Lignin, bzw. der Referenz. Die normierten Kennwerte sind in Abb. 155 dargestellt. Da schon alleine die Anwesenheit des Lignins einen Anstieg der Viskosität bewirkt, ist dieser Parameter als Abbruchkriterium nicht gut geeignet. Deshalb wurde die bei der Referenzrezeptur benötigte Zeit als Maßstab für das Beenden der Kondensation verwendet.

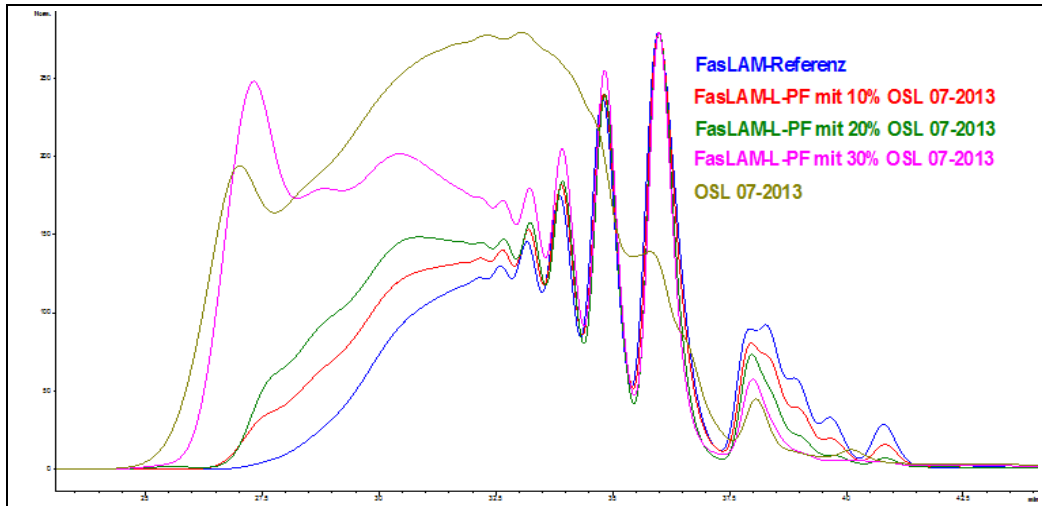


**Abb. 155: Normierte Kennwerte von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)

Aus den Chromatogrammen (Abb. 156 und Abb. 157) ist ersichtlich, dass der Kondensationsgrad mit dem Ligningehalt korreliert. Mit steigendem Substitutionsgrad erhöht sich dieser gegenüber der Referenz. Dabei liegen die Molmassen der hochmolekularen Anteile bei 30 % Lignin scheinbar sogar über der Molmasse des verwendeten Lignins. Somit ist die höhere Viskosität mit steigendem Anteil an Modifikator verständlich.

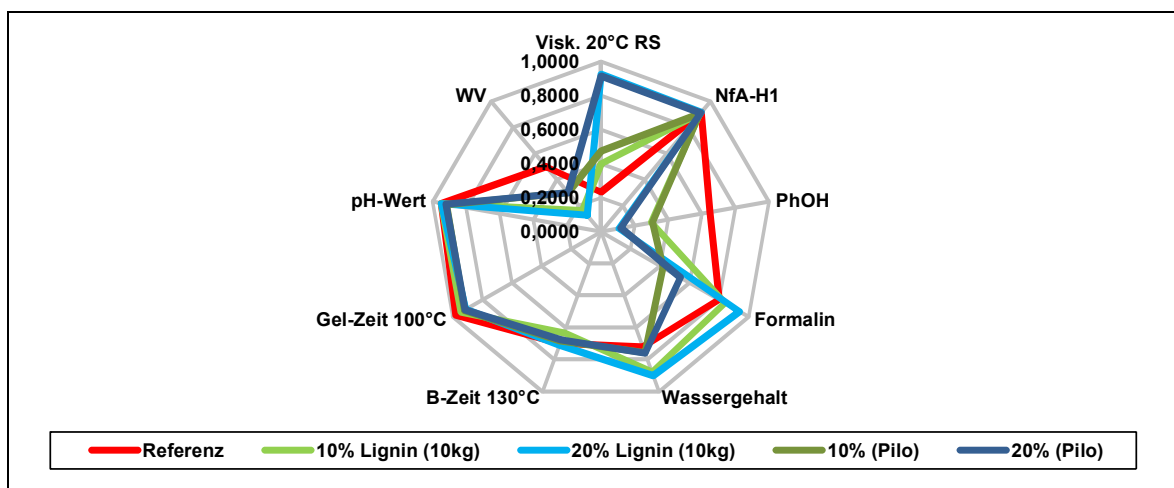


**Abb. 156: HPLC-Chromatogramme von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)



**Abb. 157: GPC-Chromatogramme von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)

Nachdem ausreichend Lignin aus der Pilotanlage des CBP zur Verfügung stand, konnte für diese Applikation eine Maßstabsvergrößerung in zwei Schritten durchgeführt werden. Harze mit einem Substitutionsgrad von 10 % bzw. 20 % wurden zunächst ebenfalls im Labor im 10-kg-Reaktor (10 kg) und anschließend im 400-L-Reaktor in der Pilotanlage Erkner (Pilo) hergestellt. Somit konnte der erste Schritt einer Übertragung der modifizierten Rezeptur zur Synthese unter den technischen Verhältnissen der realen Produktion vollzogen werden. Der Vergleich der normierten Kennwerte der Harze ist aus Abb. 158 ersichtlich.



**Abb. 158: Normierte Kennwerte von ligninmodifizierten Bindemitteln für Faserplatten in Abhängigkeit vom Synthesemaßstab (10 kg Labor oder 400 kg Pilotanlage)** (Quelle: Dynea)

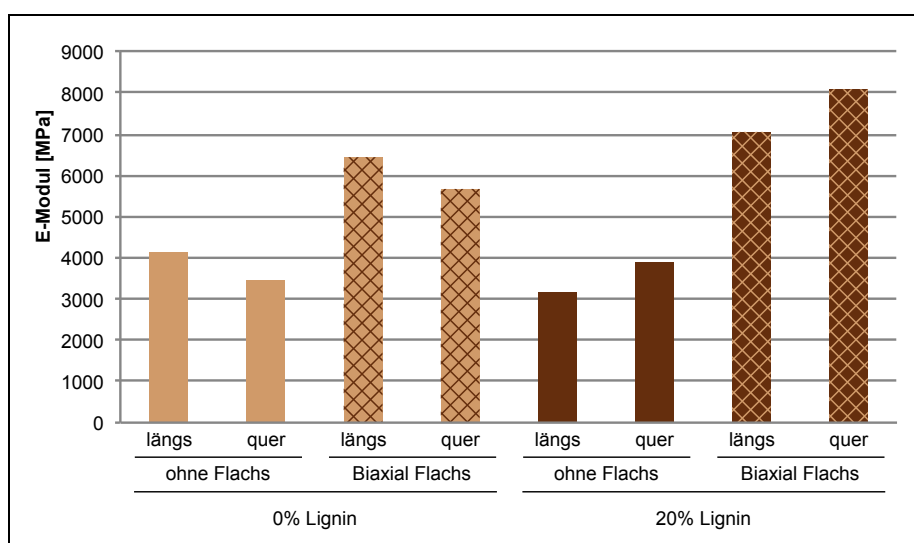
Dabei stimmen einige Kennwerte in Abhängigkeit vom Reaktor (Wassergehalt, Wasserverdünnbarkeit, freies Formalin), andere in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad (Viskosität, Gehalt an freiem Phenol) überein. Der auch für eine weitere Verarbeitung wichtigste Parameter ist die unterschiedliche Größenordnung der Viskosität, die bei ähnlichem Kondensationsgrad erreicht wird. Die Harze haben eine nahezu identische Reaktivität (B-Zeit) als Maß für die Vernetzungsgeschwindigkeit. Das bedeutet, dass die Viskosität hier nicht nur vom Fortschritt der Kondensation (Aufbau des

Polymers), sondern in entscheidendem Maße auch durch das Lignin selbst bestimmt wird. Das gibt einen Hinweis darauf, dass eine gezielte Optimierung der Synthesevorschriften auch für Harze anderer Applikationsgebiete notwendig werden könnte, um das Eigenschaftsspektrum für die Verarbeitung unter den üblichen Verhältnissen weiterhin zu ermöglichen.

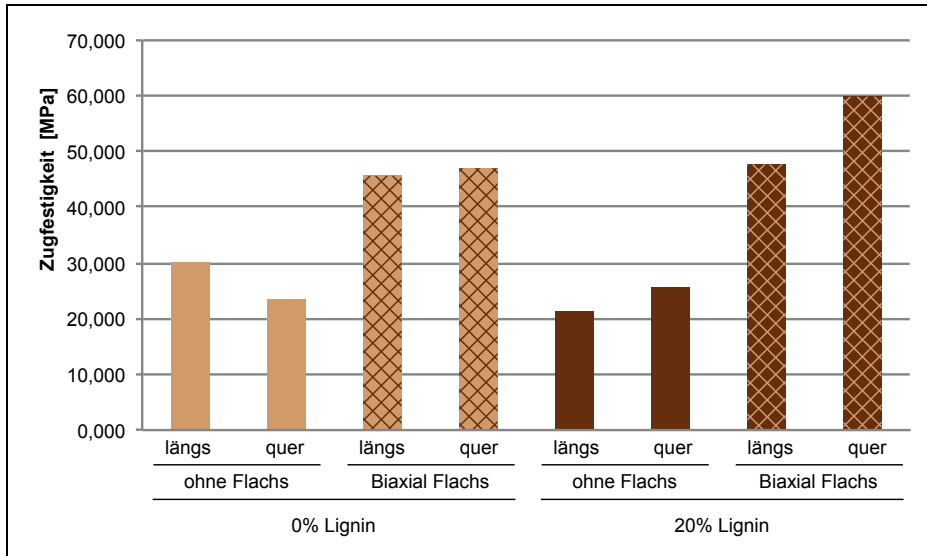
Mit den im Pilotmaßstab synthetisierten Harzen konnten im Auftrag eines Kooperationspartners Faserplatten hergestellt werden (siehe Abb. 162). Verwendet wurde das Bindemittel mit einem Substitutionsgrad für Phenol von 20 %. Tab. 58 sowie die grafischen Darstellungen in Abb. 159 bis Abb. 161 gibt die Ergebnisse der mechanischer Prüfungen wieder. Es wurden auch Platten mit einer Decklage aus biaxialem Flachsgewebe hergestellt. Untersucht wurden die Eigenschaften jeweils längs und quer zur Faserrichtung.

**Tab. 58: Ergebnisse der mechanischen Prüfung von Faserplatten unter Verwendung von Lignin modifiziertem Bindemittel im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**

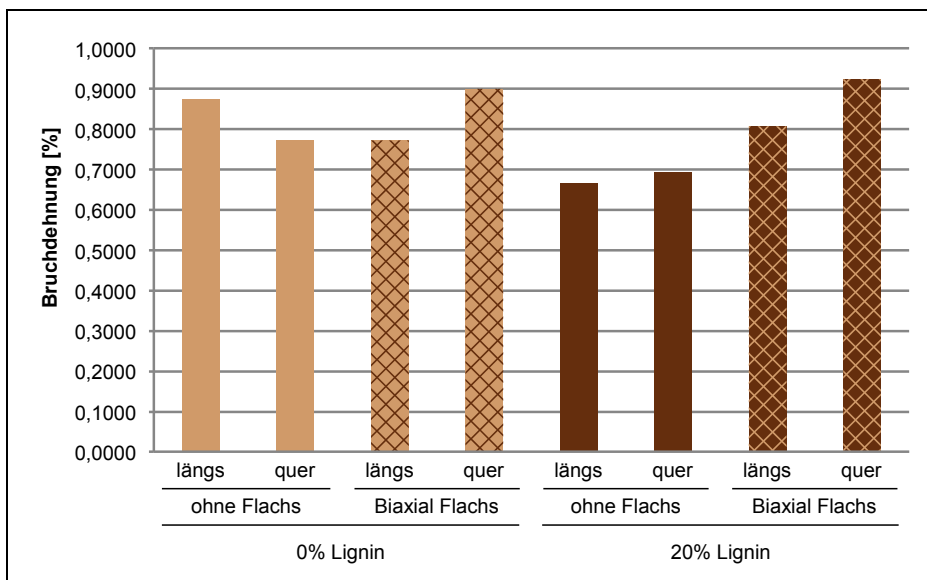
Ligninanteil [%]	Decklagen (Flachs)	Faser-richtung	E-Modul [MPa]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
0	ohne	längs	4.133,6	30,215	0,8764
0	ohne	quer	3.466,1	23,527	0,7741
0	biaxial	längs	6.439,8	45,637	0,7732
0	biaxial	quer	5.670,2	47,007	0,9014
20	ohne	längs	3.165,0	21,404	0,6661
20	ohne	quer	3.886,4	25,690	0,6939
20	biaxial	längs	7.056,0	47,670	0,8084
20	biaxial	quer	8.087,8	59,805	0,9254



**Abb. 159: E-Modul von Faserplatten unter Verwendung von Lignin modifiziertem Bindemittel im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**

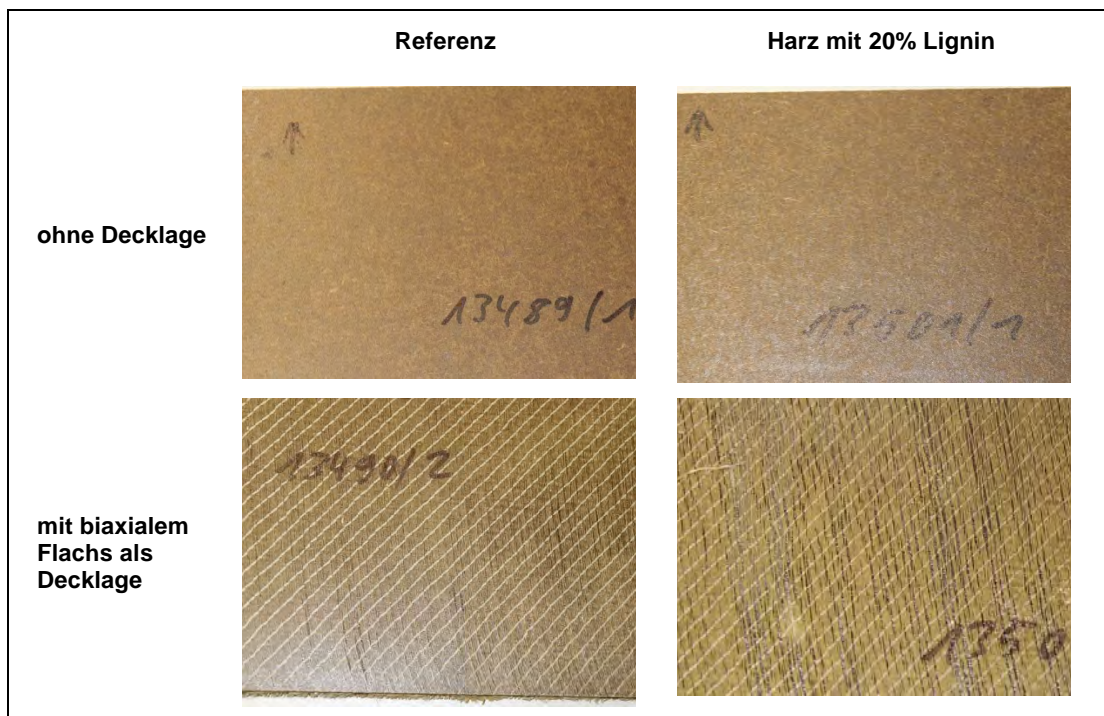


**Abb. 160: Zugfestigkeit von Faserplatten unter Verwendung von Lignin modifiziertem Bindemittel im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**



**Abb. 161: Bruchdehnung von Faserplatten unter Verwendung von Lignin modifiziertem Bindemittel im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)**

Ohne Decklage sind die Werte für den E-Modul sowie die Zugfestigkeit längs zur Faserrichtung etwas schlechter, quer zur Faserrichtung etwas besser, wenn Lignin im Bindemittel enthalten war. Die Bruchdehnung verschlechtert sich in beiden Fällen. Die Platten mit einer Decklage zeigen für den E-Modul und die Zugfestigkeit in beiden Prüfrichtungen mindestens gleichwertige Ergebnisse, genauso sind die Werte für die Bruchdehnung nahezu unverändert. Die Färbung der Lamine unterscheidet sich nicht, wie aus Abb. 162 zu erkennen ist.



**Abb. 162: Faserlaminat nach der Aushärtung mit und ohne Decklagen aus Flachs;**  
Fotos: IWM Halle (Quelle: Dynea)

Auf Basis dieser Ergebnisse kann eine Entwicklung weitergeführt werden. Denkbar wäre auch eine Kombination mit Glasfasern, wie die Prototypen in Abb. 163, die mit unmodifiziertem Harz sowie mit einem Bindemittel mit Substitutionsgraden von 10 % bzw. 20 % hergestellt worden sind. Voraussetzung dafür ist ein industrielles Interesse an dieser Applikation und die Verfügbarkeit von entsprechendem Lignin in ausreichender Menge und gleichbleibender Qualität.



**Abb. 163: Glasfaserlaminat mit unmodifiziertem Phenolharz- im Vergleich mit Lignin-haltigen Bindemitteln (10 % bzw. 20 %) (Quelle: Dynea)**

### 3.1.1.2.2 Verwendung von Organosolv-Lignin in Rezepturen für technische Applikationen

Harze zur Verwendung als Bindemittel für technische Anwendungen sind zumeist maßgeschneiderte Produkte nach konkreter Kundenanforderung. Dem Verwendungszweck entsprechend kann der Kondensationsgrad relativ hoch oder auch extrem niedrig sein. Für einige Anwendungen ist ein vergleichsweise hoher Restmonomergehalt insbesondere für Phenol gefordert.

Die Harze können in unterschiedlicher Konzentration als wässrige Systeme vorliegen – wie z.B. für die Holzwerkstoffanwendungen. Für einige Verarbeitungstechnologien ist Wasser aber eher unerwünscht und die Harze werden in lösemittelhaltiger Form zur Verfügung gestellt (Laminatharze). Daraus ergibt sich eine besondere Herausforderung an die Arbeiten mit modifizierten Harzen, bzw. die Einbindung des Lignins, da Lignin selbst nicht in Alkoholen lösbar ist, das Harz aber in derartiger Lösung homogen bleiben muss.

Neben der Anwendung als Bindemittel gibt es auch Phenolharze, die in gehärteter Form direkt als Werkstoff verwendet werden (Schaumharze). Allein durch den hohen Anteil des Harzes am Finalprodukt (im Unterschied zur Verwendung als Bindemittel mit einem Anteil von 5 – 15 %) und dazu der Empfindlichkeit dieser Produkte bezüglich ihrer Verarbeitbarkeit, bzw. der resultierenden Schaumeigenschaften, wirken sich in derartigen hochspezialisierten Rezepturen alle Veränderungen wesentlich stärker auf die Harzeigenschaften aus, als das beispielsweise bei Holzwerkstoffharzen der Fall war.

Ziel der Testansätze für diese Stoffklassen konnte es daher nicht sein, sofort nutzbare Harze herzustellen. Es galt vielmehr auszuprobieren, ob es prinzipiell möglich ist, das zur Verfügung stehende Organosolv-Lignin als Rohstoff zu verwenden und den Bedarf an gezielter Rezepturanpassung abzuschätzen. Zur Entwicklung von marktfähigen Produkten ist die Zusammenarbeit mit einem Verarbeiter zwingend erforderlich.

#### 3.1.1.2.2.1 Applikation Imprägnierharze für Papierlaminat

Für die in dieser Applikation verwendete Standardrezeptur wurde neben dem Einfluss von 10 % Lignin anstelle von Phenol auch der Einfluss der Konzentration des Aldehyds getestet. Eine Besonderheit für Produkte in dieser Anwendung ist der Methanolgehalt der Harzlösung. Aus technologischen Gründen bei der Verarbeitung wird ein Teil des Wassers durch Alkohol ersetzt. Während Lignin selbst nicht in Methanol löslich ist, kann das mit Lignin als Rohstoff hergestellte Phenolharz jedoch problemlos in dieser Form hergestellt werden. Ein wichtiger Parameter für die Verarbeitungsfähigkeit solcher Produkte ist die Wasserverdünnbarkeit. Diese liegt für die modifizierten Harze um fast 50 % niedriger. Der Gehalt an freiem Formalin dagegen deutlich höher, ebenso die Härtingszeit bei 130 °C. Wie bei allen modifizierten Harzen ist die auch hier die Farbe mit Lignin deutlich dunkler (Abb. 164).

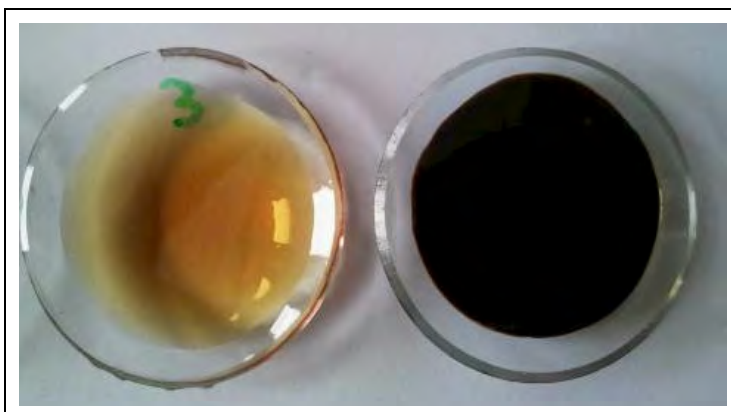
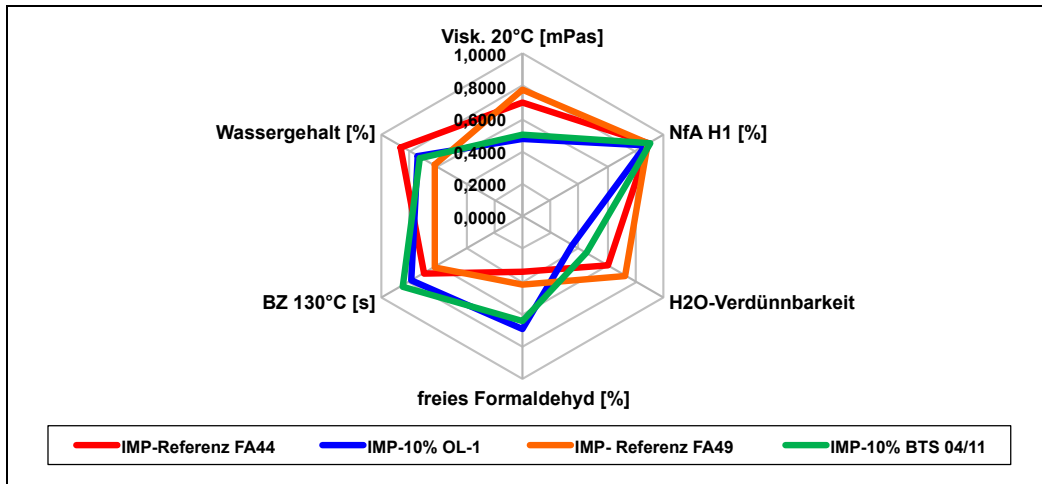
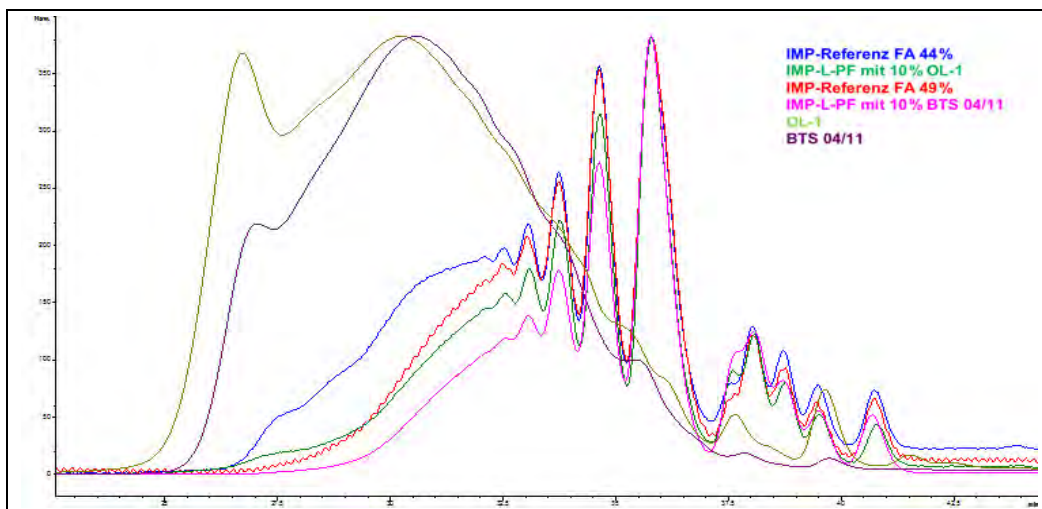


Abb. 164: Farbunterschied zwischen unmodifiziertem und Lignin-haltigem Imprägnierharz (Quelle: Dynea)



**Abb. 165: Normierte Kennwerte von IMP-L-PF-Harzen mit verschiedenen Ligninfraktionen – Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)

Die GPC-Chromatogramme in Abb. 166 zeigen, dass die mit Lignin modifizierten Harze einen niedrigeren Kondensationsgrad aufweisen als die Referenzharze. So ist die niedrigere Verdünnbarkeit nicht dadurch zu erklären, sondern kann nur auf die Anwesenheit des Lignins zurückgeführt werden, die aber im Chromatogramm nicht erkennbar ist. Möglicherweise ist das auf die Probenpräparation zurückzuführen.

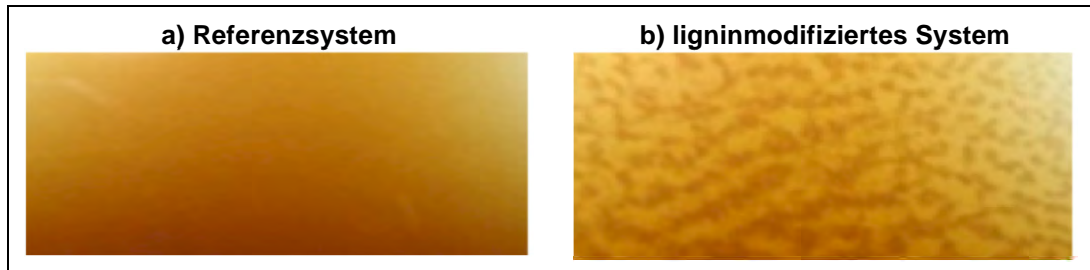


**Abb. 166: GPC-Chromatogramme von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)

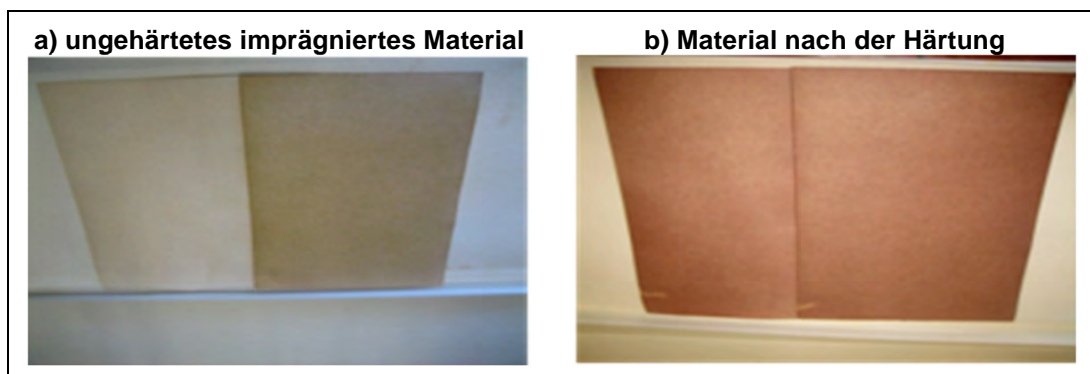
In Untersuchungen bei Partnern in der Industrie konnten die Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit bzw. die Eigenschaften der imprägnierten Materialien überprüft werden. Üblicherweise werden die Phenolharze vor der Verarbeitung mit alkoholischem Lösemittel weiter verdünnt. Das Foto in Abb. 167 zeigt ein Entmischungsphänomen, das nach diesem Schritt zu beobachten war. Durch zügige Verarbeitung sofort nach der Verdünnung war eine Imprägnierung möglich. Nach dem Trocknen ist der Farbunterschied durch das Lignin im Bindemittel (siehe Abb. 168a (auf der rechten Seite)) in den Imprägnaten deutlich sichtbar. Nach dem Aushärten ist dieser Unterschied aber nicht mehr erkennbar (Abb. 168b). Nach den Ausprägungen wurden die mechanischen Kennwerte



als akzeptabel eingeschätzt, allerdings mit leicht schlechteren Absolutwerten. Die Abweichungen würden bei Verwendung eines zu weit kondensierten Harzes ebenso auftreten, so dass die Ergebnisse auf eine zu hohe Molmasse zurückzuführen sein könnten.



**Abb. 167: Fotos der vor der Verarbeitung verdünnten Imprägnierharze – Entmischungsverhalten** (Quelle: Dynea)



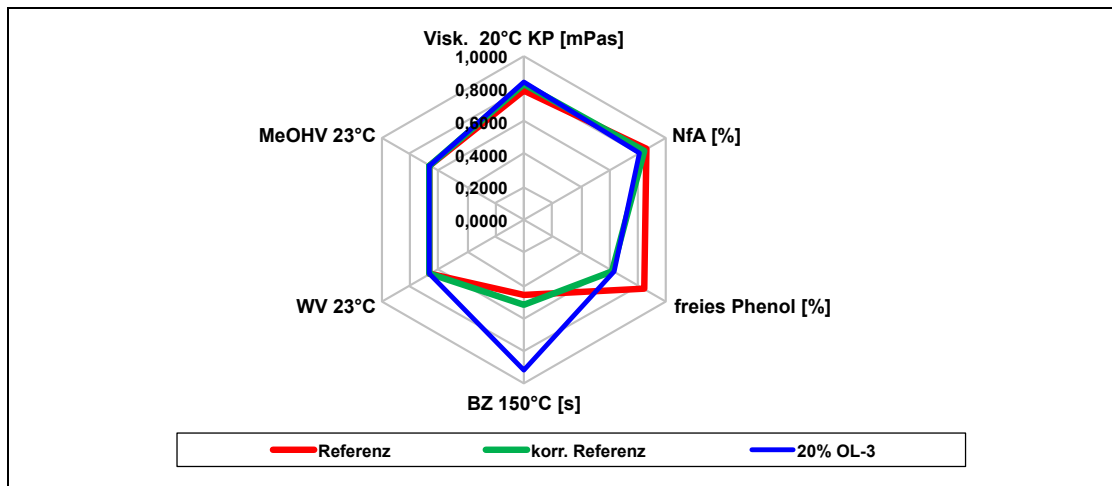
**Abb. 168: Vergleich der imprägnierten Materialien unter Verwendung des Referenz-PF-Harzes und des mit Lignin modifizierten Bindemittels** (Quelle: Dynea)

Für Produkte in dieser Applikation könnte eine Ligninfraktion mit kleinerer Molekülgröße, bzw. höherer Reaktivität im Kondensationsprozess die Rezepturoptimierung erleichtern. Die Tests wurden mit einem Substitutionsgrad von 10 % durchgeführt. Dieser ließe sich vermutlich bei Verwendung einer besser geeigneten Ligninfraktion erhöhen. Eine konkrete Harzentwicklung muss in enger Zusammenarbeit mit einem Verarbeiter erarbeitet werden.

### 3.1.1.2.2.2 Applikation Imprägnierharze für elektrische Anwendungen

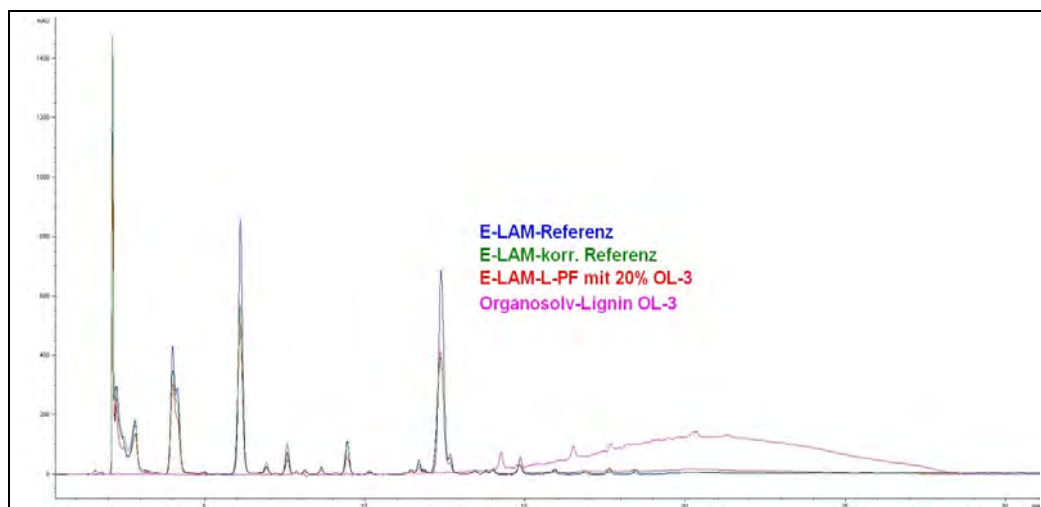
Harze für diese Anwendung werden oft ebenfalls in alkoholischer Lösung auf verschiedene Gewebe aufgetragen. So stehen ähnliche Anforderungen an die homogene Lösbarkeit der Resole in Alkohol bzw. Alkohol-Wasser-Gemischen wie bei Imprägnierharzen für Papier. Je nach Anforderungen an die Imprägnierfähigkeiten werden für diesen Einsatz eher Harze mit niedrigerem Kondensationsgrad verwendet. So wird auch hier die Molekülgrößenverteilung des Lignins, bzw. auch die Fähigkeit der chemischen Einbindung in das Phenolharznetzwerk über das Ausmaß der Anpassungen von Verarbeitungsprozess und Harzkenndaten entscheiden. In Hinblick auf die besonderen Forderungen an die elektrischen Eigenschaften der fertig gehärteten Lamine steht zu erwarten, dass nur Lignine geeignet sein dürften, die frei von ionischen Begleitstoffen sind, was beim vorliegenden Organosolv-Lignin der Fall ist.

Der Vergleich der Harzkenndaten eines mit 20 % Lignin anstelle der rezepturgemäßen Phenolmenge hergestellten Produktes mit der unmodifizierten, bzw. korrigierten Referenz ist in Abb. 169 dargestellt. Die Harze unterschieden sich vor allem im Gehalt an freiem Phenol, und daraus folgend bezüglich der Härtingszeit bei 150 °C. Dabei ist durchaus ein Unterschied zwischen korrigierter Referenz und der modifizierten Variante zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass sich das Lignin partiell in den Kondensationsprozess einbinden lässt. Der höhere Phenolgehalt bei der unmodifizierten Referenz lässt sich durch das geringere Angebot an Formalin im Vergleich zu den beiden anderen Varianten erklären.



**Abb. 169:** Normierte Kennwerte von E-LAM-L-PF Harzen im Vergleich zu den Referenzen (Quelle: Dynea)

In Abb. 170 sind die HPLC-Chromatogramme der untersuchten Harze dargestellt. Der Peak des Lignins liegt bei höheren Retentionszeiten als die größten Einheiten der resultierenden Harze, sowohl der Referenz, der korrigierten Referenz als auch der Lignin-modifizierten Harzprobe. Dennoch sind Entmischungsprobleme des klaren modifizierten Bindemittels bisher nicht beobachtet worden, obwohl bei dieser Anwendung ohne weitere Verdünnung gearbeitet wird.



**Abb. 170:** GPC-Chromatogramme von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

Bei Interesse von potentiellen Verarbeitern für modifizierte Harze in dieser Applikation kann mit der Entwicklung einer optimierten Rezeptur begonnen werden.

### 3.1.1.2.2.3 Applikation Imprägnierharze für dekorative Anwendungen

Resole, die zur Imprägnierung von Papieren für dekorative Zwecke verwendet werden, können wasserbasiert sein oder je nach Verarbeitung und Verwendung auch Lösungsmittel enthalten. Es wurde die Rezeptur eines Standardproduktes ausgewählt um die Synthese nach Substitution von 20 % der Phenolmenge auszutesten. Verglichen wurden die Harzkennwerte mit denen der nach der unveränderten Rezeptur und der um die Ligninmenge im Molverhältnis korrigierten Rezeptur hergestellten Produkte. Die Ergebnisse sind in normierter Form in Abb. 171 dargestellt.

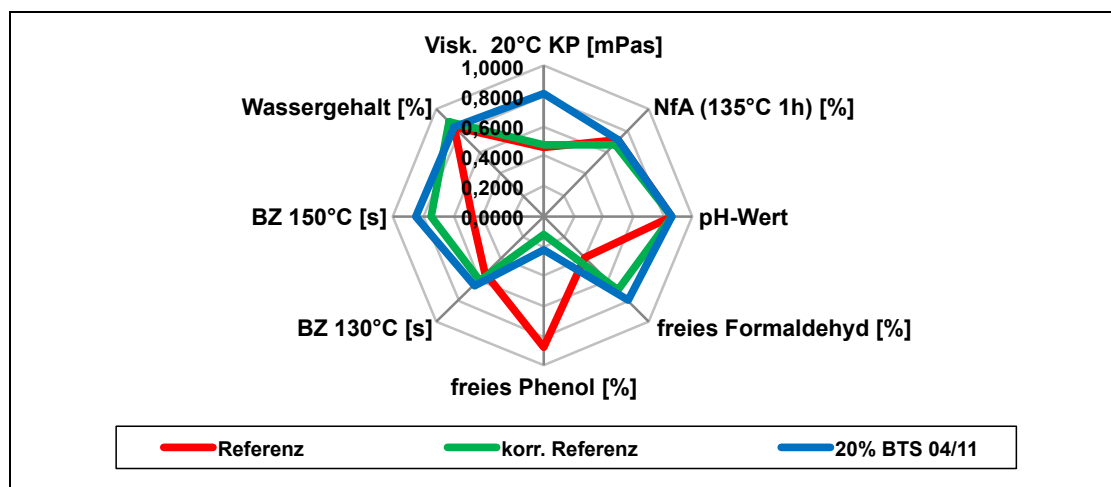


Abb. 171: Normierte Kennwerte von L-PF-Harzen für dekorative Laminate im Vergleich zur Referenz und korr. Referenz (Quelle: Dynea)

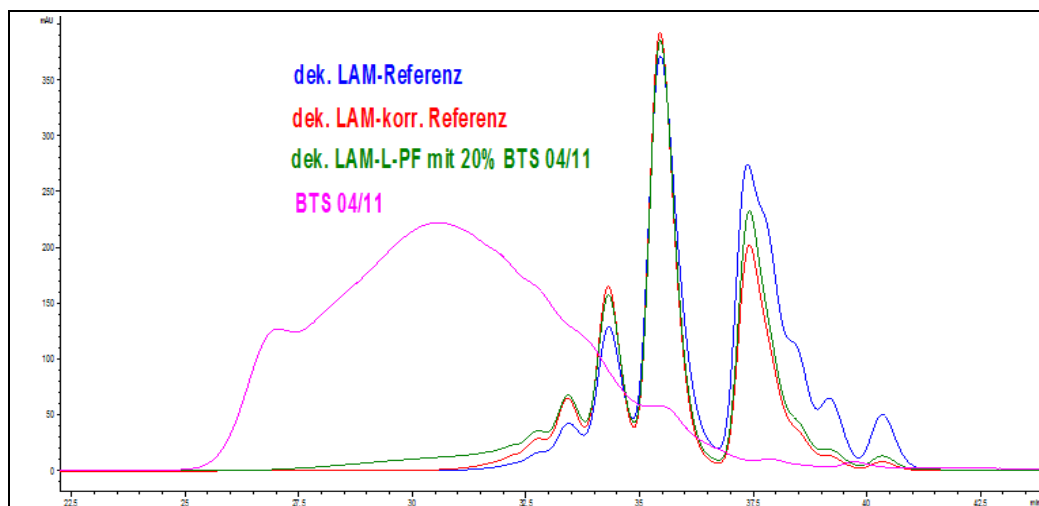
Wie bereits bei dem Elektrolamierharz beobachtet werden konnte, liegt der Gehalt an freiem Phenol bei der Referenz höher als bei der korrigierten Referenz bzw. dem modifizierten Bindemittel, der Anteil an freiem Monomer Formaldehyd liegt höher. Das ist der Grund für die höhere Härtungsgeschwindigkeit dieses Harzes. Es sieht also so aus, als ob allein der Einfluss des veränderten Molverhältnisses Phenol zu Formaldehyd zu dieser Veränderung geführt hätte.

Das mit einem Anteil Lignin hergestellte Harz weist dagegen eine deutlich höhere Viskosität bei gleichem Feststoff (und Wassergehalt) auf, was auf den großen Einfluss des Lignins auf diesen Parameter zurückzuführen ist.

Da sich dieses Phänomen bereits während der Kondensation bemerkbar macht, könnte der Kondensationsgrad des Harzes niedriger liegen, was den höheren Restgehalt an Formaldehyd erklären könnte, wenn die Viskosität als Abbruchkriterium der Kondensation verwendet worden ist.

Nach den Ergebnissen der GPC-Untersuchungen der Harze ist eine Unterkondensation im Vergleich zur Referenz allerdings auszuschließen, der Kondensationsgrad der Referenz ist niedriger. Das Lignin scheint in das Harz einkondensiert worden zu sein, wofür der restliche Formaldehyd nicht benötigt worden ist. Es ist eine Peakverbreiterung bei dem mit Lignin modifizierten Harz im höhermolekularen Bereich beobachtbar, was auf eine Einbindung des Lignins hindeuten könnte, da die Probe der korrigierten Referenz in diesem Bereich wie die Referenz selbst keinen Peak im Chromatogramm aufweist (Abb. 172).

Inwieweit sich die dunkle Farbe des Lignin-haltigen Bindemittels auf den Verwendungszweck im dekorativen Bereich auswirken würde, bleibt anwendungsrelevanten Tests bei einem potentiellen Kunden vorbehalten. Auch hier erscheint die Verwendung des Organosolv-Lignins möglich. Je nach konkreten Anforderungen kann mit dem getesteten Lignin in unterschiedlichem Modifizierungsgrad gearbeitet werden, bzw. wäre eine Fraktion mit kleinerer Molekülgröße bzw. mit höherer Reaktivität wünschenswert.



**Abb. 172: GPC-Chromatogramme von FasLAM-Harzen im Vergleich zur Referenz** (Quelle: Dynea)

#### 3.1.1.2.2.4 Applikation Reibbeläge

Für diese Anwendung können flüssige oder auch feste Phenolharze als Bindemittel eines Vielstoffgemisches verwendet werden. Flüssige Resole sind zumeist auf Basis von Wasser als Lösungsmittel. Feste Novolake werden zumeist als Gemische mit Härtungsmittel und Modifikatoren in Pulverform eingesetzt. Aus technischer Sicht der Phenolharzherstellung ist es gut möglich, Lignin als Phenolersatz in beiden Applikationsformen einzusetzen. Die Synthese von Harzen ist – wie am Beispiel eines Substitutionsgrades von 20 % gezeigt wurde – sowohl für Novolake, als auch für Resole möglich.

Bei gleichen Synthesebedingungen erhält man für einen derartigen Novolak einen höheren Kondensationsgrad (siehe GPC-Chromatogramm in Abb. 174), und somit einen höheren Schmelzpunkt (Tab. 59). Durch gezielte Anpassung der Rezeptur und auch der Synthese kann aber ein Novolak mit den konkret erforderlichen Parametern hergestellt werden. Die Färbung der modifizierten Produkte ist wesentlich dunkler (siehe Fotos in Abb. 173).

**Tab. 59: Harzkennwerte eines technischen L-PF Harzes (Novolak)** (Quelle: Dynea)

	NL-Referenz	NL-L-PF mit 20 % Lignin
<b>Viskosität 80°C [mPas]</b>	31970	—*
<b>freies Phenol [%]</b>	1,75	0,91
<b>Wassergehalt [%]</b>	0,72	1,35

\* Schmelzbereich 67-70 °C



Abb. 173: Foto der Novolake (Quelle: Dynea)

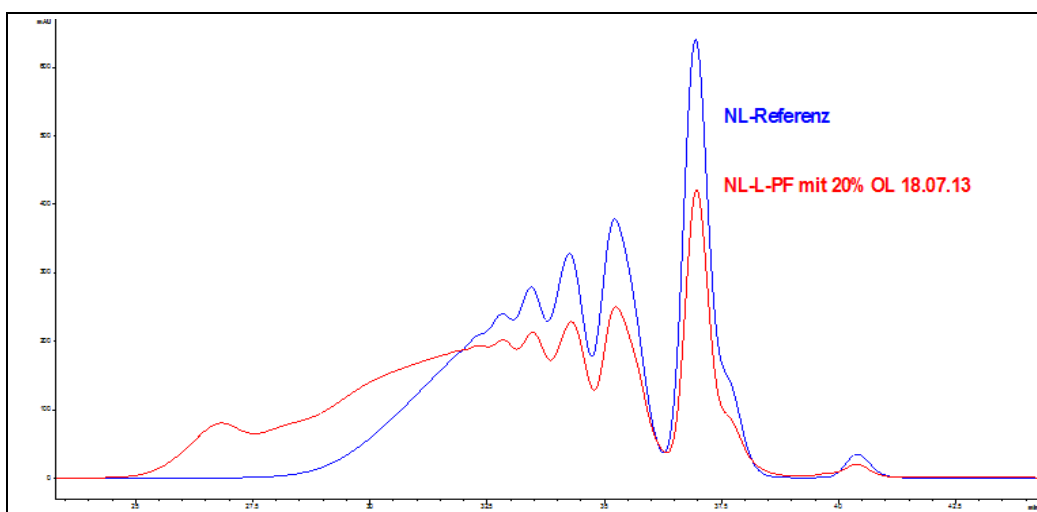


Abb. 174: GPC-Chromatogramm von NL-Harz im Vergleich zur Referenz (Quelle: Dynea)

Auch bei einem flüssigen Resol für die Herstellung von Reibbelagsmischungen beeinflusst das Lignin die Kennwerte des Harzes (Abb. 175).

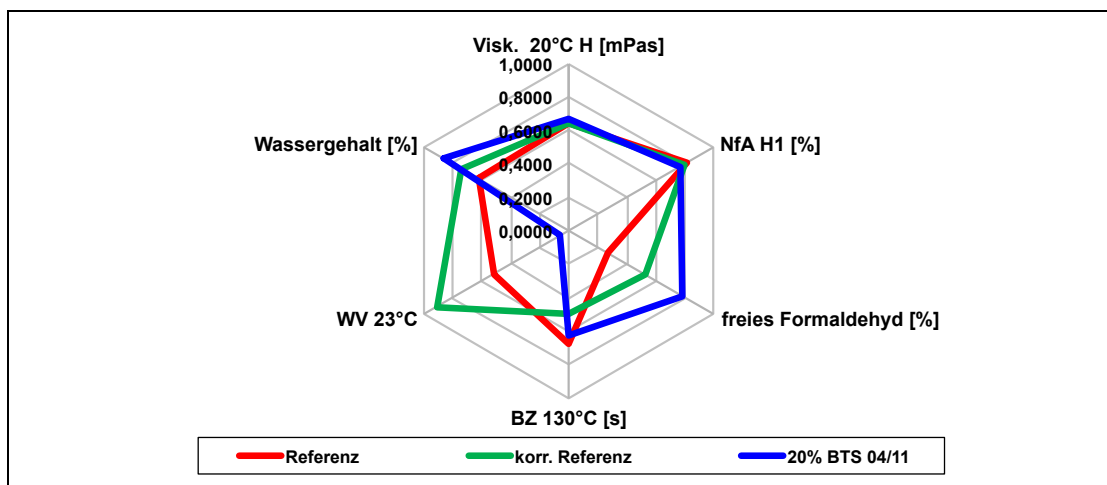
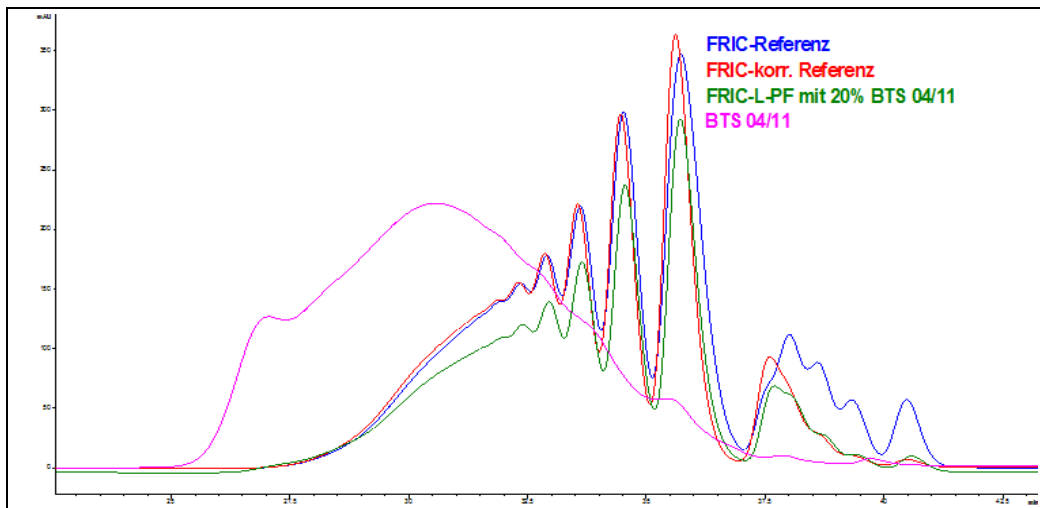


Abb. 175: Normierte Kennwerte von FRIC-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen (Quelle: Dynea)

Die Formaldehydwerte liegen höher und bei gleicher Viskosität liegt der Wassergehalt bei leicht niedrigerem Feststoffgehalt deutlich höher. Dabei ist die Wasserverdünnbarkeit deutlich geringer. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass das Lignin anders am Kondensationsprozess beteiligt ist, als es die äquivalente Menge Phenol getan hätte.

Auf jeden Fall beeinträchtigt es die Viskosität schon während der Synthese was zu einem geringeren Kondensationsgrad führt (siehe Abb. 176). Ein höherer Anteil an freiem Monomer kann darauf zurückgeführt werden, aber auch auf die Reaktivität des Lignins.



**Abb. 176: GPC-Chromatogramme von FRIC-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen und verwendetem LCB-Lignin (Quelle: Dynea)**

In der Automobil- und Fahrzeugindustrie werden hohe Anforderungen an die Qualität und vor allem an die Konstanz der Qualität gestellt. Neue Produkte, die dort als Rohstoff für die Herstellung von sicherheitskritischen Bauteilen wie z.B. Bremsbelägen zugelassen werden sollen, müssen einen aufwändigen Prüfprozess durchlaufen. Insofern muss eine starke marktorientierte Motivation zur Entwicklung eines neuen Bindemittels für diese Anwendungen bestehen. Sie erfordert eine kooperative Zusammenarbeit des Harzherstellers mit dem Verarbeiter um wirklich passende Phenolharze bereitstellen zu können. Dabei gelten die hohen Anforderungen an die Konstanz in der Qualität der zu synthetisierenden Bindemittel und die Verfügbarkeit dieser in gleichem Maße auch für die Rohstoffe, die zur Herstellung der Phenolharze benötigt werden, so auch an potentiell zu verwendendes Lignin.

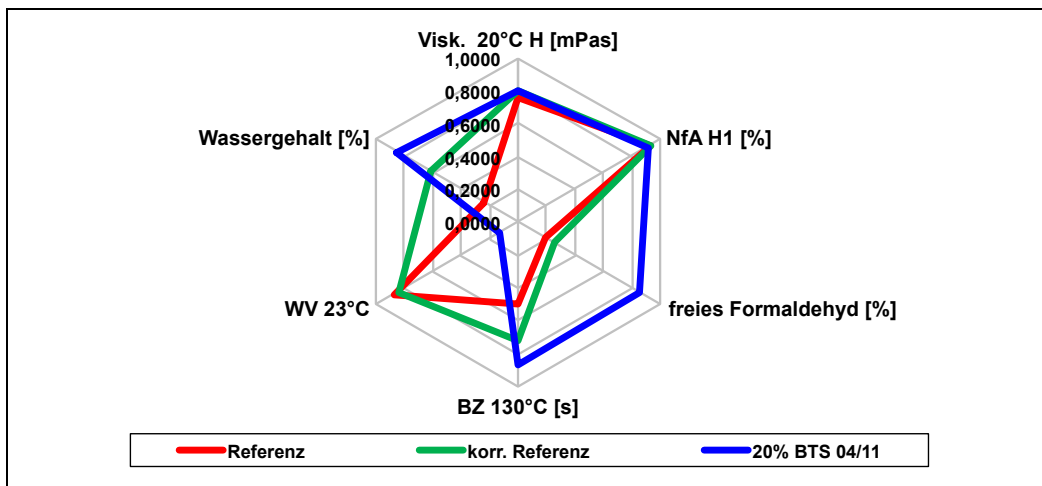
### 3.1.1.2.2.5 Applikation Abrasives (Schleifscheiben, Schleifpapiere)

In dieser Applikation werden flüssige Phenolharze alleine, oder in Kombination mit pulverförmigen Festharzen als Bindemittel für die Schleifpartikel auf einer Unterlage, einer festen Scheibe oder eines speziellen Papierses, verwendet.

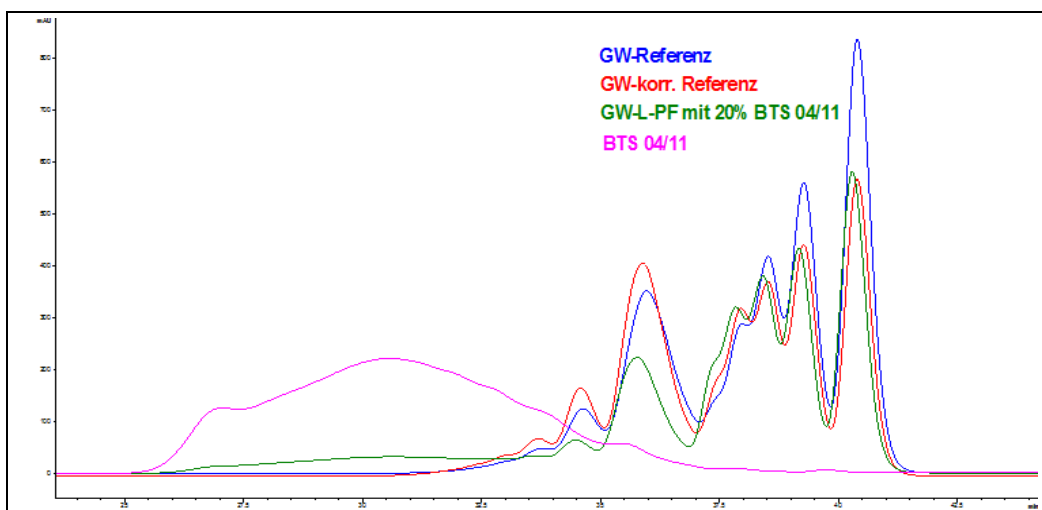
An die Konstanz der Harzparameter werden hohe Anforderungen gestellt, da der Anwender spezielle Mischungen aller Zutaten anfertigt. Die Kenndaten wie Viskosität, Wasserverdünnbarkeit, Härtingszeiten und unter Arbeitsschutz- und Umweltaspekten zunehmend auch der Gehalt an freiem Formaldehyd, sind von entscheidender Bedeutung. Harze in diesem Anwendungsfeld sind jeweils kundenspezifische Spezialentwicklungen.

An je einer Basisrezeptur wurde die Synthese eines ligninmodifizierten Harzes erprobt. Der Substitutionsgrad für Phenol war in beiden Fällen 20 %. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse wurden auch die um die Ligninmenge korrigierten Varianten im Molverhältnis in den Vergleich mit einbezogen.

In Abb. 177 sind die normierten Werte eines Harzes für die Schleifscheibenherstellung gegenübergestellt. Bis auf den Feststoffanteil und die Viskosität, die als ZielkenngroÙe eingestellt wurde, sind alle anderen Kenndaten sehr unterschiedlich. Das lässt darauf schließen, dass sich die Anwesenheit des Lignins in dieser Synthesevorschrift sehr drastisch bemerkbar macht. Dabei beeinflusst die Änderung des Molverhältnisses alleine vor allem den Wassergehalt und die Härtingszeit. Die Anwesenheit des Lignins bewirkt Veränderungen besonders in Bezug auf den Gehalt an freiem Formaldehyd und die Wasserverdünnbarkeit. Diese Beobachtungen sind aus dem GPC-Chromatogramm (Abb. 178) nur schwer einem bestimmten Kondensationsgrad zuzuordnen, da das Lignin Teil der Harzstruktur geworden sein könnte.

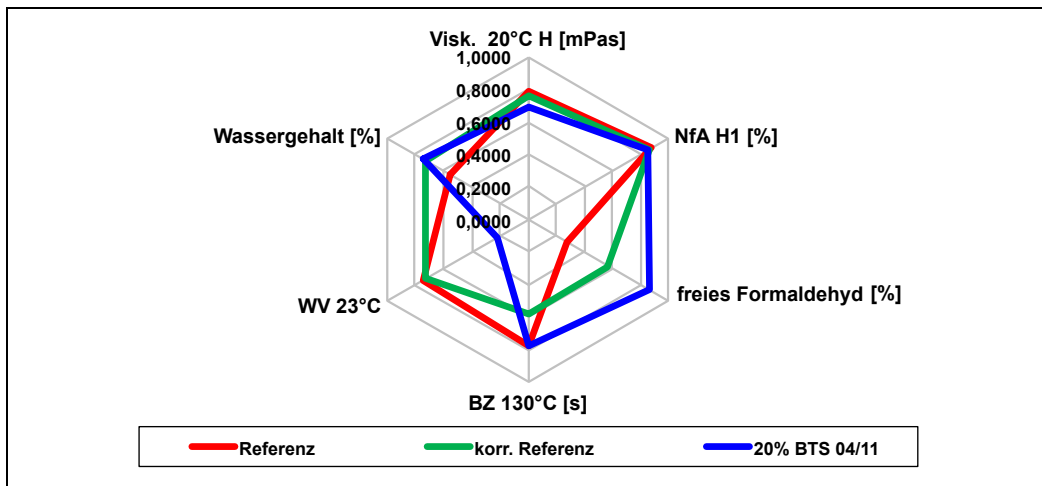


**Abb. 177: Normierte Kennwerte von GW-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen (Quelle: Dynea)**

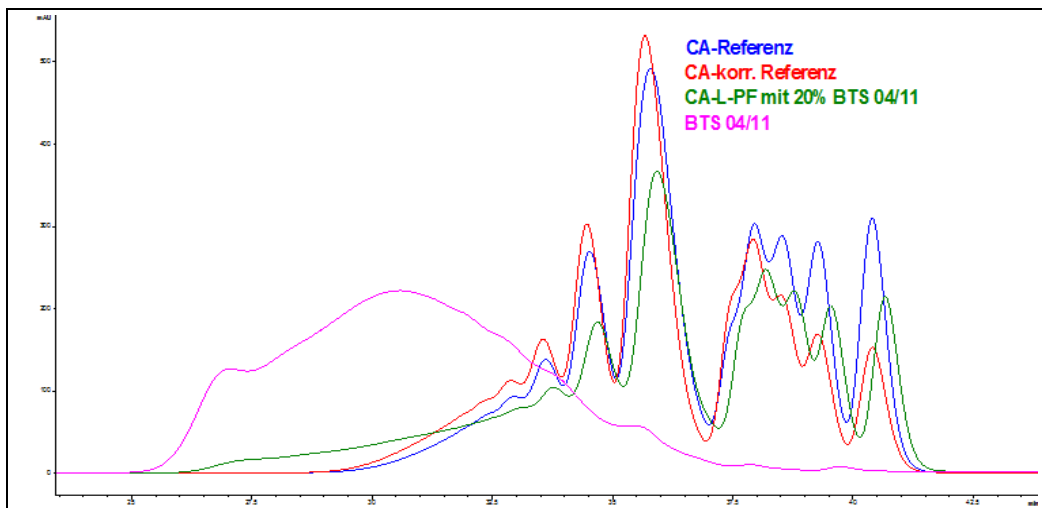


**Abb. 178: GPC-Chromatogramme von GW-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen und verwendetem LCB-Lignin (Quelle: Dynea)**

Ein ähnliches Ergebnis lieferte auch die Untersuchung von Harzen für die Verwendung als Bindemittel für Schleifpapiere. Auch hier sind die Werte für die Viskosität und den Feststoffanteil vorgegeben. Besonders die Ergebnisse für den Gehalt an freiem Formaldehyd zeigen, dass sich das Lignin am Reaktionsgeschehen beteiligt haben könnte. Die nur im Molverhältnis veränderte Rezeptur ergibt ein anderes Resultat (Abb. 179). Auch aus dem Ergebnis der chromatographischen Analyse kann auf einen zumindest partiellen Einbau des Lignins in das Phenolharz geschlossen werden (Abb. 180).



**Abb. 179: Normierte Kennwerte von CA-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen** (Quelle: Dynea)



**Abb. 180: GPC-Chromatogramme von CA-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen und verwendetem LCB-Lignin** (Quelle: Dynea)

So sind mit Lignin als Rohstoff hergestellte Harze dieser Art spezielle Rezepturen, die gezielt auf ihre Verarbeitung abgestimmt sein müssten. Um für die Anwendung in Schleifscheibenharzen infrage zu kommen, müssten mit Lignin hergestellte Harze noch weitaus intensiver untersucht werden, vor allem, was den Anteil des Lignins oder auch die Molekülgröße, bzw. die Reaktivität der Ligninfraktionen betrifft. Gezielte Harzentwicklungen wären notwendig, die aber zweckmäßigerweise in enger Zusammenarbeit mit einem Verarbeiter und auf Basis einer dauerhaft verfügbaren Ligninqualität durchzuführen wären.

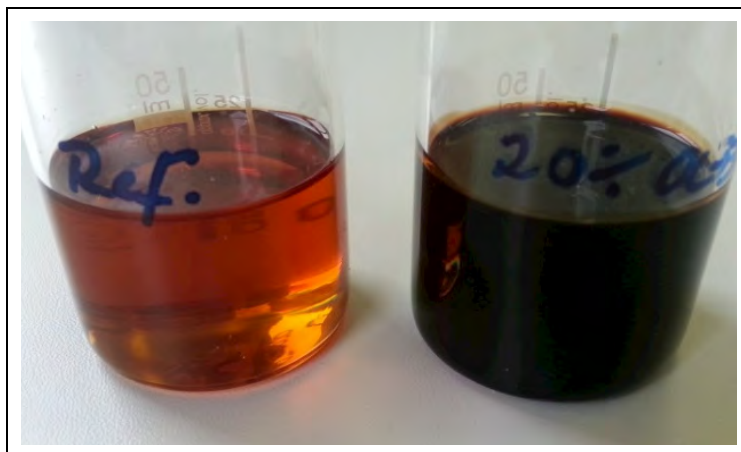


### 3.1.1.2.2.2.6 Applikation Schaumharz

Wie bereits beschrieben, sind Schaumharze eine besondere Anwendung von Phenolharzen, da es hier nicht um die Fähigkeit zum Binden anderer Materialien geht, sondern das Harz selbst durch den Einsatz von Härtern und geeigneten Zusatzstoffen zum Zielprodukt umgewandelt wird. Dadurch erlangen die Kennwerte des Harzes eine noch wichtigere Bedeutung als es bei der Verwendung der Harze als Bindemittel in anderen Applikationen der Fall ist. Die wichtigste Kenngröße ist bei Schaumanwendungen die Reaktivität. Sie wird durch komplexe Zusammenhänge aller anderen Parameter sowie durch Art und Menge des Härters und anderer Zusatzstoffe bestimmt. Die für den Einsatzzweck entscheidende offen- oder geschlossenzellige Struktur der Poren wird so festgelegt.

Auf Basis einer Standardrezeptur für Bergwerksschaum wurde die Synthese des Harzes unter Substitution von 20 % der Phenolmenge durchgeführt. Die Kondensation wurde zunächst wie üblich nach Erreichen einer bestimmten Viskosität abgebrochen. Da aber die Anwesenheit des Lignins alleine schon diesen Wert verfälscht, war die Reaktion sehr unvollständig, was sich in den Gehalten an Restmonomer und in einer äußerst hohen Reaktivität zeigte (siehe Abb. 184).

Um sinnvolle Vergleiche mit der Referenz anstellen zu können, wurde in einem nächsten Ansatz die Kondensationszeit als Maß für den Abbruch verwendet. Die Ergebnisse sind in normierter Form in Abb. 182 gegenübergestellt. Die Viskosität des Lignin-haltigen Harzes ist entsprechend der veränderten Vorgehensweise höher. Obwohl der Wert für freies Phenol niedriger liegt, bleibt der Gehalt an restlichem Formalin höher. Dieses Ergebnis findet man auch bei dem im Molverhältnis um die Ligninmenge korrigierten Versuchsharz, allerdings ist hier der Kondensationsgrad noch etwas höher (geringerer Gehalt an Phenol und Formaldehyd, sowie niedrigere Reaktivität). Das Harz zeigt keinerlei Entmischungstendenzen. Wie bei allen modifizierten Produkten verändert das Lignin die Farbe drastisch wie das Foto in Abb. 181 veranschaulicht.



**Abb. 181: Farbunterschied zwischen unmodifiziertem (links) und Lignin-haltigem Schaumharz (20 %, rechts) (jeweils ungehärtet) (Quelle: Dynea)**

In Abb. 183 wird deutlich, dass die Molmasse des Lignins auch bei Harzen zur Herstellung von Phenolharzschaum größer als die der hochmolekularen Harzanteile sind. Das mit Lignin hergestellte Harz weist im Vergleich zur Referenz höhermolekulare Anteile auf, was auf eine Einbindung des Lignins in die Harzstruktur hindeuten kann. Einige Kennwerte in Abb. 182 ließen sich damit ebenfalls interpretieren.

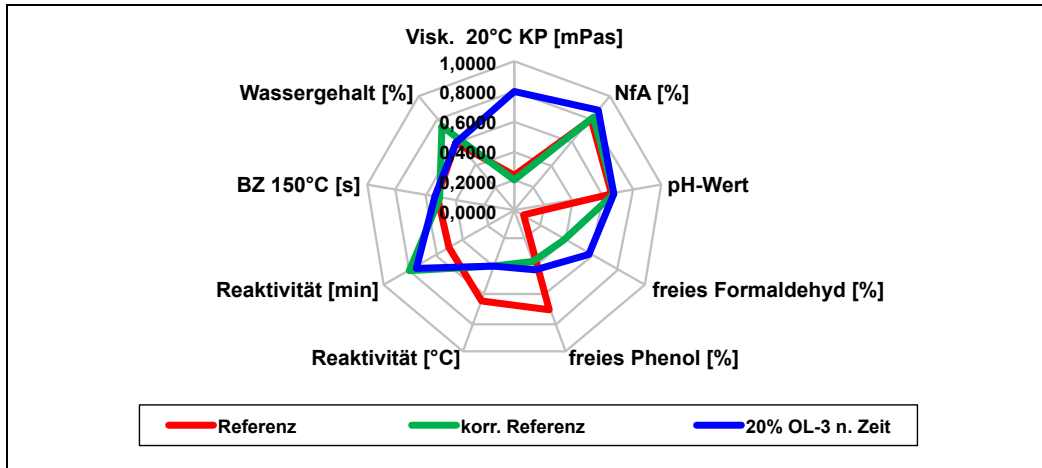


Abb. 182: Normierte Kennwerte von L-PF Harzen für Schaumanwendungen im Vergleich zur Referenz und korr. Referenz (Quelle: Dynea)

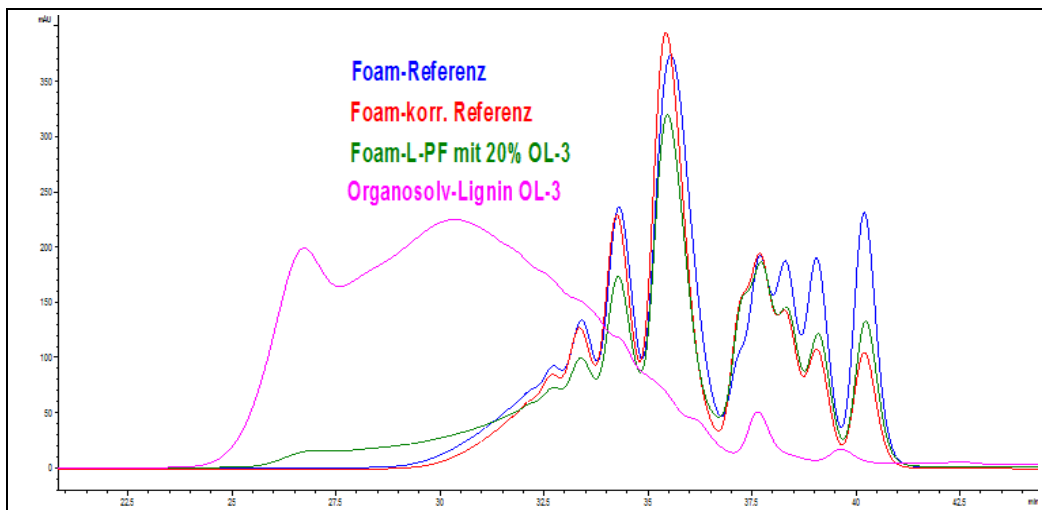


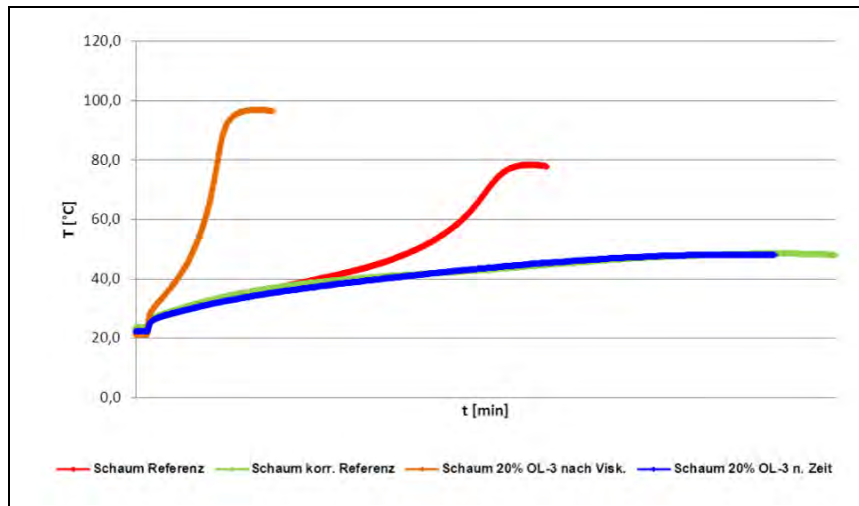
Abb. 183: GPC-Chromatogramme von L-PF Harzen für Schaumanwendungen im Vergleich zur Referenz, korr. Referenz und verwendetem LCB-Lignin (Quelle: Dynea)

Für die Schaumbildung wesentlich ist die Exothermie der Reaktion des Harzes nach Zugabe eines sauren Härter. Quantifiziert wird dieser als „Reaktivität“ bezeichnete Parameter üblicherweise durch die Aufzeichnung der Temperaturkurve über der Zeit. Zur Freisetzung eines oft verwendeten organischen Treibmittels ist der Anstieg der Kurve genauso wichtig wie der erreichte Maximalwert.

Die in Abb. 184 dargestellten Kurven für die Reaktivität machen deutlich, dass die Änderung des Molverhältnisses im Fall der korrigierten Referenz als auch für das Produkt, dass unter Verwendung von 20 % Lignin hergestellt wurde, eine drastische Veränderung hervorruft. Wenn man den durch die Anwesenheit des Lignins verursachten Anstieg der Viskosität bei der Bestimmung des Kondensationsabbruches nicht beachtet, ist das Harz vergleichsweise unterkondensiert und die Reaktivität sehr hoch. Das äußert sich in einer heftigen Wärmeentwicklung innerhalb kurzer Zeit. Mit diesem Harz ließe sich kein brauchbarer Schaum herstellen. So wurde die bei der Referenz benötigte Zeit bis zum Erreichen der Abbruchviskosität als Maß für die Umsetzungsdauer des Phenolharzes genommen. Die Reaktivität dieses Harzes ist im Vergleich zur unmodifizierten, ge-

nauso wie die der korrigierten Referenz, sehr niedrig, was ebenfalls eine Beeinträchtigung der Schaumbildung und der Qualität des Schaumes zur Folge hätte.

An dieser Stelle äußert sich in besonderem Maße die Sensibilität der Schaumharze hinsichtlich von Veränderung in der Formulierung. Wenn das Lignin tatsächlich in das Harz eingebunden ist, muss die gesamte Rezeptur dieser Modifikation so angepasst werden, dass alle Parameter des Harzes wieder im Gleichgewicht stehen. Inwieweit sich die veränderte Färbung des Schaumes (siehe Fotos in Abb. 185) in einer Anwendung akzeptieren ließe, hängt von der Verwendung des Schaumes ab, bzw. ist der Beurteilung eines potentiellen Anwenders vorbehalten.



**Abb. 184: Reaktivitätstest von L-PF Harzen für Schaumanwendungen im Vergleich zur Referenz und korr. Referenz (Quelle: Dynea)**



**Abb. 185: Farbunterschied zwischen unmodifiziertem (links) und Lignin-haltigem Schaumharz (20 %, rechts) (jeweils gehärtet ohne Treibmittel) (Quelle: Dynea)**

### 3.1.1.3 Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Hydroxymethyliertes und glyoxaliertes Lignin (Uni-HH/TI)

#### 3.1.1.3.1 Eigenschaften der Lignine

Für die Versuche wurden zwei Organosolv-Buchenlignine mit Molmassen von  $M_w$  2.100 g/mol (Probenbezeichnung L137) und  $M_w$  4.100 g/mol (Probenbezeichnung OL-2, Kochung L145/L146) verwendet. Beide Lignine wurden einerseits mit Formaldehyd und andererseits mit Glyoxal modifiziert (Tab. 60). Die Reaktionsansätze wurden jeweils 8 h bei 60 °C gerührt und das Lignin anschließend ausgefällt und analysiert. Das hydroxymethylierte, niedermolekulare Lignin konnte allerdings nicht gefällt werden.

**Tab. 60: Reaktionsansätze zur Glyoxalierung und Hydroxymethylierung von Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

Reagenzien	Glyoxalierung	Hydroxymethylierung
Lignin	27,2 g	27,2 g
Wasser	63,4 g	55,5 g
NaOH (30 % Lsg.)	12,2 g	6,8 g
Glyoxal (40 % Lsg.)	16,1 g	–
HCHO (37 % Lsg.)	–	12,5 g

#### 3.1.1.3.1.1 Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der Lignine wurde mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt (Tab. 61). Die Ausgangslignine L137 und OL-2 unterscheiden sich hinsichtlich der Glasübergangstemperatur nur unwesentlich, obwohl OL-2 ein höheres Molekulargewicht aufweist als L137.

Lignin	$T_g$ [°C]
L137	143
G-L137	152
OL-2	141
G-OL-2	154
H-OL-2	113

**Tab. 61: Glasübergangstemperaturen der untersuchten Lignine** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Glyoxalierung der Lignine hat jeweils einen Anstieg der Glasübergangstemperatur zur Folge. Bei G-L137 steigt  $T_g$  auf 152 °C. Die Glyoxalierung des Lignins OL-2 bewirkt einen Anstieg der Glasübergangstemperatur auf 154 °C. Dies lässt sich möglicherweise auf die bei der Modifizierung erfolgte Molekulargewichtserhöhung zurückführen. Die hydroxymethylierte Ligninprobe OL-2 fällt durch eine deutlich geringere Glasübergangstemperatur ( $T_g = 113$  °C) auf. Diese Abnahme ist überraschend, da für dieses Produkt ebenfalls ein Anstieg des Molekulargewichtes nachgewiesen werden konnte. Allerdings konnte bislang nicht geklärt werden, welche Ligninanteile bei der Fällung nicht mit erfasst werden.

### 3.1.1.3.1.2 Strukturanalyse der Lignine mit $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie

Die Lignine wurden mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie untersucht, um die frei zugänglichen Hydroxylgruppen zu bestimmen. Hierzu wurde das Lignin mit dem Phosphitylierungsreagenz TMDP derivatisiert.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Ligninfraktion L137 ( $M_w = 2.100 \text{ g/mol}$ ) weist charakteristische Unterschiede zum Spektrum von OL-2 ( $M_w = 4.100 \text{ g/mol}$ ) auf (Abb. 186). Die Auswertung der Spektren ergab, dass das niedermolekulare L137 deutlich mehr freie aromatische OH-Gruppen, jedoch nur halb so viele aliphatische OH-Gruppen aufweist (Abb. 187) wie OL-2. Möglicherweise sind die Ligninseitenketten im niedermolekularen Lignin mit anderen aromatischen Ringen kondensiert. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht das deutliche Signal bei  $\delta = 143,7 \text{ ppm}$  für kondensierte phenolische Einheiten.

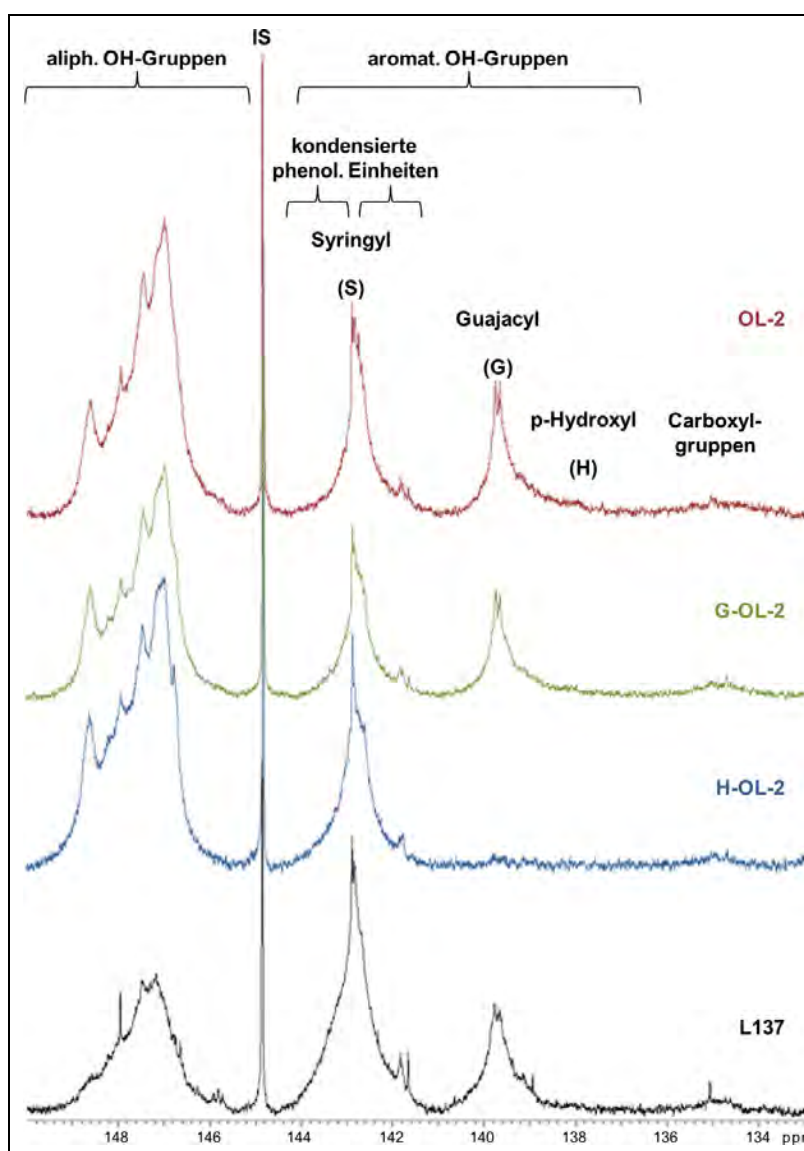


Abb. 186:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Organosolv-Lignine (Quelle: Uni-HH/TI)

In den Spektren des Ausgangsmaterials (Buchen-Organosolv-Lignin OL-2) und des glyoxalierten Lignins (G-OL-2) sind nur wenige Unterschiede festzustellen (Abb. 187). Auch die Quantifizierung der OH-Gruppen dokumentiert, dass die Glyoxalierung keine nennenswerten Veränderungen der OH-Gruppenzahl bewirkt. Hingegen weist das glyoxalierte Lignin verglichen mit dem Ausgangs-

material ein etwa doppelt so hohes Molekulargewicht auf (vergl. auch den Abschnitt Molekulargewichtsbestimmung (Kap 3.1.1.3.1.4, S. 199).

Die Hydroxymethylierung des Lignins OL-2 bewirkt eine deutliche Veränderung des NMR-Spektrums. So weist das Spektrum des Lignins nach der Hydroxymethylierung kein Signal für freie OH-Gruppen an Guajacyleinheiten auf. Im Spektrum werden stattdessen bei  $\delta = 141,4 - 144,2$  ppm (Syringyleinheiten) und bei  $\delta = 145,5 - 149,5$  ppm (aliphatische OH-Gruppen) die Signalintensitäten erhöht. Dies belegt, dass alle besetzbaren Guajacyl-Ringpositionen mit Formaldehyd reagiert haben müssen. Daraus lässt sich ableiten, dass insgesamt 3 % (w/w) Formaldehyd an Lignin angelagert wurden.

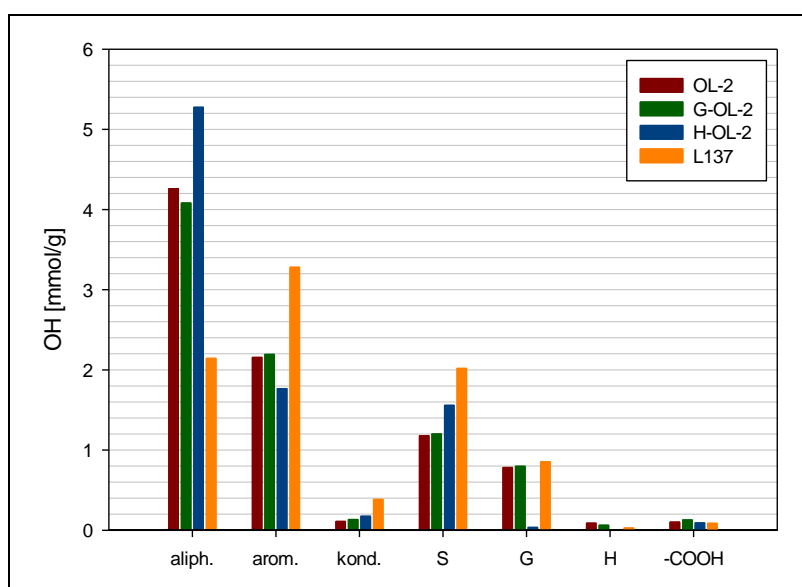


Abb. 187: OH-Gruppen der Lignine gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.1.1.3.1.3 Strukturanalyse der Lignine mit $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der acetylierten Organosolv-Lignine sind in Abb. 188 gezeigt. Die nasschemische Bestimmung des Methoxygruppengehaltes nach Vieböck und Schwappach (1930)<sup>10</sup> und die Daten der Elementaranalyse ermöglichen eine semiquantitative Bestimmung der Protonenverteilung anhand des Integrals des Methoxygruppensignals ( $\delta = 3,8$  ppm).

Die *Glyoxalierung* bewirkt offenbar eine Abnahme der Anzahl aliphatischer OH-Gruppen. Hierauf deutet die Abnahme der Intensität von Signal 15b hin. Dieser Befund deckt sich mit den  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen (s.o.). Auch hier nimmt der Gehalt an aliphatischen Hydroxylgruppen leicht ab. Gründe hierfür sind bis jetzt nicht bekannt.

Das *Protonenspektrum des hydroxymethylierten Lignins (H-OL2)* zeigt eine Zunahme des Signals 15a. Dies deutet auf einen erhöhten Gehalt an aliphatischen OH-Gruppen hin. Der Grund hierfür ist zweifellos die Anlagerung von Formaldehyd an reaktive Ringpositionen von Guajacyleinheiten. In hoher Übereinstimmung mit den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopie lässt sich auch hier eine Formaldehydanlagerung von 3 % (w/w) berechnen.

Das Protonenspektrum des niedermolekularen Lignins L-137 fällt durch den Dominanzwechsel im Bereich der Protonen der Acetoxygruppen auf. Das Signal 14 ist im Vergleich zu OL-2 wesentlich stärker ausgeprägt. Daraus lässt sich auf den höheren Anteil an freien phenolischen OH-Gruppen

<sup>10</sup> Vieböck, F. und Schwappach, A. (1930) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series): 63 (10), 2818–2823

im niedermolekularen Lignin L137 schließen. Aus der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung ergibt sich ein hoher Anteil kondensierter aromatischer Ringe. Für diese Beobachtung spricht auch, dass im Protonenspektrum die Signale für Protonen an aliphatischen Seitenketten (Signale 6 – 10) wenig ausgeprägt sind.

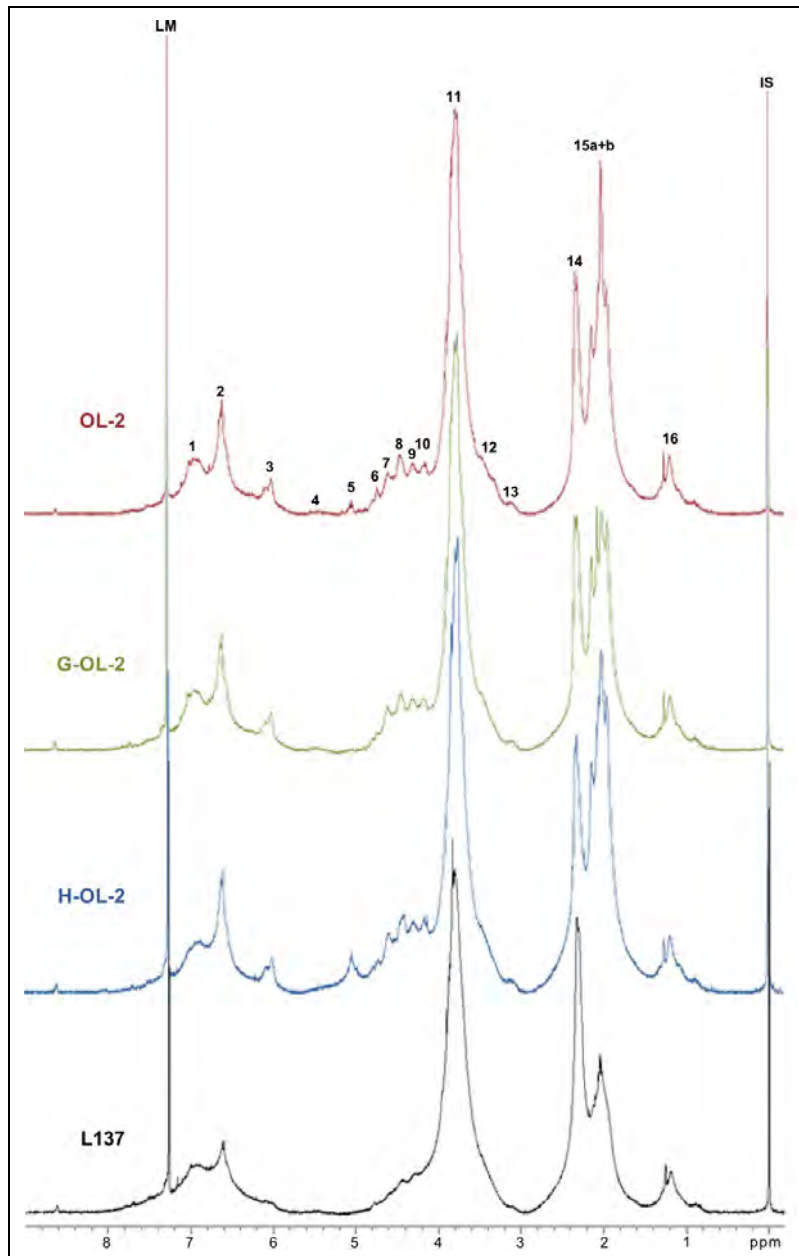


Abb. 188:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der acetylierten Organosolv-Lignine (Quelle: Uni-HH/TI)

#### 3.1.1.3.1.4 Molekulargewichtsbestimmung

Das Molekulargewicht der isolierten Lignine wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Die Detektion erfolgte über das UV-Signal bei 280 nm (Abb. 189a-c). In Tab. 2 sind das mittlere Molekulargewicht sowie die Dispersität der isolierten Lignine zusammengefasst.

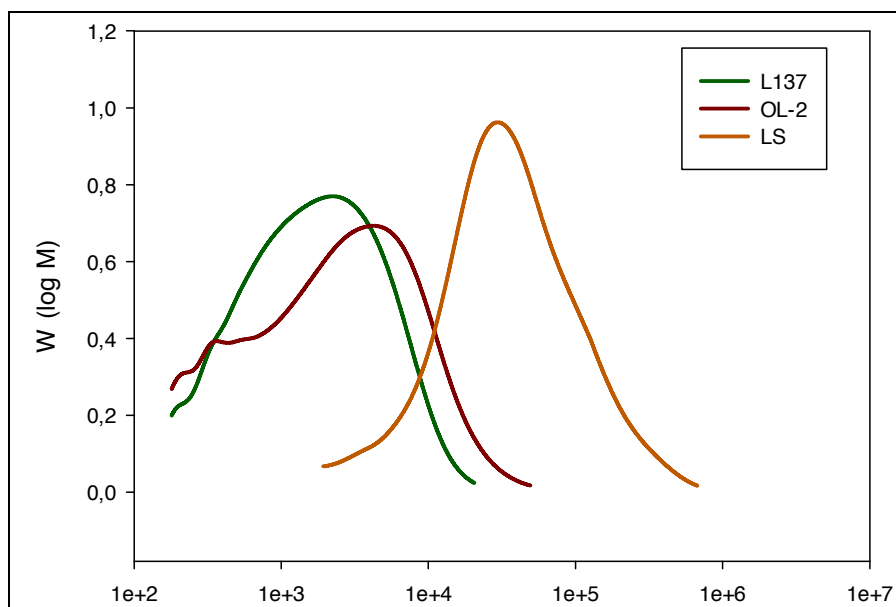
Die Buchen-Organosolv-Lignine sind mit 2.100 g/mol (L137) bzw. 4.100 g/mol (OL-2) vergleichsweise niedermolekular. Dies zeigt der Vergleich mit einem Ligninsulfonat (LS, Abb. 189a-c und Tab. 2). Die Modifizierungsreaktionen der Lignine (G-L137, G-OL-2, H-OL-2) führen jeweils zu einer Erhöhung des Molekulargewichtes und der Dispersität. Bislang ist nicht bekannt, ob die Mo-

lekulargewichtserhöhung auf Vernetzungsreaktionen während der Modifizierung oder einer partiellen Fällung des Lignins zurückzuführen ist, bei der niedermolekulare polare Fragmente in der Lösung verbleiben.

**Tab. 62: Molekulargewicht und Dispersitäten der isolierten Lignine**  
(Quelle: Uni-HH/TI)

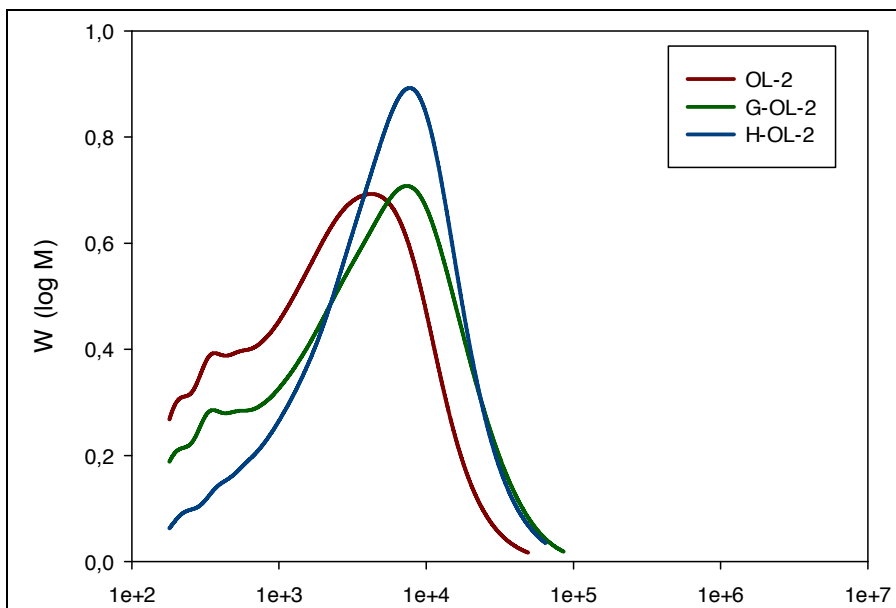
Lignin	Molekulargewicht [g/mol]	Dispersität $M_w/M_n$
L137	2.100	2,3
G-L137	4.300	3,3
OL-2	4.100	4,1
G-OL-2	7.800	5,4
H-OL-2	8.100	3,7
LS	57.000	3,0

Der Effekt der Hydroxymethylierung auf die Molmassenverteilung des Lignins ist ebenfalls durch die Verschiebung der Verteilung in den höhermolekularen Bereich und zudem durch eine Intensivierung des UV-Signals gekennzeichnet. Wie bei der Glyoxalierung, ist auch hier eine Reduzierung der niedermolekularen Ligninanteile charakteristisch. Dieser Effekt fällt allerdings bei der Molmassenverteilung des hydroxymethylierten Lignins deutlich stärker aus.

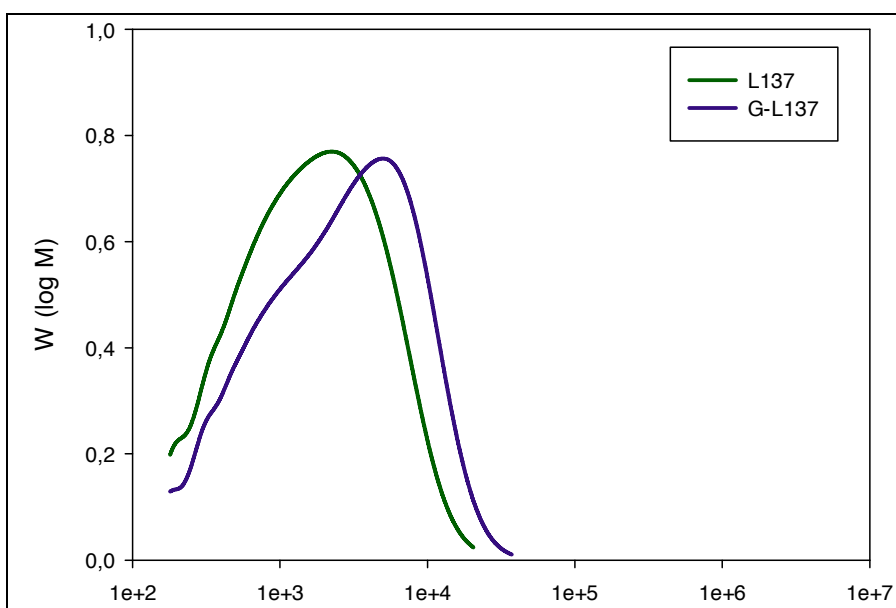


**Abb. 189a: Molekulargewichtsverteilung der Lignine L-137, OL-2 sowie eines hochmolekularen Ligninsulfonates (LS)** (Quelle: Uni-HH/TI)





**Abb. 189b: Molekulargewichtsverteilung der Lignine OL-2, G-OL-2, H-OL-2 (Quelle: Uni-HH/TI)**



**Abb. 189c: Molekulargewichtsverteilung der Lignine L137 und G-L137 (Quelle: Uni-HH/TI)**

**3.1.1.3.1.5 Elementaranalyse und C<sub>900</sub>-Summenformel**

Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind in Tab. 63 dargestellt. Neben den elementaranalytischen Daten werden auch der prozentuale Gehalt an phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen und der Methoxylgruppengehalt angegeben. Mit Hilfe dieser Daten wurde die C<sub>900</sub>-Summenformel berechnet.

**Tab. 63: Elementaranalyse, Methoxyl-, Hydroxylgruppen und Aschegehalt der untersuchten Lignine** (Quelle: Uni-HH/TI)

Lignin	C [%]	H [%]	O [%]	OH <sub>phen</sub> [mmol/g]	OH <sub>aliph</sub> [mmol/g]	N [%]	S [%]	OMe [%]	Asche [%]
<b>L137</b>	64,22	6,03	29,38	3,28	2,14	0,28	0,09	23,44	< 0,1
<b>G-L137</b>	64,40	5,96	29,31	–	–	0,29	0,04	23,42	< 0,1
<b>OL-2</b>	61,98	6,16	31,53	2,16	4,26	0,29	0,04	21,24	< 0,1
<b>G-OL-2</b>	62,55	6,19	30,92	2,19	4,08	0,31	0,03	22,40	< 0,1
<b>H-OL-2</b>	62,13	6,14	31,48	1,77	5,27	0,22	0,03	22,01	< 0,1

Die Lignine aus dem Organosolv-Aufschluss zeigen sehr niedrige Stickstoffwerte und einen erwartungsgemäß niedrigen Aschegehalt. Es fällt auf, dass sich die Zusammensetzung zwischen den modifizierten Ligninen und dem Ausgangslignin OL-2 nur wenig unterscheiden. Das Lignin H-OL-2 unterscheidet sich von dem Ausgangslignin durch einen höheren prozentualen Gehalt an aliphatischen Hydroxylgruppen. Das Lignin L137 grenzt sich von den höhermolekularen Ligninen durch einen leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt und niedrigeren Sauerstoffgehalt ab (Tab. 64). Dies spricht für eine stärkere Abspaltung von Seitenketten, was auch durch die Abnahme aliphatischer OH-Gruppen gemäß <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt wird.

**Tab. 64: C<sub>900</sub>-Summenformel und Molekulargewicht pro C<sub>9</sub>-Einheit der Lignine** (Quelle: Uni-HH/TI)

Lignin	C	H	O	S	OH <sub>phen</sub>	OH <sub>aliph</sub>	OMe	HCHO	M <sub>w</sub> /C <sub>9</sub>
<b>L137</b>	900	623	107	–	64	42	148	–	195
<b>G-L137</b>	900	720	175	–	34	29	152	–	201
<b>OL-2</b>	900	690	131	–	43	84	137	–	200
<b>H-OL-2</b>	900	642	115	–	36	96	145	12	204
<b>G-OL-2</b>	900	672	118	–	44	82	145	–	200

### 3.1.1.3.2 Eigenschaften der Phenol- und Lignin-Phenol-Harze

Die Rohlignine und modifizierten Lignine wurden zur Herstellung von Lignin-Phenolharzen verwendet (Tab. 65). In allen Klebstoffen wurden 20 % (w/w) Phenol durch Lignin ersetzt. Als Referenzharz dienen ein am TI synthetisiertes PF Harz (PF 1) und ein kommerzielles Produkt von Dynea (PF 2). Mit den modifizierten Ligninen wurden zwei Synthesestrategien verfolgt:

1. LPF-Synthese unter Zugabe des trockenen isolierten Ligninderivates
2. LPF-Synthese unter Zugabe des nicht isolierten Ligninderivates

Diese Vorgehensweise wurde gewählt, um möglichen Substanzverlusten bei der Ligninfällung vorzubeugen.

**Tab. 65: Übersicht über die eingesetzten LPF-Harze und deren Modifikationen** (Quelle: Uni-HH/TI)

LPF-Harz	Lignin-fraktion	Ligninmodifikation
LPF 1-1	OL-2	Unmodifiziert
LPF 1-2	G-OL-2	Glyoxalierung; Zugabe des modifizierten Lignins als Feststoff
LPF 1-3	H-OL-2	Hydroxymethylierung; Zugabe des modifizierten Lignins als Feststoff
LPF 2-1	G-OL-2	Glyoxalierung; Zugabe zur LPF-Synthese als Lösung
LPF 2-2	H-OL-2	Hydroxymethylierung; Zugabe zur LPF-Synthese als Lösung
LPF 3-1	L137	Unmodifiziert
LPF 3-2	G-L137	Glyoxalierung; Zugabe zur LPF-Synthese als Lösung
LPF 3-3	H-L137	Hydroxymethylierung; Zugabe zur LPF-Synthese als Lösung
LPF 4	LS	Ligninsulfonat, Zugabe als Dicklauge

Die wichtigsten Kennwerte der Harze zeigt Tab. 66. Der Alkaligehalt der LPF-Harze liegt zwischen 9 % und 10 % und lässt sich somit gut untereinander vergleichen. Lediglich das kommerzielle PF-Harz (PF 2) weist einen niedrigeren Alkaligehalt von 7,6 % auf. Die Viskosität der LPF-Harze variierten von 400 (LPF 3-1) bis 522 mPa·s (LPF 1-1). Die Viskositäten der Referenzharze PF 1-1 und PF 1-2 sind mit 580 und 664 mPa·s etwas höher.

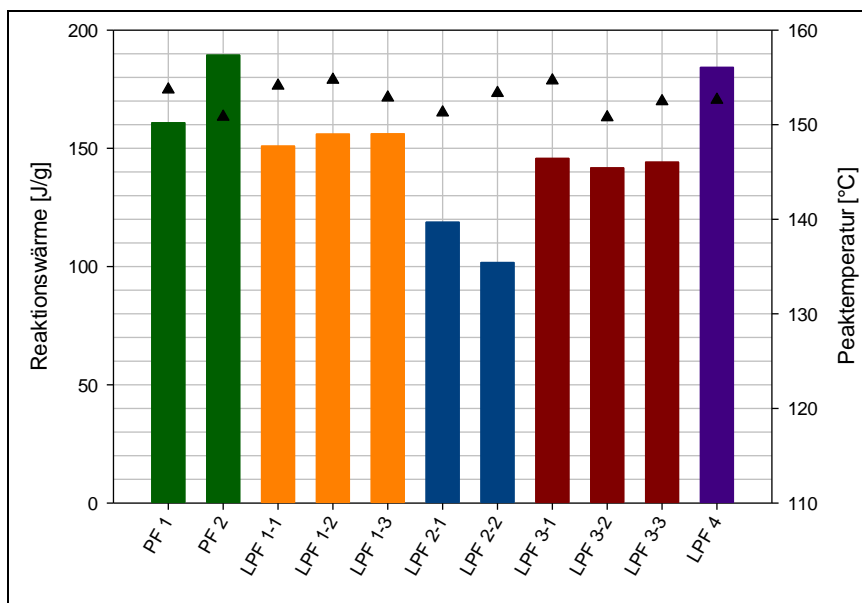
**Tab. 66: Kennwerte der untersuchten Leime.** (Quelle: Uni-HH/TI)

Harz	NFA [%]	pH-Wert	Viskosität [mPa·s]	Alkaligehalt [%]	Gelzeit [min]	B-Zeit [s]	freies HCHO [%]
PF 1	47,0	14	580	10,7	20	36	0,12
PF 2	46,9	12,7	664	7,6	24	50	0,34
LPF 1-1	44,2	14	522	9,4	25	63	0,18
LPF 1-2	47,3	14	460	10,0	38	42	0,13
LPF 1-3	46,1	14	458	10,2	30	58	0,14
LPF 2-1	45,7	14	445	9,1	27	70	0,15
LPF 2-2	46,5	14	430	9,4	27	69	0,14
LPF 3-1	46,8	14	400	10,2	33	61	0,10
LPF 3-2	48,1	13,9	470	9,7	35	70	0,15
LPF 3-3	45,8	13,9	470	9,7	27	83	0,14
LPF 4	46,7	13,8	466	10,2	37	56	0,15

Der Übergang in den gelartigen Zustand verläuft bei den beiden PF-Harzen PF 1 (20 min) und PF 2 (24 min) am schnellsten, gefolgt von LPF 1-1 (25 min). Die übrigen LPF-Harze zeigen Gelzeiten von 27 bis 38 Minuten. Auffällig hierbei ist, dass die Leime der Serien 1 und 3 mit glyoxaliertem Lignin im Vergleich zu den Leimen mit hydroxymethylierten Ligninen die längsten Gelzeiten aufweisen. Alle Leime weisen sehr geringe Mengen an freiem Formaldehyd auf.

### 3.1.1.3.2.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Vergleicht man die Reaktionswärme der PF- und LPF-Harze miteinander, so lassen sich vier Produktgruppen unterscheiden (Abb. 190). Die Referenzharze weisen die höchste Wärmetönung auf. Von den LPF-Harzen zeigt nur das Produkt mit Ligninsulfonat einen vergleichbaren Wert. Das höhermolekulare Organosolv lignin OL-2 sowie die daraus erzeugten Ligninderivate beeinträchtigen die Vernetzungsreaktion kaum, solange die Harzsynthese mit den isolierten trockenen Ligninen erfolgt (LPF 1-1, LPF 1-2 und LPF 1-3). Wird das Ligninderivat nicht aus der Reaktionslösung isoliert, sondern die entsprechende Lösung direkt zur LPF-Synthese verwendet, so ergeben sich Harze mit einer deutlich schwächeren Wärmetönung der Vernetzungsreaktion (LPF 2-1, LPF 2-2). Da die Derivate des niedermolekularen Organosolv lignins L137 nicht quantitativ gefällt werden können, wurden hier stets die Reaktionslösungen zur LPF-Synthese verwendet. Auffälligerweise sind mit diesen Produkten dann Klebstoffe herstellbar, deren Reaktionsenthalpie mit dem Referenzharz PF 1 vergleichbar ist.

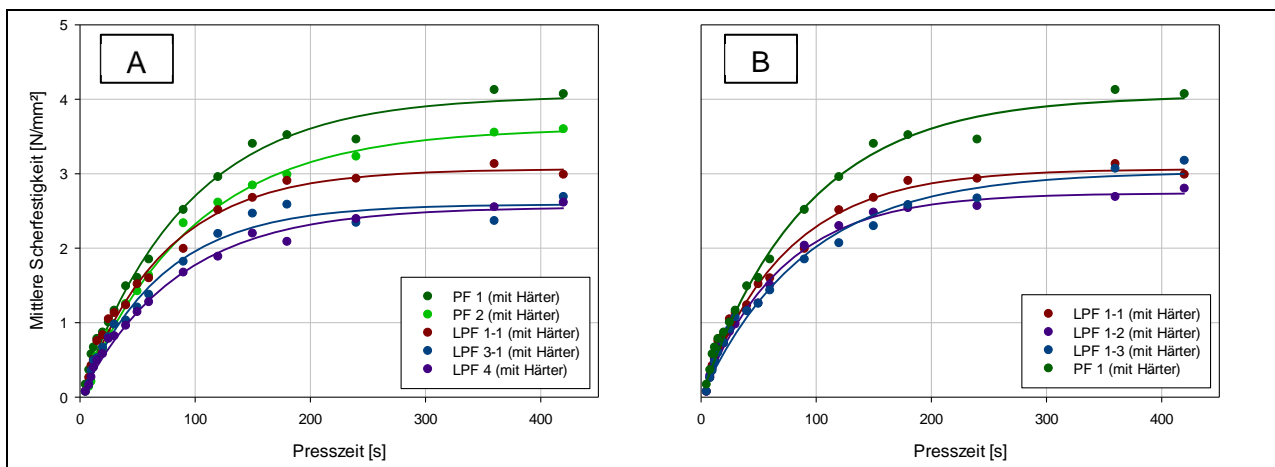


**Abb. 190: Ergebnisse der DSC-Messungen der untersuchten Leime (▲=Peaktemperatur)** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Temperatur, bei der die Reaktionsenthalpie ihren höchsten Wert erreicht (Peaktemperatur), liegt bei allen untersuchten Harzen im Bereich von 150 – 155 °C. Durch die Ligninzugabe wird folglich die Härtungstemperatur kaum beeinflusst.

### 3.1.1.3.2.2 Verklebungs- und Härtungseigenschaften der Harze

In Abb. 191A ist die Presszeit-Zugscherfestigkeitsfunktionen der PF-Referenzharze und der Organosolv-LPF-Leime 1-1 und 3-1, sowie des LPF 4 zu sehen. Die Scherfestigkeitsentwicklung ist vor allem zu Beginn der Messung durch einen nahezu linearen Anstieg der Festigkeit in Abhängigkeit von der Presszeit gekennzeichnet. Das PF-Harz 1 zeigt im Vergleich mit den anderen Leimsystemen das beste Gelierungsverhalten. Mit zunehmender Presszeit verlangsamt sich die Festigkeitszunahme und resultiert in einem Festigkeitsniveau von ca. 4 N/mm<sup>2</sup>. Die Zunahme der Festigkeit der Leime PF 2 und LPF 1-1 ist bis zu einer Presszeit von ca. 100 Sekunden nahezu identisch. Erst mit einer weiteren Erhöhung der Pressdauer lassen sich beide Leime deutlich unterscheiden. Die Festigkeit des PF 2 entwickelt sich dabei etwas schneller als die von LPF 1-1 und erreicht so eine etwa 0,6 N/mm<sup>2</sup> höhere Endfestigkeit von ca. 3,6 N/mm<sup>2</sup>.



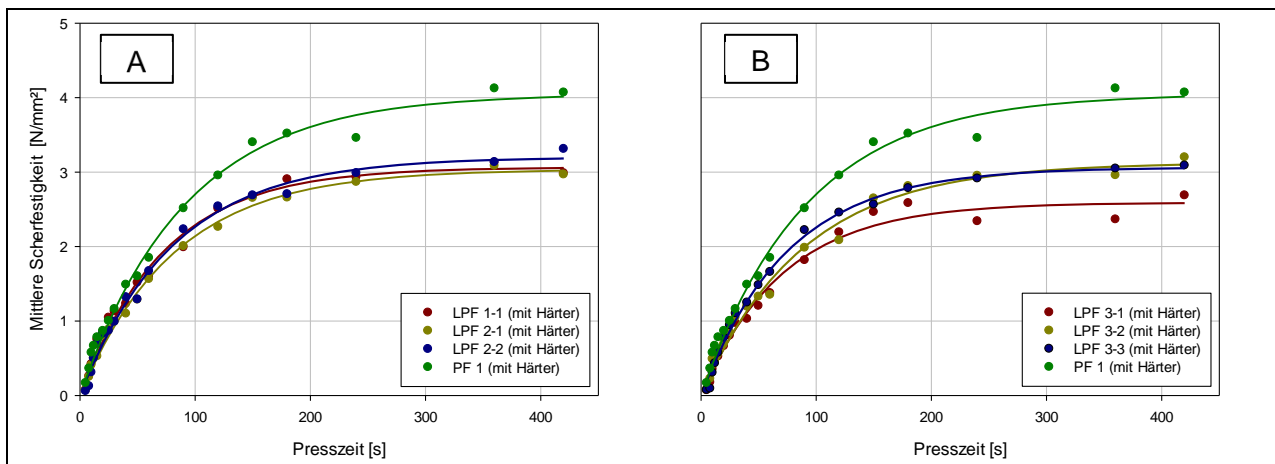
**Abb. 191: Entwicklung der Scherfestigkeit der PF- und ausgewählter LPF-Harze (A) und Entwicklung der Scherfestigkeit von den Leimen der Serie 1 (B)** (Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

Die Harze LPF 3-1 und LPF 4 erreichen nach einer Presszeit von 420 Sekunden ein annähernd äquivalentes Festigkeitsniveau von 2,6 – 2,7 N/mm<sup>2</sup>. LPF 3-1 weist jedoch ein besseres Gelierungsverhalten insbesondere zu Beginn der Messung auf. Die hier dargestellten unterschiedlichen Festigkeitsentwicklungen im ABES-Test spiegeln die Unterschiede der für die hier betrachteten Leime gemessenen Gelierzeiten (vgl. Tab. 66, S. 203) sehr gut wieder.

Die ABES-Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts (Kap. 3.1.1.1.3, S. 152 f) hatten gezeigt, dass das Molekulargewicht der Lignine das Gelierungsverhalten von LPF-Harzen beeinflusst. Auch die aktuellen Ergebnisse deuten auf diesen Zusammenhang hin, sofern nur die nicht-modifizierten Lignine miteinander verglichen werden. So ergibt das LPF 1-1 mit dem höhermolekularen Organosolv-Lignin OL-2 höhere Zugscherfestigkeiten als LPF 3-1 mit niedermolekularem Lignin L137.

Abb. 191B (s.o.) zeigt die Entwicklung der Scherfestigkeit der Leimsysteme der *Serie 1* (vgl. Tab. 65, S. 203). Als Referenz dient hier, wie auch in den kommenden Abbildungen, das Harz PF 1. Es wird ersichtlich, dass die Modifizierungen des Lignins nicht zu den gewünschten Festigkeitssteigerungen geführt haben. LPF 1-1 und LPF 3-1 erreichen eine vergleichbare Festigkeit. Dennoch wird aus dem Presszeit-Scherfestigkeitsdiagramm deutlich, dass sich durch die Modifizierung des Lignins das Gelierungs- und Aushärtungsverhalten des Leimes nachteilig verändert hat (v.a. unterhalb von 300 s).

Die Diagramme in Abb. 192 zeigen die Festigkeitsentwicklungen der Leime der *Serien 2* und *3*. Durch die Abänderung der Synthesevorschriften (Harzsynthese ohne Fällung der derivatisierten Lignine, d.h. die modifizierten Lignine werden direkt als Lösung zur Harzsynthese hinzugegeben) ergeben sich ebenfalls Veränderungen im Gelierungs- und Aushärtungsverhalten der Leime. Die Glyoxalierung des Lignins OL-2 (LPF 2-2) ist nicht mehr mit einer Abnahme der Festigkeit verbunden, wie es noch bei LPF 1-2 in Abb. 192 (B) zu sehen war. Nach einer Presszeit von 420 Sekunden gelangt das Harz auf ein Festigkeitsniveau, das dem von LPF 1-1 entspricht. Dennoch ist zu erkennen, dass die Härtung des Leimes zu Beginn der Messung etwas verlangsamt stattfindet. Die Scherfestigkeitsfunktionen der Leime LPF 1-1 und LPF 2-2 zeigen bis zu einer Presszeit von 150 Sekunden einen identischen Verlauf. Darüber hinaus verläuft die Festigkeitszunahme von LPF 2-2 schneller und resultiert in einer leicht erhöhten Endfestigkeit von  $3,3 \text{ N/mm}^2$ .



**Abb. 192: Entwicklung der Scherfestigkeit von den Leimen der Serie 2 (A) und Serie 3 (B)** (Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

Im Falle der LPF *Serie 3* zeigen die Modifizierungen sogar eine deutliche Verbesserung der Scherfestigkeit (Abb. 192B). Die Leime mit hydroxymethyliertem (LPF 3-3) als auch mit glyoxalierem Lignin L137 (LPF 3-2) erreichen nach einer Presszeit von 420 Sekunden ein Festigkeitsniveau von ca.  $3,2 \text{ N/mm}^2$ . Im Vergleich mit dem LPF 3-1, dessen Lignin nicht modifiziert wurde, erkennt man eine deutliche Festigkeitssteigerung.

Die Ergebnisse der ABES-Messungen zeigen damit deutliche Unterschiede hinsichtlich der Verklebungseigenschaften der LPF-Harze, wobei von allen LPF-Produkten LPF 1-1 (höhermolekulares Organosolv-Lignin) die höchsten Scherfestigkeiten aufweist. Es wurde jedoch auch klar, dass bislang mit keinem LPF-Harz die Endfestigkeiten der PF-Referenzen erreicht werden konnten. Auch die Modifizierungen des höhermolekularen Lignins führen zu keiner Steigerung der Endfestigkeit.

### 3.1.1.3.3 Herstellung und Prüfung von Laborspanplatten unter Verwendung geeigneter LPF: Molmasseneinfluss und Einfluss der Ligninmodifikation (Hydroxymethylierung und Glyoxalierung)

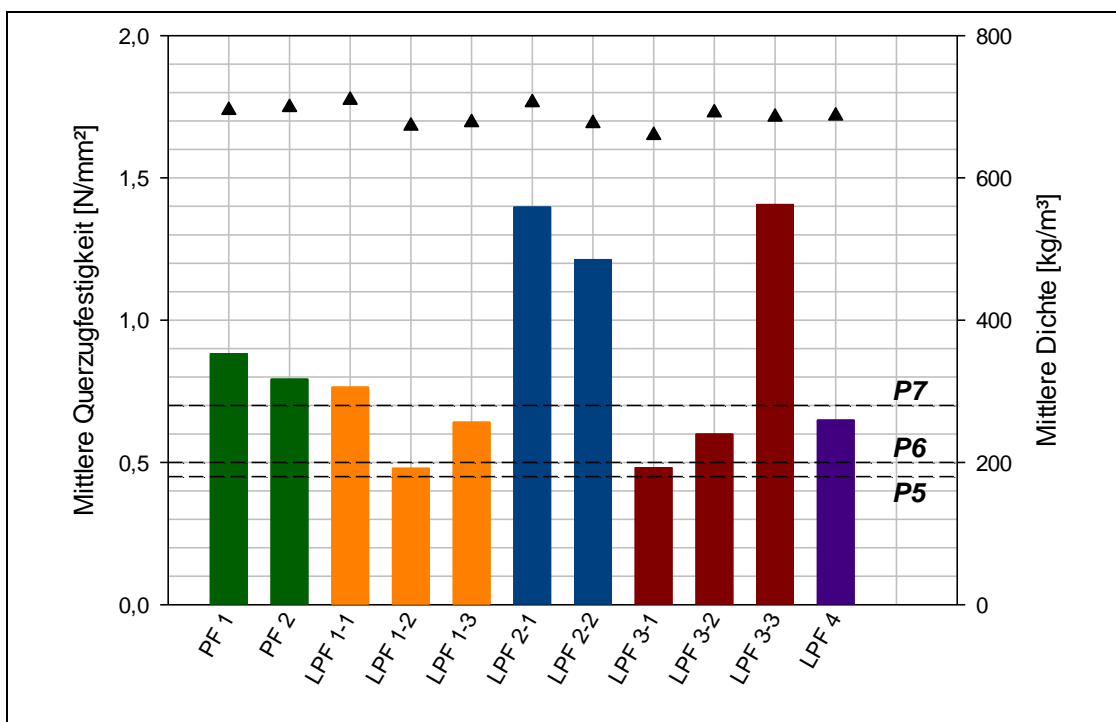
Die Verwendungsmöglichkeiten von Spanplatten wird in der europäischen Norm DIN EN 312:2010-12 geregelt. Dabei werden die mechanischen Festigkeiten von Platten in sieben Anforderungsklassen unterteilt (Tab. 67). Auf diese Klassifizierung wird bei der Beurteilung der Spanplatten zurückgegriffen.

**Tab. 67: Klassifizierung von Spanplatten nach Anwendungsbereich und Festigkeit** (Quelle: Uni-HH/TI)

Anforderungs- klasse	Anwendungsbereich und Festigkeit
P1	Platten für allgemeine Zwecke zur Anwendung im Trockenbereich
P2	Platten für Inneneinrichtungen (einschließlich Möbel) zur Verwendung im Trockenbereich
P3	Platten für nicht tragende Zwecke zur Verwendung im Feuchtbereich
P4	Platten für tragende Zwecke zur Verwendung im Trockenbereich
P5	Platten für tragende Zwecke zur Verwendung im Feuchtbereich
P6	Hoch belastbare Platten für tragende Zwecke zur Verwendung im Trockenbereich
P7	Hoch belastbare Platten für tragende Zwecke zur Verwendung im Feuchtbereich

**3.1.1.3.3.1 Querzugfestigkeit der Spanplatten**

Die ermittelten Querzugfestigkeiten der Leime sind in Abb. 193 dargestellt. Die untersuchten Spanplatten weisen zwar geringe Dichteschwankungen auf. Diese Schwankungen reichen jedoch nicht aus, um die ermittelten Festigkeitsunterschiede zwischen den Spanplatten zu erklären. Betrachtet man beispielsweise die Querzugfestigkeiten der Platten von LPF 3-2 und LPF 3-3, so stellt man große Festigkeitsunterschiede bei nur geringen Dichteunterschieden fest. Die Spanplatten der LPF-Harze 2-1 und 2-2 zeigen dagegen einen relativ großen Unterschied der Plattendichten (ca. 40 kg/m<sup>3</sup>), dennoch sind die Festigkeitsunterschiede gering.



**Abb. 193: Vergleich der Querzugfestigkeiten der Spanplatten (▲ = Dichte)** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die mit den PF-Harzen hergestellten Platten erfüllen mit 0,88 und 0,79 N/mm<sup>2</sup> die nach Klasse P7 geforderten Anforderungen.

Der Einsatz von *gefällten* Organosolv-Ligninen zur Herstellung von LPF-Harzen liefert Spanplatten mit guten Querkzugfestigkeiten (LPF 1-1: 0,8 N/mm<sup>2</sup>). Die Modifizierung dieser Lignine führt jedoch zu einer Abschwächung der Platteneigenschaften (LPF 1-3: 0,6 N/mm<sup>2</sup>, LPF 1-2: 0,5 N/mm<sup>2</sup>). Ein *Einfluss der Harzsynthese* wird bei der Verwendung von LPF-Harzen der *nicht gefällten* Lignine deutlich (LPF 2-1, LPF 2-2). Es ist ein starker Anstieg der Querkzugfestigkeiten bei dem glyoxalier-ten (LPF 2-1: 1,4 N/mm<sup>2</sup>) und dem hydroxymethylierten Produkt (LPF 2-2: 1,2 N/mm<sup>2</sup>) zu beobachten. Der Festigkeitszuwachs beträgt 59 % – 84 %.

Ein *Einfluss des Molekulargewichts* der Lignine auf die Festigkeitseigenschaften von Spanplatten kann anhand der Ergebnisse von LPF 1-1 und LPF 3-1 vermutet werden. Die Verwendung von höhermolekularem Lignin führt offenbar zu höheren Querkzugfestigkeitswerten (LPF 1-1: 0,8 N/mm<sup>2</sup>) als der Einsatz niedermolekularer Lignine (LPF 3-1: 0,5 N/mm<sup>2</sup>). Dieser Trend deutet sich bereits während der Scherkzugfestigkeitsuntersuchung mit der ABES-Methode an.

Die Hydroxymethylierung des niedermolekularen Lignins L137 ergab LPF-Leime mit denen Spanplatten mit deutlich höheren Querkzugfestigkeiten hergestellt werden können (LPF 3-3: 1,4 N/mm<sup>2</sup>). Die Glyoxalierung dieses Lignins bewirkt ebenfalls einen Anstieg der Festigkeit. Dieser fällt jedoch vergleichsweise gering aus (LPF 3-2: 0,6 N/mm<sup>2</sup>).

Der Einsatz des Lignosulfonates in LPF-Harzen ergab Spanplatten mit guten Festigkeitswerten. Möglicherweise sind die guten Festigkeitswerte auf die Sulfonierung und/oder oxidative Veränderungen des Lignins zurückzuführen, die eine Veränderung der Polarität hervorrufen könnten und somit die Benetzbarkeit der Holzsubstanz durch den Leim verbessern. Zudem trägt möglicherweise der höhere Anteil an G-Bausteinen im Ligninsulfonat zu einer besseren Vernetzung und Einbindung des Lignins in das Phenolharznetzwerk bei.

Betrachtet man die Ergebnisse aller Organosolv-Lignine, so erkennt man, dass besonders hohe Trockenquerkzugfestigkeiten nur bei den Leimen zu beobachten sind, die nach der Modifizierung des Lignins nicht gefällt wurden. Dieser Effekt kann offenbar nicht auf eine erhöhte Vernetzungsdichte zurückgeführt werden, da die Festigkeiten sich nicht im Niveau der Kochquerkzugfestigkeit (Abb. 194) widerspiegeln. Möglicherweise kommt es durch eine Erhöhung der Anzahl an OH-Gruppen oder polarer niedermolekularer Bestandteile zu einer verstärkten Bildung sekundärer Wechselwirkungen.

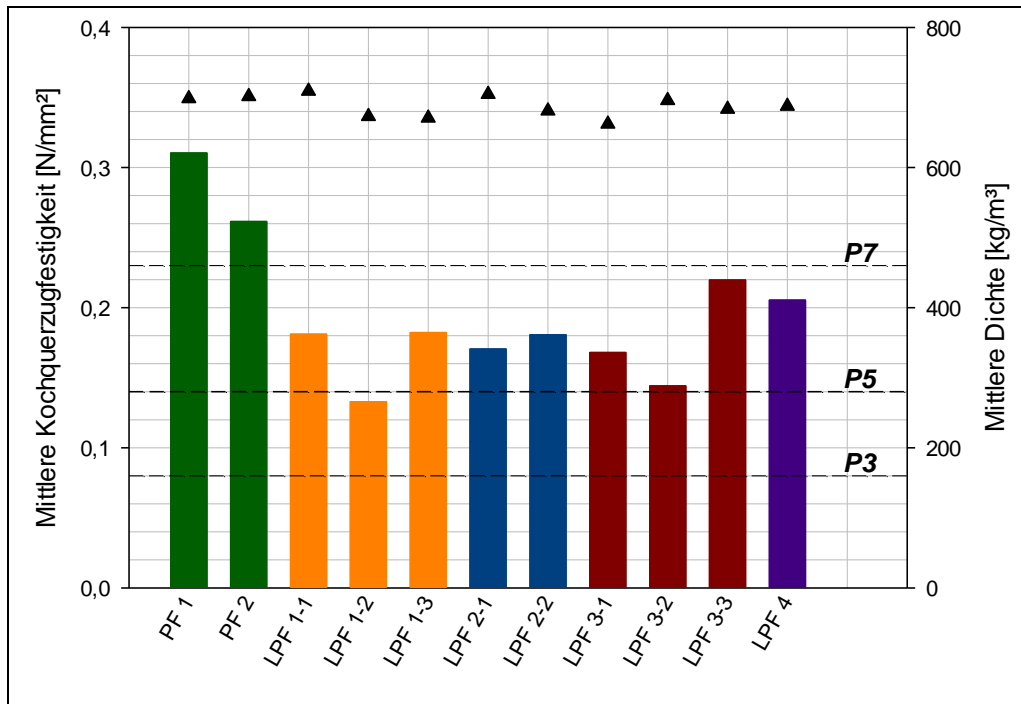
### 3.1.1.3.3.2 Kochquerkzugfestigkeit der Spanplatten

Die Kochquerkzugfestigkeit ist ein ausschlaggebendes Qualitätsmerkmal, das über die möglichen Anwendungsbereiche des Holzwerkstoffes entscheidet. Die Kochquerkzugfestigkeiten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spanplatten sind in Abb. 194 dargestellt. Die untersuchten Spanplatten weisen lediglich geringe Dichteunterschiede auf. Dennoch sind deutliche Unterschiede der Kochquerkzugfestigkeiten zu erkennen. Die Dichte ist eine wichtige Einflussgröße. Sie reicht aber zur Erklärung der hier beobachteten Festigkeitsunterschiede nicht aus.

Es ist zu erkennen, dass die PF-verleimten Spanplatten wesentlich höhere Kochquerkzugfestigkeiten aufweisen als Spanplatten der mit Lignin substituierten Leime. So ermöglichen beide PF-Leime die Herstellung von Spanplatten der Anforderungsklasse P7.

Der Einsatz des *isolierten Lignins OL-2* zur Herstellung von LPF-Harzen ergibt für das unveränderte (LPF 1-1) und das hydroxymethylierte Lignin (LPF 1-3) Kochquerkzugfestigkeiten von 0,18 N/mm<sup>2</sup>. Das glyoxalierte Produkt zeigt hingegen schwächere Werte (LPF 1-2: 0,13 N/mm<sup>2</sup>).





**Abb. 194: Vergleich der Kochquerzugfestigkeiten der Spanplatten (▲ = Dichte)**  
(Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

Die Hydroxymethylierung des Lignins führt zu keiner Festigkeitssteigerung. Zwar deuten die Ergebnisse aus  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie auf eine Anlagerung von ca. 3 % Formaldehyd hin, diese spiegelt sich in den Festigkeitswerten der Spanplatten nicht wieder.

Mit glyoxalierten und hydroxymethylierten Ligninen, die *nicht gefällt* wurden, wurden LPF-Harze synthetisiert, mit denen die Kochquerzugfestigkeit der Spanplatten stabilisiert werden konnte. So werden Festigkeiten von  $0,18 \text{ N/mm}^2$  (LPF 2-2) bzw.  $0,17 \text{ N/mm}^2$  (LPF 2-1) erreicht.

Die *Modifizierung des niedermolekularen Lignins* zeigt teilweise einen größeren Einfluss auf die Spanplattenqualität. So kann im Falle des LPF 3-3 erstmals eine deutliche Verbesserung der Kochquerzugfestigkeit durch die Hydroxymethylierung des Lignins beobachtet werden. Die Glyoxalierung des Lignins ergibt hingegen LPF-Leime deren Spanplatten geringere Festigkeitswerte aufweisen (LPF:  $0,14 \text{ N/mm}^2$ )

Der *Einfluss des Molekulargewichtes* der eingesetzten Lignine auf die Kochquerzugfestigkeit ist offenbar gering. Der Einsatz von höhermolekularen Ligninen ergibt LPF-Harze die nur geringfügig höhere Festigkeitswerte erzielen (LPF 1-1:  $0,18 \text{ N/mm}^2$ ; LPF 3-1:  $0,17 \text{ N/mm}^2$ ).

Der Einsatz des Lignosulfonats als Substitut für Phenol in PF-Harzen (LPF 4) eignet sich für die Herstellung von Spanplatten der Anforderungsklasse P5. Mit einer Querzugfestigkeit von  $0,21 \text{ N/mm}^2$  zeigen die Platten höhere Werte als die meisten Organosolv-Lignine. Die untersuchten Leime ermöglichen die Herstellung von Spanplatten mit guten Kochquerzugfestigkeiten. Mit Ausnahme der Platten des LPF-Harzes 1-2 erfüllen alle hergestellten Holzwerkstoffe (HWS) mindestens die Anforderungen der Klasse P5. Dabei schneiden aber die PF-Harze deutlich besser ab und konnten sogar in die Kategorie P7 eingeordnet werden. Unter den LPF-Harzen lassen sich mit den Leimen LPF 3-3 und dem LPF 4 die Platten mit den höchsten Festigkeiten herstellen. Das LPF 3-3 zeichnet sich bereits durch sehr hohe Querzugfestigkeiten aus (vgl. Abb. 193).

### 3.1.1.3.3.3 Biegeigenschaften der Spanplatten

Die Ergebnisse der Biegeversuche sind in Abb. 195a,b dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Resultate der Biege-E-Module erwartungsgemäß gut mit denen der Biegefestigkeit korrelieren.

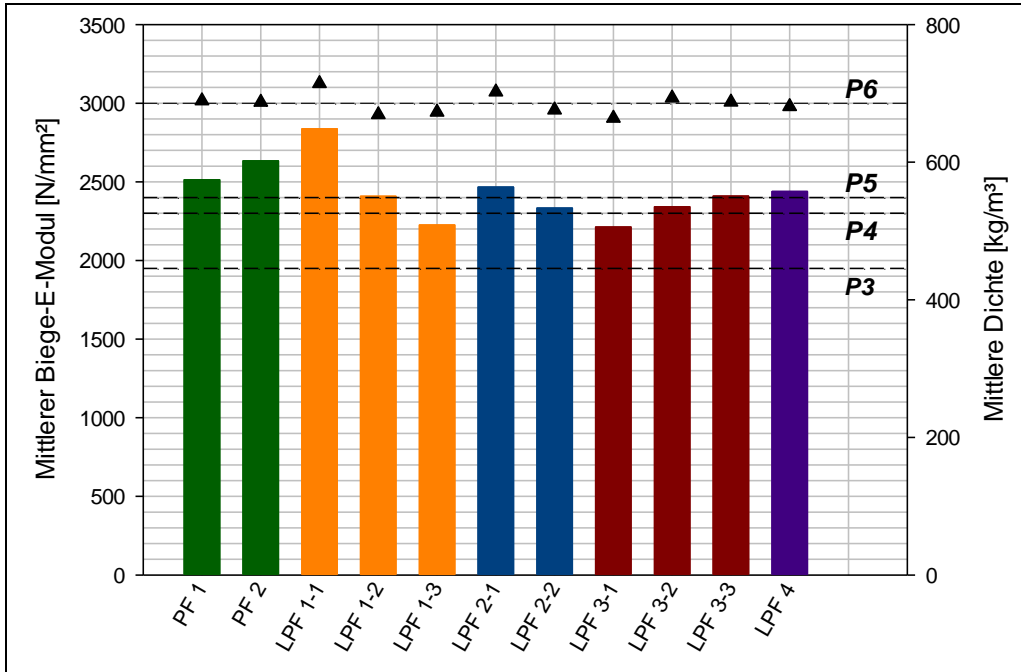


Abb. 195a: Vergleich der Biege-E-Module der Spanplatten (▲ = Dichte)  
(Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

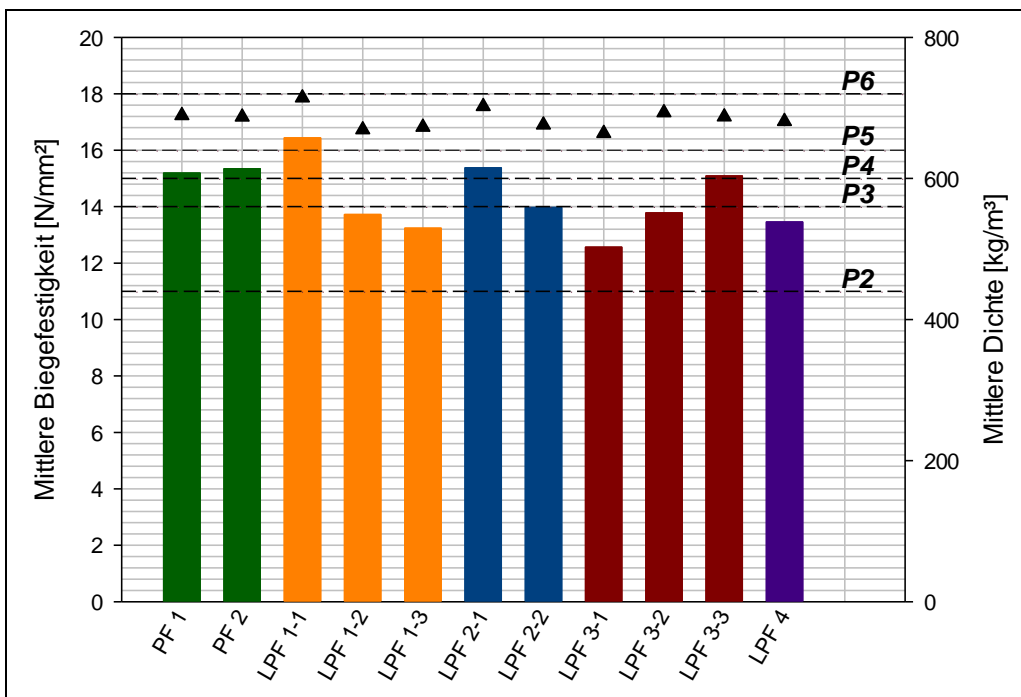


Abb. 195b: Vergleich der Biegefestigkeiten der Spanplatten (▲ = Dichte)  
(Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

Die Biegeeigenschaften der beiden PF-Harze befinden sich auf einem annähernd gleich hohen Niveau. Die ermittelten Biege-E-Module der Platten (PF 1: 2.513 N/mm<sup>2</sup>, PF 2: 2.633 N/mm<sup>2</sup>) entsprechen der Anforderungsklasse P5. Die Biegefestigkeiten genügen mit 15,2 N/mm<sup>2</sup> (PF 1) und 15,3 N/mm<sup>2</sup> (PF 2) den Anforderungen an den Plattentyp P4.

Das Harz mit dem höhermolekularen Organosolv-Lignin weist im Vergleich die höchsten Werte auf (LPF 1: 2.837 N/mm<sup>2</sup> bzw. 16,4 N/mm<sup>2</sup>). Die Modifizierung des Lignins führt hingegen zu einer Reduzierung der Biegeeigenschaften. Die Werte für das hydroxymethylierte Lignin (LPF 1-3: 2.225 N/mm<sup>2</sup> bzw. 13,2 N/mm<sup>2</sup>) sind dabei niedriger als die des glyoxalierten Lignins (LPF 1-2: 2.408 N/mm<sup>2</sup> bzw. 13,7 N/mm<sup>2</sup>). Dieser Effekt ist ebenfalls bei den höhermolekularen Leimen, deren Lignine nicht gefällt wurden (*Serie 2*), zu beobachten. Die Spanplatten zeigen aber im Vergleich leicht bessere Biegeeigenschaften (LPF 2-1: 2.466 N/mm<sup>2</sup> bzw. 15,4 N/mm<sup>2</sup>; LPF 2-2: 2.333 N/mm<sup>2</sup> bzw. 14,0 N/mm<sup>2</sup>)

Die Leime der *Serie 1* und *2* zeigen unabhängig von der Syntheseweise ein einheitliches Muster. Durch die Modifizierung der Lignine nehmen die Biegeeigenschaften der entsprechenden Spanplatten ab, wobei die HWS der hydroxymethylierten Produkte stets die niedrigsten Werte aufweisen. LPF-Harze mit nicht modifizierten Ligninen führen zu besseren Biegefestigkeiten, wenn das Lignin ein höheres Molekulargewicht aufweist (LPF 1-1 vs. LPF 3-1). LPF-Harze mit modifizierten Ligninen ergeben dagegen in der Regel Spanplatten mit schwächeren Biegeeigenschaften.

Die *Modifizierungen des niedermolekularen Lignin L137* waren mit einer Verbesserung der Biegeeigenschaften verbunden. Mit den Spanplatten des hydroxymethylierten Produkts lassen sich hierbei die besten Ergebnisse erzielen (LPF 3-3: 2.409 N/mm<sup>2</sup> bzw. 15,1 N/mm<sup>2</sup>). Die Glyoxalierung des Lignins ergeben LPF-Harze deren Spanplatten einen Biege-E-Modul von 2.341 N/mm<sup>2</sup> und eine Biegefestigkeit von 13,8 N/mm<sup>2</sup> aufweisen.

Die Verbesserung der Biegeeigenschaften im Rahmen der Modifizierung widerspricht dem beobachteten Phänomen bei den Leimen der *Serie 1* und *2*. Möglicherweise ist das niedermolekulare Lignin besser für die Modifikation mit Aldehyden geeignet. Diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Kochquerzugfestigkeit unterstützt. Es zeigt sich, dass der Einsatz des hydroxymethylierten, niedermolekularen Lignins ein LPF-Harz ergibt, mit dem im Vergleich zum nicht modifizierten Ausgangsprodukt eine deutliche Festigkeitssteigerung erreicht werden kann.

Die Verwendung von Lignosulfonaten ergibt LPF-Harze deren Spanplatten gute Biegeeigenschaften aufweisen. Mit einem Biege-E-Modul von 2.438 N/mm<sup>2</sup> und einer Biegefestigkeit von 13,5 N/mm<sup>2</sup> zeigen die Spanplatten ein vergleichbares Festigkeitsniveau wie die Spanplatten der LPF-Harze mit glyoxalierem, höhermolekularem Lignin (LPF 1-2).

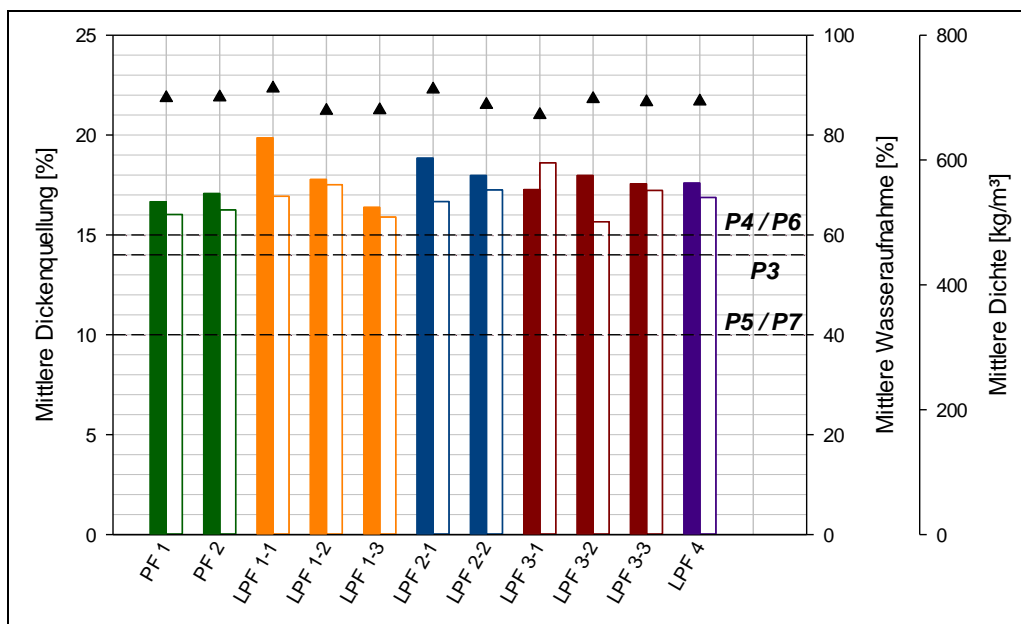
#### 3.1.1.3.3.4 Quellungseigenschaften der Spanplatten

Die Dickenquellung und Wasseraufnahme kann als Maßstab für die Beleimungsqualität des Spanmaterials angesehen werden. Wie aus Abb. 196 ersichtlich wird, erreicht keine Platte die nach DIN EN 312 zulässige Dickenquellung. Diese darf höchstens 15 % betragen, um die niedrigste Anforderungsklasse zu erreichen. Allerdings muss bei der Interpretation der Werte beachtet werden, dass es sich bei dem Probenmaterial um einschichtige Laborspanplatten aus Mittelschichtspänen handelt und dass bei der Herstellung kein Hydrophobierungsmittel zugegeben wurde.

Von allen untersuchten Holzwerkstoffen schneiden die PF-gebundenen Spanplatten gut ab (PF 1: 16,7 % bzw. 64,1 %; PF 2: 17,1 % bzw. 65,0 %). Der Einsatz des höhermolekularen OL-2 in LPF 1-1 (19,9 % bzw. 67,7 %) und des niedermolekularen L137 in LPF 3-1 (17,3 % bzw. 74,4 %) führen zu einer Verschlechterung der Quellungseigenschaften.

Die Modifizierung des Lignins OL-2 bewirkt in der Regel eine Verbesserung der Quellungseigenschaften. Die Leime der *Serie 1* und der *Serie 2* zeigen durch die Derivatisierung der Lignine eine Abnahme der Dickenquellung und der Wasseraufnahme. Dabei schneiden die hydroxymethylierten Produkte jeweils etwas besser ab als die LPF-Harze der glyoxalierten Lignine. Das Harz mit dem gefällten H-OL-2 (LPF 1-3) zeigt die günstigsten Quellungseigenschaften aller untersuchten Leime.

Die LPF-Leime mit dem niedermolekularen Lignin (*Serie 3*) zeigen eine geringe Schwankungsbreite im Bezug auf die Dickenquellung der Spanplatten, die mit diesen drei Leimen hergestellt wurden. Die ermittelten Quellungswerte liegen zwischen 17 % und 18 %. Hingegen schwanken die Werte für die prozentuale Wasseraufnahme der Platten von 74,4 % (LPF 3-1), über 68,9 % (LPF 3-3), bis 62,6 % (LPF 3-2). Die Quellungseigenschaften der mit LPF 4 (LS) hergestellten Platten befinden sich mit einer Dickenquellung von 17,6 % und einer Wasseraufnahme von 67,5 % auf einem ähnlichen Niveau wie die von LPF 3-3.



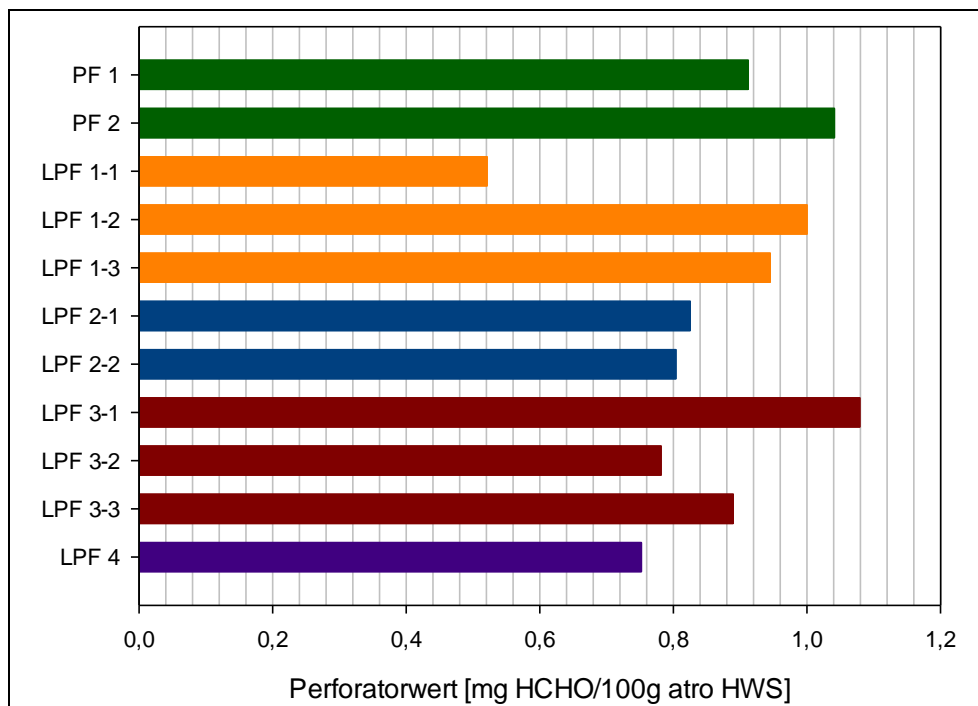
**Abb. 196: Vergleich von Dickenquellung und Wasseraufnahme der Spanplatten (▲ = Dichte)** (Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

### 3.1.1.3.3.5 Formaldehydgehalt

Nachträgliche Emissionen aus Holzwerkstoffen und deren Reduzierung ist ein aktuelles Thema in der Holzwerkstoffindustrie. Daher wurden alle hergestellten Platten bezüglich ihrer Formaldehyd-emissionen gemäß DIN EN 120 (Perforatormethode) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 197 gezeigt. Die PF-Harze zeigen durchweg niedrige Formaldehydgehalte. Der derzeitige Grenzwert für die strengste Emissionsklasse (E1) liegt bei 6,5 mg HCHO pro 100 g atro HWS. Die ermittelten Werte betragen maximal 1,08 mg (LPF 3-1) und liegen somit deutlich unter dem Grenzwert der Emissionsklasse 1.

Die LPF-harzgebundenen HWS weisen HCHO-Gehalte wie PF-gebundene Produkte auf. Die Zugabe von Lignin beeinflusst die nachträgliche Formaldehydabgabe kaum. Im Falle von LPF 1-1 und LPF 4 ist sogar eine deutliche Verringerung der HCHO-Gehalte zu erkennen. Das Organosolv-Lignin und das Lignosulfonat scheinen demnach Formaldehyd zusätzlich zu binden bzw. abzufangen.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die nachträgliche Formaldehydabgabe auch vom Molekulargewicht der eingesetzten Lignine beeinflusst wird. Der LPF-Leim mit dem niedermolekularen L137 (LPF 3-1) zeigen höhere Emissionswerte als das höhermolekulare Organosolv-Lignin (LPF 1-1). Durch die Derivatisierung dieser beiden Lignine verändert sich offensichtlich das Emissionsverhalten, der damit hergestellten HWS-Platten. Im Falle des niedermolekularen L137 führten die Modifizierungen zu einer Abnahme der Emissionswerte, wobei der Effekt bei der Glyoxalierung stärker ausgeprägt ist.



**Abb. 197: Perforatorwerte der untersuchten Leime (feuchtekorrigiert)**  
(Quelle: Uni HH, vTI-HTB)

Anhand der Leime LPF 1-2, 1-3 sowie 2-1 und 2-2 ist der Einfluss *der Harzsynthese* zu erkennen. Die Leime, deren Lignine isoliert wurden (*Serie 1*), weisen höhere HCHO-Gehalte auf als die Leime der *Serie 2*. Dabei fällt auf, dass die glyoxalierten Produkte (LPF 1-2, LPF 2-1) jeweils etwas höhere Werte zeigen als die hydroxymethylierten Varianten (LPF 1-3, LPF 2-2). Mit einem Perforatorwert von < 0,8 mg/100 g HWS weisen die mit LPF 4 hergestellten Spanplatten ebenfalls einen sehr geringen HCHO-Gehalt auf. Hierzu trägt möglicherweise der höhere Anteil von G-Bausteinen im Lignosulfonat bei.

#### 3.1.1.4 Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Glyoxalisiertes Lignin (Dynea)

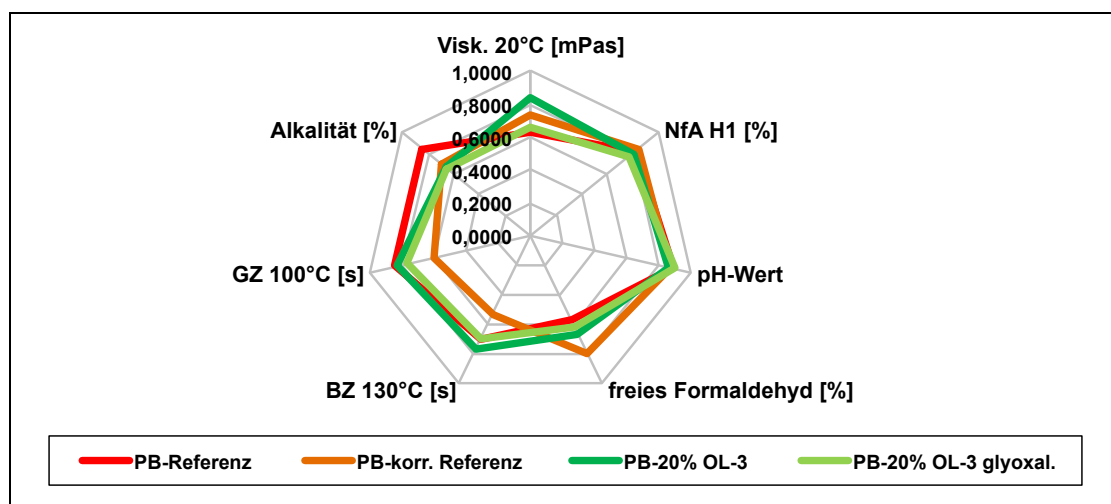
Nach einer Vorschrift von Mansouri et al.<sup>11</sup> wurde Organosolv-Lignin mit Glyoxal modifiziert und gleich anschließend bei der Synthese eine Phenolharzes zur partiellen Substitution von Phenol verwendet. Die chemische Vorbehandlung des Lignins mit diesem bifunktionellen Aldehyd soll die

<sup>11</sup> Mansouri, Pizzi, Salvado. 2007. Holz Roh Werkst 65:65-70

Möglichkeiten für eine chemische Einbindung in das Phenolharznetzwerk während der Synthese verbessern.

Es wurde Lignin in der 1,6-fachen Menge Wasser aufgeschlämmt, 0,478 Teile einer 30 %igen Natronlauge zugegeben und anschließend 0,3 Teile einer 40 %igen Glyoxallösung zudosiert. Diese Mischung wurde für 8 h bei ca. 60 °C gerührt. Während dieser Zeit stieg die Viskosität an, so dass immer wieder Wasser nachdosiert wurde. Direkt im Anschluss an diese Umsetzung wurde die rezepturgemäße Phenolmenge sowie die anderen Rohstoffe zur Herstellung eines Phenolharzes zugegeben und das Bindemittel synthetisiert.

Es wurden 20 % der Phenolmenge durch das modifizierte Lignin ersetzt. Die Harzsynthese erfolgte entsprechend der gültigen Standardrezeptur. In Abb. 198 sind die normierten Kennwerte der mit nicht modifiziertem Lignin bzw. der Lignin freien Referenz hergestellten Bindemittel gegenüber der glyoxalisierten dargestellt.



**Abb. 198: Normierte Kennwerte von PB-L-PF-Harzen im Vergleich zu den Referenzen und bei Verwendung von chemisch verändertem Lignin (Quelle: Dynea)**

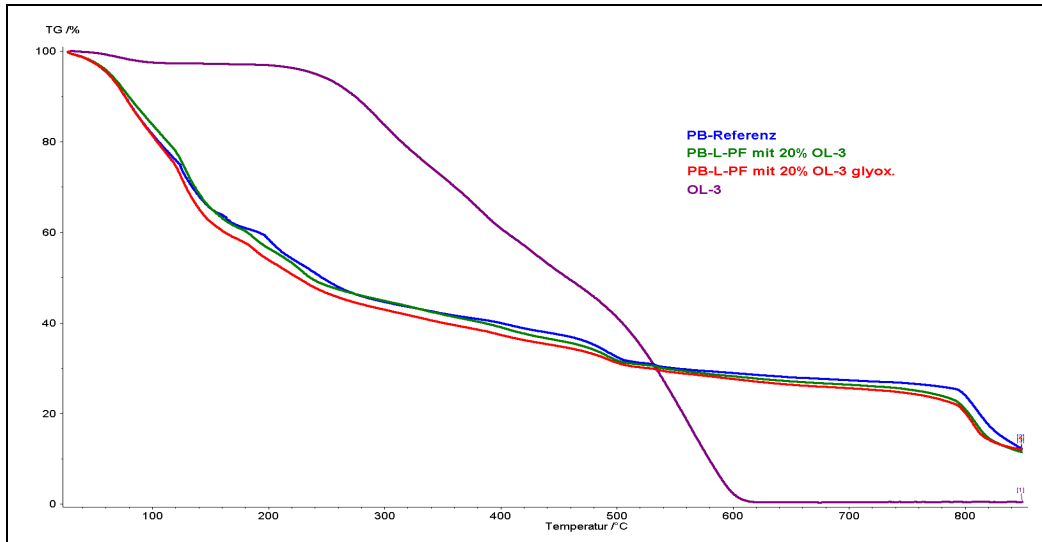
In Bezug auf die Viskosität unterscheidet sich die Referenz von den ligninmodifizierten Harzen. Ähnlich wie die Erfahrungen insbesondere bei Bindemitteln für die Holzwerkstoffapplikationen gezeigt haben, erhöht das Lignin bereits schon während der Synthese die Viskosität der Harze. Dabei scheint die Vorbehandlung mit Glyoxal die Viskosität günstig zu beeinflussen. In Zusammenhang mit den Werten für den Feststoffgehalt könnte man schlussfolgern, dass eine bessere Einbindung in das Phenolharzmolekül stattgefunden hat.

Ebenso ist der Gehalt an freiem Formaldehyd bei dieser Variante niedriger als bei der mit unbehandeltem Lignin hergestellten, was darauf hindeuten könnte, dass das Glyoxal als Anknüpfungspunkt dient und niedermolekulares Formaldehyd nicht vollständig gebraucht wird.

Die anderen Kennwerte sind relativ übereinstimmend, so dass die Abweichungen eher auf chargentypische Unterschiede hindeuten, bzw. durch gezielte Beeinflussung der Synthesebindungen verändert werden könnten.

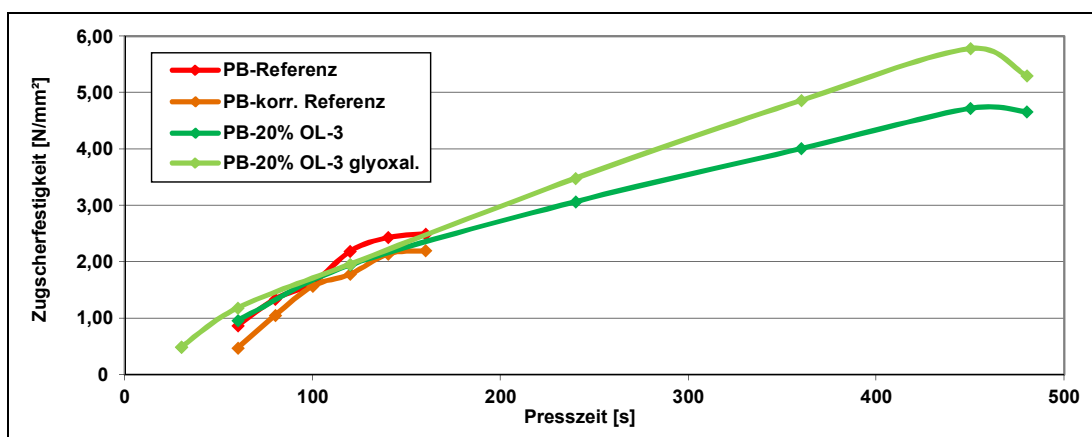
In den Ergebnissen des Simultanen Thermoanalyse der Lignin-modifizierten Harze (Abb. 199) kann man keine Unterschiede zwischen denen feststellen, die mit unbehandeltem bzw. mit dem Glyoxal modifizierten Lignin hergestellt wurden. Die Restmasse liegt für beide allerdings niedriger als die des unmodifizierten Referenzharzes. Da die Lignine in separater Messung ab 600 °C thermisch vollständig abgebaut sind (Abb. 131, S. 161) lassen diese Ergebnisse den Schluss zu, dass

sie in das Phenolharznetzwerk eingebunden werden, zumindest aber so eingeschlossen sind, dass bis ca. 800 °C unter gleichen Messbedingungen kein derartiger Masseverlust feststellbar ist. Auffällig ist dann allerdings, dass ab 800 °C ein deutlicher Masseverlust einsetzt, der bei den modifizierten Bindemitteln bei niedrigerer Restmasse endet.



**Abb. 199: Masseverlust von PB-L-PF-Harzen aus STA-Messungen unter Luft (HR 10 K/min)** (Quelle: Dynea)

Die Tests auf die Klebfestigkeit in Abhängigkeit der Klebdauer bei 110 °C (ABES-Tests nach Patent US 5 176 028, Abb. 200) ergaben, dass die ermittelten Zugfestigkeiten der mit Lignin hergestellten Bindemittel zwar eine leicht veränderte Entwicklung nehmen, aber im Niveau mit denen der Referenz und der korrigierten Referenz vergleichbar sind. So sollte es keiner Unterschiede in den Verarbeitungsparametern bedürfen.



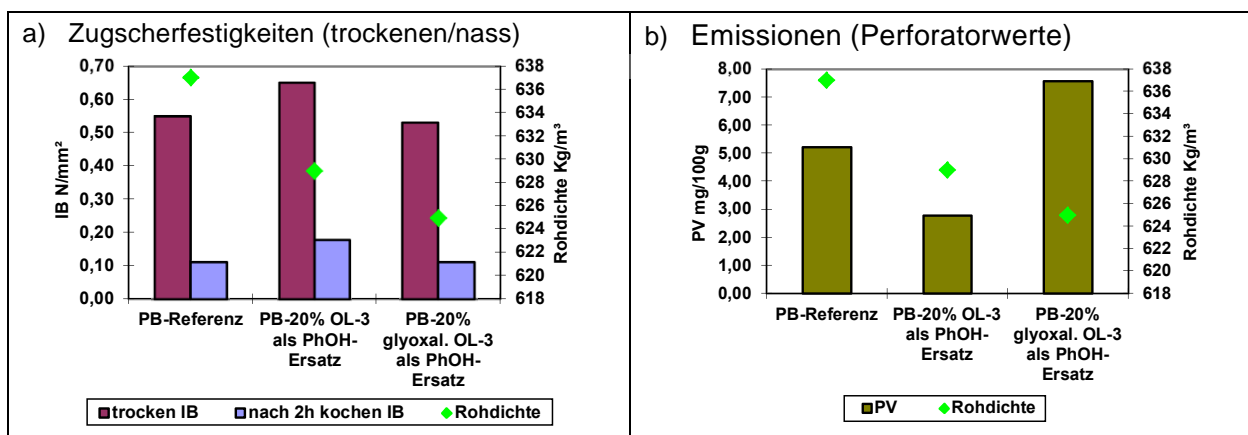
**Abb. 200: Zugscherfestigkeit von PB-L-PF-Harzen bei 110 °C.** Ergebnisse der ABES-Tests nach US 5 176 028; Vergleich mit der Referenz und Einfluss der Glyoxalierung des OL-3 (Quelle: Dynea)

Unter den in Tab. 56 (S. 176) aufgeführten Parametern wurden mit den Bindemitteln im Techni-kumsmaßstab einschichtige Spanplatten hergestellt. Dabei sollte der Einfluss der chemischen

Vorbehandlung des Lignins vor der Verwendung in der Phenolharzsynthese ermittelt werden. Zum Vergleich wurden die Bindemittel mit unmodifiziertem Lignin und das völlig Lignin freie Referenzharz herangezogen. Die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen der Spanplatten, sowie die Werte für die Emission nach der Perforatormethode sind in Tab. 68 gegenüber- bzw. in Abb. 201 dargestellt.

**Tab. 68: Prüfergebnisse der mit Lignin-modifiziertem Bindemittel hergestellten PB-Platten – Einfluss der Vorbehandlung des Lignins mit Glyoxal (Quelle: Dynea)**

	Rohdichte [kg/m <sup>3</sup> ]	IB trocken [N/mm <sup>2</sup> ]	IB nach 2h kochen [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege- festigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biege-E- Modul [N/mm <sup>2</sup> ]	PV 6,5 % m. c. [mg/100g]
<b>PB-Referenz</b>	637	0,55	0,11	22,75	2.859	5,22
<b>PB-20% OL-3</b>	629	0,65	0,18	23,74	2.932	2,77
<b>PB-20% OL-3 glyoxal.</b>	625	0,53	0,11	20,62	2.687	7,56



**Abb. 201a,b: Prüfergebnisse der PB-Platten mit Lignin-modifizierten Bindemitteln im Vergleich zur Referenz – Einfluss der Vorbehandlung des Lignins mit Glyoxal (Quelle: Dynea)**

### 3.1.1.5 Herstellung und Prüfung von Laborspanplatten unter Verwendung geeigneter LPF: Einfluss Härtingsbeschleuniger (Uni-HH/TI)

Durch die Zugabe von Härtersubstanzen wird die Vernetzung von Harzen während des Pressvorganges beschleunigt. An den PF- und LPF-Harzen wurde die Wirksamkeit des Härters Kaliumcarbonat untersucht. Hierzu wurden alle verwendeten Leime zum einen in Reinform und zum anderen mit einer Härterzugabe von 3 % (Feststoff bezogen auf Leimflotte) mit der ABES-Methode untersucht.

Verfolgt man die Entwicklung der Scherfestigkeit von Furnierverklebungen im ABES-Test, so wird klar, dass es nach Zugabe von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu einer schnelleren Aushärtung kommt (Abb. 202). So weist das katalysierte Phenolharz bereits nach 150 s Pressdauer eine Festigkeit auf wie sie ohne Härterzusatz erst nach 300 s erreicht wird. Nach Abschluss des Pressvorganges wird zudem eine höhere Endfestigkeit erreicht. Beim LPF-Harz ist dagegen keine Beschleunigung der Aushärtung zu beobachten. Allerdings bewirkt Kaliumcarbonat auch hier einen Festigkeitszuwachs. Dieser ist jedoch deutlich geringer als beim PF-Referenzharz.



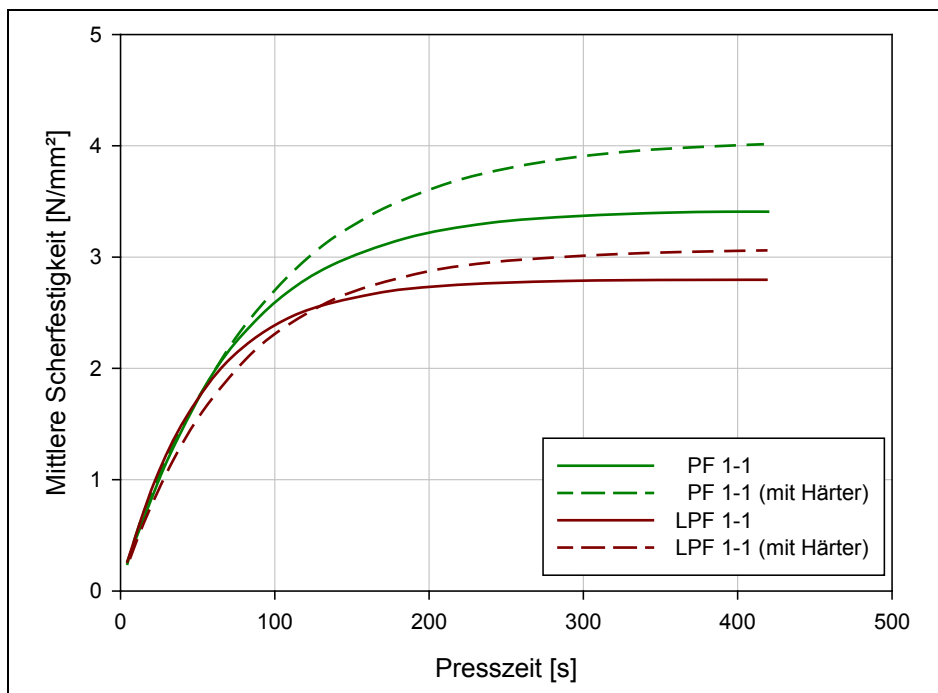


Abb. 202: Einfluss von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf die Scherfestigkeiten von PF- und LPF-Harzen im ABES-Test (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 203 dargestellt. Dabei werden nur die Endfestigkeiten nach einer Presszeit von 420 s dargestellt.

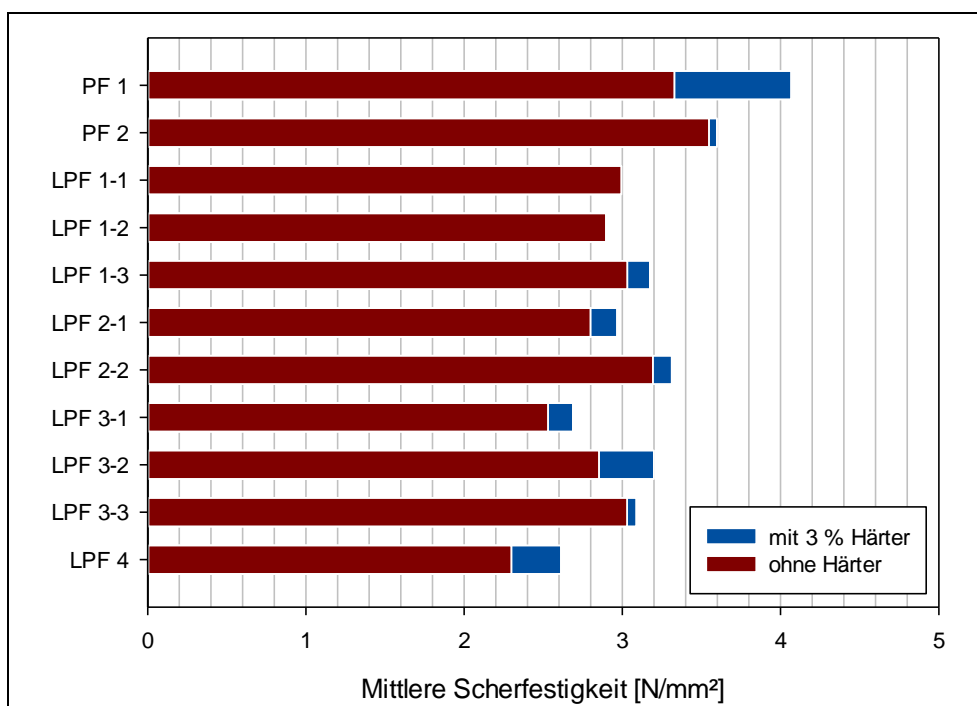


Abb. 203: Einfluss von Kaliumcarbonat auf die Endfestigkeit im ABES-Test nach 420 s Presszeit (Quelle: Uni-HH/TI)

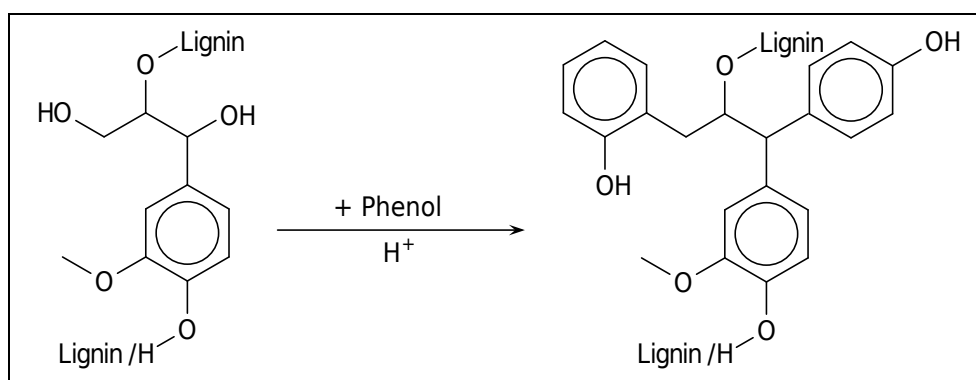
Der Einfluss des Katalysators auf die Zugscherfestigkeit ist nicht einheitlich. Es wird deutlich, dass der Effekt der Katalysatorzugabe auf die Endfestigkeit des PF 1 den größten Einfluss hat. Überras-

schenderweise fällt dieser Effekt bei dem kommerziellen Produkt PF 2 geringer aus. Dieses könnte auf den geringeren Alkaligehalt des Bindemittels zurückzuführen sein.

Die Zugabe von Lignin zu Phenolharzen scheint die Wirksamkeit des Katalysators zu beeinträchtigen. Insgesamt fallen die Festigkeitssteigerungen unterschiedlich hoch aus und es wird kein einheitlicher Trend erkennbar. Unter den LPF-Harzen schneiden die Leime mit dem glyoxalierten L137 und dem Lignosulfonat LS am besten ab. Die Bindemittel LPF 1-3, 2-1, 2-2 und 3-1 weisen einen mittleren Festigkeitszuwachs auf. Bei LPF 1-1, 1-2 und 3-3 ist nur ein minimaler Effekt zu sehen. Die Ursache für die nachlassende Wirkung des Katalysators ist nicht bekannt. Möglicherweise führen stereochemische Einflüsse zu einer eingeschränkten Wirkungsweise des Härter. Die Untersuchungen an Laborspanplatten sowie Faserplatten wurden vom Projektpartner Dynea mit zwei Härtungsbeschleunigern durchgeführt.

### 3.1.1.6 Herstellung und Charakterisierung von Lignin-Phenolharzen mit chemisch modifizierten Ligninen: Phenolisiertes Lignin (Uni-HH/TI)

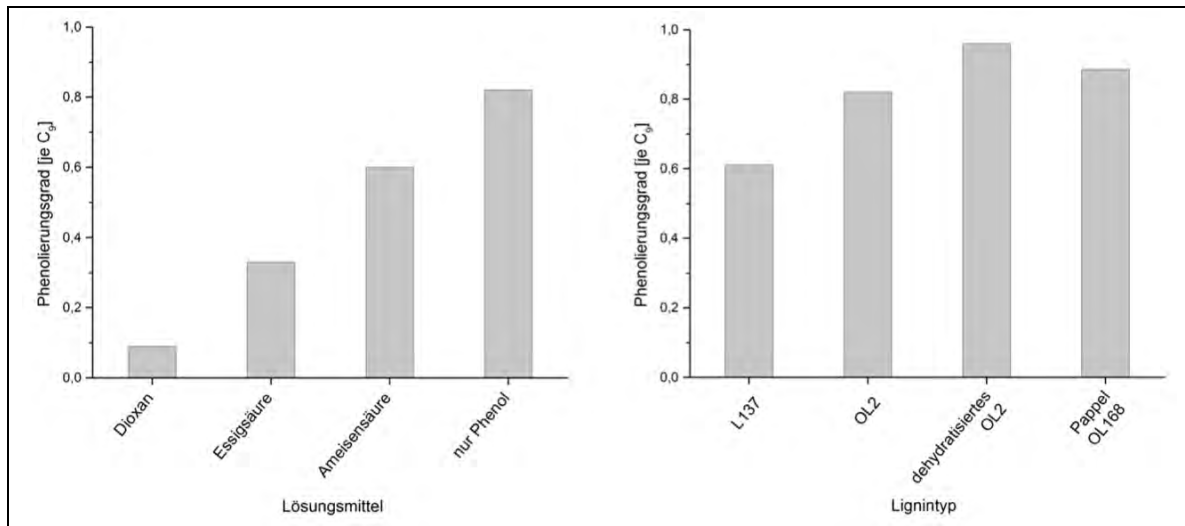
Für die Entwicklung hochwertiger Lignin-Phenolharze muss das Lignin kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden werden. Zu diesem Zweck wurde die Ligninaktivierung mittels Phenolierung entwickelt (Abb. 204). Dabei wurden Versuche in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Organosolv-Ligninen durchgeführt.



**Abb. 204: Schematische Darstellung der Phenolierung von Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

In Abb. 205 sind die Ergebnisse anhand des Phenolierungsgrades (angelagertes Phenol je  $C_9$ -Einheit) dargestellt. Die Verwendung eines Lösungsmittels führt im Vergleich zum lösungsmittelfreien Ansatz (nur Phenol) in allen Fällen zu einem geringeren Phenolierungsgrad. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das Phenol zugleich als Reaktant und Lösungsmittel fungiert somit auch die Funktionen wie Wärme und Stofftransport erfüllt sind.

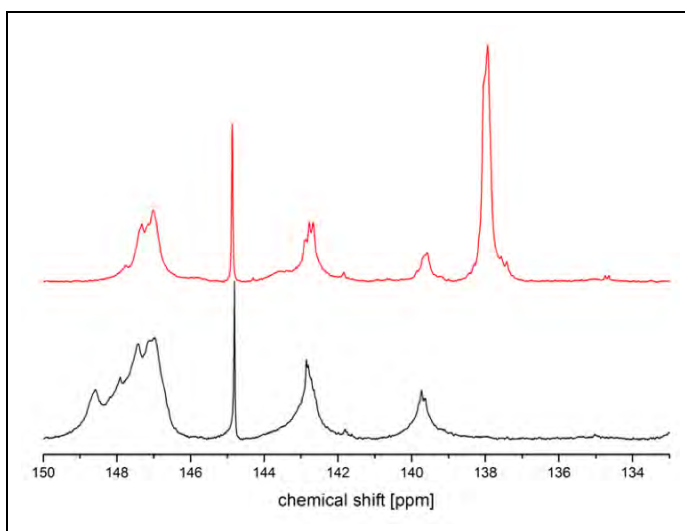
Die Wahl des Lignintyps ist ebenfalls entscheidend für die Phenolierung. Im Vergleich zum OL2 ( $M_w = 4.100 \text{ g/mol}$ ,  $OH_{\text{aliph.}} = 4,26 \text{ mmol/g}$ ) lässt sich beim L137 (schärfere Kochbedingungen im Organosolvaufschluss;  $M_w = 2.100 \text{ g/mol}$ ,  $OH_{\text{aliph.}} = 2,14 \text{ mmol/g}$ ) ein um 26 % geringerer Phenolierungsgrad messen. Dieser Unterschied lässt sich möglicherweise auf die Zahl aliphatischer OH-Gruppen sowie auf das Molekulargewicht und die damit verbundene Zahl an spaltfähigen Etherbrücken zurückführen.



**Abb. 205: Einfluss des Lösungsmittels (Lignintyp: OL2) und des Lignintyps (kein Lösungsmittel) auf den Phenolierungsgrad (Quelle: Uni-HH/TI)**

Im Vergleich dazu zeigt ein in saurem Milieu dehydratisiertes OL2 mit nur 1,41 mmol/g aliphatischen OH-Gruppen einen um 17 % höheren Phenolierungsgrad. Es lässt sich folgern, dass die Zahl aliphatischer OH-Gruppen für den Phenolierungsgrad nicht von entscheidender Bedeutung ist. Da jedoch reaktive Carbokationen während der Phenolierung durch die Abspaltung aliphatischer OH-Gruppen, durch C-C-Spaltung in der Seitenkette, sowie durch Spaltung von aliphatisch-aromatischen Ethern entstehen, sind höhermolekulare Organosolv-Lignine mit wenig degradierte Seitenkette besonders für die Phenolierung geeignet. Dies wird auch anhand des Pappellignins deutlich.

Die Charakterisierung von phenolisiertem Lignin ist exemplarisch anhand einer Probe mit einem Phenolierungsgrad (Phenol je C<sub>9</sub>-Einheit) von 1,03 in Abb. 206 – Abb. 208 im Vergleich zum Organosolv-Lignin OL2 dargestellt. Die Verteilung der Hydroxylgruppen (Abb. 206) zeigt, dass der Anteil an Carboxyl-, Syringyl- und Guajacyleinheiten (COOH: 135 ppm, S: 141 ppm, G: 140 ppm) nahezu unverändert ist.



**Abb. 206: Vergleich der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von OL2 (schwarz) und phenolisiertem OL2 (rot) (Quelle: Uni-HH/TI)**

Die Zahl aliphatischer OH-Gruppen (146 – 150 ppm) hat um 75 % abgenommen, was durch die Substitution der OH-Gruppen durch Phenol erklärt werden kann. Die Zahl der aromatischen OH-Gruppen, die zu *p*-Hydroxyleinheiten äquivalent sind, ist von Null auf 3,5 mmol/g gestiegen (138 ppm). Folglich ist die Zahl reaktiver Stellen im Lignin auf das 10,5-fache gestiegen (bzgl. Anzahl G-Einheiten).

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 207) wird dieses Ergebnis durch eine deutliche Erhöhung der Zahl aromatischer Protonen (6 – 8 ppm) und aromatischen Hydroxylgruppen (2,2 ppm; acetyliert) bestätigt.

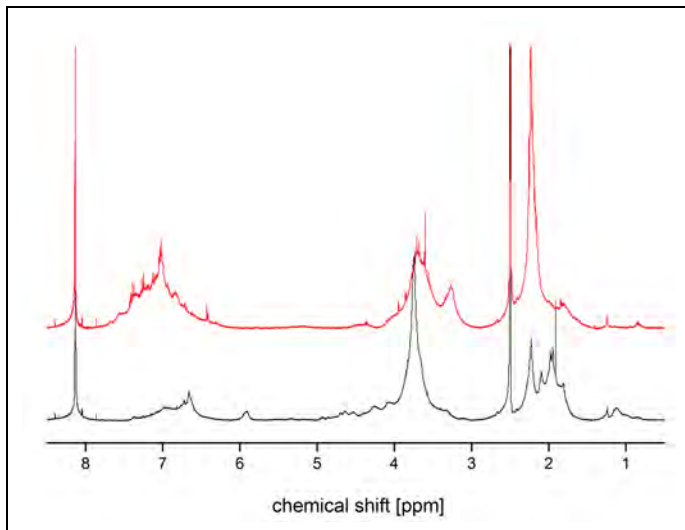


Abb. 207: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von OL2 (schwarz) und phenoliertem OL2 (rot), beide acetyliert (Quelle: Uni-HH/TI)

Im Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Abb. 208) lässt sich anhand der phenolstämmigen Signale (115, 130, 155 ppm) die bevorzugte Anlagerung des Phenols in *para*-Position nachweisen. Auf Grund des Integralverhältnisses der Signale bei 155 ppm ( $\text{C}_1$  in Phenol) und 115 ppm ( $\text{C}_2$  und  $\text{C}_6$  in Phenol) kann abgeleitet werden, dass Phenol jeweils nur einmal mit dem Organosolv-Lignin reagiert und kaum Vernetzung und damit Reaktivitätsminderung des Phenols stattfindet.

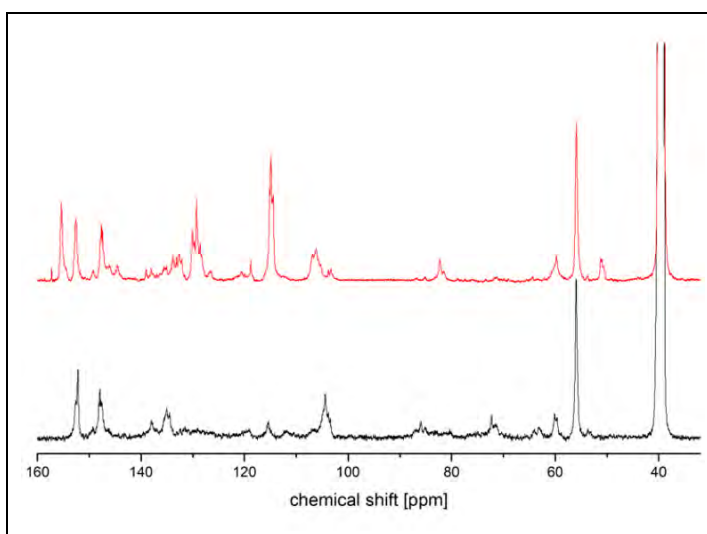
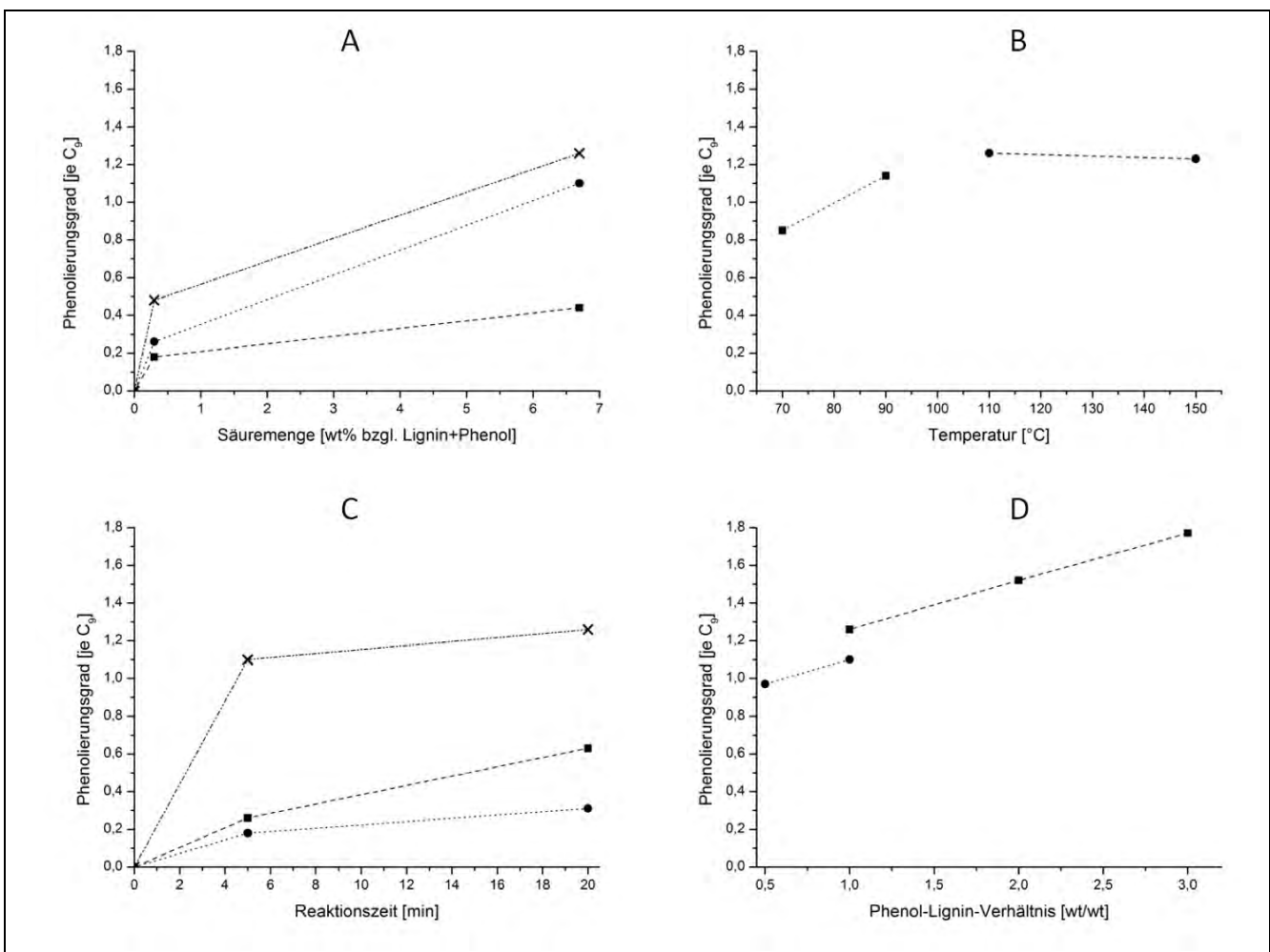


Abb. 208: Vergleich der  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von OL2 (schwarz) und phenoliertem OL2 (rot) (Quelle: Uni-HH/TI)

Dies wird auch durch die quantitative <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie bestätigt. Die Anzahl der zusätzlichen aromatischen Protonen im phenolierten Produkt entspricht hier nahezu dem vierfachen der Anzahl zusätzlicher phenolischer OH-Gruppen aus der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie. Außerdem lassen sich durch die nasschemische Methoxygruppenbestimmung des phenolierten Lignins Aussagen über die Stoffmenge angelagertes Phenol je Gramm Produkt treffen. Hier wurden 3,4 mmol Phenol je g gemessen und somit können die Resultate der <sup>31</sup>P-NMR Spektroskopie erneut bestätigt werden.

Die für die Phenolierung entscheidenden Parameter beziehen sich im Folgenden auf das Organo-solv-Lignin OL2. Als Hauptparameter wurden Säuremenge, Temperatur, Reaktionszeit und das Phenol-Lignin-Verhältnis anhand einiger Vergleichsexperimente untersucht. Die Resultate sind in Abb. 209A-D dargestellt. Die Vergleichsexperimente, in denen jeweils nur ein Parameter verändert wurde, sind durch Linien verbunden.

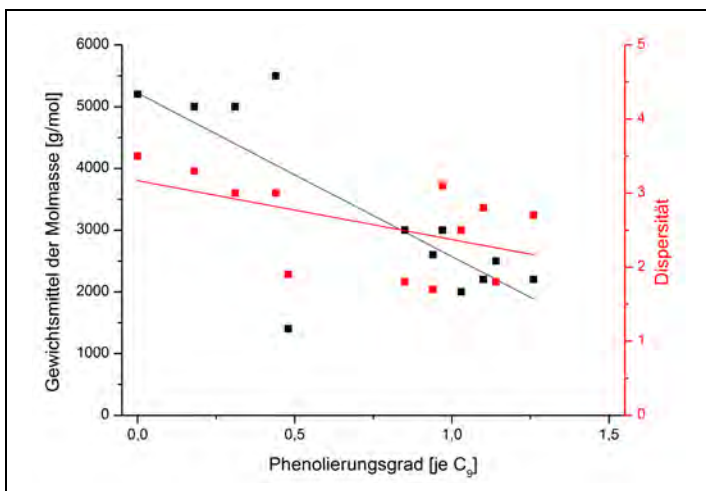


**Abb. 209: Einfluss der Hauptparameter anhand von Vergleichsexperimenten auf den Phenolierungsgrad.** Vergleichsexperimente in denen jeweils nur ein Parameter verändert wurde sind durch Linien verbunden. Quelle: Uni-HH/TI). Legende:

- A: Säuremenge (H<sup>+</sup>); ■ T=50 °C, t=5 Min, P/L=3; ● T=110 °C, t=5 Min, P/L=1; × T=110 °C, t=20 Min, P/L=1
- B: Temperatur (T), ■ H<sup>+</sup>=6,7%, t=20 Min, P/L=3
- C: Reaktionszeit (t), ● H<sup>+</sup>=0,3%, T=50 °C, P/L=3; ■ H<sup>+</sup>=0,3%, T=110 °C, P/L=1; × H<sup>+</sup>=6,7%, T=110 °C, P/L=1
- D: Phenol-Lignin-Verhältnis (P/L), ● H<sup>+</sup>=6,7%, T=110 °C, t=5 Min; ■ H<sup>+</sup>=6,7%, T=110 °C, t=20 Min

Säuremenge und Reaktionszeit zeigen dabei einen zunächst steilen Anstieg, der bei weiterer Erhöhung der Parameter abflacht. Organosolv-Lignin erreicht bereits bei geringen Säuremengen (0,3% bzgl. Phenol- und Ligninmasse) Phenolierungsgrade von 24 – 41 % der Werte bei hohen Säuremengen (6,7 %) und kurze Zeiten (5 Min) führen zu Phenolierungsgraden von 41 – 87 % der Werte bei 20 Min. Durch eine Erhöhung der Temperatur von 70 °C auf 90 °C konnte eine höhere Phenolierungsrate erzielt werden und damit ein um 34 % höherer Phenolierungsgrad, wohingegen eine weitere Temperaturerhöhung kaum einen Einfluss hat. Der Anstieg des Phenolierungsgrades mit dem Phenol-Lignin-Verhältnis zeigt die Abhängigkeit der Reaktion von der Phenolverfügbarkeit. Durch eine Erhöhung des Phenol-Lignin-Verhältnisses um 1 lässt sich der Phenolierungsgrad um 20 – 26 % erhöhen. Da der Phenolierungsansatz direkt zur Lignin-Phenolharzsynthese eingesetzt werden könnte, sind jedoch nur Verhältnisse unter 4 (20 wt % Lignin) von Bedeutung. Es lassen sich aber bis zu zwei Teile Lignin in einem Teil Phenol lösen, womit Phenolsubstitutionen im Harz von 67 % denkbar sind.

Die Gewichtsmittel der Molmassen und die Dispersität der phenolierten Lignine (Abb. 210) zeigen eine abfallende Tendenz mit steigendem Phenolierungsgrad. Dies lässt sich auf die verschiedenen Mechanismen der Phenolierung zurückführen. Zum einen kann durch Abspaltung der OH-Gruppen Phenol angelagert werden (geringe Phenolierungsgrade), wodurch sich die mittlere Molmasse leicht erhöht (Vgl. OL2:  $M_w = 4.100 \text{ g/mol}$ ,  $D = 4,1$ ). Zum anderen kann Phenol durch Spaltung anderer Bindungen angelagert werden (hohe Phenolierungsgrade), wodurch das Molekulargewicht sinkt.



**Abb. 210: Gewichtsmittel der Molmassen (schwarz) und Dispersität (rot) und die entsprechenden Regressionsgeraden als Funktion des Phenolierungsgrades (Quelle: Uni-HH/TI)**

Ein phenolisiertes Ligninprodukt mit einem Phenolierungsgrad von 1,1 Phenol/C<sub>9</sub> wurde für die Synthese eines phenoliertes-Lignin Phenol Formaldehyd Harzes (pLPF) ausgewählt. Dabei wurde der Lignineinsatz so kalkuliert, dass die Rohligninmenge im phenolierten Produkt den bisherigen Untersuchungen entspricht (20 wt% bzgl. Phenol). Die Phenolmenge wurde weiterhin um die Menge des bereits mit Lignin reagierten Phenols reduziert. In Tab. 69 sind die Kennwerte des Harzes (pLPF) denen der zuvor beschriebenen Harze gegenübergestellt.

Die Harze unterschieden sich nur geringfügig in ihrem nicht-flüchtigen Anteil, der Peaktemperatur, und der Gelzeit. Folgende Unterschiede lassen sich finden: Synthesezeit (reduziert für alle lignin-substituierten PF-Harze), Viskosität (Schwankungen, jedoch im Rahmen der üblichen 400 – 800 mPas), Reaktionswärme (besonders hoch für PF 2 und pLPF), B-Zeit (besonders hoch für pLPF). Außerdem weisen alle Harze sehr geringe Mengen an freiem Formaldehyd auf.

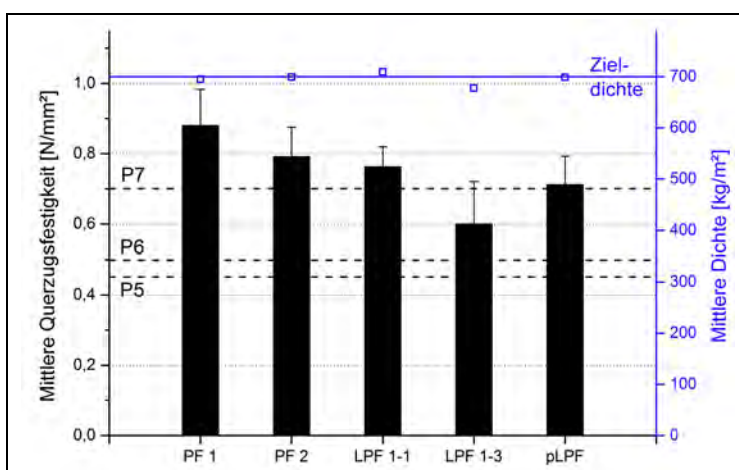
**Tab. 69: Kennwerte des Harzes mit phenolisiertem Lignin (pLPF) im Vergleich zu bisher untersuchten Harzen** (PF1: reines Phenolharz an Uni-HH/TI synthetisiert, PF2: kommerz. Phenolharz vom Projektpartner Dynea, LPF 1-1; mit unmodifiziertem OL2, LPF 1-3: mit hydroxymethyliertem OL2) (Quelle: Uni-HH/TI)

	Synthesezeit [Min]	NFA [%]	Viskosität [mPas]	Reaktionswärme [J/g]	Peaktemp. [°C]	Gelzeit [Min]	B-Zeit [s]	freies HCHO [%]
<b>PF 1</b>	205	47,0	580	161	154	20	36	0,12
<b>PF 2</b>		46,9	664	189	151	24	50	0,34
<b>LPF 1-1</b>	153	44,2	522	151	154	25	63	0,18
<b>LPF 1-3</b>	153	46,1	458	156	153	30	58	0,14
<b>pLPF</b>	147	47,2	723	198	151	26	86	0,09

### 3.1.1.7 Herstellung und Prüfung von Laborspanplatten unter Verwendung geeigneter LPF: Einfluss der Ligninmodifikation: Phenolisiertes Lignin (Uni-HH/TI)

Das Harz mit phenolisiertem Lignin wurde analog zum vorhergehenden Abschnitt (Kap. 3.1.1.6, S. 218 f) in Holzwerkstoffen untersucht. Als die wichtigsten Parameter zur Einstufung der Klebeeigenschaften sind die Querkzugfestigkeit (Abb. 211a) und die Kochquerkzugfestigkeit (nach zweistündigem Kochen in Wasser) in Abb. 211b dargestellt. Eine Klassifizierung der Verwendungsmöglichkeiten ist ebenfalls dargestellt (vgl. Tab. 67, S. 207).

Bezogen auf die Querkzugfestigkeit (trocken) wurde mit dem phenolisierten Lignin PF (pLPF) ebenfalls die höchstmögliche Kategorie P7 erzielt. Ein Vorteil der zusätzlichen Modifizierung lässt sich jedoch aus der Trockenquerkzugfestigkeit nicht ableiten. Im Gegensatz dazu ist eine eindeutige Verbesserung der Kochquerkzugfestigkeit durch die Phenolierung gegeben. Dies lässt sich höchstwahrscheinlich durch die intensive kovalente Bindung des Lignins im PF-Netzwerk und damit die funktionelle Substitution des Phenols erklären.



**Abb. 211a: Vergleich der Querkzugfestigkeiten der Spanplatten** (Quelle: Uni-HH/TI)

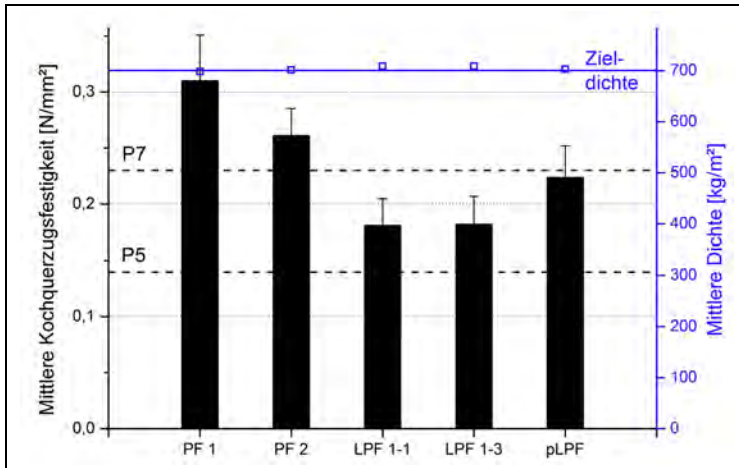


Abb. 211b: Vergleich der Kochquerzugfestigkeiten der Spanplatten (Quelle: Uni-HH/TI)

Weitere Untersuchungen an den Spanplatten sind in Tab. 70 gegenübergestellt. In den Biegeigenschaften erreichen die Spanplatten mit phenolierem Lignin-PF die Stufe P5 wohingegen die Dickenquellung und Wasseraufnahme durchgehend weit oberhalb der Grenzwerte liegt. Die vier Faktoren sind jedoch stark vom Plattenaufbau (Mehrschicht statt Einschicht) und zusätzlichen Additiven (z.B. Hydrophobierungsmittel) abhängig, deren Einfluss hier nicht untersucht wurde. Die Anforderungen an geringe Mengen freien Formaldehyds sind auch bei phenolierem Lignin-PF erfüllt.

Tab. 70: Vergleich der Kennwerte der (L)PF gebundenen Spanplatten (PF1: reines Phenolharz an Uni-HH/TI synthetisiert, PF2: kommerzielles Phenolharz vom Projektpartner Dynea, LPF 1-1: mit unmodifiziertem OL2, LPF 1-3: mit hydroxymethyliertem OL2, pLPF: mit phenolierem Lignin) (Quelle: Uni-HH/TI)

	Biege-E-Modul [N/mm²]	Biegefestigkeit [N/mm²]	Dickenquellung [%]	Wasseraufnahme [%]	freies HCHO [mg/100g HWS]
PF 1	2.513	15,2	16,7	64,1	0,90
PF 2	2.633	15,3	17,1	65,0	1,04
LPF 1-1	2.837	16,4	19,9	67,7	0,52
LPF 1-3	2.225	13,2	16,4	63,6	0,94
pLPF	2.634	16,0	19,3	65,0	0,78
Grenzwert	2.400 (P5)	16,0 (P5)	10 (P5)	40 (P5)	6,50 (E1)

### 3.1.2 Lignin in Polyurethanen und PU-Schäumen

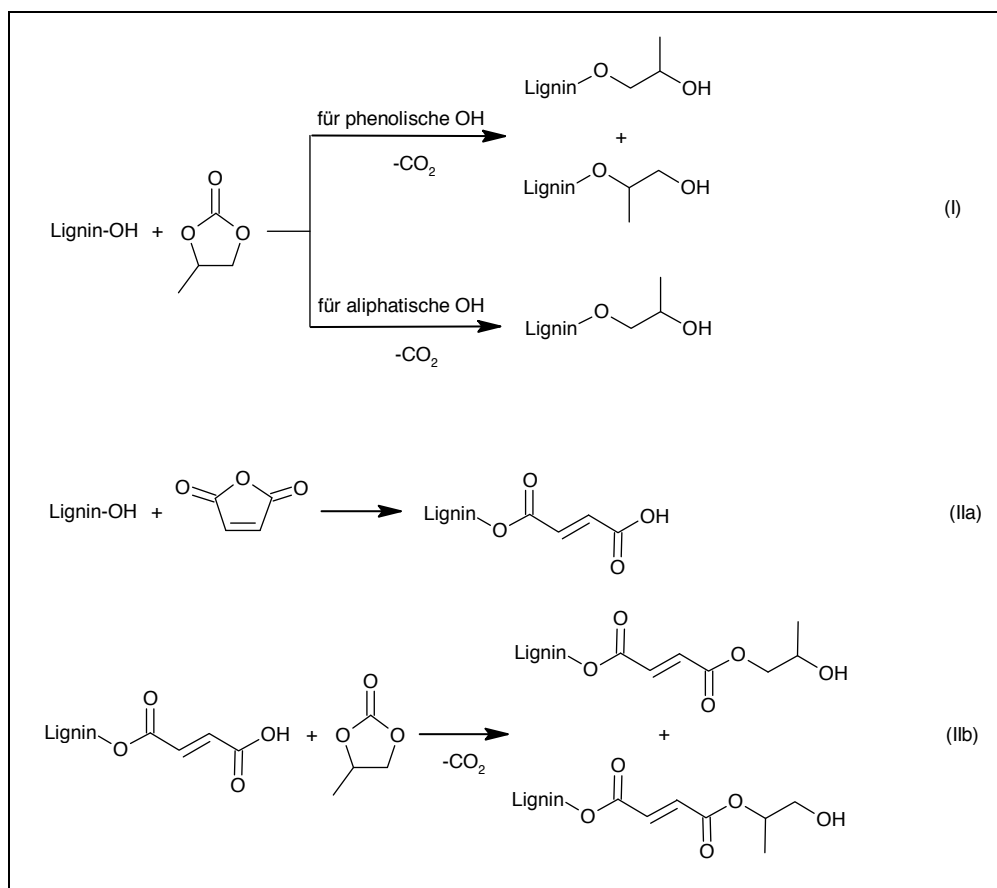
#### 3.1.2.1 Chemische Modifizierung zu alkoxylierten Ligninderivaten (Uni-HH/TI)

Ligninpolyole für den Einsatz in PU-Produkten wurden bislang durch Alkoxylierung mit verschiedenen Epoxiden wie beispielsweise Propylenoxid oder Butylenoxid hergestellt. Diese Alkylierungsmittel haben jedoch ein nicht zu vernachlässigendes Gefahrenpotential aufgrund der leichten Entflammbarkeit, des geringen Dampfdruckes, sowie der hohen Toxizität und Kanzerogenität. Eine Alternative zum Propylenoxid (PO) sind cyclische, organische Carbonate. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch geringe Brennbarkeit und Flüchtigkeit, sowie niedrige Toxizität aus. Ein



geeigneter Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das Propylencarbonat (PC), da es nicht nur als gutes Lösungsmittel, sondern auch als Reaktand in der Synthese von Ligninpolyolen dienen kann. Für den Einsatz von Propylencarbonat spricht zudem, dass es auf Basis nachhaltiger Nebenprodukte hergestellt werden kann.

Es wurden zwei Modifizierungsstrategien verfolgt. In einem ersten Schritt sollte die direkte Hydroxyalkylierung mit Propylencarbonat vorgenommen werden (Reaktion I, Abb. 212). Der zweite Schritt beinhaltet die zweistufige Synthese über die Umsetzung des Lignins mit Maleinsäureanhydrid (Reaktion IIa, Abb. 212) und die anschließende Derivatisierung des maleinierten Lignins mit Propylencarbonat (Reaktion IIb, Abb. 212). Dabei war das Ziel die unterschiedlichen OH-Funktionalitäten des Lignins (aliphatische, phenolische und Carboxyl-OH) um eine Spacer-Gruppe (Maleinsäurerest) zu erweitern und flexible Seitenketten zu generieren. Des Weiteren sollten die OH-Funktionalitäten des Lignins zu aliphatischen Hydroxylgruppen vereinheitlicht werden. Die Syntheseprodukte wurden anschließend grundlegend im Hinblick auf ihre potentielle Anwendbarkeit für Polyurethane charakterisiert.



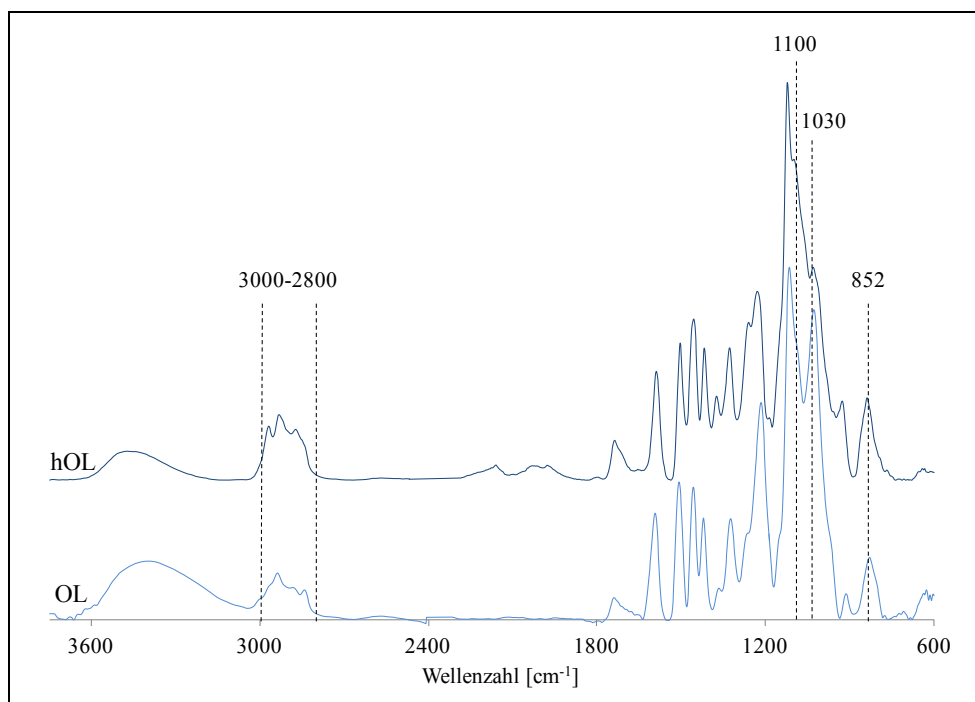
**Abb. 212: Direkte Hydroxyalkylierung des Lignins mit Propylencarbonat (I) und nach Derivatisierung mit Maleinsäureanhydrid (IIa, IIb)** (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.1.2.1.1 Direkte Hydroxyalkylierung

Ziel der Hydroxyalkylierung ist die Vereinheitlichung der Lignin-stämmigen Hydroxylgruppen durch die Überführung in aliphatische OH-Gruppen. Aufgrund der längeren Hydroxyalkyl-Seitenkette sollten die OH-Gruppen gegenüber Isocyanaten eine verbesserte Zugänglichkeit aufweisen. Die

Hydroxyalkylierung erfolgte in Anwesenheit katalytischer Mengen an  $K_2CO_3$  sowie 1-Methylimidazol bei einer Reaktionstemperatur von 170 °C. Die direkte Hydroxyalkylierung von Organosolv-Lignin wurde mittels FTIR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie untersucht.

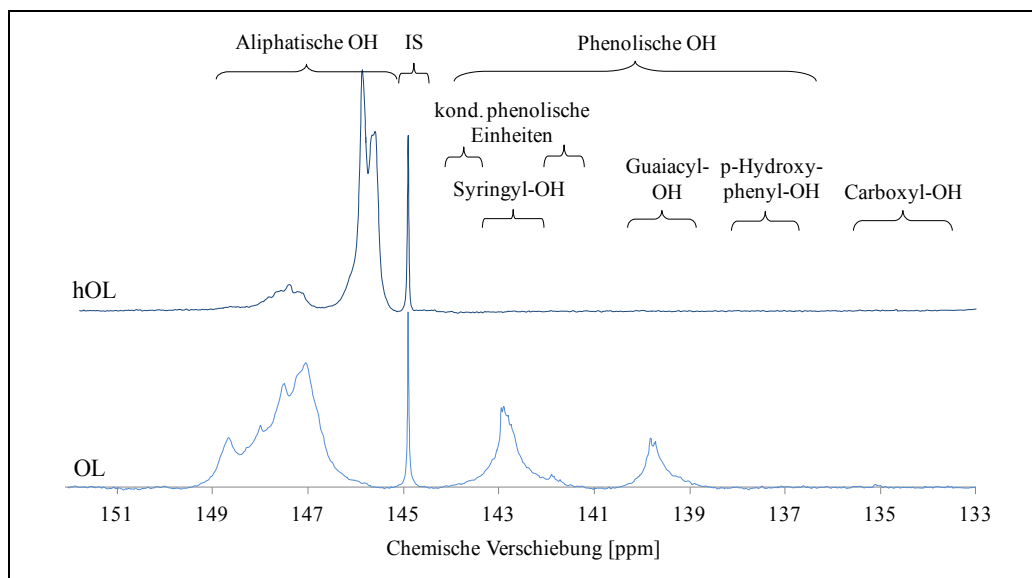
Die FTIR-Spektren von Organosolv-Lignin (OL) und hydroxyalkyliertem Lignin (hOL) sind in Abb. 213 dargestellt. Neben den bestehenden Banden des Lignins können charakteristische Schwingungen beobachtet werden, die auf die Hydroxyalkylierung zurückgeführt werden können. Als erstes ist die Bildung neuer C-H-Streckschwingungen von Methyl- und Methylengruppen ( $2.800 - 3.000\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten. Zweitens können eine Intensitätssteigerung des Signals primärer Alkohole ( $1.030\text{ cm}^{-1}$ ) und eine Intensitätsabnahme der Banden sekundärer Alkohole, Alkyl-Arylether ( $1.100\text{ cm}^{-1}$ ) sowie Alkylether ( $852\text{ cm}^{-1}$ ) detektiert werden. Die Spektren zeigen, dass die phenolischen und aliphatischen Hydroxylgruppen erfolgreich mit PC umgesetzt wurden.



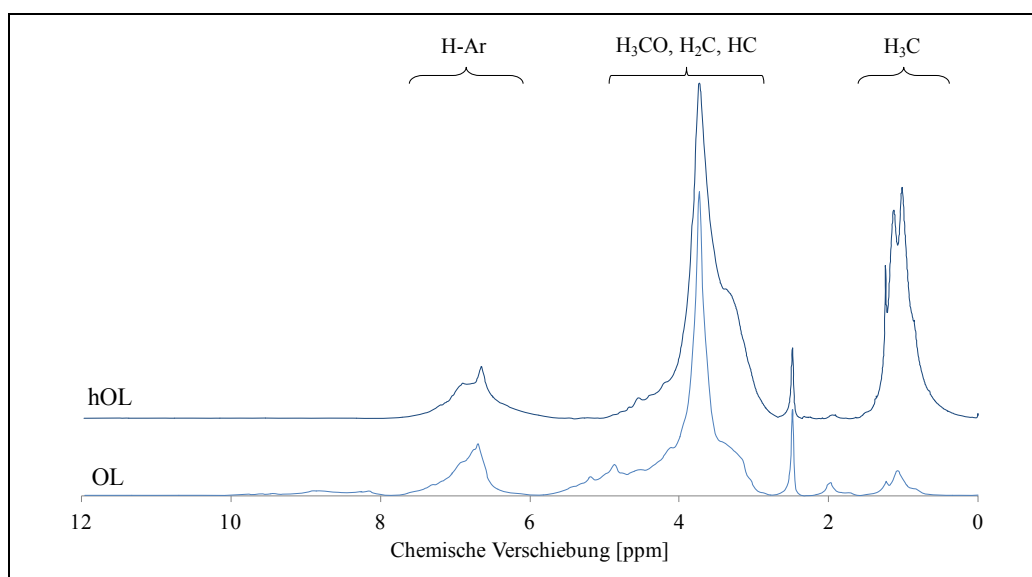
**Abb. 213: FTIR-Spektren von Organosolv-Lignin (OL) und hydroxypropyliertem Lignin (hOL)** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Analyse der  $^{31}P$ -NMR-Spektren von Rohlignin (OL) und modifiziertem Lignin (hOL) (Abb. 214) zeigt, dass sowohl phenolische OH-Gruppen kondensierter als auch nicht-kondensierter Aromaten vollständig hydroxyalkyliert vorliegen. Im Zuge der Oxypropylierung konnte damit die Anzahl an phenolischen Hydroxylgruppen von 2,1 mmol/g auf 0,0 mmol/g reduziert werden (Tab. 71). Weiterhin können zwei breite Signale im Bereich der aliphatischen Hydroxylgruppen zwischen 146,5 und 149,5 ppm sowie zwischen 145,5 und 146,5 ppm beobachtet werden. Das Signal im Bereich von 146,5 – 149,5 ppm erscheint in der gleichen Region wie primäre und sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen des Rohlignins. Jedoch kann das zweite Signal (145,5 – 146,5 ppm) neuen aliphatischen Hydroxylgruppen zugeordnet werden, die durch Anlagerung von PC gebildet wurden. Als Ergebnis der direkten Hydroxyalkylierung des Lignins mit PC können Ligninpolyole mit ausschließlich aliphatischen OH-Gruppen erhalten werden. Dieses OH-Profil ist vergleichbar mit dem der Ligninpolyole, die durch Oxyalkylierung mit PO hergestellt werden können.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des hydroxyalkylierten Lignins (Abb. 215) lässt sich in drei verschiedene Bereiche einteilen. Dazu zählen die aromatischen Protonen (6,2 – 7,5 ppm), Protonen der Methin-, Methylen- und Methoxygruppen (2,7 – 5,0 ppm) sowie die neuen Methylprotonen (0,5 – 1,5 ppm), die durch die direkte Hydroxyalkylierung mit PC an das Lignin angelagert wurden. Während die Signale der Methin- und Methylgruppen mit dem Signal der Methoxygruppen überlagern, lässt sich anhand des gut separierten Signals der Methylprotonen der Oxypropylierungsgrad bestimmen. Aus der quantitativen  $^1\text{H}$ -NMR-Analyse (Spektrum nicht gezeigt) geht hervor, dass 4,67 mmol/g Methylprotonen vorliegen. Unter Berücksichtigung, dass das hydroxyalkylierte Lignin 3,64 mmol/g aliphatische Hydroxylgruppen (basierend auf  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten, Tab. 71) aufweist, entspricht dies einem Wert von 1,28 Propyl-Einheiten pro ligninstämmiger OH-Gruppe. Im Gegensatz dazu können bei der Oxyalkylierung mit PO Mehrfachhydroxyalkylierungen beobachtet werden.

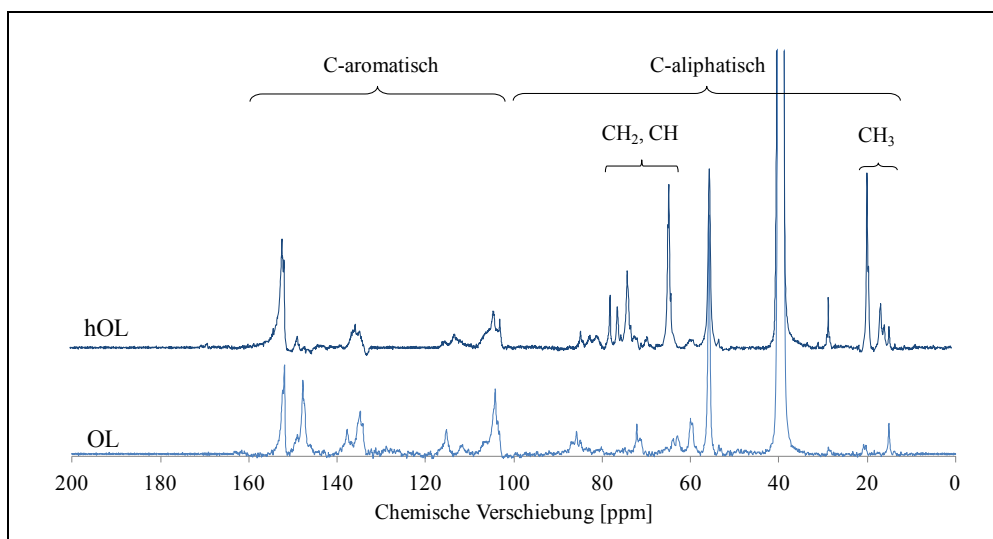


**Abb. 214:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von Organosolvlignin (OL) und hydroxypropyliertem Lignin (hOL) (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 215:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von Organosolvlignin (OL) und hydroxypropyliertem Lignin (hOL) (Quelle: Uni-HH/TI)

Der Vergleich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abb. 216) zeigt eindeutige Veränderungen der Signale bezüglich nicht-veretherter funktioneller Gruppen im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome (148, 137, 135 und 104 ppm) sowie im Bereich aliphatischer Kohlenstoffatome (60 ppm). Zusätzlich können neue Signale beobachtet werden, die den Methylgruppen (13 – 22 ppm) und Methylen- und Methingruppen (63 – 80 ppm) zugeordnet werden können.



**Abb. 216:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Organosolvlignin (OL) und hydroxypropyliertem Lignin (hOL). (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.1.2.1.2 Zweistufige Hydroxyalkylierung

Durch die Umsetzung mit MA wird zunächst das Kohlenstoffgerüst des Lignins an den OH-Funktionalitäten um eine Spacer-Gruppe erweitert. Im zweiten Syntheseschritt werden bei 170 °C in Gegenwart katalytischer Mengen an  $\text{K}_2\text{CO}_3$  die OH-Gruppen der Carboxylreste mit PC hydroxyalkyliert. Dabei erfolgen eine zusätzliche Erweiterung des Kohlenstoffgerüsts, sowie die Vereinheitlichung zu einem Ligninpolyol mit ausschließlich aliphatischen OH-Gruppen.

Die FTIR-Spektren von Organosolv-Lignin (OL), maleiniertem Lignin (mOL) und hydroxyalkyliertem mOL (hmOL) sind in Abb. 217 dargestellt. Beide Spektren der modifizierten Lignine zeigen neue Streckschwingungen von Methyl- und Methylengruppen ( $2.800 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$ ), Carbonyleinheiten ( $1.730 \text{ cm}^{-1}$ ), Methingruppen des Maleinsäure-Spacers ( $1.616 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie Ester ( $1.160 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830 \text{ cm}^{-1}$ ). Charakteristisch für mOL ist jedoch die breite Bande bei  $2.440 - 2.670 \text{ cm}^{-1}$ , welche die Bildung von Carboxylgruppen belegt. Während die Banden sekundärer ( $1.100 \text{ cm}^{-1}$ ) und primärer Hydroxylgruppen ( $1.030 \text{ cm}^{-1}$ ) auf eine erfolgreiche Hydroxypropylierung von hmOL hinweisen.

Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von OL und mOL zeigt, dass der überwiegende Teil der OH-Gruppen mit Maleinsäureanhydrid unter Bildung von Carboxylgruppen verestert wurde (Abb. 218). Zudem kann beobachtet werden, dass die aliphatischen Hydroxylgruppen bevorzugt mit MA reagiert haben, während die phenolischen OH-Gruppen eine geringere Reaktivität gegenüber MA aufzuweisen scheinen.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Analyse von mOL und hmOL deutet darauf hin, dass sowohl die Lignin-stämmigen Hydroxylgruppen als auch die Carboxylgruppen des Maleinsäure-Spacers mit PC reagiert haben. Ähnlich dem Spektrum des hydroxypropylierten Lignins können auch hier zwei breite Signale zwischen 146,5 und 149,5 ppm und zwischen 145,5 und 156,5 ppm im Bereich der aliphatischen OH-Gruppen identifiziert werden. Diese Signale können den verbleibenden ligninstämmigen (146,5 –

149,5 ppm) und Hydroxypropyl-OH-Gruppen (145,5 – 146,5 ppm) zugeordnet werden. Diese zweistufige Modifizierungsreaktion ermöglicht es, Ligninpolyole mit einem erweiterten Kohlenstoffgerüst und ausschließlich aliphatischen Hydroxylgruppen zu generieren.

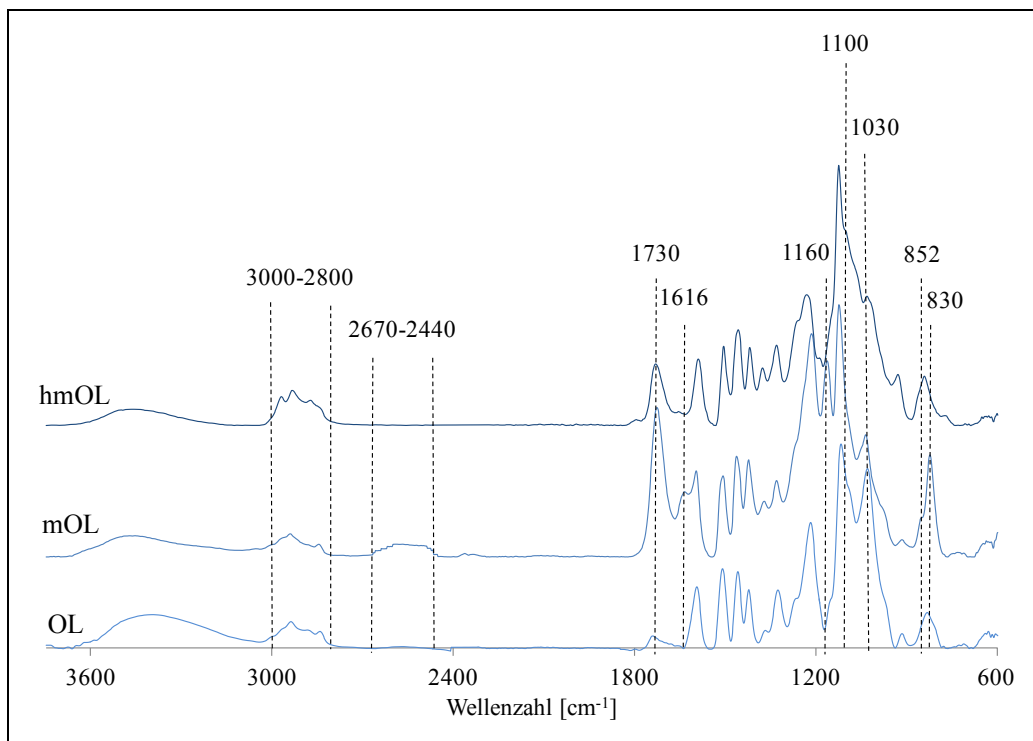


Abb. 217: FTIR-Spektren von Organosolvlignin (OL), maleiniertem Lignin (mOL) und hydroxypropyliertem mOL (hmOL). (Quelle: Uni-HH/TI)

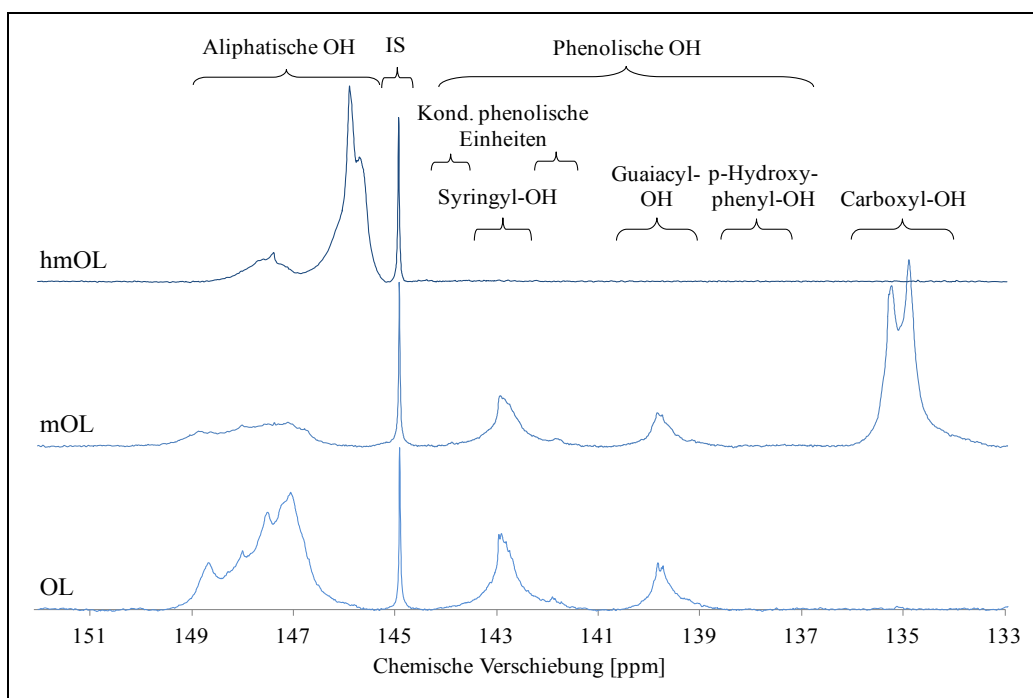
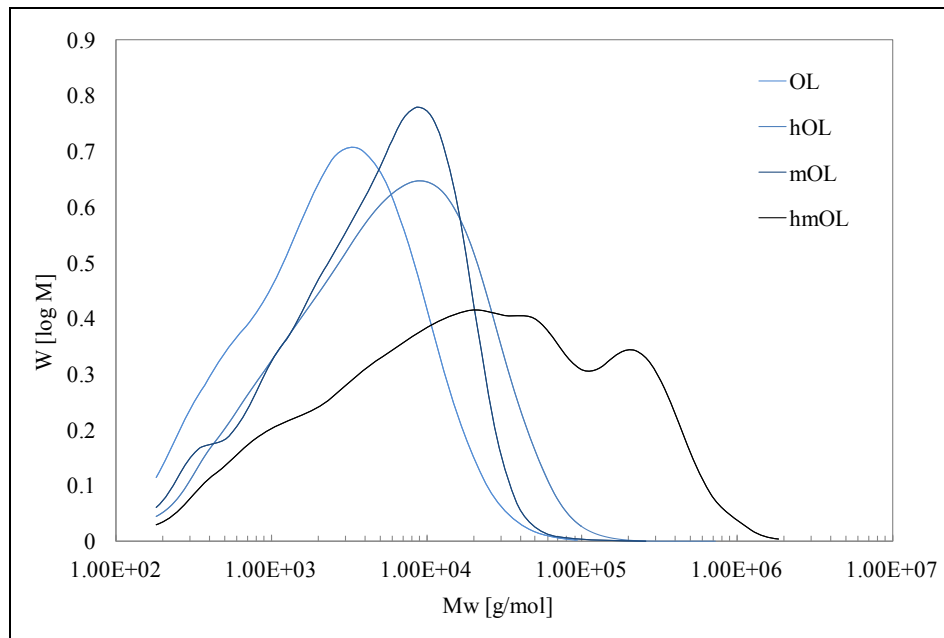


Abb. 218: <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von Organosolvlignin (OL), maleiniertem Lignin (mOL) und hydroxypropyliertem mOL (hmOL) (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Molmassenverteilung von Organosolv-Lignin und den modifizierten Ligninen hOL, mOL und hmOL sind in Abb. 219 dargestellt und die daraus berechneten Gewichtsmittel ( $M_w$ ) und Zahlenmittel ( $M_n$ ) der Molmassen sowie die Polydispersität  $D$  ( $M_w/M_n$ ) sind der Tab. 71 zu entnehmen.



**Abb. 219: Molmassenverteilung des Organosolv-Lignins (OL) und den chemisch modifizierten Ligninen (hOL, mOL, hmOL)** (Quelle: Uni-HH/TI)

Infolge von Kettenverlängerungsreaktionen zeigt die Molmassenverteilung der modifizierten Ligninproben eine deutliche Verschiebung zu höheren Molmassen. Für mOL kann ein  $M_w$  von 7.400 g/mol und eine Polydispersität von 3,6 berechnet werden. Dieses Ergebnis in Kombination mit spektroskopischen Analysen zeigt, dass durch die Veresterung mit Maleinsäureanhydrid ein kettenverlängertes Polymer ohne signifikante Änderung in der Modalität erzeugt werden kann. Im Gegensatz dazu hat hOL eine etwas höhere Molmasse ( $M_w = 9.900$  g/mol) und Polydispersität ( $D = 4,7$ ).

Aufgrund der hoch funktionalisierten und verzweigten Struktur des Lignins sowie durch Mehrfach-Oxypropylierungen kann bei hOL eine erhöhte Polydispersität gegenüber OL beobachtet werden. Die Molmasse ( $M_w$ ) von hmOL, welches durch Oxypropylierung von mOL hergestellt wurde, liegt bei 86.000 g/mol, was eine 11-fache Erhöhung des  $M_w$  gegenüber mOL und eine 18-fache Steigerung im Vergleich zum Ausgangsmaterial OL ist. Das synthetisierte hmOL zeigt eine breite Molmassenverteilung mit einer deutlichen Zunahme der Polydispersität ( $D = 25,5$ ) und Modalität.

Die Molekulargewichtsänderung ist eine typische Erscheinung in verzweigten polymeren Strukturen. In diesem Zusammenhang wurden bereits grundlegende Studien über das thermische Verhalten des Lignins durchgeführt. So zeigte sich, dass selbst bei niedrigen Temperaturen ( $< 150$  °C) sowohl Abspaltungen von niedermolekularen Verbindungen, als auch Aktivierung und homolytische Spaltungsreaktionen von Radikalen beobachtet werden können. Diese thermisch induzierten Ereignisse können zu radikalischen Kopplungsprozessen innerhalb der Ligninstruktur beitragen. Diese sogenannten Kreuzkupplungen von hochfunktionellen und verzweigten molekularen Spezies verursachen in der Regel höhere Polydispersitäten, was als Tailing im hochmolekularen Bereich des Chromatogramms beobachtet werden kann.

Mit dieser starken Molmassenzunahme der oxypropylierten mOLs geht allerdings eine deutlich schlechtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln einher, wodurch eine Weiterverarbeitung zu LPU nicht mehr möglich war. Nichtsdestotrotz ist diese Synthesestrategie über eine Spacergruppe und der anschließenden Oxypropylierung eine vielversprechende Methode. Weitere Forschungsvorhaben könnten diesen Ansatz weiterverfolgen und untersuchen, ob niedrigere Reaktionstemperaturen bei der Oxypropylierung Produkte mit geringeren Molmassen generieren, die sich für die PU-Synthese eignen.

**Tab. 71: Charakterisierung des Organosolv-Lignins (OL) und den chemisch modifizierten Ligninen (hOL, mOL, hmOL) (Quelle: Uni-HH/TI)**

	OL	hOL	mOL	hmOL
<b>Gruppen gemäß <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie [mmol/g]</b>				
COOH	0,05	0,00	2,99	0,00
nicht kondensierte phenolische OH:				
• G (Coniferylalkohol)	0,73	0,00	0,43	0,00
• S (Sinapylalkohol)	1,20	0,00	0,75	0,00
• H ( <i>p</i> -Cumarylalkohol)	0,04	0,00	0,02	0,00
kondensierte phenolische OH	0,16	0,00	0,10	0,00
Σ phenolische OH	2,13	0,00	1,31	0,00
aliphatische OH	4,37	3,64	1,15	3,67
Σ OH	6,55	3,64	5,45	3,67
<b>Elementaranalyse [%]</b>				
C	61,98	64,97	58,72	62,34
H	6,16	7,30	5,49	6,78
N	0,29	0,20	0,24	0,19
S			< 0,4	
<b>SEC [g/mol]</b>				
Mw	4.600	9.900	7.400	86.000
Mn	1.278	2.106	2.056	3.373
Polydispersität D (Mw/Mn)	3,6	4,7	3,6	25,5

### 3.1.2.2 Herstellung von LPU-Filmen und LPU-Schäumen (Uni-HH/TI)

#### 3.1.2.2.1 LPU-Schäume mit Organosolv-Lignin

In diesem Abschnitt geht es um die Nutzung des aus dem Organosolvaufschluss gewonnenen Lignins als Makromonomer für die Synthese von Polyurethan-Schäumen. Zur Herstellung der PU-Schäume wurden verschiedene Formulierungen gewählt, wobei das handelsübliche Polyol (hier Polyethylenglykol,  $M_w = 400$  g/mol) sukzessive durch Organosolv-Lignin (10 – 40 %) ersetzt wurde. Der Gehalt an zusätzlichen Formulierungsbestandteilen wie Katalysator, Tensid und Treibmittel wurde dabei konstant gehalten.

Die Herstellung der PU-Schäume erfolgte durch Lösen des Lignins in Polyethylenglykol (PEG) unter Zugabe von Wasser als Treibmittel (1,2 %, w/w), Polydimethylsiloxan als Tensid (7,5 %, w/w) und Dimethylcyclohexylamin (DMCHA) als Katalysator (0,5 %, w/w). Im Anschluss wurde Methylendiphenyldiisocyanat (MDI) zugegeben und die Mischung für 1 min kräftig gerührt bis zum Einsetzen der Schaumbildung. Zum Schluss wurden die Schäume für 24 h bei Raumtemperatur gehärtet. Die Gewichtsangaben von Wasser, PDMS und DMCHA beziehen sich dabei auf die Gesamtmasse an eingesetztem Polyol in der Mischung. Der Gehalt an Lignin bzw. Ligninpolyol variiert zwischen 10 – 40 % und das Stoffmengenverhältnis von Isocyanat- und Hydroxylgruppen ( $[\text{NCO}]/[\text{OH}] = 1,1/1$ ) wurde für alle Proben beibehalten.



Abb. 220: Polyurethanschäume auf Basis von Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)

Die hergestellten lignin-basierten Polyurethanschäume wurden hinsichtlich ihrer Dichte, Morphologie und der mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften ist der Tab. 72 zu entnehmen.

Tab. 72: Dichte, Druckmodul, Druckspannung bei 10 % Stauchung, Glasübergangstemperatur und die durchschnittliche Zellgröße der ligninbasierten Polyurethanschäume (Quelle: Uni-HH/TI)

Polyolverhältnis (OL/PEG, w/w)	Dichte [ $\text{kg/m}^3$ ]	E [GPa]	$\sigma_{10}$ [kPa]	$T_g$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\varnothing$ Zellgröße [mm]
0/100	n.b.	fällt in sich zusammen		-15,2	n.b.
10/90	57,0	0,03	2,7	34,3	1
15/85	69,0	0,6	15,7	35,4	0,8
20/80	75,4	5,8	144,7	57,2	0,5
25/75	144,5	20,5	589,5	70,0	0,3
30/70	160,9	27,6	802,1	20,0	0,2
40/60	n.b.	kaum bis gar nicht geschäumt		76,2	n.b.



Aus den Versuchen geht hervor, dass sich auf Basis von 100 % PEG 400 als Polyolkomponente kein Hartschaum als Referenz synthetisieren lässt. Dieser Schaum ist nicht formstabil und fällt nach einiger Zeit in sich zusammen. Wie beobachtet werden kann, lässt sich bereits ab 10 % Ligninanteil in der PU-Formulierung ein PU-Hartschaum generieren. Mit steigendem Ligninanteil kann sowohl eine Zunahme der Dichte als auch eine Zunahme des Druckmoduls und der Druckspannung bei 10 % Stauchung beobachtet werden. Aufgrund des aromatischen Charakters und der hohen Funktionalisierung des Lignins trägt diese damit zur Steifigkeit und Festigkeit der PU-Schäume bei. Hinzu kommt, dass mit steigendem Ligninanteil in der PU-Formulierung die durchschnittliche Zellgröße der Schäume abnimmt, was ebenfalls die Zunahme der Dichte und der Druckeigenschaften mit steigendem Ligninanteil erklärt. Die Nenndruckspannung oder Nenndruckfestigkeit bei 10 % Stauchung beträgt für handelsübliche PUs 100 kPa oder 150 kPa nach EN 826. Die PU-Schäume ab einem Ligninanteil von 20 % besitzen eine Druckspannung von über 145 kPa und entsprechen damit den Anforderungen.

Die Analyse der REM und lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schäume (Tab. 73) zeigt, dass die durchschnittliche Zellgröße von 1 mm (10 % OL) bis zu 0,2 mm (30 % OL) abnimmt. Außerdem wird deutlich, dass sich die Zellform und die Verteilung der Zellen ändern. Bei geringem Ligninanteil sind die Zellen eher oval und homogen verteilt. Steigt der Ligninanteil, treten sowohl Unregelmäßigkeiten in der Zellgröße als auch der Form auf. Es liegt die Vermutung nahe, dass durch die Erhöhung des Ligningehaltes (Feststoffanteil) unter gleichzeitiger Reduzierung des PEG-Anteils (Flüssiganteil) eine Zunahme in der Viskosität der Ausgangslösung zu verzeichnen ist, was die Schäumbarkeit stark beeinflusst. Ab einem Ligninanteil von 40 % ist die Viskosität der Mischung bereits so hoch, dass eine Schaumbildung kaum noch zu beobachten ist.

Es ist bekannt, dass mit zunehmender Dichte eine Abnahme der Zellgrößen einhergeht, was sich auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Diese Korrelation zwischen Dichte und Druckmodul ist als Potenzgesetz in der Literatur zu Polyurethanschäumen beschrieben (6):

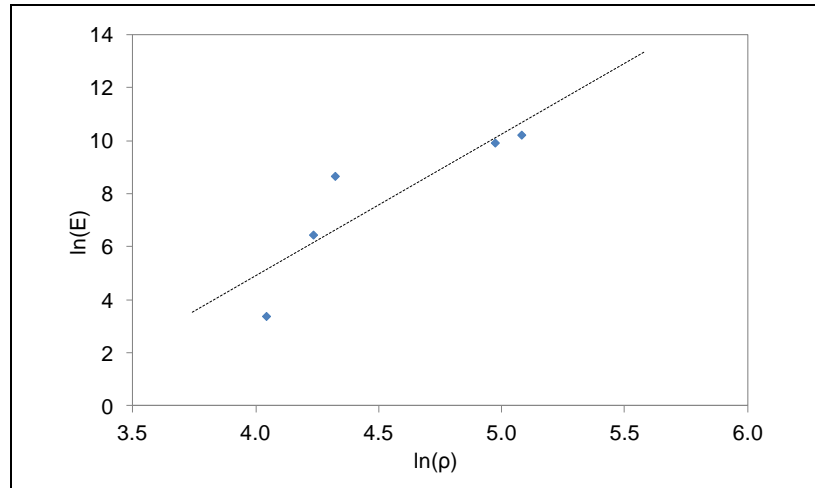
$$E = A \times \rho^n \quad (6)$$

*E = Druckmodul in MPa*  
*A = Konstante*  
 *$\rho$  = Dichte*  
*n = Dichteexponent*

In Abb. 221 ist das Druckmodul als Funktion der Dichte ( $\ln(\rho)$  vs.  $\ln(E)$ ) der Polyurethanschäume aus Organosolv-Lignin dargestellt. Aus dem Diagramm geht hervor, dass eine gute Korrelation zwischen Dichte und Druckmodul besteht, was auch der Korrelationskoeffizient von 0,80 bestätigt werden kann. Wie die makroskopische und mikroskopische Analyse des PU-Schaumes mit 20 % OL-Anteil zeigt, weist dieses Produkt im Vergleich zu den anderen Schäumen größere und unregelmäßigere Zellen auf. Wird daher die Korrelation zwischen Dichte und Druckmodul ohne den PU-Schaum mit 20 % OL dargestellt, ergibt sich ein Korrelationskoeffizient von 0,94. Damit würde auch für die hergestellten LPU's der charakteristische Zusammenhang zwischen Dichte und Druckmodul gelten.

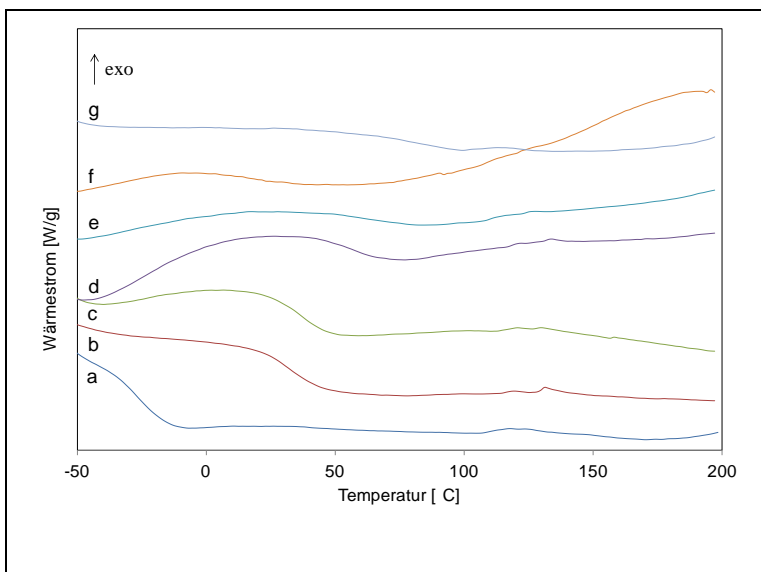
Tab. 73: REM und lichtmikroskopische Aufnahmen der Polyurethanschäume mit steigendem Anteil an Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)

OL-Lignin [%]	REM-Aufnahme	Lichtmikroskopische Aufnahme
10		
15		
20		
25		
30		

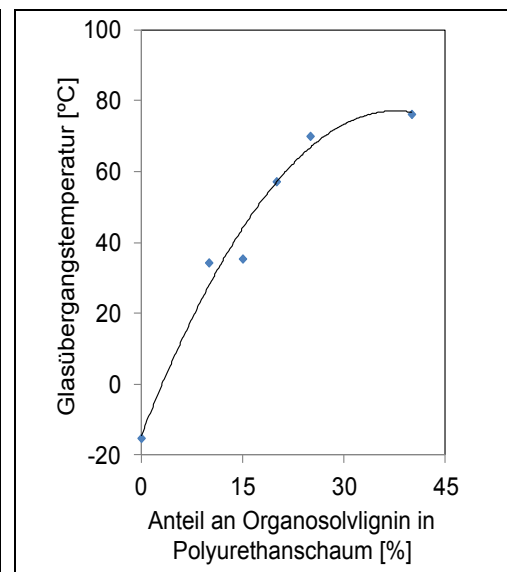


**Abb. 221: Dichte-Druckmodul-Korrelation der Polyurethanschäume aus Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) der lignin-basierten PU-Schäume wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. Die mit dieser Methode aufgenommenen Thermogramme sind in Abb. 222 dargestellt. Aus den Thermogrammen geht hervor, dass mit steigendem Ligninanteil der Glasübergangspunkt zu höheren Werten verschoben ist (Abb. 223). Dieses Phänomen kann damit erklärt werden, dass durch die Inkorporation des Lignins eine höhere Vernetzungsdichte in den PU-Schäumen erreicht werden kann. Ein hoher Vernetzungsgrad führt dazu, dass die Moleküle in der Struktur weniger beweglich sind und es damit zu einer Erhöhung der  $T_g$  kommt. Bis zu einem Ligninanteil von 30 % kommt es demnach zu einem nahezu linearen Anstieg der Glasübergangstemperatur. Werden jedoch Schäume mit 40 % Ligninanteil hergestellt, so verhindert der hohe Ligninanteil die Schaumbildung und hemmt offenbar auch die Vernetzungsreaktion. Dies dürfte der Grund für den geringen Anstieg der Glasübergangstemperatur sein.



**Abb. 222: DSC-Thermogramm der Polyurethanschäume mit (a) 0%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%, (f) 30% und (g) 40% Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 223: Glasübergangspunkte der Polyurethanschäume mit Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.1.2.2.2 LPU-Schäume mit hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin

In diesem Arbeitsabschnitt wurden die durch Hydroxyalkylierung erzeugten Ligninpolyole (s. Kap. 3.1.2.1, S. 224) zu Polyurethan-Schäumen verarbeitet (Abb. 224). Wie auch bei der Synthese der PU-Schäume mit Rohlignin wurde in den Formulierungen sukzessive das kommerzielle PEG 400 durch hydroxypropyliertes Ligninpolyol (10 – 40 %) substituiert. Der Gehalt an zusätzlichen Formulierungsbestandteilen wie Katalysator, Tensid und Treibmittel wurde dabei konstant gehalten.



**Abb. 224: Polyurethanschäume aus Organosolv-Lignin (links) und hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TL)**

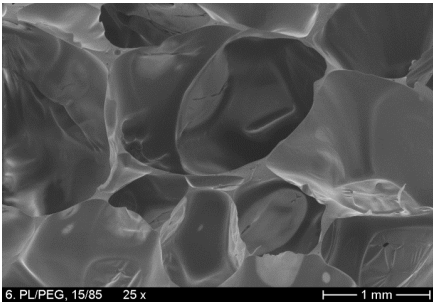
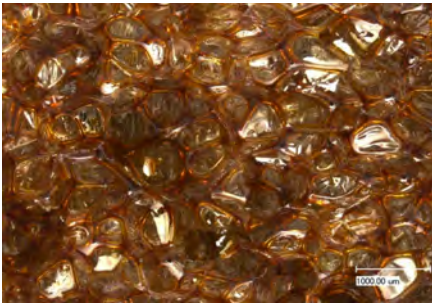
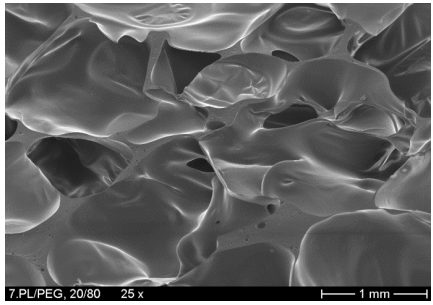
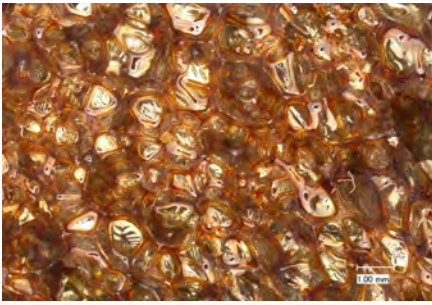
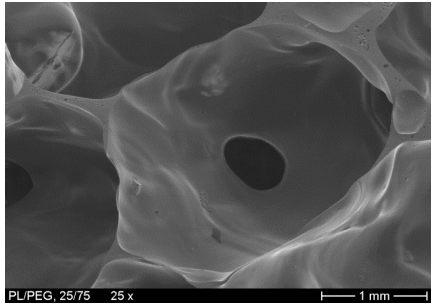
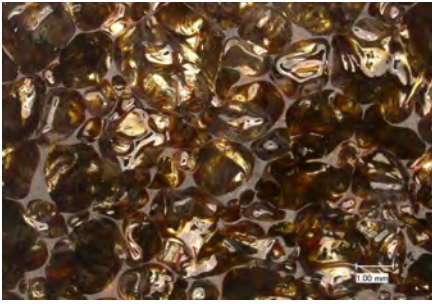
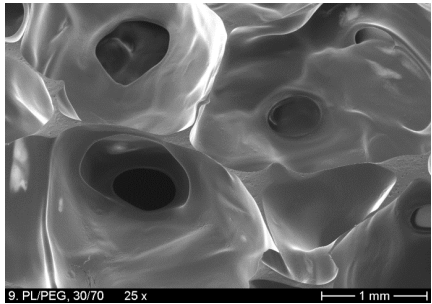

Die Herstellung und Charakterisierung erfolgte analog zu den PU-Schäumen aus unmodifiziertem Organosolv-Lignin. In Tab. 74 sind die Eigenschaften der PU-Schäume aus hydroxypropyliertem Lignin (hOL) zusammengefasst. REM und lichtmikroskopischen Aufnahmen sind in Tab. 75 dargestellt. Wie bereits bei den PU-Schäumen aus Organosolv-Lignin beobachtet werden konnte, werden mit zunehmender Substitution des kommerziellen Polyols durch hydroxypropyliertes Lignin PU-Schäume mit höheren Dichten und besseren Druckeigenschaften (E-Modul und Druckspannung bei 10 % Stauchung) erhalten. Diese Eigenschaften sind vermutlich auf die hohe Steifigkeit des polyphenolischen Ligninmoleküls zurückzuführen.

**Tab. 74: Dichte, Druckmodul, Druckspannung bei 10% Stauchung, Glasübergangstemperatur und die durchschnittliche Zellgröße der Polyurethanschäume mit hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TL)**

Polyolverhältnis (hOL/PEG, w/w)	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	E [GPa]	$\sigma_{10}$ [kPa]	T <sub>g</sub> [°C]	Ø Zellgröße [mm]
10/90	50,4	sehr weich, nicht formstabil		n.b.	n.b.
15/85	59,7	0,01	59,7	18,1	1
20/80	69,3	0,3	69,3	24,2	1,2
25/75	103,0	0,9	29,4	24,0	n.b.
30/70	111,1	2,8	99,5	57,0	n.b.

Verglichen mit den Druckmodulen und der Druckspannung der OL-basierten PU-Schäume besitzen die hOL-Schäume deutlich geringere Werte. Lediglich der PU-Schaum mit 30 % hOL-Anteil hat eine Druckspannung von 100 kPa und erfüllt damit die Anforderungen der handelsüblichen PU-Hartschäume. Folglich können mit geringeren hOL-Anteilen (< 30 %) PU-Weichschäume hergestellt werden, die damit für die Ligninnutzung ein weiteres Anwendungsspektrum eröffnen.

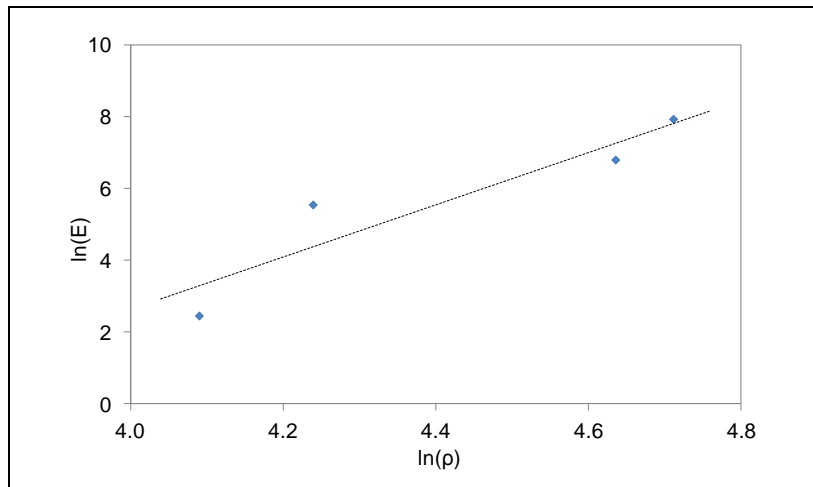
**Tab. 75: REM und lichtmikroskopische Aufnahmen der Polyurethanschäume mit steigendem Anteil an hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)**

hOL-Lignin [%]	REM-Aufnahme	Lichtmikroskopische Aufnahme
15		
20		
25		
30		

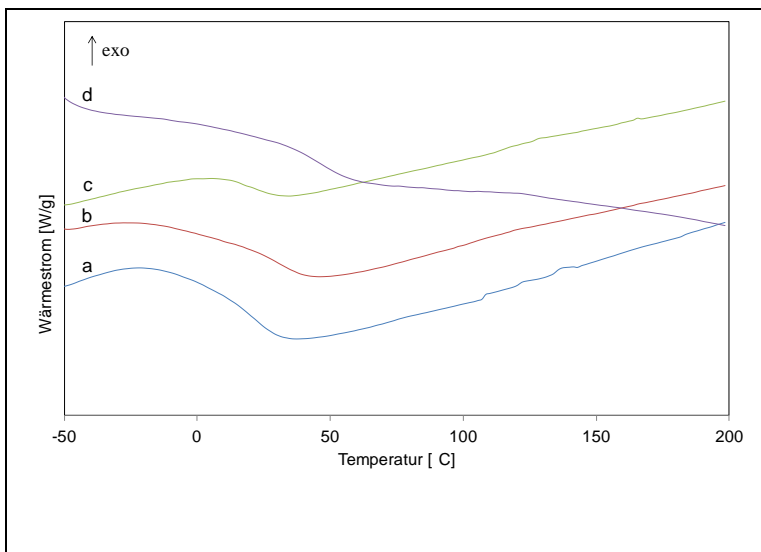
Die REM und lichtmikroskopischen Aufnahmen in Tab. 75 lassen erkennen, dass bei einem hOL-Anteil von 15 % PU-Schäume mit ovalen Zellstrukturen und relativ homogener Verteilung herge-

stellt werden können. Diese Zellen sind in Struktur und Größe mit denen in PU-Schäumen aus Organosolv-Lignin (10 – 15 %) vergleichbar. Aber im Gegensatz zu den OL-basierten PUs, zeigt sich bei einer Erhöhung des hOL-Anteils in den Formulierungen kaum eine Veränderung in der Zellgröße und -form. Diese Beobachtung würde erklären, warum die Druckkennwerte der hOL-Schäume geringer sind, als die der OL-basierten PU-Schäume. Bei den Schäumen mit mehr als 25 % hOL-Anteil kann jedoch eine Verdickung der Zellwände beobachtet werden. Diese Verdickung in den Zellwänden trägt ebenfalls dazu bei, dass für PU-Schäume mit steigendem hOL-Anteil bessere Druckeigenschaften ermittelt werden können.

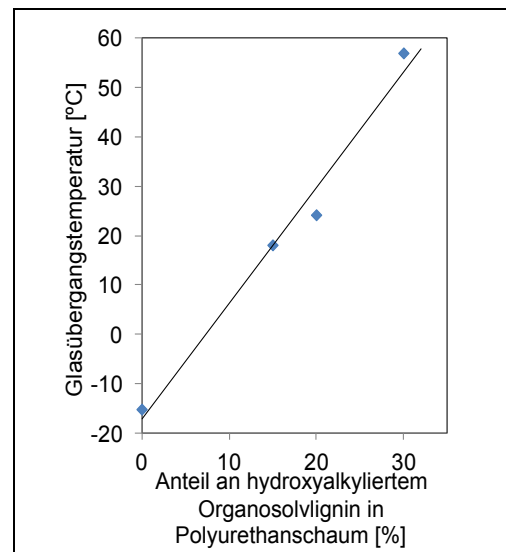
In Abb. 225 wird der Zusammenhang zwischen Dichte und Druckmodul der PU-Schäume mit hOL veranschaulicht. Wie auch bei den OL-basierten Schäumen lässt sich hier eindeutig ein linearer Zusammenhang erkennen (Korrelationskoeffizient 0,9).



**Abb. 225: Dichte-Druckmodul-Korrelation der Polyurethanschäume aus hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 226: DSC-Thermogramm der Polyurethanschäume mit (a) 15%, (b) 20%, (c) 25% und (d) 30% hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 227: Glasübergangspunkte der Polyurethanschäume mit hydroxypropyliertem Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

Die mittels DSC ermittelten Thermogramme der hOL-basierten PU-Schäume sind in Abb. 226 dargestellt. Zur Veranschaulichung wurden die aus den Thermogrammen ermittelten Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) über den hOL-Anteilen aufgetragen (Abb. 227). Aus beiden Diagrammen geht hervor, dass mit steigendem Ligninanteil der Glasübergangspunkt zu höheren Werten verschoben wird. Durch den Lignineinbau wird demnach die molekulare Flexibilität des Polymergerüsts herabgesetzt.

### 3.1.2.2.3 LPU-Filme mit unmodifiziertem und modifiziertem Organosolv-Lignin

Zusätzlich wurde die Verarbeitung des Organosolv-Lignins in Polyurethan-Filmen untersucht, wobei der petrochemische Polyolanteil (PEG 400) in der PU-Synthese durch Einbettung des Lignins bzw. Ligninpolyol ersetzt werden sollte (Abb. 228). Dabei wurden verschiedene Formulierungen in denen das kommerzielle Polyol mit Ligninanteilen von 10 – 100 % ersetzt wurde.



**Abb. 228: PU-Filme aus Organosolv-Lignin (20 %) mit 0,2 mm (oben) und 1 mm (links) Dicke (Quelle: Uni-HH/TI)**

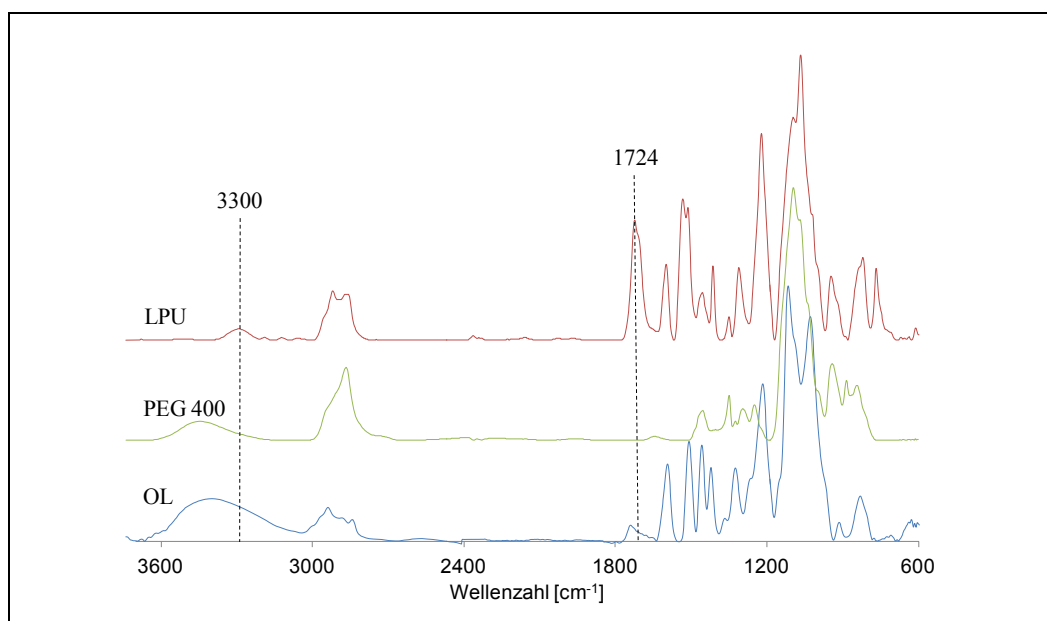
Die Herstellung der PU-Filme erfolgte durch Lösen von Lignin bzw. Ligninpolyol und PEG in trockenem 1,4-Dioxan unter Stickstoffatmosphäre. Danach wurde Dimethylcyclohexylamin (DMCHA) als Katalysator (0,5 %, w/w) hinzugefügt und gerührt. Im Anschluss wurde Methylendiphenyl-diisocyanat (MDI) zugegeben und der Ansatz weitergerührt. Die Mischung wurde anschließend in die Aushärteformen überführt und in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid langsam bei Raumtemperatur gehärtet. Zur Vermeidung von Bläschenbildung im Film war auf ein langsames Abdampfen des Lösungsmittels sowie auf den Ausschluss von Wasser zu achten. Die Gewichtsangabe von DMCHA bezieht sich auf die Gesamtmasse an eingesetztem Polyol in der Mischung. Der Gehalt an Lignin variiert zwischen 10 – 100 % und das Stoffmengenverhältnis von Isocyanat- und Hydroxylgruppen ( $[NCO]/[OH] = 1/1$ ) wurde für alle Proben beibehalten.

Die lignin-basierten Polyurethanfilme wurden hinsichtlich ihrer Dichte, Dicke und der thermischen Eigenschaften charakterisiert (Tab. 76). Unabhängig von der eingesetzten Ligninmenge konnten jeweils partikelfreie, braun bis dunkelbraun gefärbte PU-Filme mit einer Dicke von bis zu 1 mm hergestellt werden. Mit steigendem Ligningehalt nimmt die Steifigkeit der Filme zu. Allerdings kommt es auch bei vollständigem Ersatz des Polyols durch Lignin nicht zu einer Versprödung. Die Dichte der jeweiligen OL-Filme liegt zwischen 1,2 und 1,6 g/cm<sup>3</sup>, die der hOL-Filme zwischen 1,4 und 2,1 g/cm<sup>3</sup> und ist damit etwas höher als die der OL-Filme.

**Tab. 76: Dicke, Dichte und Glasübergangstemperatur der Polyurethanfilme mit reinem und modifiziertem Organosolv-Lignin** (Quelle: Uni-HH/TI)

	Polyolverhältnis [%w / %w]	Dicke [mm]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>g</sub> [°C]
OL/PEG	0/100	0,7	1,595	-22,8
	10/90	0,95	1,603	-3,7
	20/80	1,05	1,463	16,4
	30/70	1,15	1,443	40,8
	40/60	1,25	1,313	65,3
	60/40	1,4	1,329	n.b.
	80/20	1,4	1,242	n.b.
	100/0	1,4	1,378	n.b.
PL/PEG	10/90	1,2	1,442	3,2
	20/80	1,3	1,302	7,7
	30/70	1,1	1,614	34,1
	40/60	0,9	2,116	44,2

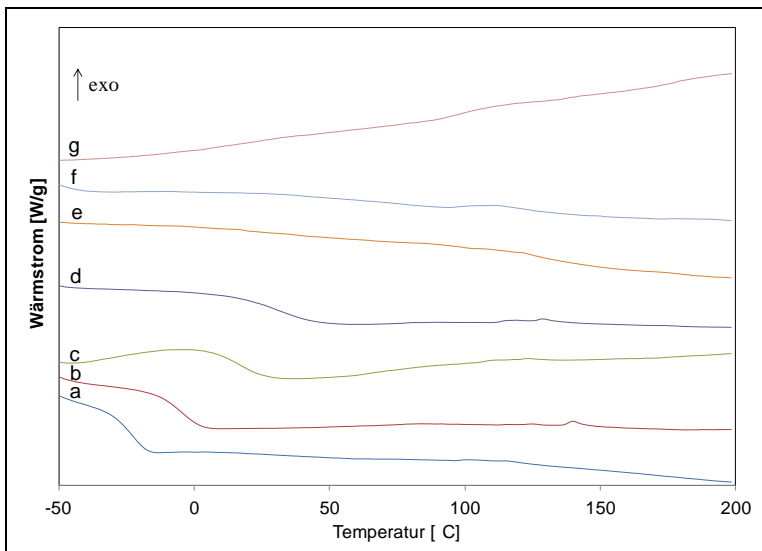
Im FTIR-Spektrum der lignin-basierten Polyurethan-Filme zeigen sich charakteristische Veränderungen in den Banden der funktionellen Gruppen und chemischen Bindungen, die eine Reaktion zwischen den Hydroxylgruppen (Lignin und PEG 400) und den Isocyanatgruppen zu Urethanbindungen belegen (Abb. 229).

**Abb. 229: FTIR-Spektren der Ausgangsmaterialien Organosolv-Lignin und Polyethylenglykol (PEG 400) und der Polyurethanfilme (LPU)** (Quelle: Uni-HH/TI)

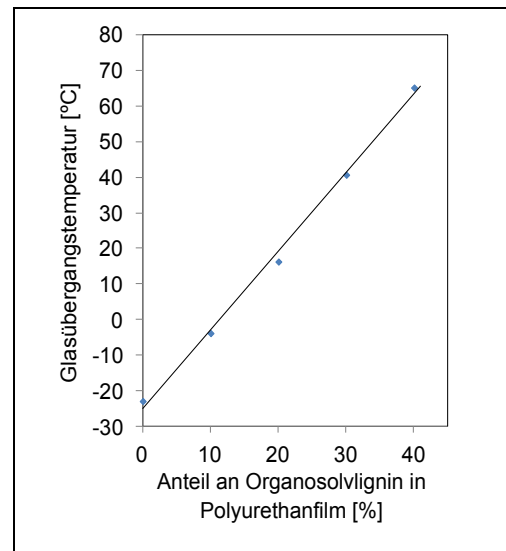


Der Wellenzahlbereich zwischen  $3.100$  und  $3.600\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der Ausgangsprodukte OL und PEG wird dominiert durch eine breite Bande, die durch die OH-Gruppen hervorgerufen wird. Nach der Umsetzung der OH-Gruppen mit Isocyanaten verschwindet dieses Signal. Stattdessen wird eine scharfe Absorptionsbande bei  $3.300\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die der Streckschwingung von NH-Gruppen in den Urethanbindungen zugeordnet werden kann.

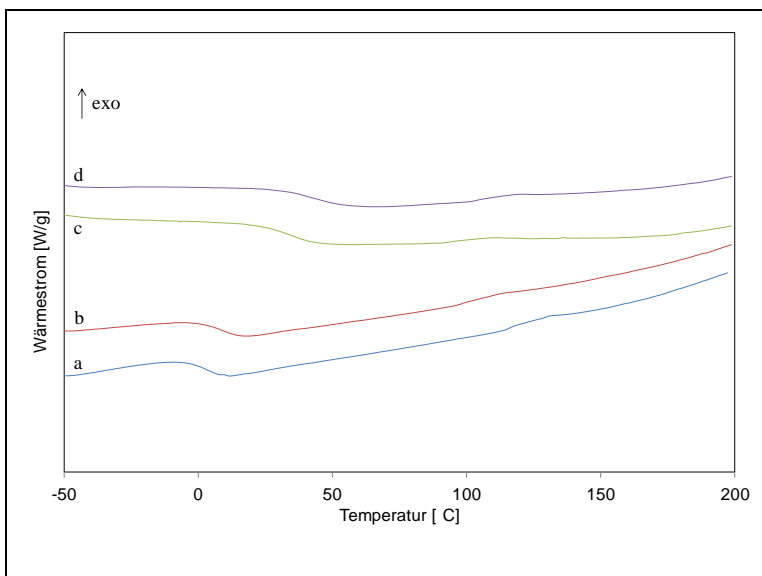
Die mittels DSC aufgenommenen Thermogramme der OL-basierten PU-Filme sind der Abb. 230 zu entnehmen. Wie zu erwarten war, nehmen die Glasübergangtemperaturen mit steigendem Ligninanteil in den PU-Filmen zu. Zur Veranschaulichung wurden die aus den Thermogrammen ermittelten Glasübergangtemperaturen ( $T_g$ ) als Funktion der OL-Anteile dargestellt (Abb. 231).



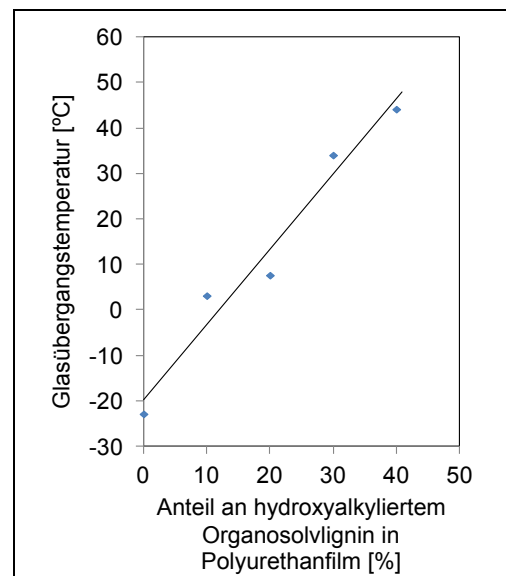
**Abb. 230:** DSC-Thermogramm der Polyurethanfilme mit (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 60%, (f) 80% und (g) 100% Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 231:** Glasübergangspunkte der Polyurethanfilme mit Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 232:** DSC-Thermogramm der Polyurethanfilme mit (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 40%, (e) 60%, (f) 80% und (g) 100% Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 233:** Glasübergangspunkte der Polyurethanfilme mit Organosolv-Lignin (Quelle: Uni-HH/TI)

Daraus geht hervor, dass eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Glasübergangspunkt und dem Ligningehalt besteht. Eine lineare Abhängigkeit konnte auch für die aus hOL synthetisierten PU-Filme beobachtet werden (Abb. 233). Durch Erhöhung des hOL-Anteils verschob sich  $T_g$  von 7,7 °C auf 44 °C. Eine Erhöhung des hOL-Anteils in PU-Filmen konnte bislang nicht vollständig realisiert werden (Abb. 232).

### 3.1.2.3 Lignin als OH-Komponente in Gießereianwendungen (Dynea)

In einer relativ spezifischen Gießereiharzanwendung werden 2-Komponentenbindersysteme auf Phenolharz- (Binder) und Isocyanatbasis (Härter) eingesetzt. In dieser Anwendung wird Gießereisand mit etwa 1 – 5% Binder- und Härtermaterial versetzt, und das Gemisch wird dann thermisch oder katalytisch zur Aushärtung gebracht. Dabei agieren die im Binder enthaltenen OH-Gruppen mit den im Härter vorliegenden Isocyanatgruppen zu Urethanen, die dann wiederum ein Polyurethannetzwerk bilden. Bindersysteme basierend auf dieser Kombination von Phenolharz- und Polyurethanchemie sind in verschiedenen Formen gut am Markt etabliert.

Im Rahmen des Projektes ist geprüft worden, ob Lignin aus dem Organosolvprozess als Ersatzrohstoff für Phenol bei der Binderherstellung eingesetzt werden kann. Eine solche Vorgehensweise ist beispielsweise bekannt aus GB 841749A (1958).

Ein Resol wurde unter der Verwendung von Phenol, Formaldehyd, gängigen Zusatzstoffen sowie Katalysatoren und Lösemitteln hergestellt. Dabei wurden 10 % des verwendeten Reinphenols durch Lignin BTS 04/11 ersetzt. Bei der Synthese des Phenolharzes war eine deutlich verlangsamte Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Dies erforderte eine substantielle Verlängerung der verschiedenen Reaktionsstufen um insgesamt 95 min (normale Gesamtreaktionsdauer etwa neun Stunden). Das erhaltene Harz wurde mit den üblichen Methoden hinsichtlich seiner Viskosität sowie des freien Phenolgehaltes charakterisiert und mit denen eines Standardharzes verglichen. Die Kennwerte (siehe Tab. 77) des modifizierten Harzes lagen in Bezug auf den Phenolgehalt im normalen und in Bezug auf die Viskosität im oberen Bereich.

Eine OH-Zahlbestimmung am erhaltenen Phenolharz konnte nicht durchgeführt werden, so dass verschiedene Binder/Härter-Kombinationen zur Herstellung von Probekörpern verwendet wurden, um auf pragmatische Weise eine exakte stöchiometrische Berechnung zu ersetzen.

Die jeweiligen Binder/Härterkombinationen wurden mit einem handelsüblichen Gießereisand vermischt (Gesamtharzgehalt 1,4 %) und mittels eines industrieüblichen katalytischen Verfahrens ausgehärtet.

**Tab. 77: PF-Harzkennwerte** (Quelle: Dynea)

	EXP-Compound basierend auf 10% BTS 04/11	Typische Werte PF-Binder- harz
Viskosität 25°C [mPas]	595	300 – 700
Freies Phenol [%]	5,55	5 – 6

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung im Vergleich zu einer Referenz, die basierend auf einer gängigen Phenolharz/Isocyanat-Kombination mit einem stöchiometrischen NCO/OH-Verhältnis von 1,1 – 1,2 hergestellt worden war, sind in Tab. 78 aufgeführt.

Offensichtlich werden die mechanischen Werte des Referenzsystems mit keiner Binder/Härter-Kombination erreicht (sofort, 1 h, 24 h-Werte). Dabei betragen die Differenzen zur Referenz im Bestfall zwischen 30 und 40 %. Lediglich bei den Prüfwerten, die nach einer 24h-Beaufschlagung mit hoher Luftfeuchte erhalten wurden, wurden vergleichsweise gute Werte erzielt.

Die Ergebnisse deuten auf eine geringere Polarität des mit Lignin hergestellten Compounds hin, aber auch auf eine insgesamt verminderte Reaktivität.

**Tab. 78: Mechanische Prüfwerte versch. Harz-Härter-Kombinationen im Vergleich** (Quelle: Dynea)

Festigkeitswerte / H32-Sand	Binder: 0,7% (EXP-Compound)	Binder: 0,8% (EXP-Compound)	Binder: 0,6% (EXP-Compound)	Binder: 0,7% (Referenz-Comp.)
	Härter: 0,7%	Härter: 0,6%	Härter: 0,8%	Härter: 0,7%
	[N/cm <sup>2</sup> ]	[N/cm <sup>2</sup> ]	[N/cm <sup>2</sup> ]	[N/cm <sup>2</sup> ]
<b>Sofort</b>	240	290	100	410
<b>1 h</b>	350	345	255	590
<b>24 h</b>	415	375	305	590
<b>1h + 24 h 100 % r.F.</b>	60	95	120	80

### 3.1.3 Thermoplastische Verarbeitung von Lignin

#### 3.1.3.1 Eignung von Organosolv-Lignin als Additiv zu PLA-Compounds (ICT)

Im Rahmen des Projekts wurden am ICT die Möglichkeiten der Nutzung von Lignin als Additiv in thermoplastischen Systemen, im Compound mit Naturfasern untersucht.

Dazu wurde Polymilchsäure (PLA) mit unterschiedlichen Mengen einer Cellulosefaser (Cellulose FCP 10/480A) bzw. einer speziell vermahlene Lignocellulosefaser (Arbocell RC fine) sowie in anderen Versuchen mit einer Mischung aus den genannten Fasern und Organosolv-Lignin compounding. Ferner wurde untersucht, inwieweit die Zugabe eines Weichmachers (Plasticizer OLA8 MB) die Materialeigenschaften beeinflusst. Die jeweilige Zusammensetzung der Materialien ist in Tab. 79 dargestellt. Als Referenz wurde reine Polymilchsäure unter sonst gleichen Prozessbedingungen als Polymer verarbeitet (hz060712-00).

Zur Compounding wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder (Leistrizt ZSE 27HP-52D) eingesetzt. Damit wurde ein Granulat aus reiner PLA sowie Granulate der jeweiligen Compounds hergestellt. Sie wurden bei 60 °C über 5 h in einem Umlufttrockner getrocknet. Das Spritzgießen von Norm-Prüfkörpern (CAMPUS-Zugstab) erfolgte in einer Spritzgießmaschine der Fa. Engel. Abb. 234 zeigt einen Ausschnitt der erzeugten Probenkörper (Länge: 168 mm; Breite in der Mitte: 10 mm, Breite an den Enden 20mm).

**Tab. 79: Zusammensetzung der Compounds** (Quelle: ICT)

Probe	Biopolymer	Lignin	Fasern		Plasticizer
	PLA2003D [wt-%]	Lignin MB (20%)* [wt-%]	Cellulose FCP 10/480A [wt-%]	Arbocell RC fine [wt-%]	OLA 8 MB [wt-%]
hz060712-00	100,0	–	–	–	–
hz060712-01	90,0	–	10,0	–	–
hz060712-02	40,0	50,0	10,0	–	–
hz060712-03	80,0	–	20,0	–	–
hz060712-04	30,0	50,0	20,0	–	–
hz060712-05	–	50,0	20,0	–	30,0
hz060712-06	90,0	–	–	10,0	–
hz060712-07	40,0	50,0	–	10,0	–
hz060712-08	80,0	–	–	20,0	–
hz060712-09	30,0	50,0	–	20,0	–
hz060712-10	–	50,0	–	20,0	30,0

\* Lignin MB (20%): Masterbatch: PLA2003D (80%) + Organosolv-Buchenholzlignin (20%)



**Abb. 234: Prüfkörper aus PLA mit unterschiedlichen Mengen an Lignin und Fasern** (Quelle: ICT)

Zur Charakterisierung der Werkstoffeigenschaften wurden Versuche zur Ermittlung der Schlagzähigkeit nach Charpy, Zugversuche, die Messung des E-Moduls sowie die Bestimmung der Wärmeformbeständigkeit (HDT) durchgeführt. In Tab. 80 sind die Ergebnisse der Untersuchung der Werkstoffeigenschaften zusammengefasst.

Tab. 80: Ergebnisse der Prüfungen der Werkstoffeigenschaften (Quelle: ICT)

Probenbezeichnung		Schlagbiegeversuch ungekerbt		Zugversuch				Wärmeformbeständigkeit	
		Schlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]		Bruchdehnung [%]		E-Modul [MPa]		HDT_A [°C]	
		Mittelwert	Std-Abw.	Mittelwert	Std-Abw.	Mittelwert	Std-Abw.	Mittelwert	Std-Abw.
PLA	hz060712-00	30,06	10,14	7,09	1,29	3.614,30	24,46	54,40	0,28
10C	hz060712-01	19,23	4,52	7,02	2,06	3.830,83	21,24	53,10	0,28
20C	hz060712-03	18,04	1,83	3,70	0,21	4.727,77	101,19	52,75	0,35
10Ac	hz060712-06	14,13	2,27	3,00	0,35	4.254,03	106,67	53,05	0,35
20Ac	hz060712-08	14,56	1,64	2,14	0,19	5.009,70	176,14	52,92	0,12
50L10C	hz060712-02	16,09	0,53	2,61	0,74	4.133,07	32,22	53,35	0,07
50L20C	hz060712-04	13,13	0,69	1,73	0,41	4.747,87	44,83	52,55	0,21
50L10Ac	hz060712-07	11,27	1,04	1,79	0,13	5.095,90	38,19	53,15	0,64
50L20Ac	hz060712-09	11,59	0,48	1,54	0,19	5.112,13	57,58	52,90	0,85
50L20C30PI	hz060712-05	12,44	0,53	1,50	0,18	4.914,20	141,34	51,05	0,64
50L20Ac30PI	hz060712-10	8,95	0,74	1,49	0,04	5.485,53	16,97	52,35	0,78

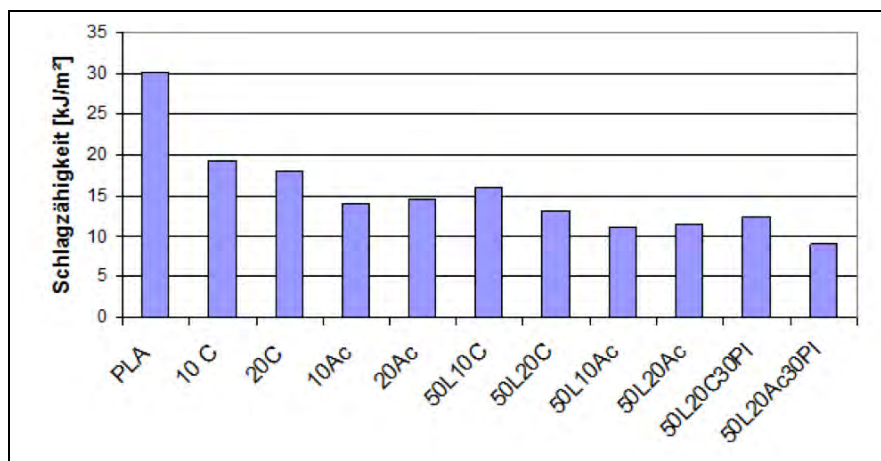
Die Ergebnisse zeigen, dass durch Zumischung von Cellulosefaser (Cellulose FCP 10/480A) bzw. Lignocellulosefaser (Arbocell RC fine) sowie einem Gemisch aus Fasern und Lignin die Steifigkeit des Compounds erhöht wird. Dies zeigt sich entsprechend an den untersuchten Werkstoffgrößen. Schlagzähigkeit und Bruchdehnung nehmen ab, der Elastizitätsmodul steigt (Abb. 235a-c).

Die Schlagzähigkeit nimmt dabei durch den Zusatz von Arbocell stärker ab, als durch den Zusatz der Cellulosefaser (Abb. 235a). Eine Steigerung des Faseranteils von 10 % auf 20 % bewirkt allerdings keine weitere Verminderung der Schlagzähigkeit. Wird zusätzlich Lignin zugemischt, sinkt die Schlagzähigkeit noch geringfügig weiter, wobei sie im Falle der Lignin/Cellulosefaser Zumischung etwas höher liegt, als wenn Lignin/Arbocell zugemischt wird. Der Zusatz des Weichmachers führt zu keiner Erhöhung der Schlagzähigkeit.

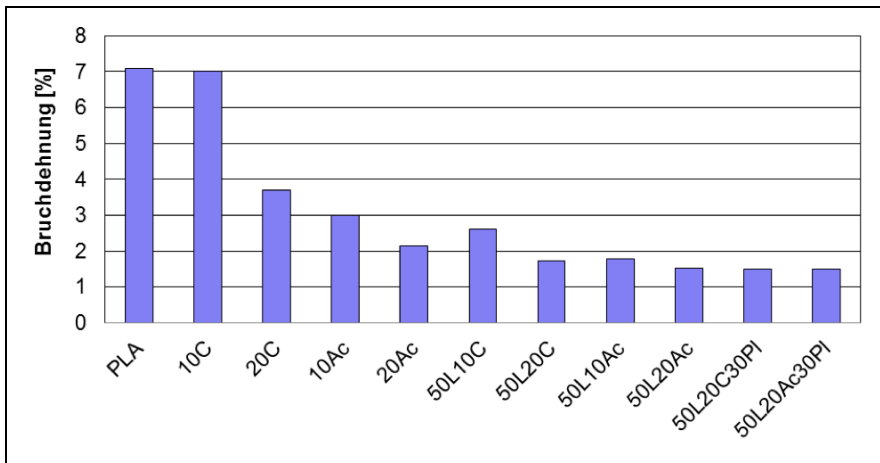
Die Bruchdehnung nimmt durch die Zumischung von Fasern oder des Gemischs aus Fasern und Lignin um mehr als 50 % ab. Dies weist ebenfalls auf die Zunahme der Steifigkeit des Compounds hin (Abb. 235b). Die zusätzliche Zugabe des Weichmachers hat wiederum keinen weiteren erkennbaren Einfluss.

Desgleichen bestätigt das Ansteigen des Elastizitätsmoduls sowohl durch Zumischung von Fasern als auch durch Zumischung von Fasern und Lignin eine Zunahme der Sprödigkeit des Compounds (Abb. 235c).

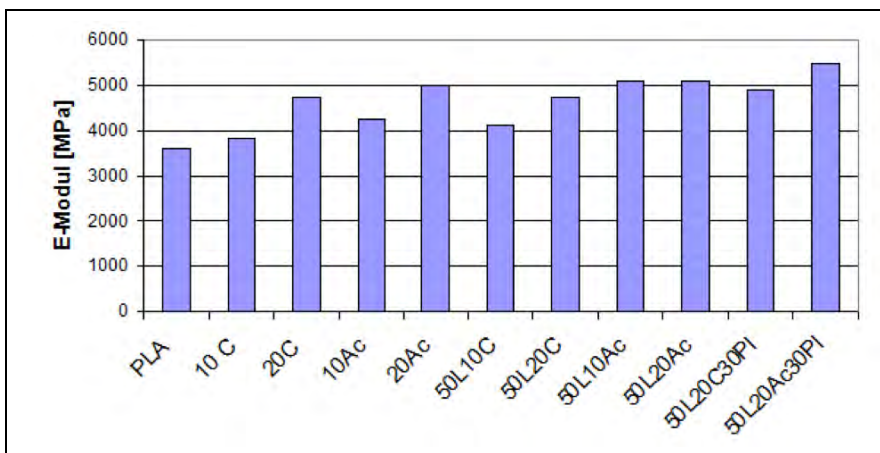
Auf die Wärmeformbeständigkeit der PLA hat die Compoundierung keinen erkennbaren Einfluss (Abb. 235d). Allenfalls eine minimale Auswirkung hat die Compoundierung auf die Zugfestigkeit und zwar in der Weise, dass sie durch die Zuschlagstoffe geringfügig herabgesetzt wird. Dies gilt vor allem für die Proben, die 50 % Lignin und 20 % Cellulose bzw. 10 % und 20 % Arbocell sowie zusätzlich Weichmacher enthalten (Abb. 235e).



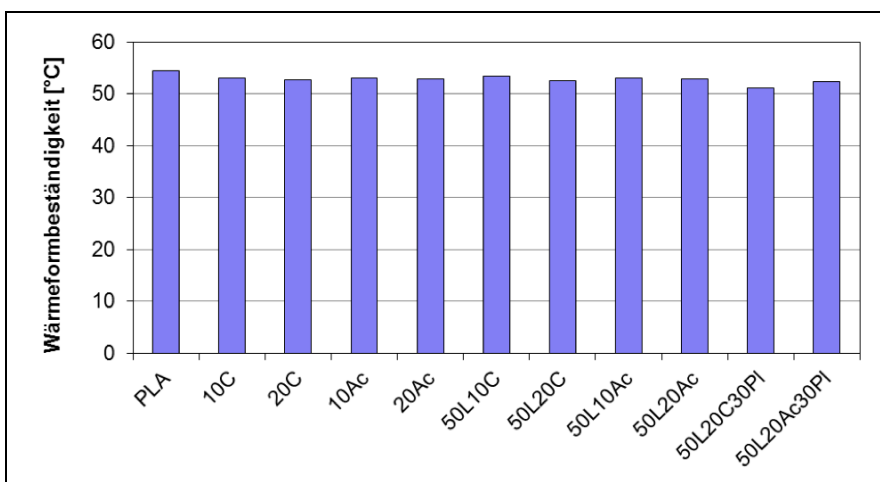
**Abb. 235a: Einfluss der Compoundierung auf die Schlagzähigkeit**  
(Quelle: ICT)



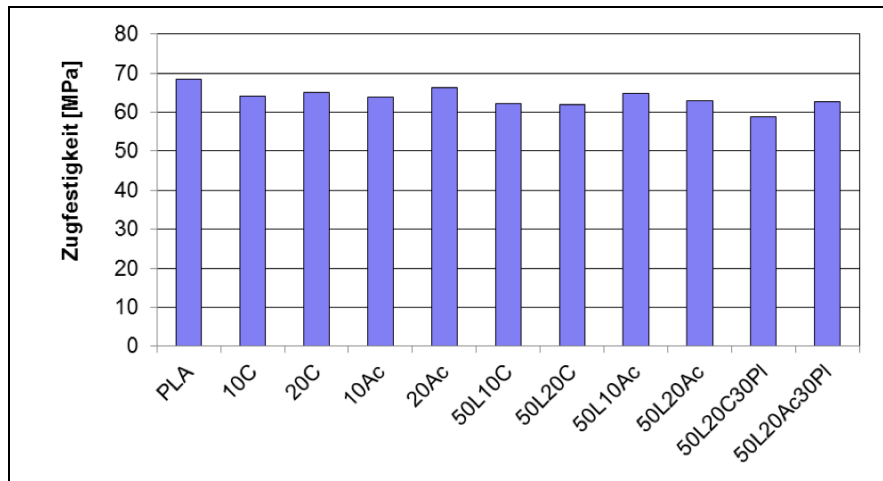
**Abb. 235b: Einfluss der Compoundingung auf die Bruchdehnung**  
(Quelle: ICT)



**Abb. 235c: Einfluss der Compoundingung auf die Elastizitätsmodul**  
(Quelle: ICT)



**Abb. 235d: Einfluss der Compoundingung auf die Wärmeformbeständigkeit**  
(Quelle: ICT)



**Abb. 235e: Einfluss der Compoundierung auf die Zugfestigkeit**  
(Quelle: ICT)

Tab. 81 enthält zum Vergleich die Werkstoffdaten einiger gebräuchlicher Thermoplaste. Diese weisen, außer für Plexiglas und PET, eine deutlich höhere Elastizität auf, als die hergestellten Compounds. Das zeigt sich ebenso, außer bei Plexiglas, in der hohen Schlagzähigkeit.

**Tab. 81: Werkstoffdaten handelsüblicher Thermoplaste** (Quelle: ICT)

Werkstoff	E Modul [MPa]	Schlagzähigkeit [kJ/m <sup>2</sup> ]	HDT_A [°C]
Plexiglas	3.200	2	95
Polycarbonat	2.200	Ohne Bruch	135
PP	1.300	Ohne Bruch	46
PE	1.000	Ohne Bruch	45
PET	3.200	Ohne Bruch (> 40)	75

### 3.1.3.2 Herstellung thermoplastischer Bauteile (TECNARO)

#### 3.1.3.2.1 Spezifikation der erforderlichen Eigenschaften

Lignin kann durch Additivierung und Compoundierung mit Naturfasern zu einem Granulat verarbeitet werden, das sich beispielsweise durch Spritzgießen zu Formkörpern verarbeiten lässt. Zunächst erfolgte eine Spezifikation der erforderlichen Eigenschaften (s. Tab. 82).



**Tab. 82: Spezifikation der erforderlichen Eigenschaften des Lignins** (Quelle: TECNARO)

Eigenschaften	Spezifikation
Geruch	Erfüllbarkeit der VDA 270
Schmelzverhalten	gemäß Eigenprüfung der Tecnarö GmbH
Reinheitsgrad	Der Schwefelgehalt sollte gering sein, Verunreinigungen mit Restcellulose sind ggf. tolerierbar, der jeweils tolerierbare Hemicelluloserestgehalt muss noch ermittelt werden.

### 3.1.3.2.2 Tests mit Referenzligninen und mit OL-Lignin

Es wurden Tests mit Organosolv-Lignin aus Kanada als Referenz durchgeführt:

- Das Aufschmelzverhalten der Organosolv-Lignine ist gut.
- Das Organosolv-Lignin aus Kanada hat einen stark alkoholischen Geruch. Daher wäre für viele Anwendungen eine entsprechende Vorbehandlung notwendig.
- Bisher ist dieses Lignin nicht in größeren Mengen kommerziell erhältlich.

Vom Fraunhofer ICT und vom Fraunhofer CBP wurden der TECNARO GmbH projektinterne Organosolv-Lignine zur Verfügung gestellt. Diese wurden von Tecnarö compoundiert, granuliert und zu Prüfkörpern spritzgegossen, um diese im Anschluss jeweils umfassend mechanisch und thermisch zu charakterisieren. Ausgewählte Ergebnisse sind in folgender Tab. 83 zusammengestellt.

**Tab. 83: Ergebnisse der Prüfkörper-Charakterisierung aus Organosolv-Lignin** (Quelle: TECNARO)

Werkstoff: Arboform F45 mit ...	Wärmeform- beständigkeit HDT-B [°C]	Charpy, 23 °C X [kJ/m <sup>2</sup> ]	Zug E-Modul [MPa]	Bruch spannung [MPa]	Bruch dehnung [%]	Streck spannung [MPa]	Streck dehnung [%]
Referenz- lignin I	82	2,18	7.553	19,8	0,52	19,8	0,52
Referenz- lignin II	76,4	2,1	5.930	16,93	0,31	16,93	0,31
OL-ICT	63,1	1,72	5.412	18,96	0,58	18,96	0,58
30 % F45 mit Organosolv- Lignin	73,7	1,69	5.667	15,97	0,29	15,98	0,29
50 % F45 mit Organosolv- Lignin	71,3	1,5	5.638	13,47	0,24	13,59	0,25
70 % F45 mit Organosolv- Lignin	65,7	1,58	5.341	13,92	0,26	14,03	0,27
OL-CBP	67,8	1,91	5.205	15,45	0,36	15,54	0,36

Die mechanischen Kennwerte des LCB-Lignins des Fraunhofer ICT (OL-ICT) sowie des Fraunhofer CBP liegen nur geringfügig unter denen der Referenzlignine. Lediglich bei der Steifigkeit (E-Modul) sind deutlichere Unterschiede feststellbar. Diese lassen sich aber durch höhere Fasergehalte kompensieren. Das Aufschmelzverhalten des Lignins OL-ICT und die Fließfähigkeit des Compounds sind sehr gut. Allerdings erweicht das Lignin OL-ICT schon bei niedrigeren Temperaturen, was sich auch in der um ca. 20 °C niedrigeren Wärmeformbeständigkeit negativ bemerkbar macht. Dies würde den Anwendungsbereich der Lignin-Werkstoffe deutlich einschränken. Von Seiten TECNARO's wurden zusätzlich semi-kommerzielle Organosolv-Lignine eingesetzt, die vergleichbare Eigenschaften wie das Organosolv-Lignin aus dem LCB-Projekt haben. Damit konnten bereits vor der Verfügbarkeit der Projektlignine umfangreichere Werkstoffentwicklungen durchgeführt werden, die dann mit steigender Verfügbarkeit auf das LCB-Lignin übertragen wurden. Insbesondere Blends, auch mit weiteren Biopolymeren sind interessant. Im Rahmen dieses Teilvorhabens der TECNARO GmbH fand jedoch eine Fokussierung auf Werkstoffkonzepte statt, bei denen Lignine als eigenschaftsbestimmende Polymermatrix und nicht (nur) als (ggf. funktionale) Füllstoffe eingesetzt werden.

Blends von Ligninen unterschiedlicher Molekulargewichte bzw. Blends von Organosolv-Lignin-Compounds mit höherer Wärmeformbeständigkeit wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei konnte eine verbesserte Fließfähigkeit unter teilweisem Erhalt der Wärmeformbeständigkeit erreicht werden. Die Ergebnisse sind in den letzten drei Zeilen obiger Tabelle 83 zusammengestellt. Neben der speziellen Pelletiertechnik wurden auch Versuche mit Zweischnellenextrudern und einer eigens dafür angeschafften Unterwassergranulierung durchgeführt.

Von der TU Kaiserslautern wurden auch verschiedene Hydrolyselignine und weitere Fraktionen wie z.B. ligninbehaftete Fasern und vom Lignin befreite Fasern zur Verfügung gestellt. Diese Rohstoffe wurden bei Tecnaro ergänzend charakterisiert und entsprechend weiterverarbeitet (Tab. 84).

**Tab. 84: Ergebnisse Charakterisierung von Hydrolyseligninen und weiteren Fraktionen wie z.B. ligninbehaftete Fasern und vom Lignin befreite Fasern (Quelle: TECNARO)**

Fasertyp	Geruch	Feuchtigkeit	Verhalten bei Temperatur
<b>RAF 113 Fasern</b>	wahrnehmbar aber angenehm	13,18 %	Keine Reaktion bis 260 °C
<b>RAF 114 Ligninbehaftete Fasern</b>	wahrnehmbar aber angenehm	8,95 %	Keine Reaktion bis 260 °C
<b>RAF 113 WL</b>	wahrnehmbar aber angenehm	6,55 %	schmilzt bei 190 °C
<b>RAF Lignin AL</b>	wahrnehmbar aber angenehm	5,86 %	wird bei 170 °C dunkel und schmilzt bei 180 °C
<b>Hydrolyselignin BioVT_I 2012_09_06</b>	wie gerösteter Kaffee	23,92 %	wird bei 230 °C etwas dunkler, sonst bis 260 °C keine Reaktion.
<b>Hydrolyselignin BioVT_II 2012_09_06</b>	wie gerösteter Kaffee	23,16 %	wird bei 230 °C etwas dunkler, sonst bis 260 °C keine Reaktion.
<b>Hydrolyselignin BioVT_III 2012_09_06</b>	angenehm	37,14 %	bis 260 °C keine Reaktion.

Mit Fasern des Typs "RAF 114 Ligninbehaftete Fasern" wurde ein Compound aus 50 % Fasern mit Organosolv-Lignin und Additiven hergestellt. Die Pelletierung war erfolgreich. Die Granulate ließen sich prinzipiell spritzgießen aber die Fließfähigkeit musste noch verbessert werden.

Das Lignin des Typs "Hydrolyselignin BioVT\_II 2012\_09\_06" wurde bei Tecnar bis auf eine Restfeuchte von 1,14 getrocknet. Danach erfolgte ein Einsatz in der Referenzrezeptur ARBOFORM F45. Die Pelletierung brachte gute Ergebnisse, die Fließfähigkeit auf der Spritzgießmaschine musste weiter verbessert werden.

### 3.1.3.2.3 Werkstoff-/Rezeptur-/Prozessentwicklungs-Methodik

Diese sieht vor, zunächst über den Ansatz der Idealisierung unter Einbeziehung des Idealitätsquotienten die Zielsetzungen abzuleiten und die meist auftretenden mehrparametrischen Zielkonflikte zu identifizieren sowie diese auf zwei- (z.B. Dichte und Festigkeit) und einparametrische (z.B. Ligningehalt) Zielkonflikte zuzuspitzen. Daraus ergeben sich die jeweiligen Problem- bzw. Aufgabenstellungen, die sich mit Hilfe der aus der TRIZ-Methodik bekannten Grundprinzipie und Separationsgesetze (Separation in Raum oder/und Zeit sowie mittels Phasenübergängen) lösen lassen. Weitere Erfindungsprinzipie sind das universell anwendbare Prinzip der Umkehrung sowie des Operators „Extremismus“ gegen „0“ oder „∞“ einschließlich des Trimmens/Eliminierens/Verkürzens von Komponenten/Prozessschritten bzw. Übernahme der Funktion/Aufgabe durch andere vorhandene Elemente/Stufen. Letzteres dient insbesondere zur Kostenreduktion.

Folgende Arbeitsschritte sind bei einer wissenschaftlich/technisch fundierten Werkstoffentwicklung bei der Generierung jeder Entwicklungsrezeptur(-reihe) zu berücksichtigen und durchzuführen:

- Wareneingang: Bestimmung des Feuchtegehalts, Analyse der technischen Datenblätter und Sicherheitsdatenblätter, (augenscheinliche) Prüfung auf Konstanz von Farbe und Partikelgröße, etc.
- Charakterisierung des Temperatur-/Schmelzverhaltens der Einzelkomponenten mit Temperaturen bis > 300 °C
- Ermittlung der Abrasivität von Rohstoffen; Ermittlung von Lösungsansätzen bei erhöhter Abrasivität
- Messung der Fließfähigkeit der Einzelkomponenten: Melt Flow Index (MFI) bzw. Melt Volume Rate (MVR)
- Bestimmung der Dosierbarkeit der Einzelkomponenten: Rieselfähigkeit / Brückenbildung / Konstanz
- Spritzgießen der Einzelkomponenten zu Prüfkörpern, ggf. vorherige Trocknung
- Prüfung der Prüfkörper im eigenen Labor und ggf. Weitergabe an externe Prüflabore
- Ggf. Mischung von Blendpartnern, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen, Haftvermittlern, Stabilisierungsadditiven, etc. auf der Spritzgießmaschine und Herstellung von Prüfkörpern daraus
- Variation der Mischungsverhältnisse, Variation möglichst jeweils nur einer Komponente; dabei erfolgt ein erfahrungsbasiertes Design of Experiments DoE
- Dosierversuche der Einzelkomponenten auf gravimetrischen Dosierstationen, ggf. vorherige Trocknung und Ermittlung der Trocknungsnotwendigkeit bzw. der maximale zulässigen Feuchtigkeitsgrade
- Ermittlung der optimalen Zugabepositionen von Rohstoffen: Haupteinzug, Seitendosierung 1, Seitendosierung 2, Positionierung der jeweiligen Seitendosierungen

- Compoundierung (z. B. auf Planetwalzen oder Zweischneckenextrudern) unter Überwachung und Variation von Drehmoment, Schmelzedruck und Schmelzetemperaturprofilen, ggf. zunächst ohne, dann mit Lochplatte
- Ggf. langwierige Umtemperierung der verschiedenen Heizzonen
- Ermittlung der jeweils besten Granuliertekniken und der zugehörigen optimalen Prozessbedingungen
- Mischung von Blendpartnern, Verarbeitungshilfsmitteln, Füllstoffen, Haftvermittlern, Stabilisierungsadditiven, etc.
- Variation der Mischungsverhältnisse, Variation möglichst jeweils einer Komponente in angemessenen Abstufungen. Zur Reduktion der Versuchsanzahl bei der Komponenten- und Parameterzahl werden mittels „Design-of-Experiments“ Sensitivitäten ermittelt.
- Ggf. Zwischenspülen mit Spül- und Reinigungsgranulaten
- Reinigung der Dosier-, Compoundier- und Granulieranlagentechnik mit Spül- und Reinigungsgranulaten sowie bei starker Verunreinigung Zerlegen und Reinigung der Anlagen mit Bürsten, Strahlgranulaten, etc.
- Messung der Fließfähigkeit der Compounds/Blends: Melt Flow Index (MFI) bzw. Melt Volume Rate (MVR)
- Weiterverarbeitung der fertigen Compounds zu Prüfkörpern, Halbzeugen und/oder Fertigteilen, ggf. vorherige Trocknung
- Charakterisierung der mechanischen und thermischen Eigenschaften im eigenen Labor und ggf. ergänzende Prüfungen im externen Laboren
- Erstellung der Verarbeitungsrichtlinien und Datenblätter für Pilotkunden auf Basis der jeweils optimalen sowie minimal notwendigen und maximal zulässigen Parameterkombinationen
- Erprobung der vielversprechenden Compounds und Verarbeitungsrichtlinien auf unterschiedlichen Weiterverarbeitungsanlagen und -werkzeugen unter Einbeziehung der Demonstratorenfertigung

#### 3.1.3.2.4 Demonstratoren

Als Demonstratoren wurden aus einem neu entwickelten Lignin-Blend spritzgegossene Formteile für den Haushaltswarenbereich hergestellt. Zur Serienproduktion ist ein *Up-Scaling* der Organosolv-Lignin-Gewinnung nötig.

#### Fazit:

Die hervorragende thermoplastische Verarbeitbarkeit und Geruchsfreiheit des CBP-Organosolv-Lignins ist ein großer Anreiz für ein weiteres Upscaling. Mittels Blenden konnten höhere Wärmeformbeständigkeiten unter Erhalt der Verarbeitbarkeit und bei gleichzeitig höheren Lignin-Gehalten realisiert werden.

## 3.2 Verwertung der Lignin-Fraktion unter Abbau der Struktur

### 3.2.1 Hydropyrolyse (Uni-HH/TI)

Hydropyrolyse ist eine Kombination eines pyrolytischen, d.h. thermischen, Abbaus der chemischen Struktur unter gleichzeitiger Hydrierung. Durch die Bereitstellung von katalytisch aktiviertem Wasserstoff sollen die durch homolytische Spaltung auftretenden Radikale möglichst gesättigt und damit Repolymerisationsreaktionen unterdrückt werden.

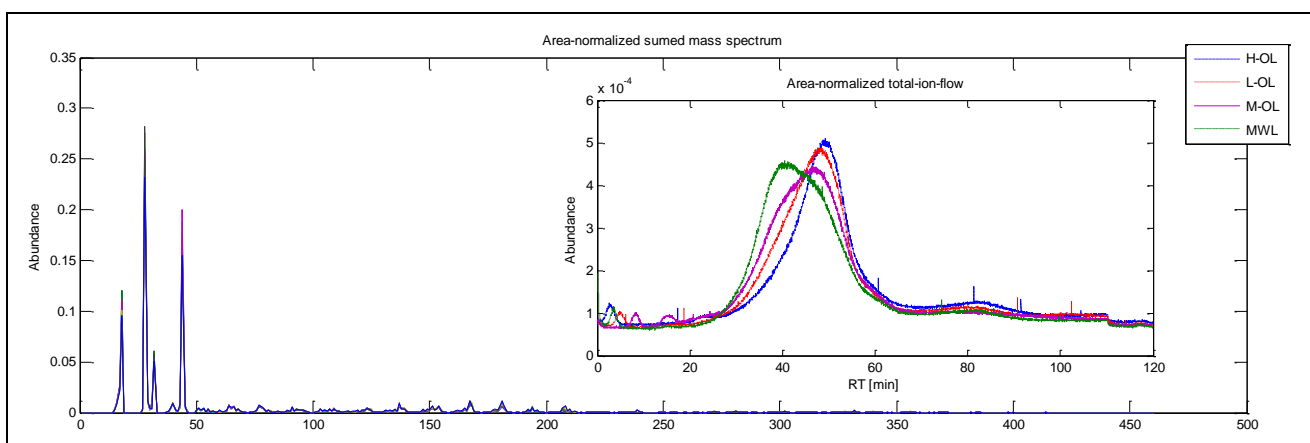
#### 3.2.1.1 Spaltung von Modellsubstanzen und Lignin-Fractionen

##### 3.2.1.1.1 Pyrolytische Zersetzung der Lignin-Fraktion

Die Verwertung der Lignin-Fraktion unter Abbau der chemischen Struktur erfordert zunächst Kenntnisse über die thermische Spaltung der Lignine. Hierzu wurde das thermische Verhalten von Ligninen mittels EGA (*Evolved Gas Analysis*) untersucht. Die Methode der EGA beinhaltet die kontrollierte Aufheizung der Probe bei Atmosphärendruck unter Inertgas, verbunden mit einer gleichzeitigen Überführung der flüchtigen Produkte mittels einer Transferkapillare in ein Massenspektrometer. Mit dieser Methode können daher sowohl Informationen über Abbauraten, als auch der Produktzusammensetzung zum jeweiligen Zeitpunkt bzw. Temperatur gewonnen werden.

Drei Organosolv-Buchen-Lignine mit verschiedenen durchschnittlichen Molekulargewichten und ein Buchen-MWL wurden mit der genannten Methode gemessen. In Abb. 236 sind die Total-Ionenströme und die jeweilig aufsummierten Massenzahlen der EGA-Messungen dargestellt.

Erkennbar sind deutliche Verschiebungen der Maxima im Total-Ionenstrom und die Ausbildung unterschiedlich breiter Schultern. Dies liegt an den verschiedenen Molekulargewichten und an den unterschiedlichen Dispersitäten der Proben. Die erzeugten Massenfragmente unterscheiden sich hingegen aufgrund ähnlicher Grundstrukturen der Lignine kaum. Für die thermische Zersetzung wurden die Lignine beginnend bei 40 °C mit 6 °C/min aufgeheizt. Die entstandenen Spaltprodukte maximieren in einem Temperaturbereich von 300 – 380 °C. Daraus war abzuleiten, dass für eine thermische Zersetzung Temperaturen > 380 °C, mindestens jedoch 350 °C benötigt werden. Bei einer geringeren Temperatur ist keine Depolymerisation des Lignins zu erwarten.



**Abb. 236: Evolved Gas Analysis (EGA) von Buchen Milled Wood Lignin (MWL) und Organosolv-Ligninen (OL) mit unterschiedlichen Molekulargewichten (Low (L), Medium (M) und High (H)) (Quelle: Uni-HH/TI)**

### 3.2.1.1.2 Spaltung von Lignin-Pyrolysaten an Zeolithen

Zu Projektbeginn konnten aufgrund technischer Defekte am Autoklaven keine Hydropyrolysen durchgeführt werden. Deshalb wurde zunächst ein Katalysatorscreening zum thermischen Cracken des Lignins durchgeführt. Diese Katalysatoren können bei Hydrierprozessen unterstützend oder in einem nachgeschaltetem Festbettreaktor eingesetzt werden.

Die klassische Pyrolyse von Ligninen führt im Wesentlichen zu Guajacyl-(2-Methoxy)- und Syringyl-(2,6-Dimethoxy)-Derivaten. Wesentlich wertvoller sind hingegen phenolische Produkte ohne Methoxyl-Gruppe und sogenannte BTX-Aromaten.

Das Katalysatorscreening wurde mit der Methode der analytischen Pyrolyse-GC/MS durchgeführt. Das Lignin wurde zunächst mit dem Katalysator vermengt und pyrolysiert. Unterschiede im Pyrogramm konnten allerdings nicht erkannt werden.

Dies kann erklärt werden durch die schlechte Zugänglichkeit der Lignin-Spaltprodukte für den Katalysator. Ein Großteil der Probe wird thermisch zersetzt und ohne den Katalysator zu passieren auf die GC-Trennsäule überführt. Um die geringen Unterschiede zu ermitteln, wurde daher mit der Summe der auftretenden Ionen-Massenspuren gearbeitet. Da hierzu keine chromatographische Trennung nötig ist, erfolgte das Katalysatorscreening mit der Methode der *Evolved Gas Analysis* (EGA, s.o.). Um die signifikanten Massenspuren zu ermitteln, wurde zunächst eine Diskriminanzanalyse durchgeführt und mit den 100 signifikantesten eine Hauptkomponentenanalyse (*Principle Component Analysis*, PCA) durchgeführt.

In Abb. 237 ist ein sogenannter Bi-Plot (*Score* und *Loadings*) der ersten beiden Hauptkomponenten dargestellt. Zu erkennen ist eine deutliche Gruppierung einiger Katalysatoren, die sich auch von der Referenzmessung ohne Katalysator unterscheiden. Insbesondere die Zeolithe H-ZSM-5 und NH<sub>4</sub>-Y bilden eine deutliche Gruppe. Die Gruppierung korreliert mit dem Einfluss der Massenzahl  $m/z = 91$  auf der zweiten Hauptkomponente, die ein typisches Fragment alkylierter Benzole darstellt.

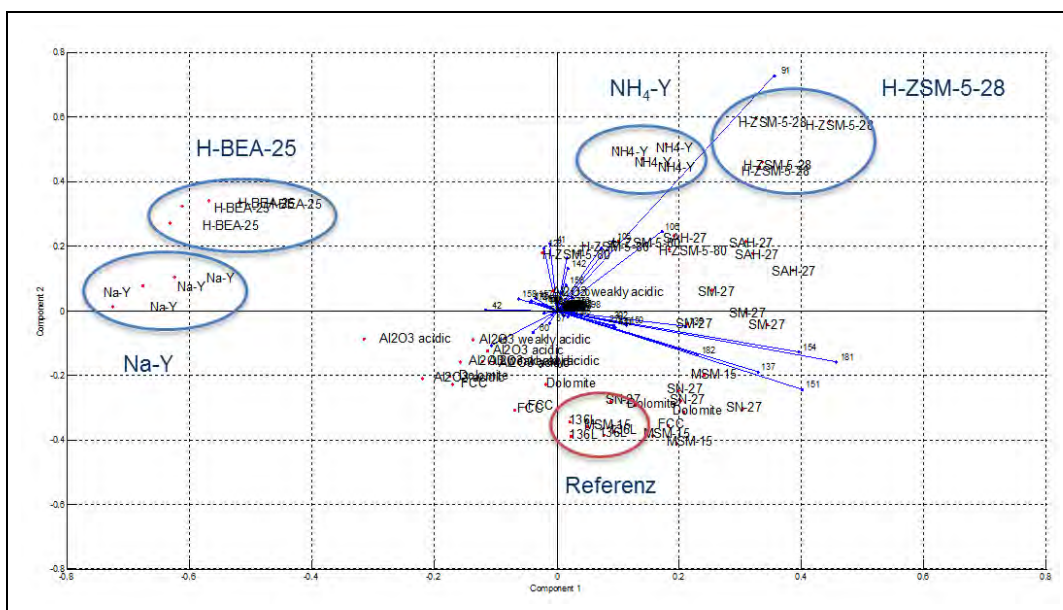
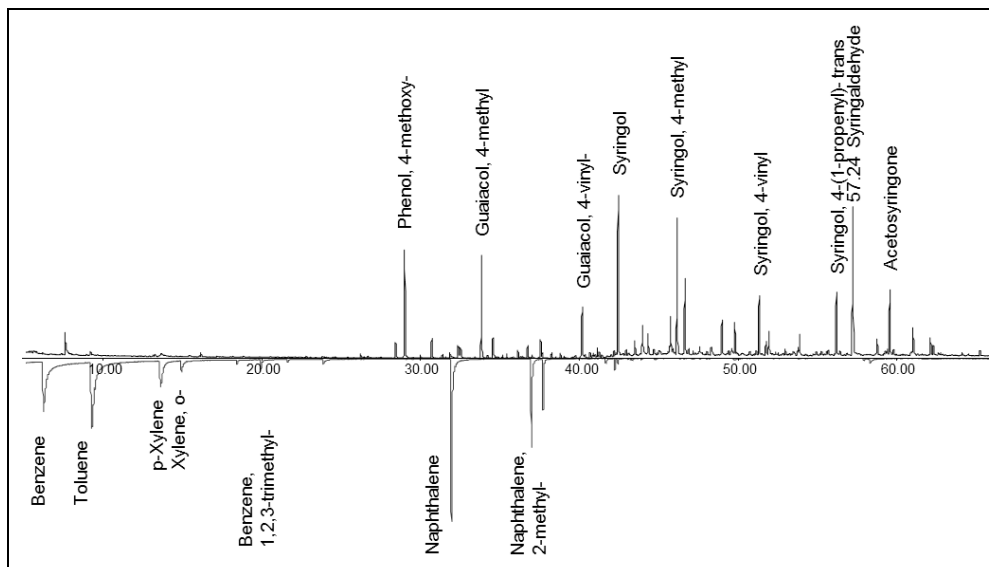


Abb. 237: PCA - Score- und Loadingwerte (Quelle: Uni-HH/TI)

Die Katalysatoren H-BEA-25 und Na-Y setzen sich ebenfalls deutlich ab und korrelieren u.a. negativ mit den Massenzahlen  $m/z=182$ ,  $m/z=137$  und  $m/z=151$ , die typische Massenfragmente Lignin-

stämmiger Pyrolyseprodukte sind. Gleichzeitig ist die Signalintensität der EGA-Messungen verringert. Dies lässt vermuten, dass eine stärkere Verkokung in Verbindung mit diesen beiden Katalysatoren auftritt und damit auch verringerte Ausbeuten an gaschromatographisch erfassbaren Pyrolyseprodukten erzielt wird. Daraus wurde gefolgert, dass H-BEA-25 und Na-Y ungeeignet sind.

Aufgrund des Katalysator-Screenings wurde H-ZSM-5 als vielversprechendster Katalysator identifiziert. Um herauszufinden welche Produkte und welche Unterschiede durch die Verwendung eines H-ZSM-5 Katalysators entstehen, wurde ein kleiner Festbettreaktor zwischen dem Ofen der analytischen Pyrolyse und der GC-Trennsäule entwickelt und implementiert. Dadurch kann eine wirkungsvollere Umsetzung der Pyrolysate am Katalysator gewährleistet werden. Hierbei konnte festgestellt werden, dass im Wesentlichen BTX (Benzol-Toluol-Xylol)-Komponenten und Naphthalin-Derivate entstehen. Syringol-, Guajakol- und Phenol-Derivate wurden im Gegensatz zu einer klassischen Pyrolyse nur in geringem Umfang detektiert. Ein Vergleich der Pyrogramme eines Buchen Organosolv-Lignins mit und ohne H-ZSM-5 im Festbett ist in Abb. 238 dargestellt.



**Abb. 238: Pyrogramm von Buchenlignin;** oben: ohne Katalysator; unten: mit H-ZSM-5 Festbett (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.1.2 Einfluss des Anreibemittels

Ein Anreibemittel hat die Funktion der Wärmeübertragung und stellt ggf. ein Lösungsmittel für Produkte und eventuell auch für die Edukte dar. Untersuchungen zum Einfluss des Anreibemittels wurden in einem 250-ml-Autoklaven (Autoclave Engineers, Burton Corblin, Frankreich) durchgeführt. Der Autoklav wurde ausgestattet mit einem Druckregelventil (Kämmer), einem Druckabscheider, einem Massenflussregler für einen konstanten Wasserstoffstrom und einer 260-ml-Spritzenpumpe (Teledyne Isco). Damit ist es möglich, das Autoklaven-System (Abb. 239) in drei Betriebsarten zu verwenden: Diskontinuierlich, kontinuierlich und halbkontinuierlich.

Der Einsatz von Holzteeren und Phenol-Lösungen, die hinsichtlich der Produkte vermutlich gute Lösungseigenschaften zeigen würden, konnte nicht in Betracht gezogen werden, weil zwischen Abbauprodukten des Anreibemediums und dem eigentlichen Edukt nicht unterschieden werden kann und somit eine anschließende Bilanzierung nicht möglich gewesen wäre. Eingesetzt wurden deshalb Silica, Ethylenglykol, Silicon-Öl und Wasser.

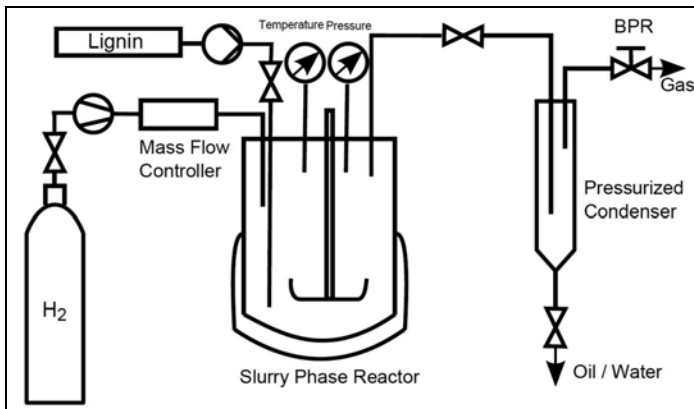


Abb. 239: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.1.2.1 Referenzversuch ohne Anreibemittel im halb-kontinuierlichen Versuchsaufbau

Der Referenzversuch ohne Anreibemittel wurde mit einer halb-kontinuierlich arbeitenden Versuchsvorrichtung durchgeführt, mit der eine konstante Wasserstoffflussrate mittels eines Massenflussreglers eingestellt werden konnte. Produkte, die bei der Prozesstemperatur und dem eingestellten Wasserstoffdruck dampfförmig vorliegen, werden so mit dem Wasserstoffstrom zügig aus der heißen Reaktorzone in einen gekühlten Druckabscheider überführt, so dass Repolymerisationsreaktionen unterdrückt werden können. Wasserstoff und die nach der Kondensation verbleibenden Permanentgase werden über ein Druckregelventil wieder aus dem System abgelassen.

Für die Referenzversuche ohne Anreibemittel wurde das Lignin mit einer Mischung von je 7,5 g der Katalysatoren M8-81 (6 % NiO, 15 % MoO<sub>2</sub> auf Aluminosilikat, BASF) und M9-10 (20 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Aluminiumoxyd, BASF) und bei einem Wasserstofffluss von 500 Nml/min umgesetzt. Variiert wurden die Reaktortemperatur und der Wasserstoffdruck. Die Aufheizphase des Reaktors lag bei ca. 60 min. Bei einer Temperatur von 320 °C wurde in hohem Maße Verkokung und Teerbildung beobachtet. Außerdem blieben die unerwünschten Methoxylgruppen weitestgehend erhalten. Dies lässt den Schluss zu, dass die eingestellte Temperatur nicht ausreichend ist. Durch eine Erhöhung der Reaktortemperatur auf 400 °C konnte die Öl Ausbeute gesteigert und die Teer- und Koksanteile verringert werden. Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks von 120 bar auf 140 bar führte zu keiner signifikanten Verbesserung.

Folgende Ausbeuten bezogen auf Lignin konnten erzielt werden: 15,86 Gew.-% Öl, 32,40 Gew.-% Koks, 6,56 Gew.-% Aceton-Extrahierbares und 27,54 Gew.-% Reaktionswasser nach Extraktion mit Dichlormethan (DCM). Die Öl-Phase beinhaltet 26 Gew.-% aromatische Komponenten wovon 20 Gew.-% Phenolderivate sind. Phenol selber hat im Öl einen Anteil von 2 Gew.-%. Dies entspricht bezogen auf das eingesetzte Lignin einem Anteil von 0,32 Gew.-% Phenol, beziehungsweise 3,2 Gew.-% Phenolderivate. In dem DCM-Extrakt sind weitere 0,07 % Phenol bezogen auf Lignin enthalten.

### 3.2.1.2.2 Aceton/Ethanol im kontinuierlichen Versuchsaufbau

Für eine kontinuierliche Förderung des Lignins muss dieses zunächst mit einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Anreibemittel versetzt werden. Nach zahlreichen Vorversuchen hat sich ein Gemisch aus Ethanol und Aceton (1:1 v/v) als praktikabel erwiesen. Die Ligninlösung (40 g Lignin in 80 ml Lösungsmittel) wurde mit einer Förderrate von 2 ml/min in den vorgeheizten Autoklaven gepumpt. Damit wurde die sonst übliche Aufheizphase des Autoklaven eliminiert. Die Reaktortemperatur wurde auf 350 °C, bzw. 400 °C eingestellt. Als Anreibemedium kam Silica-Pulver oder Silicon-Öl zum Einsatz. Eine 1:1-Mischung (je 7,5 g) von den Katalysatoren M8-81 (6 % NiO, 15 %

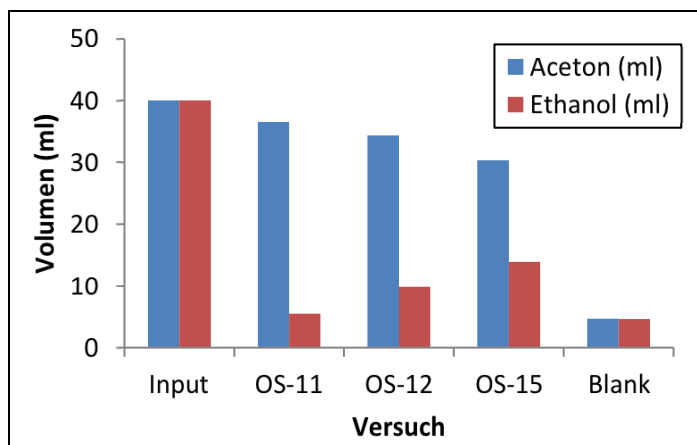


MoO<sub>2</sub> auf Aluminosilikat, BASF) und M9-10 (20 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Aluminiumoxyd, BASF) wurde als Katalysatorsystem verwendet.

Durch eine Änderung der Temperatur von 350 °C auf 400 °C konnte eine deutliche Erhöhung der DCM löslichen Anteile bei gleichzeitiger Verringerung der acetonlöslichen Fraktion und des Koksrückstandes erzielt werden. Ebenfalls konnte eine Reduzierung des Koksanteils durch einen höheren Katalysatoreinsatz erreicht werden.

Folgende Ausbeuten bezogen auf Lignin konnten erzielt werden: 32,21 Gew.-% Öl, 6,02 Gew.-% Koks, 7,08 Gew.-% Aceton-Extrahierbares und 35,70 Gew.-% Reaktionswasser nach Extraktion mit Dichlormethan (DCM). Die Öl-Phase beinhaltet 22,30 Gew.-% aromatische Komponenten wobei 14,18 Gew.-% Phenolderivate sind. Phenol selber hat im Öl einen Anteil von 0,54 Gew.-%. Methoxylierte Komponenten machen noch einen Anteil von 6,65 Gew.-% aus.

Der Einsatz von Ethanol als Lösungsmittel wirkt sich negativ auf die erzielte Produktpalette aus. Unter den angewendeten Prozessbedingungen entstanden eine Vielzahl von Alkylderivaten, die auf eine Reaktion mit dem Ethanol zurückzuführen sind. Dies macht sich ebenfalls bei der Rückgewinnung der eingesetzten Lösungsmittel bemerkbar. Aceton konnte in relativ hohen Ausbeuten durch Destillation zurückgewonnen werden, wohingegen Ethanol nur in geringen Massen wieder gefunden wurde (Abb. 240). Ein Blindversuch ohne Lignin zeigte, dass das Verhältnis zwischen Ethanol und Aceton unverändert blieb; die geringe Ausbeute hingegen deutet auf eine starke Vergasung hin. Neben Ethanol und Aceton konnten in Spuren verschiedene Alkane, Alkene und Ketone identifiziert werden.



**Abb. 240: Rückgewinnung der Lösungsmittel aus dem kontinuierlichen Betrieb.** Prozessparameter siehe Tab. 85 (Quelle: Uni-HH/TI)

Neben dem Einsatz eines Lösungsmittelsystems sind eine schnellere Heizrate und eine geringere Eduktkonzentration der wesentliche Unterschied zum halb-kontinuierlichen Versuchsaufbau. Hierdurch können Verkokungsreaktionen auch bei niedrigeren Temperaturen deutlich verringert werden (Abb. 242).

Silikon-Öl als Anreibemedium war unter den angewendeten Bedingungen nicht stabil und führte neben den ligninstämmigen Produkten zu einer Vielzahl an Silikon-Öl-Abbauprodukten, die nicht von ligninstämmigen Produkten getrennt werden konnten. Eine Bilanzierung war daher nicht möglich. Die gaschromatographische Trennleistung des verwendeten Messsystems war aufgrund der Vielzahl an Verbindungen nicht ausreichend. Eine Quantifizierung der monomeren Abbauprodukte konnte daher nicht erfolgen. Die Verwendung von Ethylenglykol als Anreibemittel wurde aus den gleichen Gründen verworfen.

### 3.2.1.2.3 Wasser im diskontinuierlichen Versuchsaufbau

Wasser als Reaktionsmedium hat den Vorteil, dass eine Bilanzierung der eingesetzten Organik problemlos möglich ist. Da die Reaktortemperatur bei allen Versuchen 360 °C betrug (nahe der kritischen Temperatur von 374 °C), konnten die Versuche nur im Batchbetrieb gefahren werden. Wasser ist bei den Reaktortemperaturen flüchtig und wird sofort in den Druckabscheider überführt. Beim hydrothermalen Abbau von Lignin werden Phenyl-Aryl-Etherbindungen und Methoxygruppen hydrolysiert und es entstehen Phenole und Dihydroxybenzole. Zusätzlich wurde als Katalysator Raney 3202 Nickel (Sigma Aldrich) anstelle von M8-81 und M9-10 eingesetzt. Die Katalysatoren aus dem Referenzversuch können nicht unter hydrothermalen Bedingungen verwendet werden, da die Trägermaterialien unter den hydrothermalen Bedingungen nicht stabil sind. Variiert wurden weiterhin der Wasserstoffanfangsdruck und die Reaktionszeit (Zeit ab Erreichen der Zieltemperatur).

Der Einfluss von Wasser, Katalysator und Wasserstoff auf die Zusammensetzung des Pyrolysats geht aus Abb. 241 hervor. Deutlich ist die Abnahme typischer Lignin-Abbauprodukte mit Methoxygruppen hin zu einfachen Phenolen und Dihydroxybenzolen erkennbar.

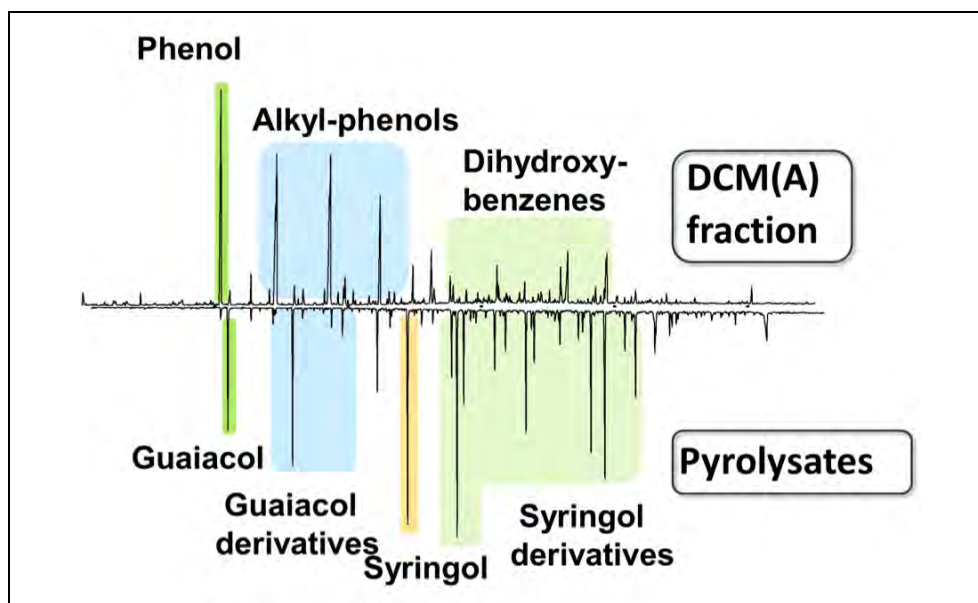
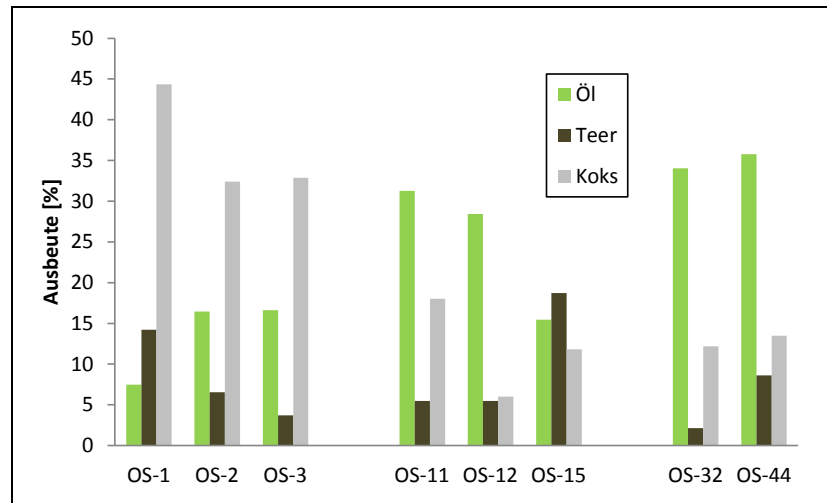


Abb. 241: Chromatogramme einer klassischen Lignin-Pyrolyse (unten) und einer hydrothermalen katalytischen Umsetzung (oben) (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.1.2.4 Vergleich der Anreibemittel

Ein Vergleich der verschiedenen Versuchsdurchführungen und Anreibemittel (Abb. 242, Tab. 85) zeigt, dass eine schnelle Aufheizrate in Kombination mit Silica eine deutliche Reduzierung des Koksanteils, sowie eine signifikante Erhöhung der Öl-Ausbeute zur Folge hat. Wird die Menge an Katalysator erhöht, kann der Koks-Anteil weiter reduziert werden, in geringerem Maße ebenfalls die Ölausbeute. Eine Reduzierung der Reaktortemperatur von 400 °C auf 350 °C wirkt sich negativ auf die Ausbeuten aus. Das zum thermischen Abbau der Ligninstruktur eine Temperatur > 380 °C nötig ist, ist in guter Übereinstimmung mit den durchgeführten EGA-Messungen (Kap. 3.2.1.1, S. 253f). Durch den Einsatz von Wasser kann eine ähnliche Verringerung der Koks-Ausbeute erreicht werden und die Öl-Ausbeute weiter gesteigert werden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde entschieden, den hydrothermalen Ansatz weiter zu verfolgen und die Prozessbedingungen zu optimieren.



**Abb. 242: Öl-, Teer- und Koksausbeuten bei unterschiedlicher Prozessführung.** Ausbeute bezogen auf atro Lignin. Prozessparameter siehe Tab. 85 (Quelle: Uni-HH/TI)

**Tab. 85: Prozessparameter zum Evaluieren der Prozessführung** (Quelle: Uni-HH/TI)

Versuch	Prozessführung*	Masse Kat [g]	Katalysator	Wasserstoffdruck [bar]	Versuchsdauer [min]	Reaktor-temperatur [°C]
OS-1	SK	15	NiMo/CoMo	140	180	320
OS-2	SK	15	NiMo/CoMo	120	240	400
OS-3	SK	15	NiMo/CoMo	140	240	400
OS-11	K	15	NiMo/CoMo	130	–	400
OS-12	K	20	NiMo/CoMo	130	–	400
OS-15	K	20	NiMo/CoMo	130	–	350
OS-32	B	3	R-Ni-3202	50	180	360
OS-44	B	3	R-Ni-3202	75	180	360

\* SK = semi-kontinuierlich, K = kontinuierlich, B = Batch

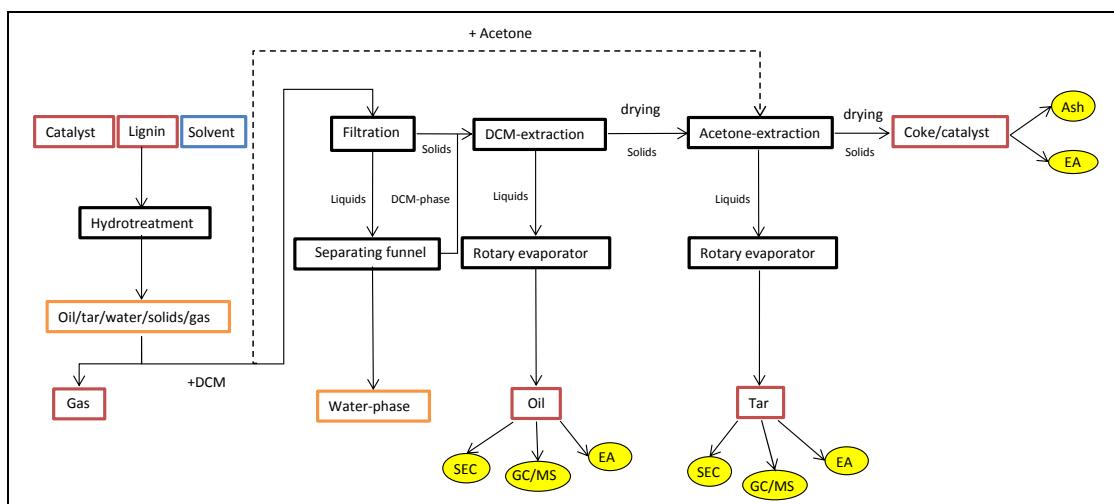
### 3.2.1.3 Optimierung der Prozessparameter

Die thermochemische Konversion von Organosolv-Buchenlignin in Wasser nahe dem kritischen Bereich in Verbindung mit einem Raney-Nickel-Katalysator war bezüglich der Öl-Ausbeute am vielversprechendsten. Zur Optimierung der Prozessparameter wurden die Reaktionszeit und der Wasserstoffanfangsdruck variiert. Weiterhin wurden drei verschiedene Raney-Nickel-Katalysatoren erprobt. Eine Erhöhung der Temperatur war aufgrund des hohen Wasserdampfdrucks systembedingt nicht möglich.

### 3.2.1.3.1 Fraktionierung der Produkte

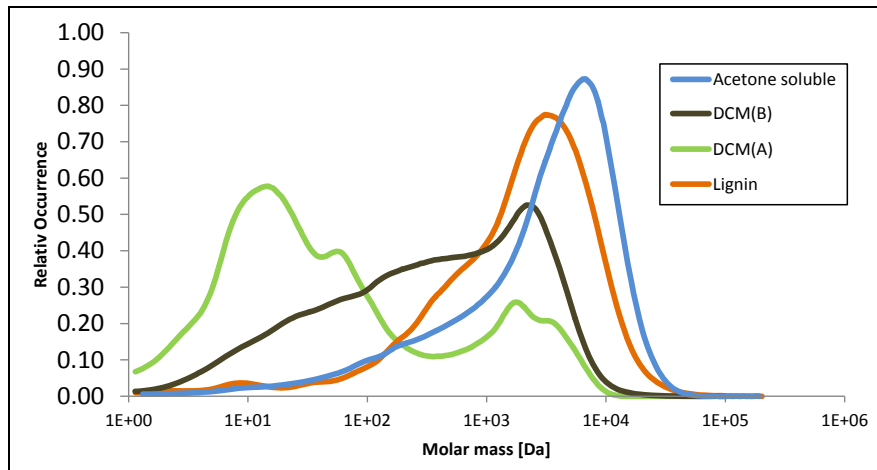
Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wurde der Autoklaveninhalt in einen Druckabscheider entspannt. Dampfförmige Produkte wurden auf diese Weise aus dem heißen Reaktor entfernt. Um eine möglichst vollständige Erfassung der entstehenden mono- und oligomeren Abbauprodukte zu gewährleisten, wurde nach Versuchsende der Druckabscheider mit Dichlormethan (DCM) gespült und die darin löslichen Produkte aufgenommen und zusammen mit dem Wasser in einen Scheidetrichter überführt. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit DCM ausgeschüttelt. Die DCM-Fraktion aus dem Abscheider wurde mit DCM(A) bezeichnet.

Der Autoklav benötigt ca. 1,5 h, um von 360 °C auf 100 °C abzukühlen. Ab Erreichen der 100 °C wurde über die Spritzenpumpe das Reaktionsgefäß mit DCM beschickt und unter Rühren über Nacht abgekühlt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurde die DCM-Suspension entnommen und filtriert. Die DCM-löslichen Anteile wurden als DCM(B) bezeichnet. Die Summe der DCM-löslichen Komponenten (A + B) wird nachfolgend als „Öl“ bezeichnet. Zusätzlich wurde der Autoklav bei 100 °C mit Aceton ausgekocht. Der Filtrerrückstand wird erschöpfend mit Aceton extrahiert. Die acetonlösliche Fraktion wird nachfolgend als „Teer“ bezeichnet. Der Extraktionsrückstand wird abzüglich des Katalysators als Koks bezeichnet. Öl-, Teer- und Koksausbeuten wurden nach Abzug des Lösungsmittels gravimetrisch bestimmt. Eine schematische Darstellung der Produktaufarbeitung ist Abb. 243 zu entnehmen.



**Abb. 243: Schema des Aufarbeitungs- und Fraktionierungsablaufs** (Quelle: Uni-HH/TI)

Durch diese Vorgehensweise konnte eine Trennung von nieder- und hochmolekularen Fraktionen erzielt werden. In Abb. 244 sind die Molmassenverteilungen der jeweiligen Fraktionen und des eingesetzten Lignins dargestellt. Zu erkennen ist, dass die DCM(A)-Fraktion überwiegend aus Monomeren und Dimeren besteht. DCM(B) besteht zu ähnlichen Anteilen aus Monomeren und Oligomeren. Die Teer-Fraktion hingegen hat eine größere molare Masse als das eingesetzte Lignin. Dies ist durch Polymerisation von oligomeren Abbauprodukten im Reaktor nach Überführung der Monomeren in den Druckabscheider und die damit einhergehende Entfernung des Wassers zu erklären. Da eine zügige Abkühlung des Autoklaven nicht möglich ist, verbleiben die Oligomeren bei hoher Temperatur im Reaktor.

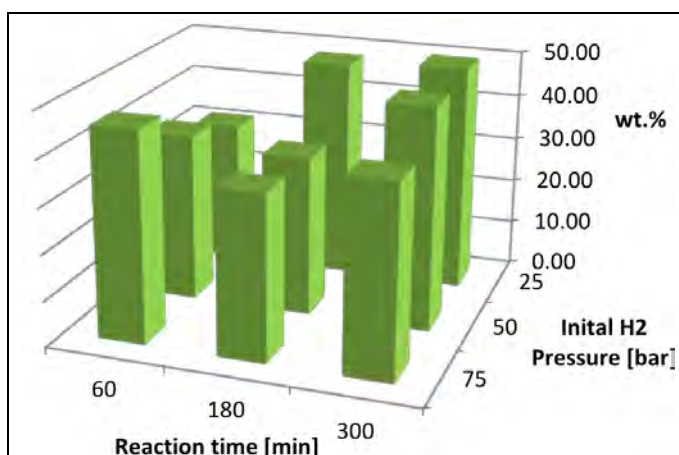


**Abb. 244: Molmassenverteilung der Fraktionen DCM(A), DCM(B) und Aceton-Lösliches, sowie des Lignins 150-L;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav,  $p_0(\text{H}_2) = 50 \text{ bar}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $T = 360 \text{ °C}$ , 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.1.3.2 Einfluss der Reaktionszeit und des Wasserstoffdrucks

Bei der Optimierung der Prozessparameter sollte zunächst der DCM-lösliche Anteil maximiert werden. In den Autoklaven wurden 25 g Lignin (OL-150) in 50 ml Wasser zusammen mit 3 g Raney 3202 Nickel thermochemisch umgesetzt. Die Reaktionszeit wurde zwischen 60 min und 300 min und der Wasserstoffanfangsdruck im Bereich von 25 bar und 75 bar variiert. Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass bei allen Versuchen mit 25 bar Anfangsdruck und dem Versuch mit 50 bar und 300 min in Anlehnung an die Versuche im halb-kontinuierlichen und kontinuierlichen Betrieb noch keine Fraktionierung von DCM-löslichem im Abscheider und im Reaktor vorgenommen wurde. Bei allen anderen Versuchen wurden DCM(A) und DCM(B) separat ermittelt und aufgearbeitet und die Ergebnisse für die Massenbilanz addiert.

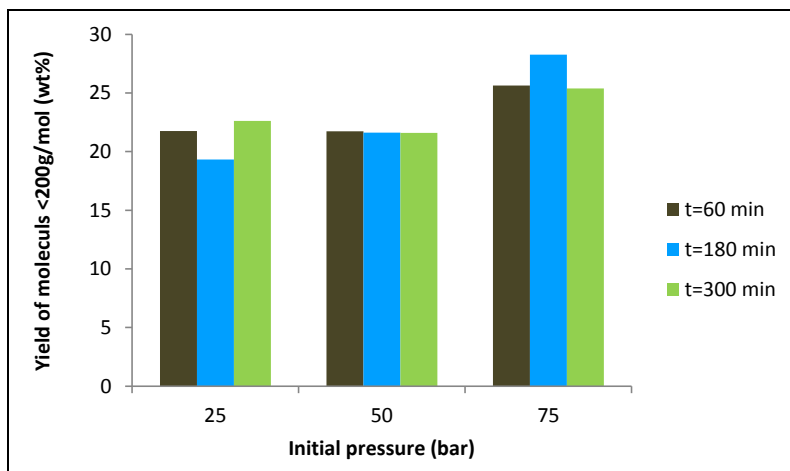
Innerhalb dieser Parametergrenzen konnten Öl-Ausbeuten im Bereich von 31 Gew.-% bis 49 Gew.-% erzielt werden. Die höchsten Ausbeuten konnten bei 25 bar Wasserstoffanfangsdruck und 180 min, bzw. 300 min sowie bei 50 bar und 300 min ermittelt werden (Abb. 245).



**Abb. 245: Öl-Ausbeuten (in Prozent bezogen auf atro Lignin) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav,  $T = 360 \text{ °C}$ , 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)

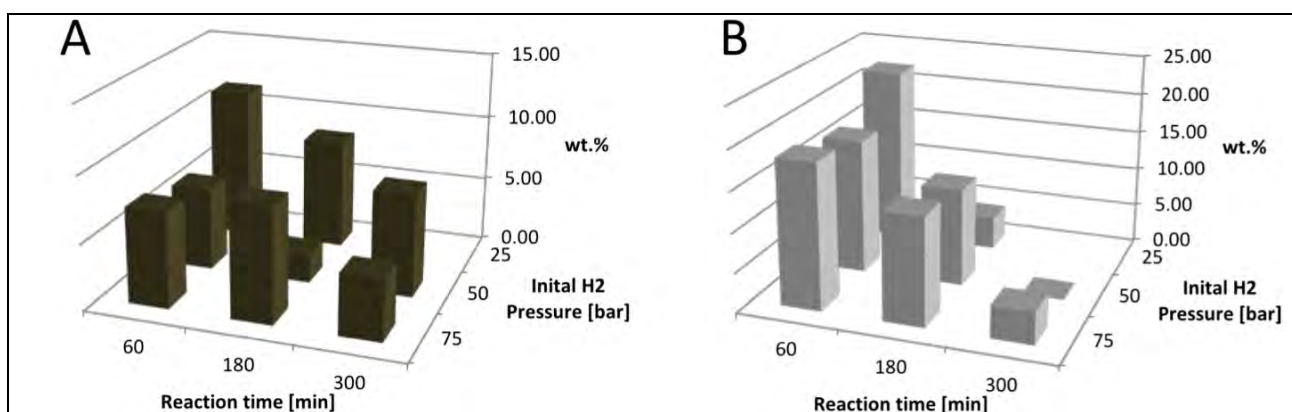
Durch die Messung der Molmassenverteilung per Gelpermeations-Chromatographie (GPC) und der Errechnung der Flächenanteile mit einer Molekülgröße von  $< 200 \text{ g/mol}$  kann zusammen mit

der gravimetrisch ermittelten Ausbeute die Ausbeute an Molekülen < 200 g/mol kalkuliert werden. Diese ist bei 180 min und 75 bar (Abb. 246) maximal.



**Abb. 246:** Ausbeute an Molekülen kleiner 200 g/mol (in Prozent, bezogen auf atro Lignin) in Abhängigkeit von Wasserstoffanfangsdruck und Reaktionszeit; Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)

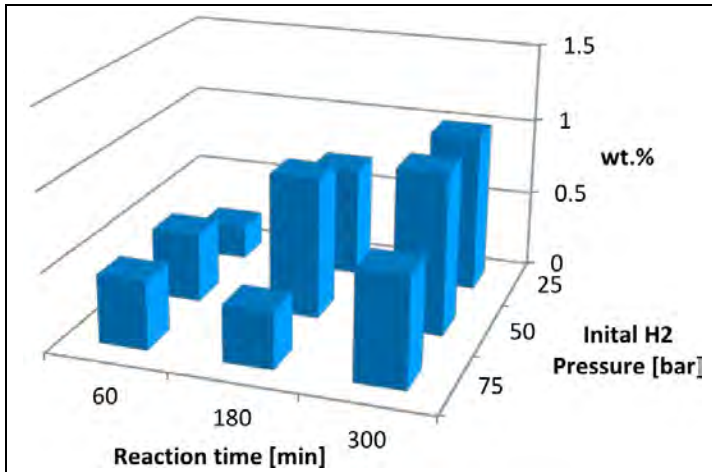
Die Teerausbeute variierte zwischen 2,1 % ( $p_0 = 50$  bar,  $t = 180$  min) und 11,5 % ( $p_0 = 25$  bar,  $t = 60$  min). Bei allen anderen Kombinationen von Druck und Zeit können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden (Abb. 247A). Die Ausbeute an Koks wird durch eine längere Reaktionszeit verringert (Abb. 247B).



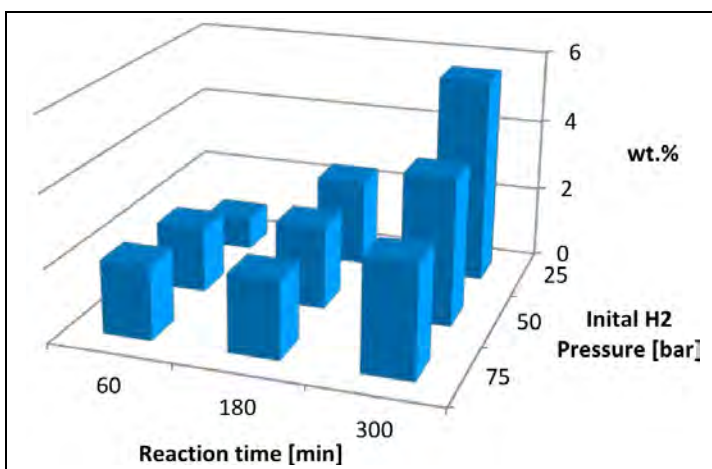
**Abb. 247:** **A:** Teer-Ausbeuten (in Prozent, bezogen auf atro Lignin) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck. **B:** Koks-Ausbeute (in Prozent, bezogen auf atro Lignin) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck; Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Wert bei 25 bar und 300 min nicht ermittelt) (Quelle: Uni-HH/TI)

Eine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionszeit ist bei der Öl-Zusammensetzung festzustellen. Die Ausbeute an Phenol (Abb. 248) nimmt mit längerer Reaktionszeit zu. Ein höherer Wasserstoffanfangsdruck wirkt sich hingegen negativ auf die Phenol-Ausbeute aus.

Ein ähnliches Verhalten kann auch generell bei den GC-nachweisbaren, nicht methoxylierten Phenolderivaten festgestellt werden. Ebenfalls führt hier eine Erhöhung der Reaktionszeit zu einer Ausbeutesteigerung (Abb. 249). Eine Erhöhung des Wasserstoffdrucks bewirkt hingegen eine Abnahme an Phenolderivaten.

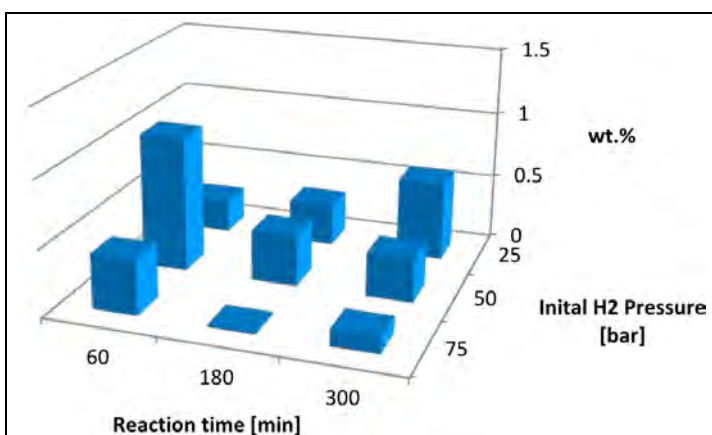


**Abb. 248: Phenol-Ausbeuten im Öl (quant. mittels GC/MS-FID) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck, bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)

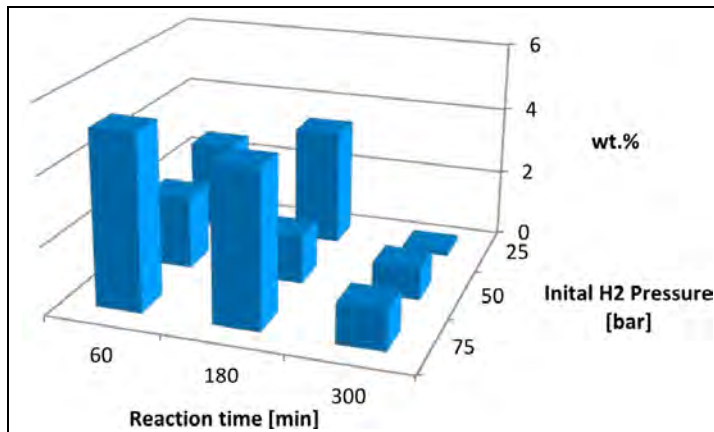


**Abb. 249: Ausbeuten Phenolderivate ohne Methoxylgruppe im Öl (quant. mittels GC/MS-FID) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck, bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)

Ein anderes Verhalten zeigen die methoxylierten Phenole (Abb. 250). Hier kann bei längerer Verweilzeit und höheren Wasserstoffpartialdrücken eine deutliche Abnahme beobachtet werden. Offenbar führen diese Reaktionsbedingungen zu vermehrten Demethoxylierungsreaktionen der Syringol- und Guajakolbausteine was die gesteigerte Ausbeute an nicht methoxylierten Phenolen erklärt. Die Ausbeute an Dihydroxybenzolen (DHB) (Abb. 251) hat ihr Maximum innerhalb der ersten zwei Stunden, insbesondere wenn ein hoher Wasserstoffanfangsdruck herrscht und nimmt anschließend wieder ab.

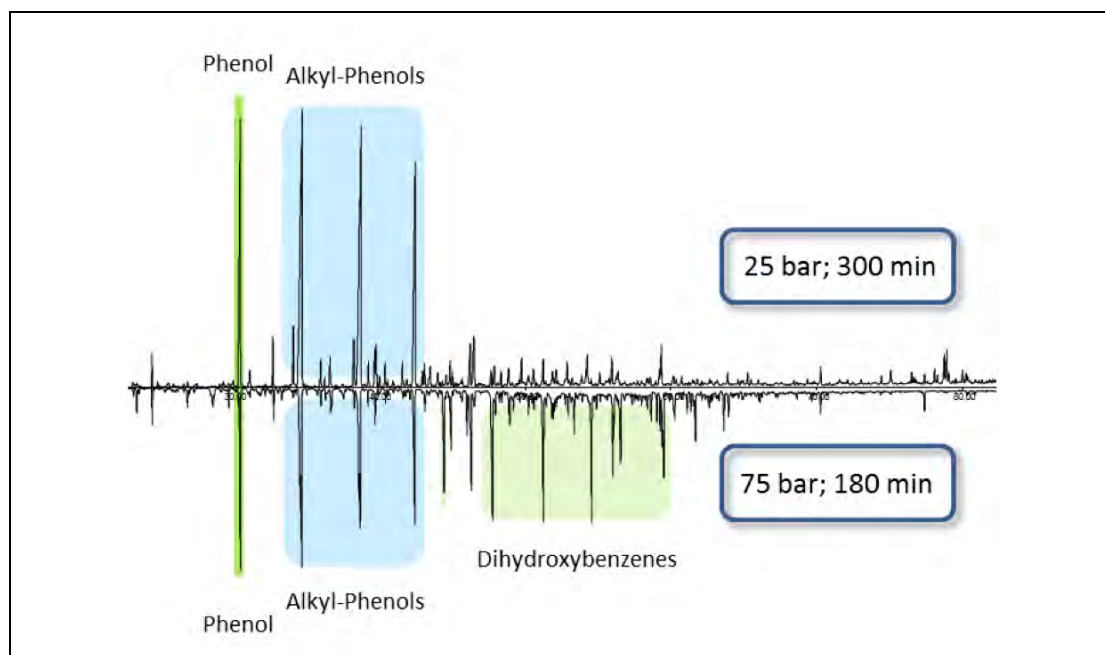


**Abb. 250: Ausbeuten methoxylierter Phenolderivate im Öl (quant. mittels GC/MS-FID) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck, bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)



**Abb. 251: Ausbeute an Dihydroxybenzolen im Öl (quant. mittels GC/MS-FID) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und dem Wasserstoffanfangsdruck, bezogen auf die eingesetzte Ligninmenge; Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, T = 360 °C, 25 g Lignin 150-L, 3 g Raney 3202 Nickel (Quelle: Uni-HH/TI)**

Durch die Wahl der Reaktionszeit und des Wasserstoffpartialdrucks kann die Produktpalette entweder hin zu Phenolderivaten (längere Reaktionszeit und niedriger Wasserstoffdruck) oder zu Dihydroxybenzolen (kürzere Reaktionszeit und hoher Wasserstoffdruck) verschoben werden. Der Einfluss von Druck und Reaktionszeit auf die Öl-Zusammensetzung geht aus Abb. 252 hervor.



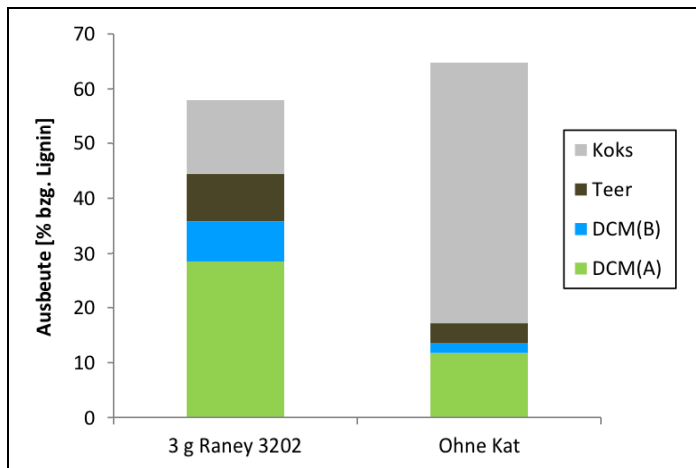
**Abb. 252: Chromatogramme von hydrothermalen katalytische Umsetzungen bei einem Wasserstoffanfangsdruck von 25 bar und einer Reaktionszeit von 300 min (oben), und bei einem Wasserstoffanfangsdruck von 75 bar und einer Reaktionszeit von 180 min (unten). Overlay bei gleicher Skalierung (Quelle: Uni-HH/TI)**

### 3.2.1.3.3 Einfluss von Raney-Nickel-Katalysatoren

Im Gegensatz zur klassischen hydrothermalen Konversionen von Biomasse wurden zusätzlich Raney-Nickel-Katalysatoren in Verbindung mit Wasserstoff eingesetzt. Durch die Zugabe eines Raney-Nickel-Katalysators konnte die Ausbeute an DCM(A) von 11,8 % ohne Katalysator auf 28,2 % gesteigert werden. Der Anteil der DCM(B) Fraktion wurde ebenfalls von 1,8 % auf 7,4 % sowie die Teer Fraktion von 3,6 % auf 8,6 % erhöht. Der Aceton-unlösliche Anteil hingegen konnte signifikant von 47,5 % auf 13,5 % reduziert werden (Abb. 253). Der Einsatz des Raney-Nickels hat

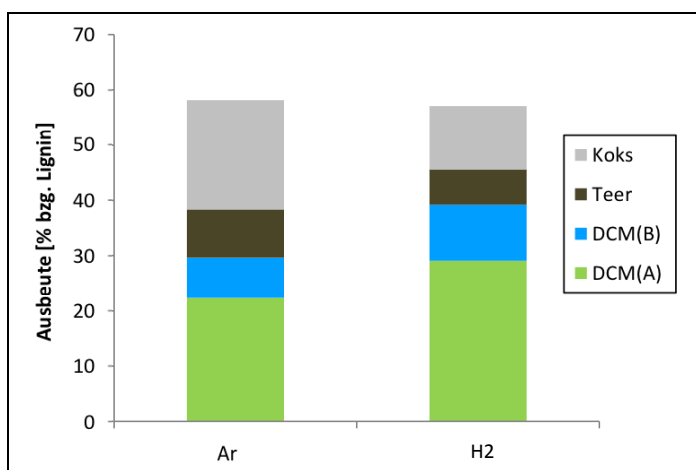


nicht nur einen positiven Einfluss auf die Ausbeute der DCM(A)-Fraktion, sondern auch auf dessen Zusammensetzung. Während ohne Katalysator überwiegend 1,2-Dihydroxybenzol, 4-Methyl-1,2-dihydroxybenzol und 3-Methyl-1,2-dihydroxybenzol durch Hydrolyse der  $\beta$ -O-4-Bindungen und der Methoxy-Gruppen gebildet werden, erhält man mit Katalysator auch Phenol und dessen 3- und 4-alkyl-Derivate.



**Abb. 253: Einfluss des Katalysators-Einsatzes auf die Produktausbeuten;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, 25 g Lignin 150-L,  $p_0(\text{H}_2) = 75 \text{ bar}$ ,  $t = 180 \text{ min}$ ,  $T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$  (Quelle: Uni-HH/TI)

Die deutliche Steigerung der Öl-Fraktion (DCM(A) + DCM(B)) kann im Wesentlichen auf ein verbessertes Spaltungsverhalten durch den Einsatz des Raney-Katalysators zurückgeführt werden. Die Bereitstellung von aktiviertem Wasserstoff durch den Katalysator aus der zur Verfügung gestellten Wasserstoffatmosphäre hat hingegen einen untergeordneten Einfluss auf die Öl-Ausbeute. Wird der Wasserstoff durch Argon ersetzt, so kann zwar eine Reduzierung der DCM-Fractionen erkannt werden, jedoch nicht in dem Umfang wie es ohne Zugabe eines Raney-Katalysators stattgefunden hat (Abb. 254).



**Abb. 254: Einfluss der Wasserstoffatmosphäre;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav,  $p_0(\text{H}_2 \text{ bzw. Ar}) = 75 \text{ bar}$ , 25 g Lignin 170-L, 3 g Raney 3202 Nickel,  $T = 360 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 180 \text{ min}$  (Quelle: Uni-HH/TI)

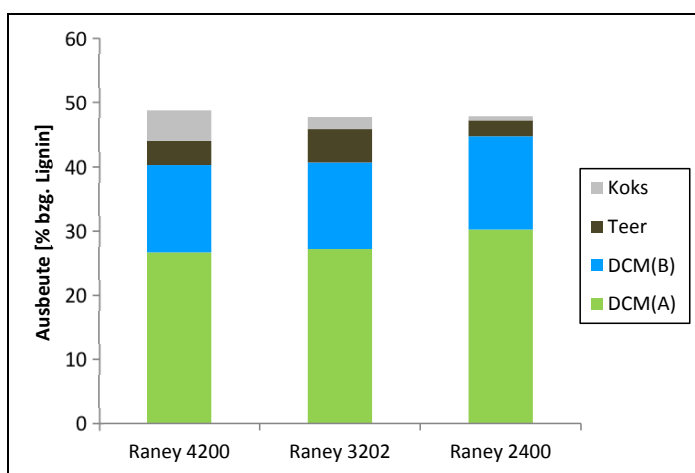
In der Produktzusammensetzung nimmt die Menge an Alkyl-Phenolen zu, ebenso die von Alkyl-Dihydroxybenzolen. Die Phenolmenge bleibt nahezu konstant, die Menge an 1,2-Dihydroxybenzol nimmt hingegen deutlich ab.

Bei der hydrothermalen Konversion von Organosolv-Ligninen wurden drei verschiedene Raney-Nickel-Katalysatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung untersucht (siehe Tab. 86 und Abb. 255).

**Tab. 86: Zusammensetzung eingesetzter Raney-Nickel Katalysatoren** (Quelle: Uni-HH/TI)

	Raney		
	2400	3202	4200
Nickel [%]	> 81,0	> 92,0	> 93,0
Aluminium [%]	6,0 – 13,0	< 6,0	< 6,5
Eisen[%]	<b>2,0 – 3,0</b>	< 0,8	< 0,8
Chrom [%]	<b>2,0 – 3,0</b>	–	–
Molybdän [%]	–	<b>&lt; 1,5</b>	–

Die Zusammensetzung des Raney-Nickel-Katalysators hat einen Effekt auf die erzielten Ausbeuten. Die besten Ausbeuten konnten mit Raney 2400 erzielt werden. Dieser hat einen höheren Eisenanteil und zusätzlich einen Chrom-Anteil. Der Hauptunterschied zwischen Raney 3202 und Raney 4200 ist der Zusatz von Molybdän bei Raney 3202. Dies führt ebenfalls zu einer verbesserten Öl-Ausbeute.



**Abb. 255: Einfluss unterschiedlicher Raney-Nickel Katalysatoren;** Prozessbedingungen: 250-ml-Autoklav, 25 g Lignin K0010-L,  $p_0(\text{H}_2) = 75 \text{ bar}$ , 3 g Katalysator,  $T = 360 \text{ °C}$ ,  $t = 180 \text{ min}$  (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.2 Spaltung von Lignin in Lösungsmitteln (ICT)

Hauptaufgabe des Fraunhofer ICT im Berichtszeitraum war die Untersuchung zur kontinuierlichen Hydrothermolyse von Organosolv-Buchenslignin und -Pappelslignin bei erhöhten Drücken und Temperaturen. Für die basenkatalysierte Spaltung (BCD) wurde eine Anlage vom Fraunhofer ICT genutzt. Das folgende Fließbild (Abb. 256) zeigt schematisch den Aufbau dieser Anlage

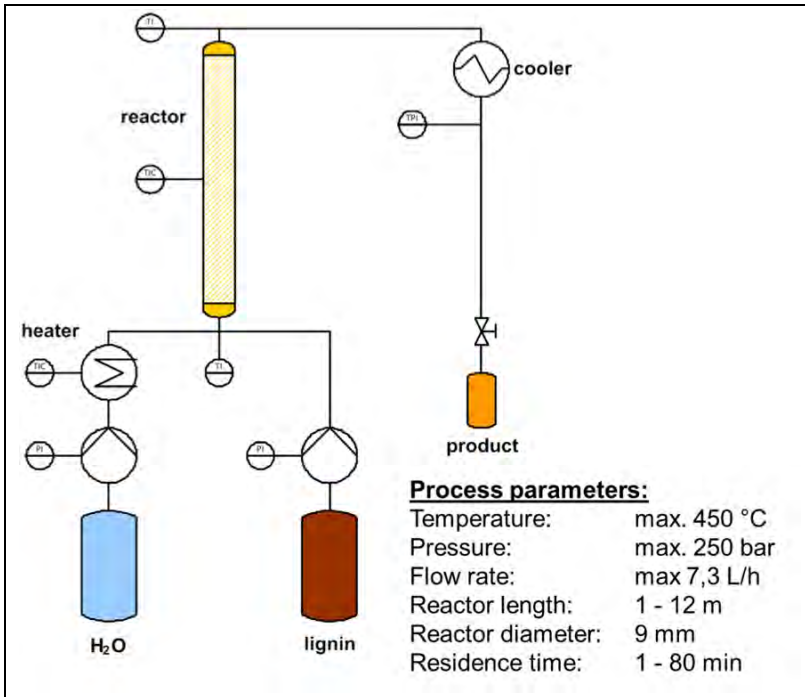


Abb. 256: Fließbild der Anlage zur basenkatalysierten Spaltung vom Fraunhofer ICT (Quelle: ICT)

Die basische Ligninlösung trifft auf den vorerhitzten Wasserstrom am Mischpunkt und durchläuft den Reaktor in einer definierten Verweilzeit, bei definierter Temperatur und definiertem Druck. Im Anschluss wird das sog. Reaktorwasser abgekühlt sowie druckentspannt und kann am Ende der Anlage entnommen werden. Dieses Reaktorwasser enthält die höhermolekulare Teerfraktion sowie die niedermolekulare Ölfraction. Durch ein etabliertes Aufreinigungsverfahren werden diese Fraktionen separiert. Die schematische Darstellung ist in der folgenden Abb. 257 zu sehen.

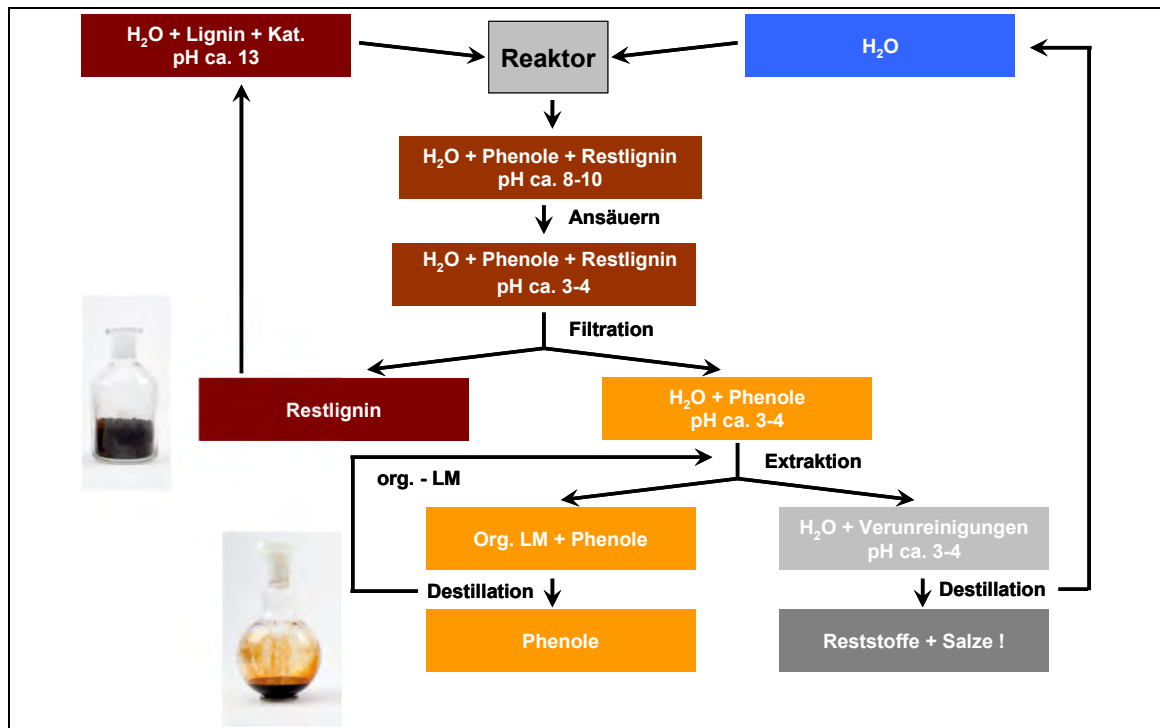


Abb. 257: Schematische Darstellung der Aufarbeitung des Reaktorwassers aus der BCD (Quelle: ICT)

Das Reaktorwasser aus der BCD wird auf einen pH-Wert von 3 – 4 eingestellt. Dabei fällt das höhermolekulare Lignin als Teerfraktion aus und wird abfiltriert. Im Filtrat sind die niedermolekularen Fraktionen (Phenolderivate) enthalten, welche durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel wie Methylisobutylketon (MIBK) extrahiert werden. Durch eine optimierte Reaktionsführung kann die wässrige Fraktion aufgereinigt und für den folgenden Prozess der BCD genutzt werden.

### 3.2.2.1 Basenkatalysierte Hydrothermolysen von Buchenlignin

Für Buchenlignin wurden aufgrund von Vorversuchen mit den Modellsubstanzen Guajacol und Syringol Spalt-Versuche in einem Temperaturbereich von 300 – 350 °C, bei Verweilzeiten zwischen 150 – 600 s durchgeführt. Die Basenkonzentration war bei den ersten Versuchen konstant bei 2 % und die eingesetzte Menge an Lignin in der Ausgangslösung bei 10 %. Im untersuchten Parameterbereich (Abb. 258) lagen die Ausbeuten an niedermolekularen Spaltprodukten (Öl) immer bei rund 22 Gew.-% (bezogen auf eingesetztes Lignin).

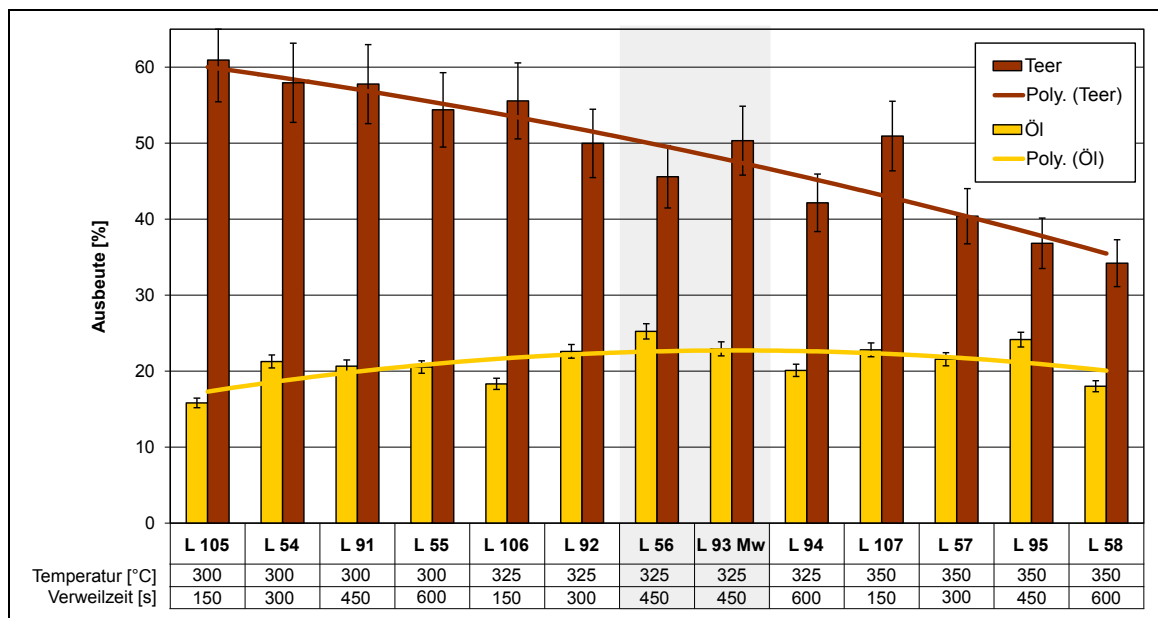


Abb. 258: Ausbeuten der Teer- und Ölfraction der Ligninspaltung (Quelle: ICT)

Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigender Temperatur und Verweilzeit die Ausbeute an höhermolekularen Spaltprodukten (Teer) deutlich abnahm, während die Ölausbeute nahezu konstant blieb. Versuch L 56 lieferte die höchste Ölausbeute. Dieser Versuch wurde dreimal wiederholt, um die Reproduzierbarkeit zu belegen (L93 Mw).

In Abb. 259 sind die Einflüsse der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit auf die Produktverteilung der basenkatalysierten Spaltung von Lignin zu sehen. Bei steigender Verweilzeit nimmt der Anteil der o-Hydroxyphenolderivate (Catechole) stetig zu. Noch größeren Einfluss auf diese Produkte hat eine steigende Reaktionstemperatur. Gebildet werden die o-Hydroxyphenolderivate aus Syringolen, einer der Grundstrukturen des Buchenholzlignins. Buchenlignin ist ein G/S-Lignin, das bedeutet, dass im Ligninmakromolekül der Anteil an Guajacolen höher ist als der Anteil an Syringolen. Aus Syringolen entstehen bei längerer Verweilzeit und hoher Temperatur Catechole. Allerdings steigt unter diesen Bedingungen auch der Anteil an oligomeren Verbindungen in dieser Ölphase.

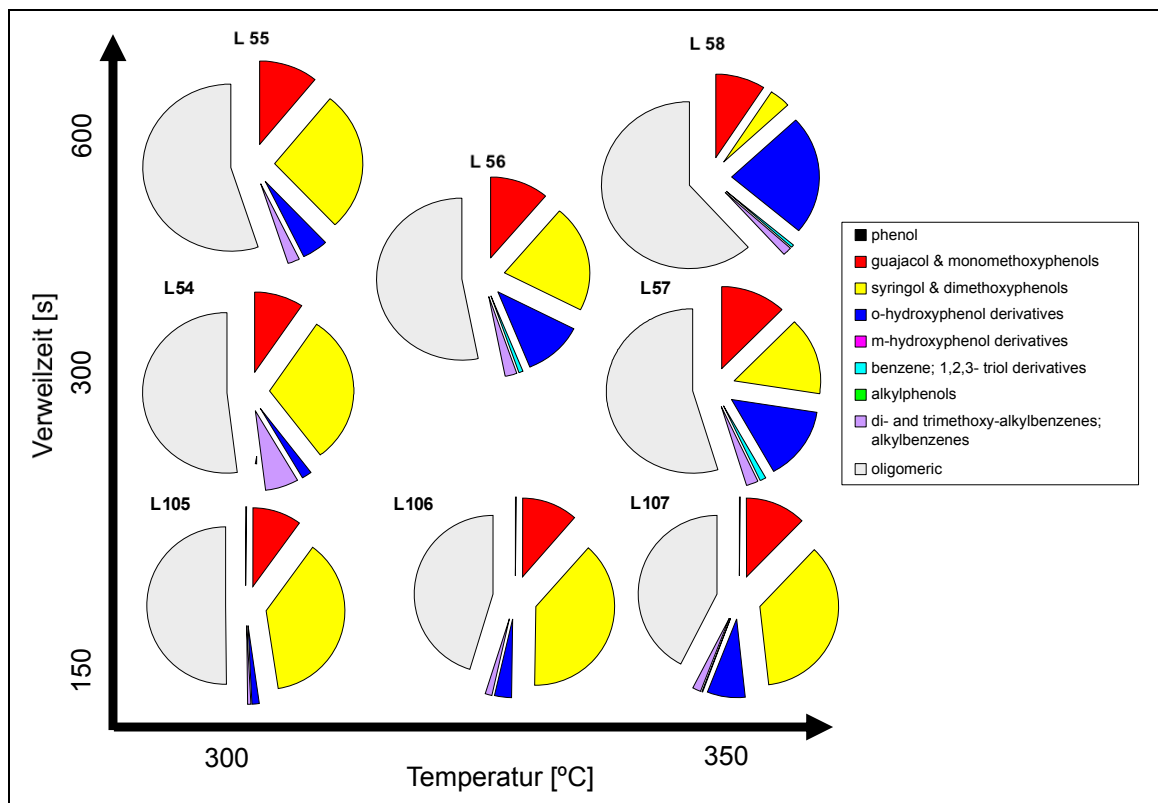


Abb. 259: Einfluss der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit auf die Produktverteilung der Ölphase aus dem BCD Prozess (Quelle: ICT)

Zusätzlich wurde der Einfluss der Basenkonzentration auf die Ausbeuten an Teer und Öl im Gesamtprozess der BCD getestet. Hierbei wurden Basenkonzentrationen von 1 – 4 % gewählt. Die Ergebnisse sind in Abb. 260 aufgezeigt.

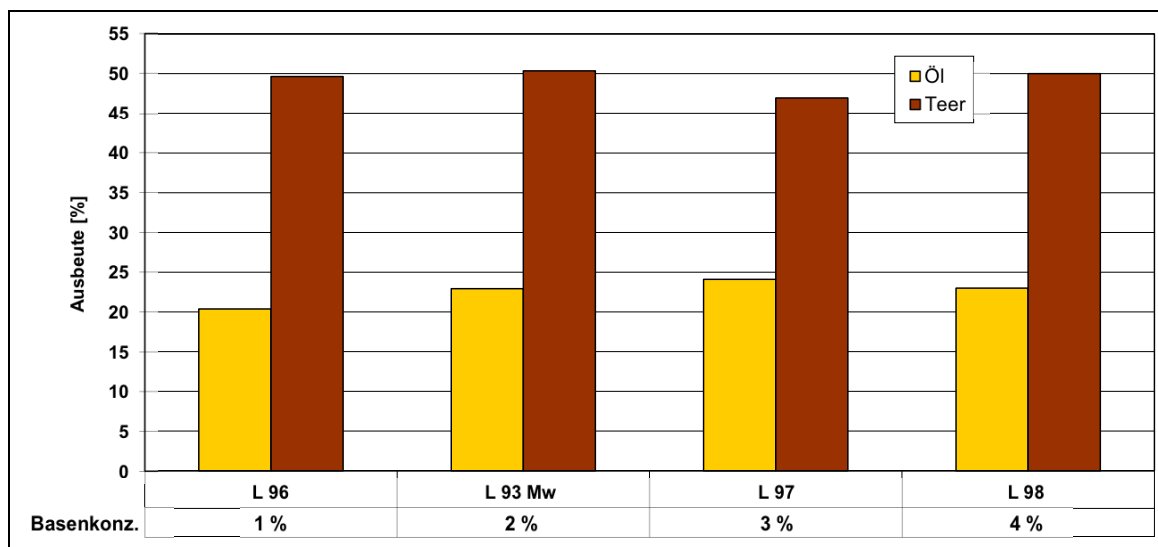


Abb. 260: Einfluss der Basenkonzentration auf die Ausbeute Teer und Öl beim BCD Prozess; Verweilzeit = 450 s; T = 325 °C (Quelle: ICT)

Die Basenkonzentration hat im gewählten Bereich von 1 – 4 % keinen signifikanten Einfluss auf die Teer- und Ölausbeuten. Allerdings ist bei einer mittleren Basenkonzentration von 2 % die Sum-

me aus Teer und Öl am höchsten. Das bestätigt, dass eine Basenkonzentration von 2 % für die BCD ausreichend effektiv ist.

Des Weiteren wurde getestet, ob die Ligninkonzentration in der Ausgangslösung auf 15 % gesteigert werden kann. Bei diesen Versuchen konnte die Teerausbeute um 10 % gesteigert werden, allerdings wurden 6 % weniger Öl generiert. Daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

### 3.2.2.1.1 Fraktionierung der Ölphase

Um eine weitere Fraktionierung der Ölphase zu erhalten, wurde diese in weiteren Versuchen mittels sc-CO<sub>2</sub> extrahiert sowie die Trennmöglichkeit mittels Membranfiltration untersucht.

Bei der Fraktionierung mittels sc-CO<sub>2</sub> wurden zuerst einige Modellsubstanzen untersucht, die den in der Ölphase enthaltenen Verbindungen ähnlich sind. Es sollten die Eigenschaften dieser Modellsubstanzen getestet werden. Sie sind in Tab. 87 zusammengefasst.

Für die Versuche wurde eine Kolonne mit SiC gefüllt. Die Versuche liefen bei einem mittleren Druck von 300 bar und einer Temperatur von 50 °C einer Verweilzeit von 30 min und einem CO<sub>2</sub>-Durchfluss von 1,67 mL/min. Die Kolonne wurde nach dem Versuch mit Ethanol gespült um den Rückstand zu bestimmen. Abb. 261 zeigt die Verteilung der Ölbestandteile nach der Extraktion. In den beiden Phasen der CO<sub>2</sub>-Extraktion von BCD-Öl (Extrakt und Rückstand) lassen sich gezielt Komponenten anreichern. So besteht der Rückstand fast ausschließlich aus Oligomeren, die Monomerfraktion wurde extrahiert. Die erwartete Trennschärfe ist aber nicht gegeben. Somit ist nur eine Teilfraktionierung z.B. in Oligomere und Monomere zu erzielen.

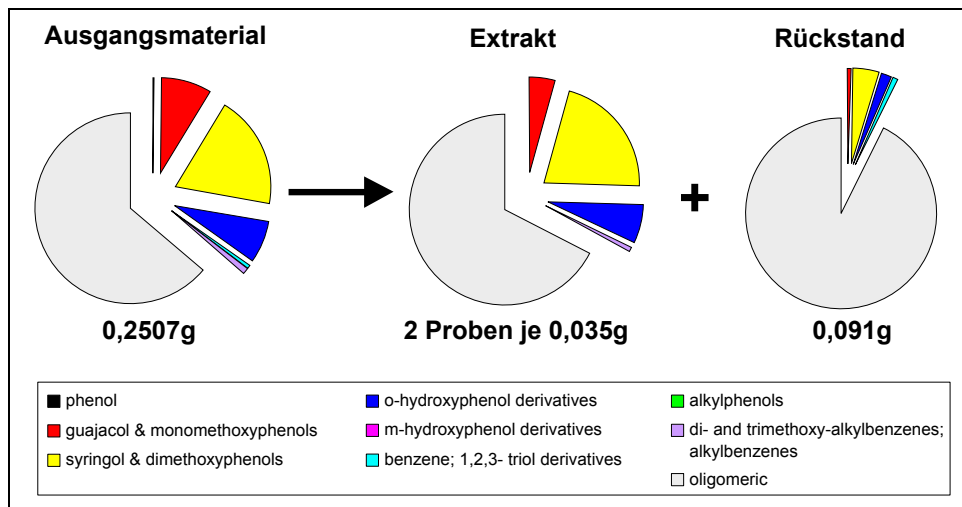
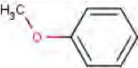
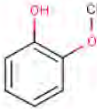
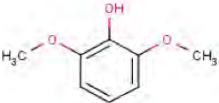
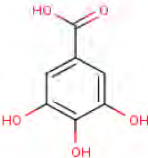
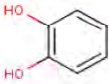
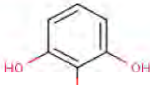
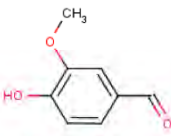
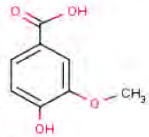
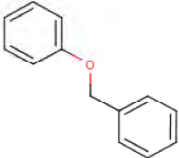
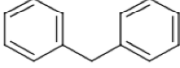


Abb. 261: sc-CO<sub>2</sub> Extraktion einer Ölphase (Quelle: ICT)

Tab. 87: Eigenschaften von Standardsubstanzen der Ligninspaltprodukte (Quelle: ICT)

Name	Cas-Nr.	MW	Formel	Löslichkeit in CO <sub>2</sub> bei 20°C	Löslichkeit in scCO <sub>2</sub> bei 50°C	Löslichkeit in wässriger KOH	Löslichkeit in MeOH	Löslichkeit in Ethylacetat
Anisole	100-66-3	108,139		nicht löslich	löslich CP: 42°C/98,7bar	nicht löslich	löslich	löslich
Guaiacol	90-05-1	124,138		teilweise löslich CP: 18°C/184,9bar Rest tropfenförmig	teilweise löslich CP: 46°C/252,6bar Rest tropfenförmig	schlecht löslich	löslich	löslich
Syringol Pyrogallol 1,3-dimethyl ether	91-10-1	154,164		nicht löslich	teilweise löslich CP: 46,5°C/116,6bar Rest pulverförmig	schlecht löslich gelblich	löslich	löslich
Gallic acid 3,4,5 Trihydroxybenzoic acid	149-91-7	170,120		teilweise löslich CP: 20°C/149,1bar Rest klumpig	teilweise löslich CP: 50,4°C/127,7bar Rest klumpig	schwer löslich braun	löslich	nicht löslich
Catechol	120-80-9	110,111		teilweise löslich CP: 20°C/193,6bar Rest klumpig	teilweise löslich CP: 45,4°C/105,6bar Rest klumpig	nicht löslich bäunlich	löslich	löslich
Pyrogallol	87-66-1	126,110		nicht löslich	teilweise löslich CP: 56,4°C/154,2bar Rest pulverförmig	löslich braun	löslich	löslich
Vanillin	121-33-5	152,150		löslich CP: 19°C/53,8bar	-	löslich gelblich	löslich	löslich
Vanillic acid 4-Hydroxy-3-methoxybenzoic acid	121-34-6	168,147		nicht löslich	teilweise löslich CP: 49,75°C/230,0bar	löslich gelb	löslich gelblich	nicht / schlecht löslich trüb
Benzylphenyl ether	946-80-5	184,237		löslich CP: 20°C/54,6bar	-	nicht löslich	nicht löslich	löslich
1,1'-Methylenebisbenzene	101-81-5	168,243		löslich CP: 20°C/48,7bar	-	nicht löslich	löslich	löslich

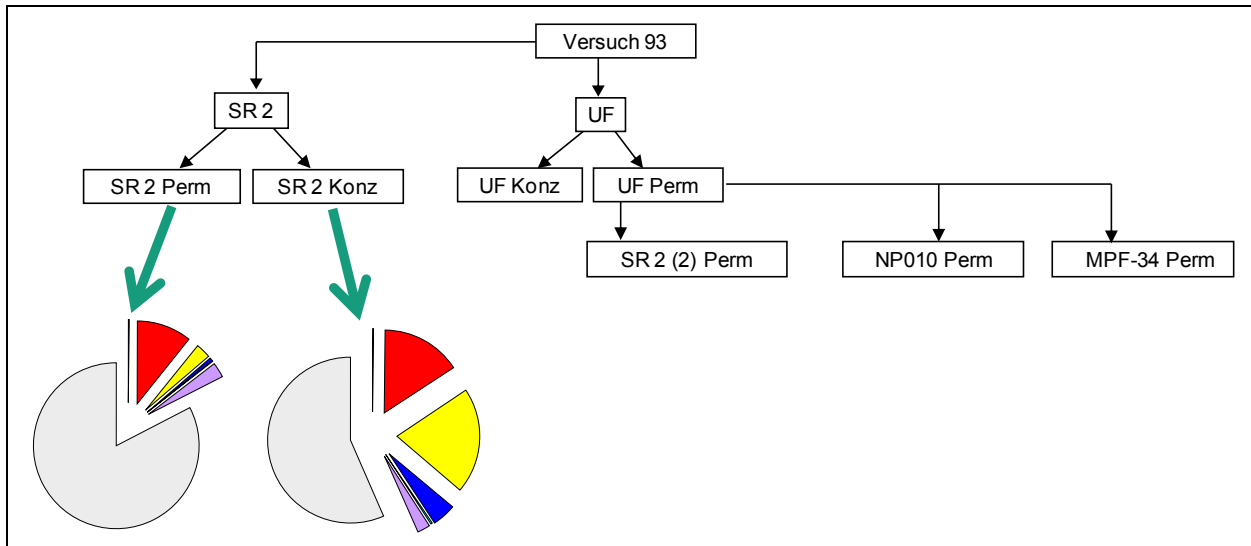
Das Reaktorwasser wurde nach der Hydrothermolysen/basenkatalysierten Spaltung einer zweistufigen Membranfiltration unterworfen. Die Auswahl dieser Membran erfolgte über Modelllösungen. Das verfolgte Versuchsschema ist in Abb. 262 dargestellt.

In der ersten Stufe wurde das Reaktorwasser (~1.500 g/mol + NaOH/H<sub>2</sub>O) mittels einer Nanofiltrationseinheit (NF cut-off ~400 g/mol) filtriert. Das Filtrat beinhaltet die Monomer-/Oligomereinheiten incl. NaOH/H<sub>2</sub>O. In einer Umkehrosmoseeinheit (UO ~100 g/mol) wurde die organische Phase weiter aufkonzentriert. Eine komplette Abtrennung konnte aber nicht erreicht werden.

Die Membranauswahl erfolgte zum einen nach dem besten Salzurückhalt. Zum anderen wurde darauf geachtet, Membranen unterschiedlicher Hersteller einzusetzen. Bezüglich des pH-Wertes der Modelllösung wurden alle Membranen im Grenzbereich betrieben. Der erste Trennschnitt liegt im

Bereich von ca. 400 – 500 g/mol. Als Vorlage diente das Produkt aus Versuch L 93. Die Membranen wurden nach der molekularen Trenngrenze ausgewählt, die im Bereich des Trennziels liegt. Somit ergibt sich die Nanofiltration als zu verwendende Membranklasse.

In Abb. 262 ist zu erkennen dass durch die Nanofiltration zwar keine Trennung aber eine Aufkonzentrierung der monomeren Bestandteile erzielt werden konnte.



**Abb. 262: Schematische Darstellung der Membranversuche zur Auftrennung der Reaktionsgemische aus der Hydrothermolysel (Quelle: ICT)**

Sämtliche UO-Membranen besitzen eine Trennschicht aus Polyamid (PA). PA ist laut recherchierter Literatur unbeständig gegen Phenol (Literaturbeispiel: 9 %iges Phenol). Da es sich bei Guajacol um einen Phenoether handelt, der 20 %ig zugefügt und während des Versuchs noch zudem aufkonzentriert wurde, erscheint dies als Ursache für die erfolgten Membranschädigungen. Die Ultrafiltration hat somit nicht die gewünschten Ergebnisse gebracht. Eine durchgeführte Recherche ergab keine weiteren Möglichkeiten, UO-Membranen aus anderem Material zu erhalten. Die letztlich verbleibende modifizierte PA-Membran von *Trisep* erwies sich ebenfalls als nicht beständig gegenüber den Testlösungen und den Ölproben. Zu diesem Trennprozess sind weiterführende Arbeiten notwendig, z.B. mittels geätzter Metallmembranen oder Keramikmembranen.

### 3.2.2.2 Basenkatalysierte Hydrothermolysel von Pappellignin

In der weiteren Projektlaufzeit wurde geprüft, ob sich Pappellignin analog zu Buchenlignin verhält und durch eine hydrothermale Spaltung zu hohen Ausbeuten an Phenolderivaten abgebaut werden kann. Für die ersten Versuche wurden die Prozessparameter von Buchenlignin übernommen (Versuche LP 16 bis LP 24).

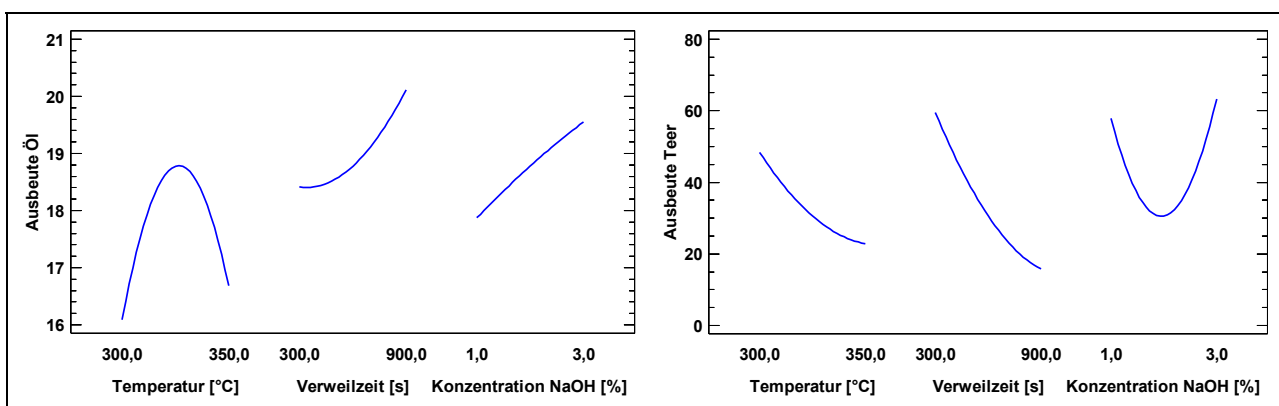
Zusätzlich wurde die statistische Versuchsplanung herangezogen. Dabei wurde der Temperaturbereich ebenfalls zwischen 300 °C und 350 °C variiert. Die Verweilzeiten lagen zwischen 150 und 900 Sekunden. Des Weiteren wurde eine Basenkonzentration zwischen 1 % und 3 % gewählt (Versuche LP 01 bis LP 15). Um den Einfluss der Prozessparameter Temperatur (T), Verweilzeit (t) und Basenkonzentration (c(NaOH)) auf die Ausbeute sowie die Qualität der erhaltenen Extrakte (Teere und Öle) zu bestimmen, wurden im Rahmen dieser Versuchsplanung somit 24 Screening-Experimente durchgeführt. Die Parameter dieser Experimente sind in Tab. 88 zusammengefasst.



**Tab. 88: Versuchsbedingungen aus der statistischen Versuchsplanung;** Variiert wurden Temperatur (T), Verweilzeit (t) und Basenkonzentration (c(NaOH)) (Quelle: ICT)

Versuchs- bezeichnung	Versuchsparameter			Versuchs- bezeichnung	Versuchsparameter		
	T [°C]	t [sec]	c (NaOH) [%]		T [°C]	t [sec]	c (NaOH) [%]
LP-01	300	300	2	LP-16	300	150	2
LP-02	350	600	3	LP-17	325	150	2
LP-03	350	900	2	LP-18	350	150	2
LP-04	325	900	3	LP-19	325	300	2
LP-05	325	600	2	LP-20	300	600	2
LP-06	325	300	3	LP-21	350	600	2
LP-07	350	600	1	LP-22	300	450	2
LP-08	350	300	2	LP-23	325	450	2
LP-09	325	600	2	LP-24	350	450	2
LP-10	325	900	1				
LP-11	300	600	3				
LP-12	325	300	1				
LP-13	300	600	1				
LP-14	300	900	2				
LP-15	325	600	2				

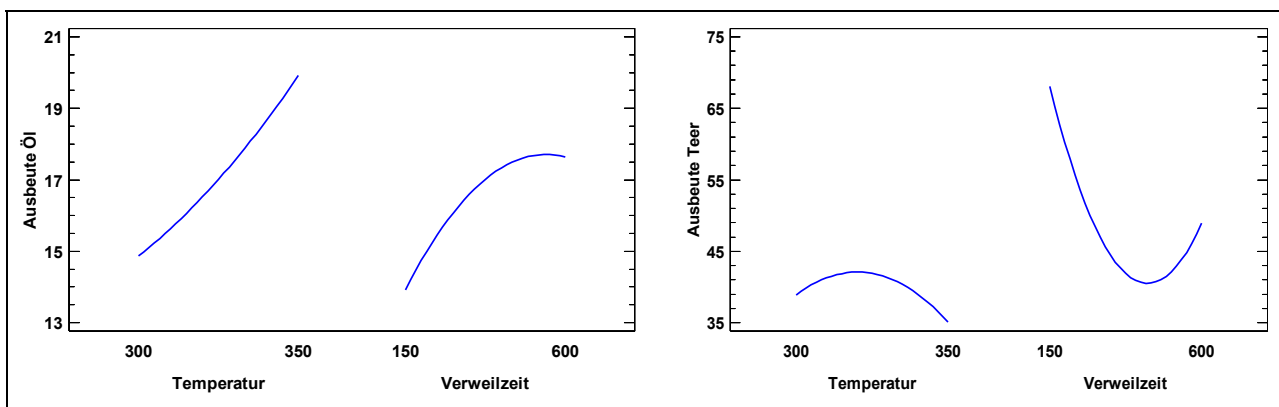
In Bezug auf die Ausbeuten an niedermolekularen Spaltprodukten (Öl) lag der höchste Wert bei ca. 21 Gew.-% (bezogen auf eingesetztes Lignin) im untersuchten Parameterbereich. Die folgenden Grafiken zeigen die Parametereinflüsse auf die Ausbeuten an Öl und Teer. Im Vergleich zu den Ergebnissen der hydrothermalen Spaltung von Buchenlignin ist der Einfluss der Prozessparameter bei Pappellignin tendenziell gleich. Die folgenden Abb. 263 zeigen die Haupteffekte des Parameterscreening der Versuche LP-01 – LP-15 auf die Ausbeuten an Teer und Öl.



**Abb. 263: Auswertung der Screeningversuche LP-01 – LP-15 nach Ölausbeute (links) Teerausbeute (rechts)** (Quelle: ICT)

Deutlich zu erkennen ist, dass die Verweilzeit einen signifikanten Einfluss auf die Öl- und Teerausbeuten besitzt. Mit steigender Verweilzeit nimmt die Ölausbeute stetig zu bei einem gleichzeitigen Abbau der Teerfraktion. Die Temperatur hat ebenfalls einen starken Einfluss auf die Bildung der Spaltprodukte. Mit steigender Reaktionstemperatur nimmt die Ölausbeute zu und die Teerbildung ab. Ab einer Temperatur von 325 °C nimmt die Ölausbeute wieder ab. Ab dieser Temperatur folgen Zersetzungsreaktionen des Polymermoleküls zu Ameisensäure, Methanol, CO<sub>2</sub> etc. Auch eine erhöhte Basenkonzentration wirkt sich positiv auf die Ölausbeute aus. Je alkalischer das Reaktorwasser ist, desto höher wird die Zugänglichkeit der Etherbrücken – durch Reduzierung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen – und das gebildete Carbeniumion des abgespaltenen Guajacols wird besser stabilisiert.

Die Haupteffekte der Versuche LP-16 bis LP-24 sind in den folgenden Abb. 264 dargestellt. Diese Versuche wurden unter exakt gleichen Versuchsbedingungen wie die Spaltung von Buchenholzlignin durchgeführt, um das Verhalten beider Lignine vergleichen zu können. Mit steigender Temperatur nimmt die Ölausbeute zu und die Teerausbeute ab. Ebenso verhält es sich bei der Verweilzeit.



**Abb. 264: Auswertung der Screeningversuche LP-016 – LP-24 nach Ölausbeute (links) Teerausbeute (rechts)** (Quelle: ICT)

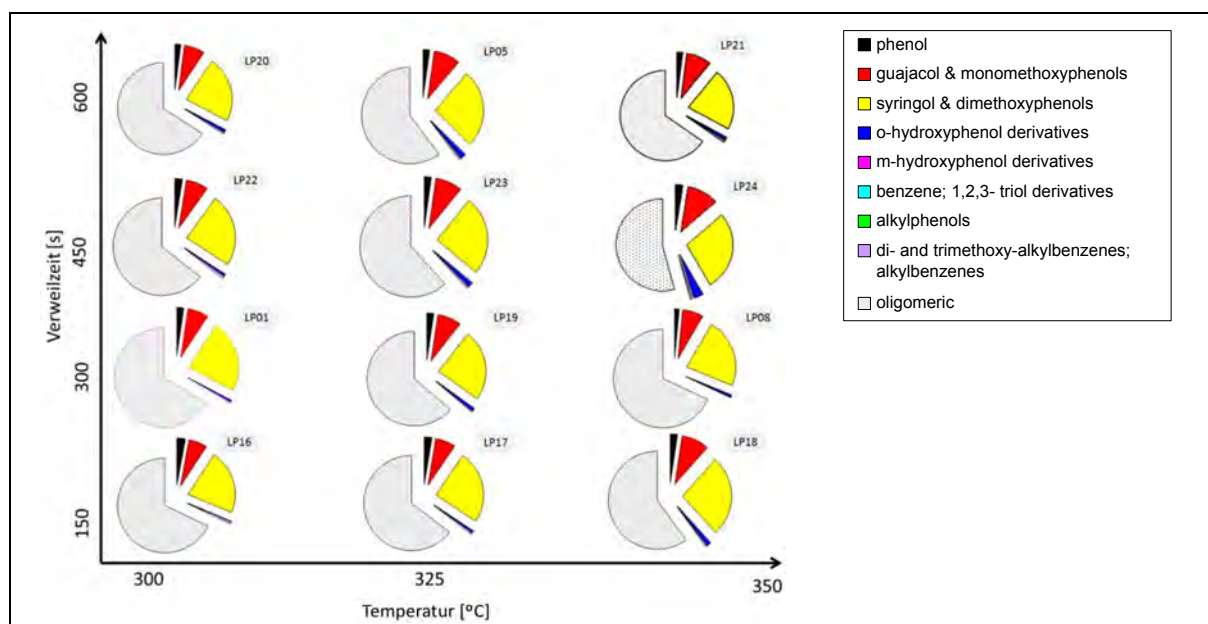
Die Ölausbeuten beider Laubholzlignine sind somit vergleichbar hoch. Die vergleichsweise höchste Ölausbeute (20,6 %) bei der Hydrothermolyse von Pappellignin erhält man – laut statistischer Versuchsplanung – bei einer Temperatur von 320 °C, einer Reaktionszeit von 900 s und einer Basenkonzentration von 3 % im Ausgangsmaterial. Um diesen Wert zu bestätigen, wurde ein Versuch bei 325 °C, 900 s und 3 % Base durchgeführt. Dieser ergab eine Ölausbeute von 21,3 % welche geringfügig über dem berechneten Wert liegt.

Anhand der Versuchsergebnisse ermittelt das statistische Versuchsprogramm die in Tab. 89 aufgeführten optimalen Parameter für eine maximale Teer- und Ölausbeute. Aus den Versuchsergebnissen wird eine theoretische Teerausbeute von 125 % berechnet. Dies beruht darauf, dass aufgrund der Inhomogenität des Ausgangsmaterials eine höhere Streuung der Messwerte auftreten kann und dies die Genauigkeit des Berechnungsmodells beeinflusst.

**Tab. 89: Optimierte Parameter bezogen auf Teer- und Ölausbeuten aus den Versuchen** (Quelle: ICT)

Faktor	Pappel- Lignin LP 01-15		Pappel- Lignin LP 16-24	
	maximize Teer	maximize Öl	maximize Teer	maximize Öl
T [°C]	300	320	300	350
t [s]	300	900	150	411
c(NaOH) [%]	1,1	3,0	2,0	2,0
Opt. Wert [%] (aus Simulation)	125,6	20,6	73,6	20,0

Um Aufschluss über die Zusammensetzung der Öle zu erhalten, wurden diese mittels GC analysiert. Die Analysenergebnisse sind in Abb. 265 dargestellt.

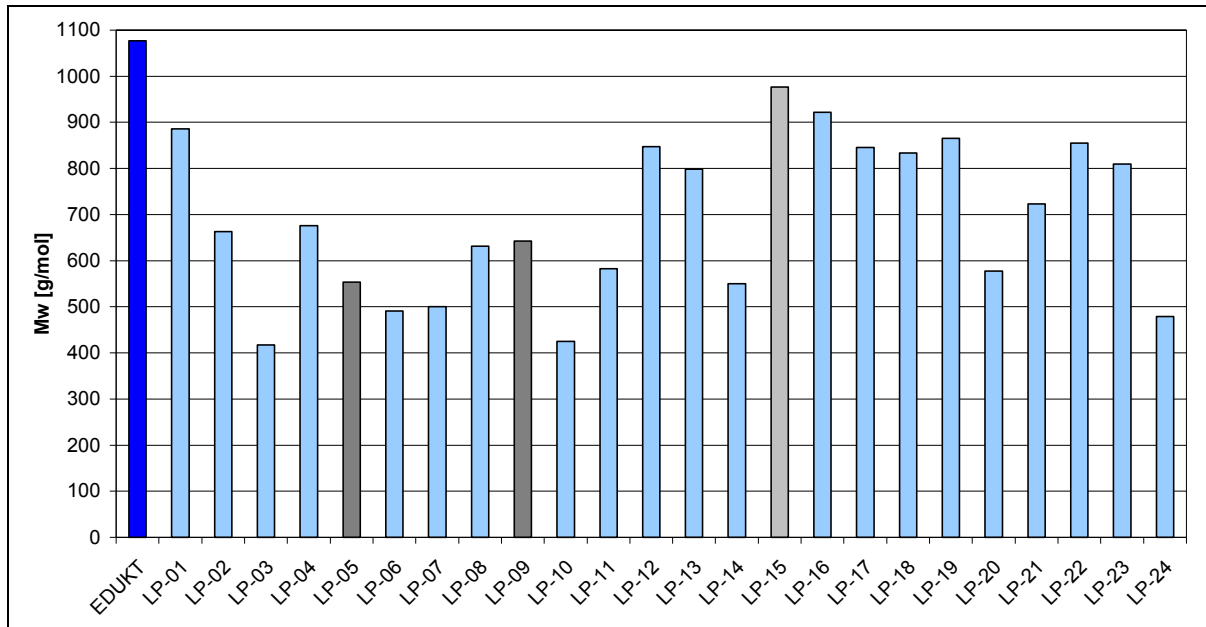


**Abb. 265: Abhängigkeit der Öl-Produktverteilung von den Reaktionsbedingungen der hydrothermalen Spaltung von Pappellignin** (Quelle: ICT)

Wie vorangehend beschrieben steigen die Ölausbeuten mit steigender Temperatur und Verweilzeit bei gleichzeitiger Abnahme der höhermolekularen Spaltprodukte (Teer). Die in Abb. 265 dargestellten Ergebnisse bestätigen dies. Mit steigender Verweilzeit und Temperatur werden mehr monomere Phenolderivate (Öl) erhalten und der Gehalt an o-Hydroxyphenolderivaten (Catecholen), Syringolen sowie Guajacolen steigt entsprechend.

Allerdings ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich zum Öl aus Buchenholzlignin die Zusammensetzung der Ölfraktion bei variierenden Prozessparametern nahezu unverändert bleibt. Dies bestätigt auch die Elementaranalyse, da hier der Sauerstoffanteil im Teer höher liegt als im Öl. Würden im Öl bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten (wie es im Buchenholzlignin der Fall war) Catechole gebildet, so müssten die Sauerstoffanteile im Öl höher sein als im Teer. Die

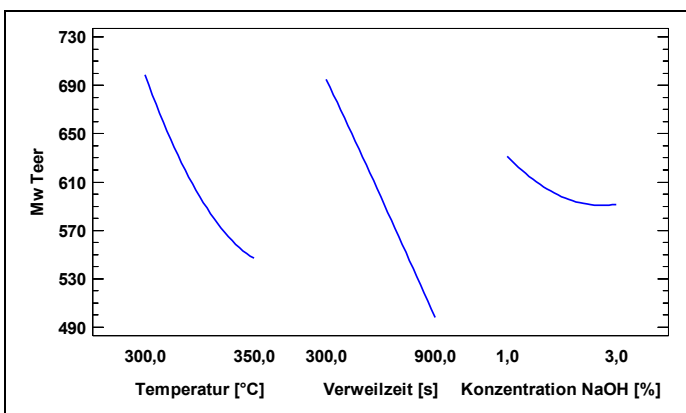
Abb. 265 zeigt weiterhin, dass der Phenolanteil unter veränderten Prozessparametern im Wesentlichen unverändert bleibt. Die Molmassenverteilung der Teere aus den Versuchen LP-01 bis LP-24 wurde mittels GPC analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 266 zusammengefasst.



**Abb. 266: Molmassenverteilung der GPC Analysen der Teerfraktion aus Pappellignin und dem Edukt (ganz links) (Quelle: ICT)**

Die drei grau gefärbten Balken in Abb. 266 zeigen die drei reproduzierten Versuche (Mittelpunkt der stat. Versuchsreihe). Versuch LP-15 wird als „Ausreißer“ behandelt. Die Graphik zeigt, dass durch die hydrothermale Spaltung die Molmassen der Teerfraktion über 400 g/mol liegt. Damit ist deutlich gezeigt, dass bei der basenkatalysierten Spaltung mindestens eine Halbierung der Ausgangs-Molmassen von ~1100 g/mol auf ~400 g/mol erreicht werden kann.

Der Einfluss von Temperatur, Verweilzeit und NaOH-Konzentration auf die Molekulargewichtsverteilung im Teer ist in Abb. 267 dargestellt.



**Abb. 267: Haupteffektdiagramm der Molekulargewichtsverteilung von Teer aus Pappellignin (Quelle: ICT)**

Es zeigt sich, dass auch bei diesen Versuchen die Molmassen mit steigender Temperatur, Verweilzeit und Basenkonzentration abnehmen. Letztere hat den vergleichsweise geringsten Einfluss.

### 3.2.2.3 Zusammenfassung zur basenkatalysierten Hydrothermolyse von Buchen- und Pappelholzlignin

Für die Optimierung der basenkatalysierten Spaltung von Lignin aus Buchen- und Pappelholz wurden Versuche im Bereich von 300 – 350 °C, bei Verweilzeiten von 150 – 900 s bei NaOH Konzentrationen von 1 – 3 % durchgeführt. Die Anzahl der Versuche und die jeweilige Kombination der Parameter wurden mittels statistischer Versuchsplanung ermittelt und ausgewertet.

Bei beiden Hölzern ist deutlich zu erkennen, dass die Temperatur und etwas mehr noch die Verweilzeit den größten positiven Einfluss auf die Ausbeuten an Öl haben. Die maximale Ausbeute an Öl aus Buchenholzlignin liegt bei 22 Gew.-% und wird bei 325 °C und 450 s Verweilzeit bei einer mittleren Basenkonzentration von 2 % erreicht. Die maximale Ausbeute an Öl aus Pappelholzlignin liegt auch bei 22 Gew.-%. Diese wird bei etwas höheren Temperaturen von 350 °C und etwas kürzeren Verweilzeiten von 411 s und einer Basenkonzentration von 2 % erreicht. Die Teerausbeuten liegen bei > 60 Gew.-% beim Buchenholzlignin und bei 73 Gew.-% beim Pappelholzlignin bei einer Temperatur von 300 °C, einer Verweilzeit von 150 s und einer Basenkonzentration von 2 %.

Laut Literatur bilden Syringole und Guajacole beim BCD-Prozess Catechole. Aus den Analysen des aus Buchenholzlignin gewonnenen Öls geht hervor, dass dieses Produktspektrum über die Verweilzeit und die Temperatur gesteuert werden kann. So wird beispielsweise bei Steigerung der Verweilzeit und der Temperatur das Produktspektrum von den Syringolen in Richtung Catechole geschoben. Das bedeutet, dass je nach gewünschter Anwendung der Kunde über diesen Mechanismus entsprechend catecholreiches oder syringolreiches Öl erhalten kann. Die Ausbeute an Guajacolen bleibt dagegen relativ konstant. Diese Verschiebung hin zu catecholreichem Öl ist bei der Spaltung von Pappellignin nicht zu erkennen. Hier bleibt die Komponentenverteilung bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Temperaturen nahezu gleich.

### 3.2.2.4 Sauer katalysierte Spaltung von Lignin in Lösungsmitteln

Derzeit angewendete Methoden zur Ligninspaltung haben den Nachteil, dass die Spaltung und anschließende Extraktion zweistufig verläuft. Eine Modifikation des Reaktionssystems durch eine *in situ*-Extraktion des gebildeten Produkts (2-Phasensystem) hätte den Vorteil, dass die Spaltprodukte direkt nach Beendigung der Reaktion in der Extraktphase vorlägen.

Um dies zu untersuchen wurden vier Versuche mit 2,5 Gew.-% Buchenlignin in einem Lösungsmittelgemisch aus Wasser und MIBK durchgeführt. Ein zuvor getesteter analoger Ansatz mit einer wässrigen NaOH<sub>aq</sub>-Lösung als Spaltphase wurde verworfen, da eine anschließende Filtration sowie Phasentrennung nicht möglich waren.

Die Spaltung wurde folglich sauer katalysiert durchgeführt da keine Base zugesetzt wurde und die wässrige Buchenligninlösung einen pH von 2 – 4 aufweist. Diese Experimente wurden für je zwei Stunden Reaktionsdauer bei verschiedenen Temperaturen (100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C) im 500-ml-Autoklav durchgeführt. Die aufgearbeiteten Extrakte (Öle) wurden bezüglich ihrer Zusammensetzung mit Hilfe der Elementaranalyse (CHONS-Kohlenstoffbilanz) untersucht. Es zeigte sich, dass die Spaltprodukte alle die gleiche Zusammensetzung haben und (bis auf einen leicht erhöhten Kohlenstoffgehalt und leicht verringerten Sauerstoffgehalt) sehr dem Lignin-Edukt ähneln. Zusätzlich wurden die Extrakte aus der organischen Phase einer Molmassenbestimmung über GPC unterzogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 268 dargestellt. Das Molekulargewicht Mw konnte nahezu halbiert werden.

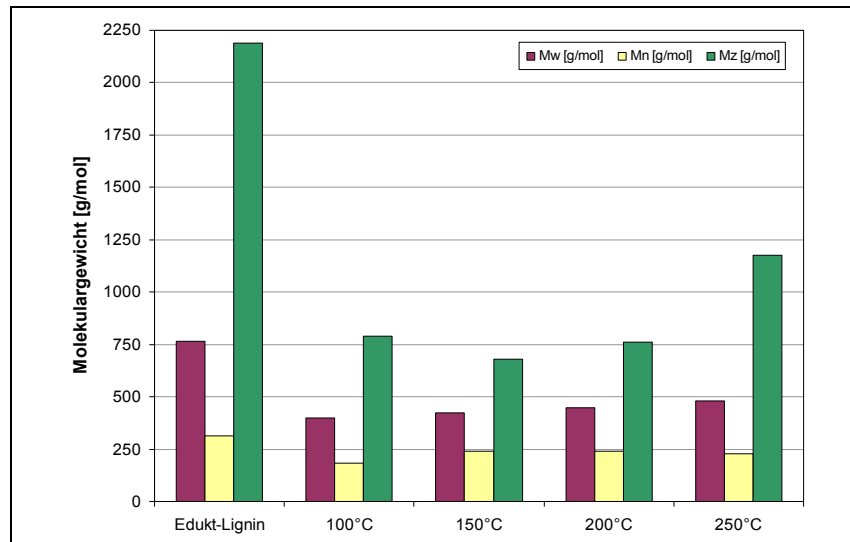


Abb. 268: Molekulargewichtsverteilung der Extrakte (Quelle: ICT)

Via GC-MS wurden die Proben auf niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins untersucht. Es wurden nur sehr geringe Mengen an monomeren Oxyaromaten gefunden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die sauer katalysierte Spaltung bei bis zu 250 °C überwiegend oligomere Bruchstücke produziert (Halbierung des Molekulargewichts) und nur wenig Monomere.

### 3.2.3 Biotechnologische Verfahren

#### 3.2.3.1 Degradation von Lignin unter Erhalt der aromatischen Grundkörper (IGB)

Zielsetzung der biotechnologischen Arbeiten am Fraunhofer IGB ist die Identifizierung von Enzymen bzw. Enzymsystemen zur Degradation von Lignin unter Erhalt der aromatischen Grundkörper.

##### 3.2.3.1.1 Untersuchung von kommerziell erhältlichen Lignin-modifizierenden Enzymen

###### 3.2.3.1.1.1 Parametervariation zur Ermittlung der Aktivitätsoptima von kommerziellen LME's

Häufig stellt die Oxidation von Hydroxygruppen im Ligninmolekül den ersten Schritt zur Degradation des Lignins dar. Zur Untersuchung der Oxidationsaktivität verschiedener kommerziell erhältlicher Lignin-modifizierender Enzyme (LMEs) wurde ein Aktivitätsassays mit ABTS [2,2'-Azinobis(3-Ethylbenzothiazolin-6-Sulfonsäure) Diammoniumsalz] als Modellsubstanz ausgewählt. Der Vorteil dieses Assays ist die Möglichkeit die Aktivität von Laccasen sowie Peroxidasen zu bestimmen, was eine Grundvoraussetzung für die Durchführung von Kombinationsstudien dieser LMEs war. Die oxidative Aktivität der Enzyme kann aufgrund eines Farbumschlags durch die photometrische Bestimmung der Absorption bei  $\lambda = 420 \text{ nm}$  bestimmt werden. Die lignin-modifizierenden Peroxidasen Mangan Peroxidase (MnP), Versatile Peroxidase (VP) und Lignin Peroxidase (LiP) wurden eingesetzt und deren Aktivität bei der Oxidation des Modellsubstrates bestimmt. Im ersten Schritt sollte der Aktivitätsassay bezüglich der Konzentrationen der für verschiedene Peroxidasen notwendigen Co-Substanzen  $\text{MnCl}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  optimiert werden. Hierfür wurden Konzentrationen von 2 mM – 500 mM  $\text{MnCl}_2$  bzw. 0,1 mM – 1000 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  untersucht (siehe Tab. 90).

**Tab. 90: Optimierung des Aktivitätsassays mit ABTS als Modellsubstanz und kommerziell erhältlichen Peroxidasen in Abhängigkeit von der  $\text{MnCl}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration.** MnP: Mangan Peroxidase, VP: Versatile Peroxidase, LiP: Lignin Peroxidase. (Quelle: IGB)

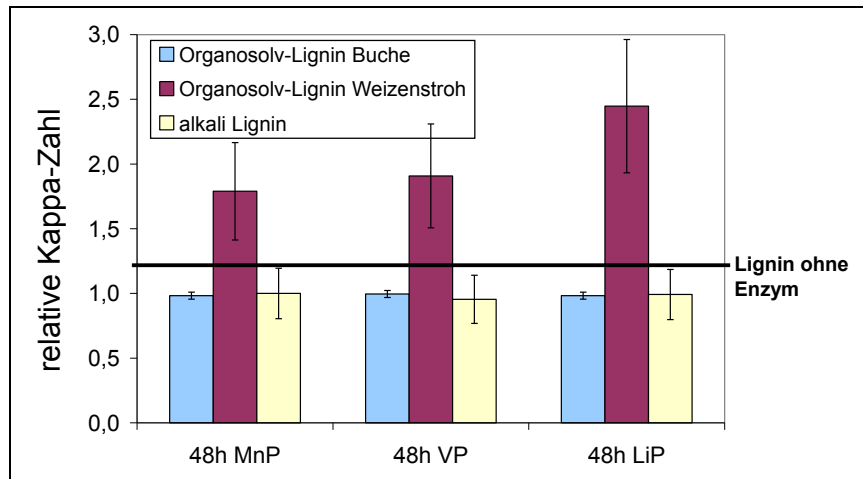
	$\text{MnCl}_2$ [mM]	$\text{H}_2\text{O}_2$ [mM]						
		0,1	0,2	1	10	100	500	1000
		Enzymaktivität						
		[U/ml]	[U/ml]	[U/ml]	[U/ml]	[U/ml]	[U/ml]	[U/ml]
<b>MnP</b>	<b>2</b>	2,2	5,6	1,0	0,8	0,1	0,0	0,0
	<b>10</b>	1,5	4,7	1,1	0,7	0,1	0,0	0,0
	<b>100</b>	1,1	5,3	1,0	0,3	0,1	0,0	0,0
	<b>500</b>	3,1	3,1	0,8	0,1	0,0	0,1	0,0
<b>VP</b>	<b>2</b>	0,7	4,2	0,5	0,0	0,0	0,0	-0,1
	<b>10</b>	0,6	5,4	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0
	<b>100</b>	1,2	5,3	2,4	0,3	0,0	0,0	0,0
	<b>500</b>	1,0	4,3	3,5	0,5	0,0	0,0	-0,2
<b>LiP</b>	<b>2</b>	7,4	8,7	2,3	0,7	0,2	0,3	0,4
	<b>10</b>	6,6	15,2	3,4	0,9	0,3	0,9	0,0
	<b>100</b>	6,2	10,3	6,8	1,0	0,3	0,3	0,0
	<b>500</b>	0,1	0,3	1,0	1,0	0,6	0,7	0,0

Wie aus Tab. 90 ersichtlich, zeigte die  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration einen geringeren Einfluss auf die Enzymaktivität als die Konzentration von  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Die höchsten Aktivitäten konnten mit  $\text{MnCl}_2$ -Konzentration von 2 mM bis 100 mM (MnP und LiP) bzw. 10 mM bis 100 mM (VP) sowie einer Konzentration von 0,2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzielt werden. Bei Konzentrationen > 0,2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  wurde eine starke Abnahme der Aktivität gemessen.

### 3.2.3.1.1.2 Behandlung verschiedener Ligninsubstrate mit kommerziellen LMEs

Im nächsten Schritt wurden am Fraunhofer IGB die Ligninsubstrate Organosolv-Lignin aus Buchenholz, Organosolv-Lignin aus Weizenstroh sowie Alkali-Lignin enzymatisch behandelt und anschließend die Kappa-Zahl als Maß für den Ligningehalt nach Chai und Zhu (1999) bestimmt. Für alle Enzymreaktionen wurden 2 mM  $\text{MnCl}_2$  und 0,2 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt.

Bei der enzymatischen Behandlung von Organosolv-Lignin aus Weizenstroh (Lignin 2) zeigten sich die größten Änderungen bezüglich der Kappa-Zahl (siehe Abb. 269). Bei Verwendung der LiP stieg die Kappa-Zahl auf das 2,5-fache im Vergleich zum unbehandelten Lignin an. Da die Kappa-Zahl über die Reduktion von  $\text{KMnO}_4$  bestimmt wird, kann hieraus auf eine Erhöhung der Anzahl reduzierender Gruppen im untersuchten Ligninmolekül geschlossen werden.



**Abb. 269: Entwicklung der Kappazahl nach Behandlung verschiedener Lignine mit LMEs; 50 U Enzym/g Lignin, Reaktionszeit 48 h bei 30 °C. Relative Kappa-Zahl:  $Kappa\text{-Zahl}_{\text{behandelt}} / Kappa\text{-Zahl}_{\text{unbehandelt}}$  (Quelle: IGB)**

### 3.2.3.1.1.3 Kombinationsstudien mit kommerziellen LMEs mittels statistischer Versuchsplanung

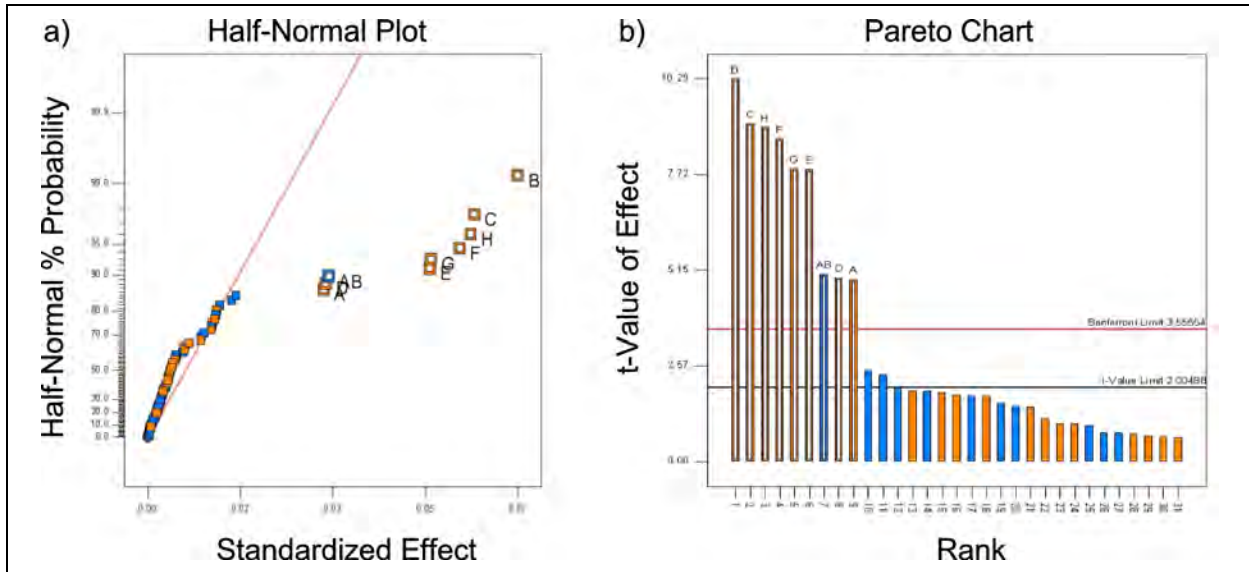
Weiter wurden am Fraunhofer IGB Kombinationsstudien verschiedener LMEs mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (*Design of Experiments*, DOE) durchgeführt. Hierfür wurden kommerziell erhältliche Laccasen sowie Peroxidasen kombiniert, um mögliche Interaktionen, welche zu einer Erhöhung des Oxidationseffektes führen, zu ermitteln.

Die Reaktionen wurden mit dem im vorigen Kapitel bereits beschriebenen ABTS-Assay bei pH 3,3 unter Verwendung von 2 mM  $MnCl_2$ , 0,2 mM  $H_2O_2$  sowie 0,5 – 0,6 mU pro Enzym durchgeführt. Für die Auswertung gemäß DOE waren 64 Reaktionen erforderlich, die in Doppelbestimmung durchgeführt wurden. Aus Abb. 270 wird deutlich, dass einerseits wie bereits erwartet jedes der eingesetzten Enzyme (A – H) einen Einfluss auf die Oxidation des Modellsubstrates zeigt. Haupteffekte weichen von der Geraden im „Half-Normal Plot“ ab, bzw. liegen über dem Bonferroni-Limit im „Pareto Chart“. Innerhalb dieser Haupteffekte konnten unterschiedliche Effekte bezüglich der Oxidation des Modellsubstrates ermittelt werden, wobei die Laccase C (Enzym „B“) den größten Effekt hatte (siehe Abb. 270b). Auffällig war, dass die gemessene Gesamtaktivität in den Reaktionsansätzen in 58 von 64 Ansätzen unter der Summe der Aktivitäten der eingesetzten Einzelenzyme lag. Vermutlich aufgrund nicht näher untersuchter Interaktionen der Enzyme, wurde die Aktivität bei der Oxidation des Modellsubstrats negativ beeinflusst (Daten nicht gezeigt).

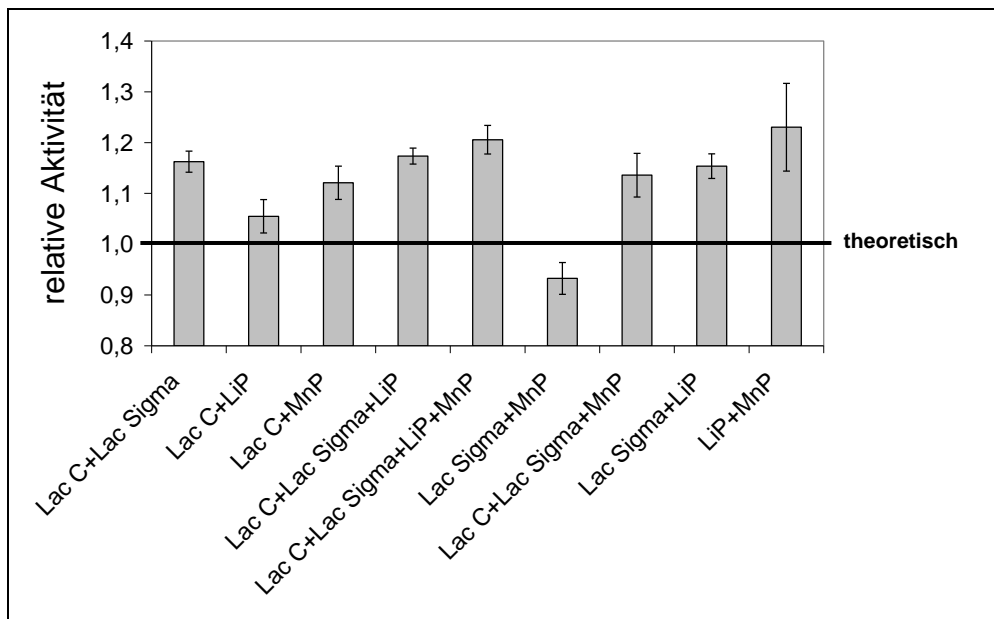
In weiteren Kombinationsexperimenten konnte der Effekt von Enzymen, welche als Haupteinflussfaktoren auf die Oxidation identifiziert wurden, verifiziert werden. Hierbei zeigten sich vor allem verschiedene Kombinationen aus Laccase C, Laccase (Sigma) sowie LiP und MnP als vielversprechend (siehe Abb. 271).

Zur Beurteilung der Ergebnisse ist zu erwähnen, dass die gemessene Aktivität bei Kombinationsexperimenten häufig unter dem theoretischen Wert liegt, so dass bereits relative Aktivitäten ( $Aktivität_{\text{gemessen}} / Aktivität_{\text{theoretisch}}$ ) ab einem Wert von 1,0 interessant sind. Bei einer relativen Aktivität von 1,0 entspricht die Gesamtaktivität aller im Reaktionsansatz enthaltenen Enzyme genau der Summe aller Einzelaktivitäten dieser Enzyme. D.h. hier tritt weder eine Verstärkung noch eine Verringerung des Effektes auf die Oxidation des Modellsubstrates auf.





**Abb. 270: Kombinationsstudien mit verschiedenen kommerziell erhältlichen LMEs;** A: Laccase A (ASA), B: Laccase C (ASA), C: Laccase (Sigma), D: Laccase Novozym® 51003 (Novozymes), E: Laccase (Wacker), F: Lignin-Peroxidase, G: Versatile-Peroxidase, H: Mangan-Peroxidase. a): Half-Normal Plot; b): Pareto Chart. Positive Effekte sind orange dargestellt, negative Effekte sind blau dargestellt. Erstellt mit Design-Expert 8.0.1 (Quelle: IGB)



**Abb. 271: ABTS-Kombinationsstudien mit verschiedenen kommerziell erhältlichen LMEs;** Lac C: Laccase C (ASA), Lac Sigma: Laccase (Sigma), LiP: Lignin-Peroxidase, MnP: Mangan-Peroxidase. Relative Aktivität:  $\text{Aktivität}_{\text{gemessen}} / \text{Aktivität}_{\text{theoretisch}}$  (Quelle: IGB)

Allerdings konnte in den o.g. Kombinationsstudien gemäß DOE beobachtet werden, dass häufig eine Verringerung der gemessenen Gesamtaktivität im Vergleich zu den Einzelaktivitäten auftritt. Lediglich bei 6 von 64 Kombinationen war die Gesamtaktivität im Ansatz höher als die Summe der Aktivitäten der verwendeten Enzyme (Daten nicht gezeigt). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei Kombinationen mit einer relativen Aktivität > 1 eine Verstärkung des oxidativen Effektes aufgrund der Enzymkombinationen erfolgte.

Im nächsten Schritt wurden Organosolv-Lignin aus Buchenholz mit ausgewählten Enzymkombinationen behandelt und die Veränderungen im Ligninmolekül in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Thünen-Institut (Uni-HH/TI) untersucht. Einzelne Enzyme sowie die vielversprechendste Kombination aus Laccasen und Peroxidasen wurden anschließend zur Behandlung von Organosolv-Lignin aus Buchenholz (Uni-HH/TI) und Organosolv-Lignin aus Weizenstroh (Fraunhofer ICT) eingesetzt (Tab. 91).

**Tab. 91: Probenliste enzymatisch behandelter Organosolv-Lignine (OL).** Die Behandlung erfolgte in 50 mM Na-Tartratpuffer (pH 3,3 bis 4,5 abhängig vom Enzym) bei 30 °C für 6 d mit 2 mM Mn<sup>2+</sup> und 0,2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ansätze, die nur Laccase enthielten wurden ohne Mn<sup>2+</sup> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inkubiert. Je Ansatz wurden 5 U/100 mg Lignin eingesetzt (Quelle: IBG)

Enzym	Lignin
Mangan-Peroxidase (MnP)	OL-Buche
Lignin-Peroxidase (LiP)	OL-Buche
Versatile-Peroxidase	OL-Buche
Lac C	OL-Buche
Lac Sigma	OL-Buche
Kombination Lac C, Lac S, MnP, LiP	OL-Buche
Kontrolle ohne Enzym	OL-Buche
Mangan-Peroxidase (MnP)	OL-Weizenstroh
Lignin-Peroxidase (LiP)	OL-Weizenstroh
Versatile-Peroxidase	OL-Weizenstroh
Lac C	OL-Weizenstroh
Lac Sigma	OL-Weizenstroh
Kombination Lac C, Lac Sigma, MnP, LiP	OL-Weizenstroh
Kontrolle ohne Enzym	OL-Weizenstroh

Die behandelten Lignine wurden mittels FTIR (Fourier-Transform-Infrarot)-Spektroskopie durch den Projektpartner Uni-HH/TI analysiert. In Abb. 272 sind beispielhaft zwei Spektren dargestellt. Wie zu erkennen ist, wurde bereits durch die Inkubation von OL-Buche im Reaktionspuffer ohne Enzymzugabe eine Veränderung im IR-Spektrum ( $\sim 2400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ) erzeugt. Durch die Zugabe von Enzym konnte allerdings keine weitere Veränderung erreicht werden (Daten nicht gezeigt). Bei Verwendung von OL-Weizenstroh konnte bei keiner der Proben eine wesentliche Veränderung im IR-Spektrum detektiert werden. Somit war eine enzymatische Behandlung von Organosolv-Ligninen mit kommerziell erhältlichen LMEs nicht erfolgreich. Daher sollten im nächsten Schritt neue Enzyme für die Ligninspaltung gefunden werden

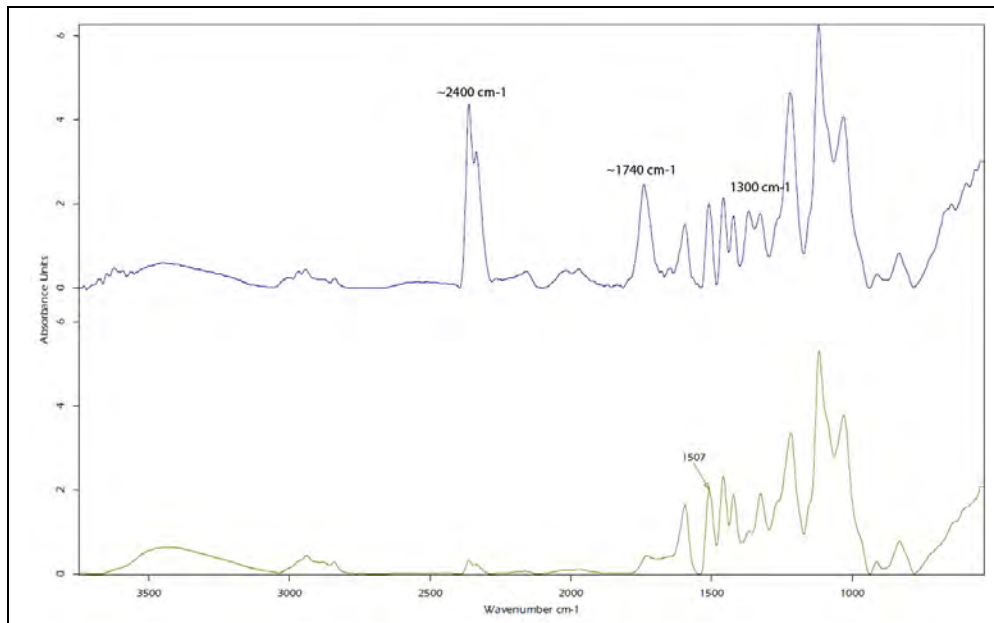


Abb. 272: FTIR-Spektrum von OL-Buche unbehandelt (unten) sowie OL-Buche inkubiert in Reaktionspuffer ohne Enzym (oben) (Quelle: Uni-HH/TI)

### 3.2.3.1.2 Erschließung neuer bakterieller Ligninolytischer Enzyme

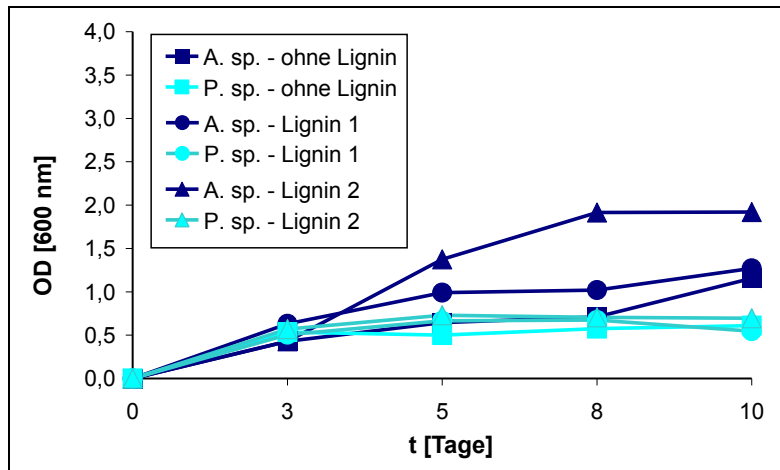
#### 3.2.3.1.2.1 Untersuchung der ligninolytischen Aktivität von Bakterien

Um neue Enzyme die am Ligninabbau beteiligt sind zu identifizieren, wurden ligninolytische Bakterienstämme untersucht. Des Weiteren sollten Genombanken verschiedener Bakterienstämme angelegt und durchmustert werden. Im ersten Schritt wurden am Fraunhofer IGB potenzielle ligninolytische Bakterienstämme nach Literaturrecherche ausgewählt. Hierbei handelte es sich um die Stämme *Aneurinibacillus species*, *Pseudonocardia species*, *Pseudomonas species*, *Rhodococcus species*, *Streptomyces species* sowie *Thermobifida species*.

Zur Induktion der Expression von ligninolytischen Enzymen soll dem entsprechenden Kultivierungsmedium ca. 0,1 % Alkali-Lignin (low sulfonate, Sigma) bzw. 0,1 % Alkali-Lignin (Sigma) zugesetzt werden, weshalb zunächst untersucht wurde, ob ein Wachstum der Bakterien unter diesen Bedingungen möglich ist. Folgende Medien mit unterschiedlichen C-Quellen wurden für die Kultivierung eingesetzt:

- *Aneurinibacillus species*: Komplexmedium (Fleischextrakt)
- *Pseudonocardia species*: Komplexmedium mit Glucose
- *Pseudomonas species*: Komplexmedium mit Natriumbenzoat
- *Rhodococcus species*: Komplexmedium mit Glucose
- *Streptomyces species*: Komplexmedium mit und ohne Glucose je nach Stamm
- *Thermobifida species*: Komplexmedium mit Zellobiose

Hierzu wurden zwei kommerziell erhältliche Alkali-Lignine (Sigma) getestet und die optische Dichte bei 600 nm während einer Kultivierungsdauer von 10 Tagen bestimmt. Allerdings konnte die optische Dichte aufgrund des nicht homogenen Wachstums vieler Kulturen lediglich bei *Aneurinibacillus sp.* sowie *Pseudomonas sp.* photometrisch bestimmt werden (siehe Abb. 273). Die übrigen Kulturen wurden visuell überprüft.



**Abb. 273: Kultivierung verschiedener Bakterienstämme mit und ohne Zugabe von 0,1% (w/v) Lignin.** Lignin 1: alkali Lignin (low sulfonate, Sigma), Lignin 2: alkali Lignin (Sigma). A. sp.: *Aneurinibacillus* sp., P. sp.: *Pseudomonas* sp. (Quelle: IGB)

Die verwendeten Stämme *Aneurinibacillus species*, *Pseudonocardia species*, *Pseudomonas species*, *Rhodococcus species*, *Streptomyces species* sowie *Thermobifida species* zeigten ein vergleichbares Wachstum mit und ohne 0,1 % (w/v) Lignin, wobei der Stamm *Aneurinibacillus* sp. durch die Zugabe von Alkali-Lignin (Lignin 2) sogar eine höhere optische Dichte erreichte. Aufgrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Zugabe von 0,1 % (w/v) Lignin keine nachteilige Auswirkung auf das Wachstum der untersuchten Bakterienstämme hat und somit als Induktor zur Expression ligninolytischer Enzyme verwendet werden kann. In weiteren Arbeiten wurden die Bakterien mit 0,2 % Kraft-Lignin (*alkali low sulfonate*, Sigma) kultiviert und die ligninolytischen Eigenschaften im Kulturüberstand bestimmt, um die Expression von LMEs zu verifizieren.

Zur Induktion der Expression von ligninolytischen Enzymen wurde das entsprechende Kulturmedium mit 0,1 % bis 0,2 % (w/v) Kraft Lignin (*alkali low sulfonate*, Sigma) versetzt. Während der Kultivierung wurde erneut das Bakterienwachstum beobachtet und im Kulturüberstand Enzymaktivitäten gemessen. Da die Messung der optischen Dichte aufgrund eines nicht homogenen Wachstums bei den meisten Kulturen nicht durchgeführt werden konnte, sind in Tab. 92 die visuellen Beobachtungen des Wachstums dargestellt.

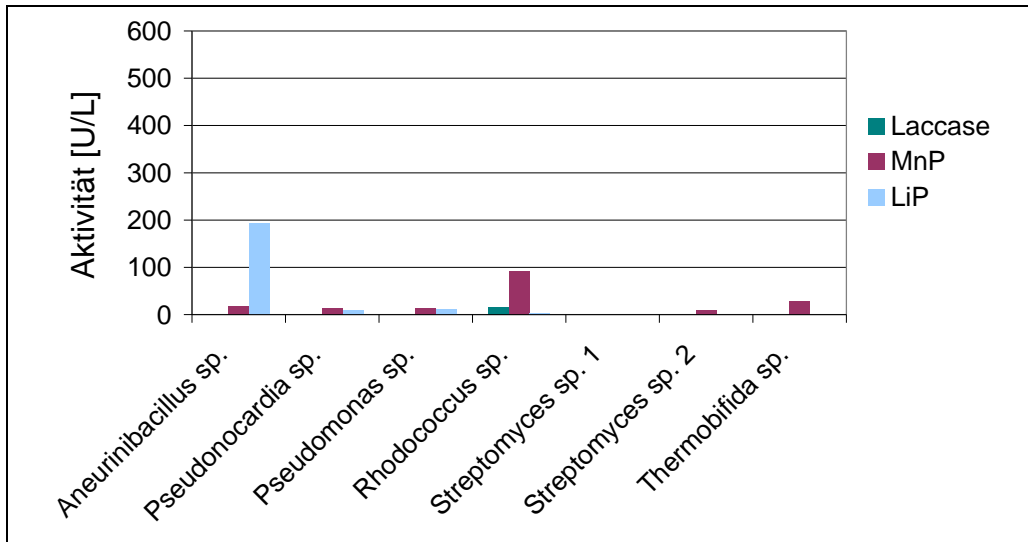
**Tab. 92: Visuelle Beobachtungen beim Wachstum von ligninolytischen Bakterien ohne und mit 0,2% (w/v) Lignin im Kulturmedium** in einem Volumen von jeweils 50 ml. Legende: +: geringes Wachstum; ++: mittleres Wachstum; +++: starkes Wachstum (Quelle: IBG)

Stamm	Kulturmedium (C-Quelle)	Wachstum	
		ohne Lignin	mit Lignin
<i>Aneurinibacillus species</i>	Komplexmedium (Fleischextrakt)	+	++*
<i>Pseudonocardia species</i>	Komplexmedium (Glucose+Stärke)	++	++
<i>Pseudomonas species</i>	Komplexmedium (Hefeextrakt+Na-Benzoesäure)	+	+
<i>Rhodococcus species</i>	Komplexmedium (Glucose)	+++	+++
<i>Streptomyces species 1</i>	Komplexmedium (Glucose)	++	++
<i>Streptomyces species 2</i>	Komplexmedium (Glucose)	++	++
<i>Thermobifida species</i>	Komplexmedium (Cellobiose)	++	++

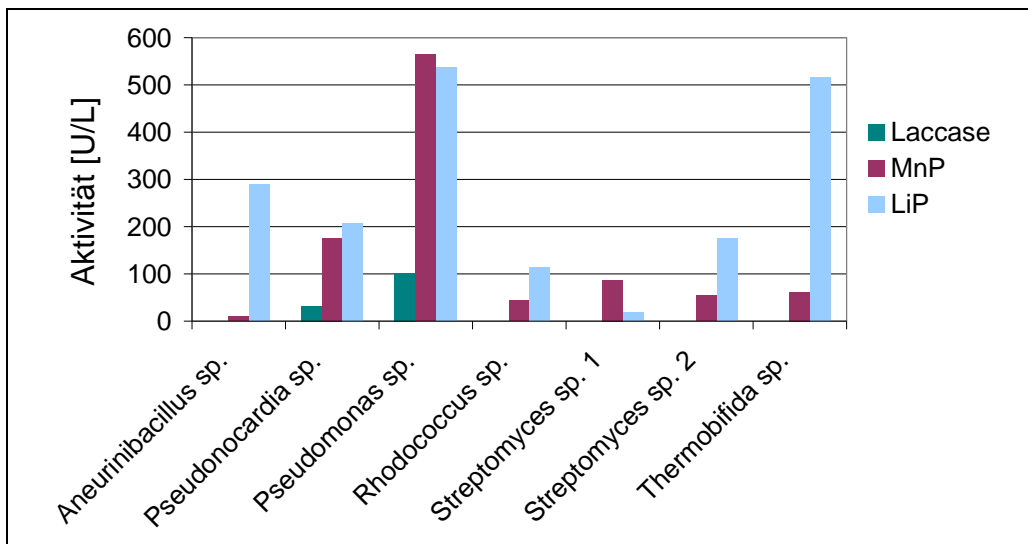
\* 0,1% (w/v) Lignin

Fast alle Stämme zeigten mit 0,2% (w/v) Lignin im Medium ein vergleichbares Wachstum wie ohne Ligninzusatz. Lediglich das Wachstum von *Aneurinibacillus species* wurde inhibiert, weshalb hier die Kultivierung mit 0,1% (w/v) Lignin wiederholt wurde.

Aus den Kulturüberständen wurden die LME-Aktivitäten über einen Zeitraum von bis zu 33 Tagen ermittelt. In den Abb. 274 und 275 sind jeweils die höchsten gemessenen Aktivitäten pro Enzym und Stamm dargestellt. Wie aus Abb. 274 und 275 ersichtlich wird, konnte durch die Zugabe von Lignin zum Medium eine deutliche Induktion der LME-Expression erreicht werden. Hiermit konnte die Expression von LMEs durch die Bakterien in allen untersuchten Stämmen verifiziert werden.



**Abb. 274: Maximale LME-Aktivitäten der Bakterienkulturüberstände in Medium ohne Lignin.** MnP: Mangan-Peroxidase; LiP: Lignin Peroxidase (Quelle: IGB)



**Abb. 275: Maximale LME-Aktivitäten der Bakterienkulturüberstände in Medium mit 0,1%\* bis 0,2% (w/v) Lignin.** MnP: Mangan-Peroxidase; LiP: Lignin Peroxidase. \**Aneurinibacillus sp.* (Quelle: IGB)

### 3.2.3.1.2.2 Screening nach neuen bakteriellen Enzymen (funktionsbasiert)

#### 3.2.3.1.2.2.1 Erstellen von Genombanken ausgewählter Bakterienstämme

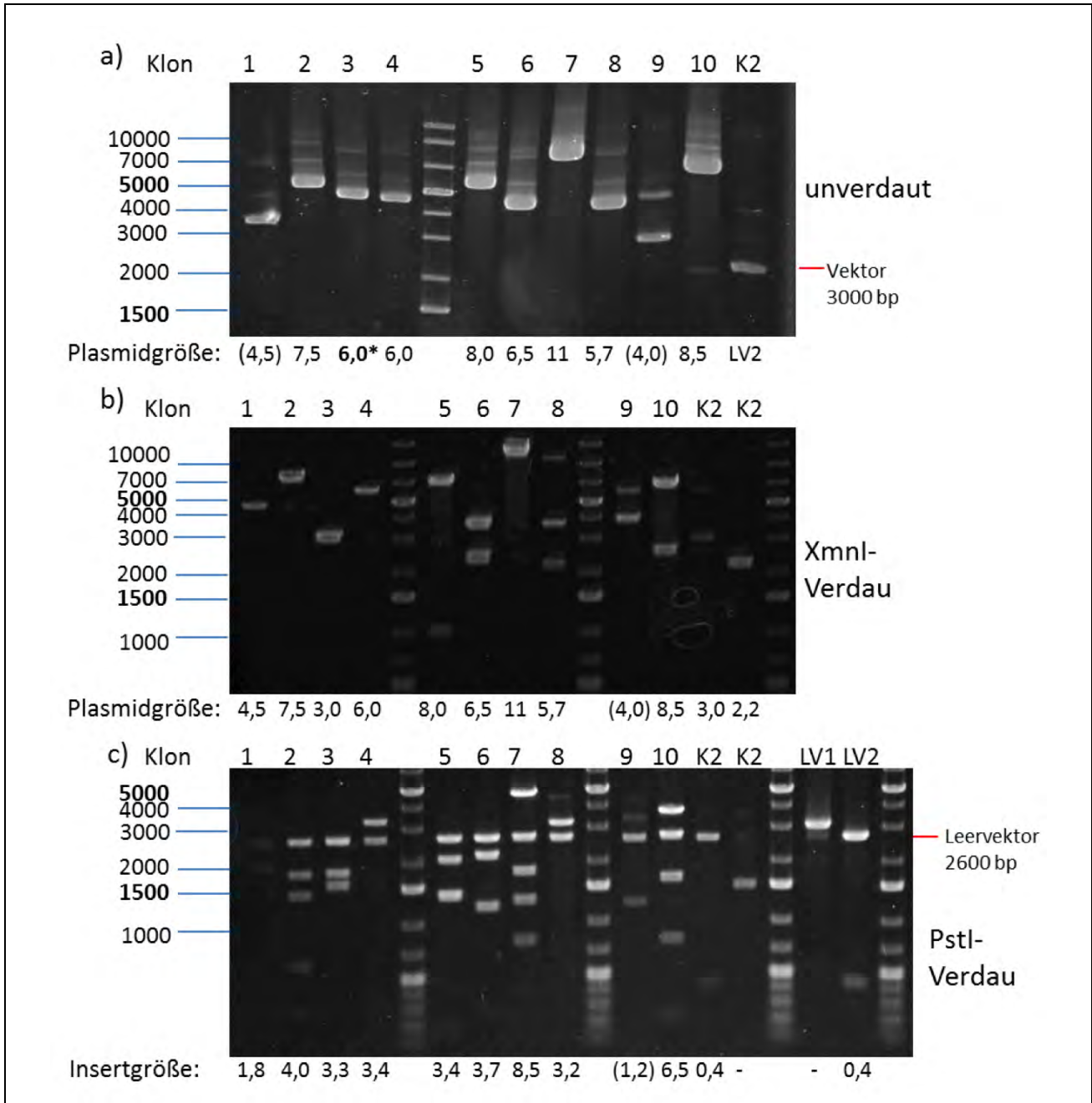
Anhand des Wachstumsverhaltens der Bakterien mit Ligninzusatz im Medium sowie der LME-Aktivitätsbestimmungen konnten mehrere Stämme für die Herstellung von Genombanken zum Screening nach ligninolytischen Enzymen ausgewählt werden. Hierfür wurde jeweils die genomische DNA von *Aneurinibacillus sp.*, *Pseudomonas sp.*, *Rhodococcus sp.*, *Streptomyces sp. 2*, *Thermobifida sp.* isoliert und gereinigt. Anschließend wurden genomische DNA-Fragmente (Inserts) von 5 kb bis 8 kb in einen ausgewählten Expressionsvektor pMAL-p5X (5700 bp) kloniert und die Plasmidbibliotheken in den entsprechenden *E. coli* Wirtstamm eingebracht. Die Genombanken wurden auf der Größe und Prozentzahl der DNA-Inserts überprüft.

Hierzu wurden über Kolonie-PCR und Restriktionsverdau überprüft (Tab. 93). Dabei wurde festgestellt, dass bei keiner der Genombanken ein Insertanteil von über 10% erreicht wurde.

**Tab. 93: Insertanteile der Genombanken ausgewählter ligninolytischer Stämme (Quelle: IBG)**

	negativ: PCR-Bande Leervektorbande [%]	positiv in PCR [%]	Restriktionsanalyse positiver Klone (in PCR) > 5700bp = real positiv [%]
<i>Aneurinibacillus</i>	92,5	7,5	7,5
<i>Rhodococcus</i>	87,5	12,5	5
<i>Pseudomonas.</i>	82,5	17,5	10
<i>Thermobifida</i>	95	5	0

Die Ergebnisse ließen auf Probleme bei der Dephosphorylierung der Plasmide schließen. Auf Grund dessen wurde der für Genombanken konzipierte Vektor pJOE930 (3000 bp) eingesetzt. Dieser verfügt über einen Mechanismus der eine Religation des Vektors größtenteils verhindert, wodurch eine Dephosphorylierung des Vektors nicht nötig ist. Über dieses System gelang die Klonierung einer Genombank aus *Rhodococcus*, die 80 % Plasmide mit Inserts der erwarteten Größe (> 3000 bp) enthält. In Abb. 276 ist eine Stichprobe aus der Genombank dargestellt.



**Abb. 276: Stichprobe aus der Genombank von *Rhodococcus sp.***; a) Klone 1-10 unverdaut, b) Klone 1-10 XmnI-verdaut (schneidet einmal in pJOE930). c) Klone 1-10 mit PstI verdaut (schneidet in pJOE930, jeweils rechts und links der Inserts). K1, K2: Kontrollen aus Ansatz mit Religation von pJOE 930. pL: pJOE930. Unterhalb sind jeweils die Insertgrößen, bzw. die Plasmidgrößen angegeben. Klone 1 und 9 enthalten Inserts die kleiner sind als 3000 bp und wurden als negativ gewertet (Quelle: IBG)

### 3.2.3.1.2.2.2 Entwicklung von Screening Assays

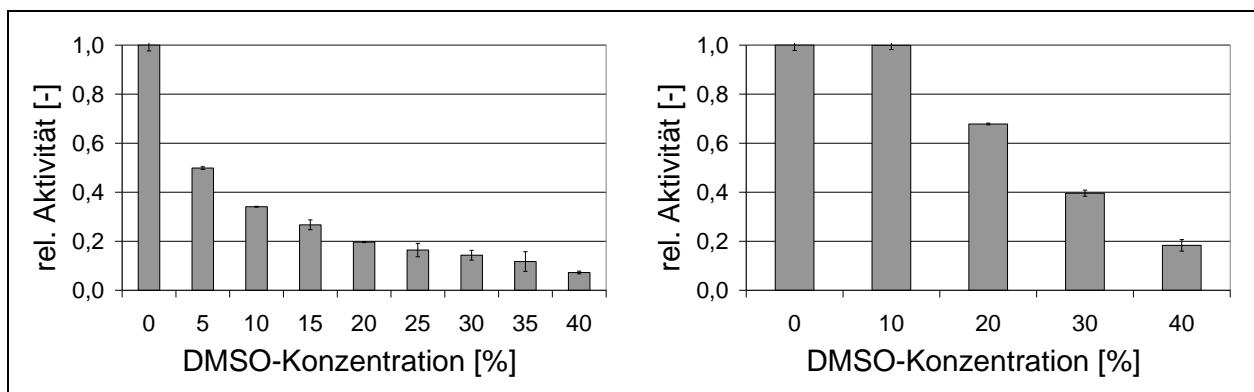
Für die Durchmusterung der Genombibliotheken ist sowohl eine Etablierung als auch eine Optimierung eines entsprechenden HTS-Assays für die Anwendung mit Bakterienlysaten am Fraunhofer IGB erforderlich. Die Anforderungen an einen solchen Assay können wie folgt definiert werden:

- hohe Ähnlichkeit der Modellsubstanz mit dem realen Lignin-Substrat

- möglichst günstige Modellsubstanzen
- einfache Durchführung und Auswertung
- robuste Ergebnisse

Es wurden nur einige wenige Modellsubstanzen identifiziert, die diese Kriterien erfüllen. Vor allem die möglichst einfache Durchführung und Auswertung aber auch die oft hohen Preise sind ein Problem bei der Auswahl der Modellsubstanzen. Zur Etablierung eines entsprechenden HTS-Assays wurden unterschiedliche Modellsubstanzen nach Literaturrecherche ausgewählt und deren Anwendbarkeit überprüft.

Eine weitere Schwierigkeit lag darin, dass es sich bei Modellsubstanzen für Lignin um aromatische Verbindungen handelt, die meist nicht bzw. nur gering wasserlöslich sind. Viele dieser Substanzen sind in organischen Lösemitteln löslich, wodurch jedoch die gesuchten Enzyme im Assay inhibiert werden können. Um den Einfluss von DMSO auf die Aktivität von LMEs zu untersuchen, wurden verschiedene Laccasen getestet. Es wurden zwei kommerziell erhältliche Enzyme herangezogen (Abb. 277).

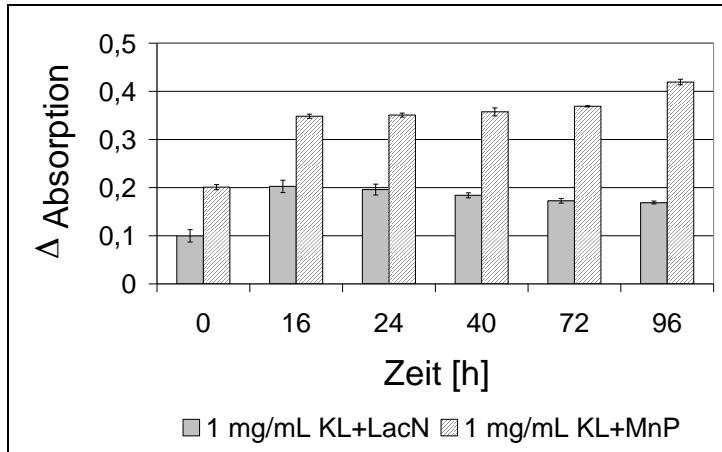


**Abb. 277: Einfluss von DMSO auf die Laccase-Aktivität.** Laccase Sigma (rechts); Laccase Novozym®51003 (links) (Quelle: IGB)

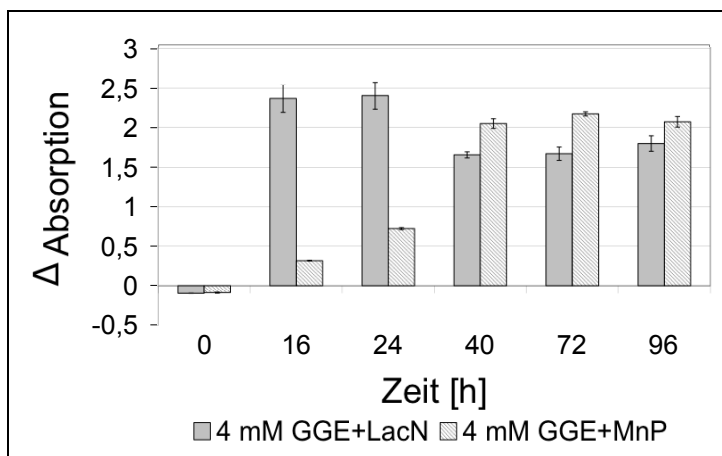
Es wurde deutlich, dass DMSO einen negativen Einfluss auf die Laccase-Aktivität hat. Wie stark der Einfluss ist hängt vermutlich von den eingesetzten Stabilisatoren in den kommerziell erhältlichen Enzymlösungen ab. Während die Laccase von Sigma bereits bei einer Konzentration von 5 % DMSO mit einer Restaktivität von ca. 50 % deutlich inhibiert wird, tritt bei der Laccase Novozym®51003 eine ähnliche Inhibierung mit einer Restaktivität von ca. 40 % erst bei einer DMSO-Konzentration von 30 % auf. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass möglichst wenig DMSO im HTS-Assay vorhanden sein sollte, da die Enzyme beim Screening der Genombanken nicht besonders stabilisiert sind. Deshalb ist es notwendig die Modellsubstanzen in möglichst hohen Konzentrationen im organischen Lösemittel (z.B. DMSO) vor zu lösen und anschließend möglichst wenig Volumen dieser Lösung und somit möglichst wenig organisches Lösemittel in den Assay einzubringen.

Es wurden die drei Modellsubstanzen Kraftlignin, Guajacyl-glycerol- $\beta$ -guajacylether (GGE) und Dihydroxybiphenyl (DHBP) ausgewählt und deren Anwendbarkeit für einen HTS-Assay getestet. Dabei wurden sowohl die Löslichkeit der Substanz als auch die notwendige Konzentration zur Detektion eines Signals nach enzymatischer Behandlung mit kommerziellen LMEs (Laccase Novozym®51003 sowie MnP) bewertet (Abb. 278 – 280 und Tab. 94). Mit allen drei Modellsubstanzen konnten Absorptionsunterschiede durch die LME-Behandlung detektiert werden. Die deutlichsten Unterschiede zeigten sich mit GGE und DHBP.

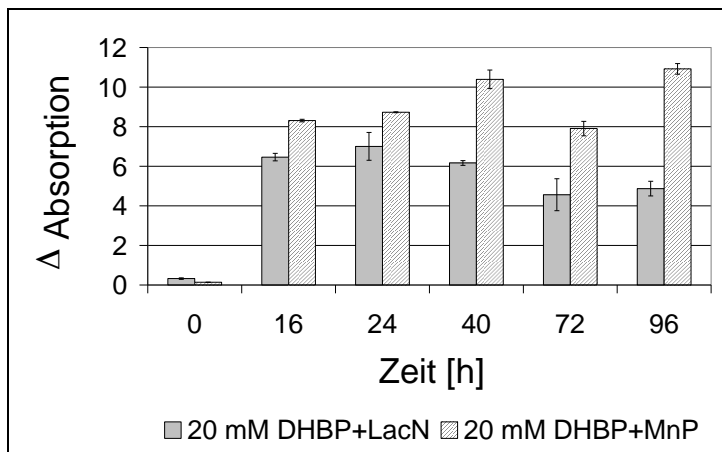




**Abb. 278: Absorptionsveränderungen im Kraft Lignin durch enzymatische Behandlung mit Laccase Novozym® 51003 (LacN) und Mangan-Peroxidase (MnP).** Es wurde jeweils die Absorptionsdifferenz ( $\Delta$ Absorption) im Vergleich zur Kontrolle mit inaktiviertem Enzym bestimmt (Quelle: IGB)



**Abb. 279: Absorptionsveränderungen in GGE durch enzymatische Behandlung mit Laccase Novozym® 51003 (LacN) und Mangan-Peroxidase (MnP).** Es wurde jeweils die Absorptionsdifferenz ( $\Delta$ Absorption) im Vergleich zur Kontrolle mit inaktiviertem Enzym bestimmt (Quelle: IGB)



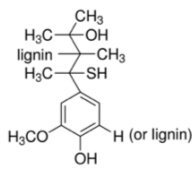
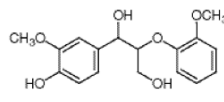
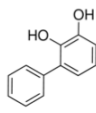
**Abb. 280: Absorptionsveränderungen in DHBP durch enzymatische Behandlung mit Laccase Novozym® 51003 (LacN) und Mangan-Peroxidase (MnP).** Es wurde jeweils die Absorptionsdifferenz ( $\Delta$ Absorption) im Vergleich zur Kontrolle mit inaktiviertem Enzym bestimmt (Quelle: IGB)

Prinzipiell könnten alle drei Modellsubstanzen im HTS-Assay eingesetzt werden. Allerdings sind die Modellsubstanzen GGE und DHBP in den momentan verwendeten Konzentrationen von 4 mM bzw. 20 mM noch zu teuer. Die Kosten belaufen sich auf 13 € (GGE) bzw. 9,60 € (DHBP) pro 96-well-Mikrotiterplatte. Für ein anschließendes Screening wurde der kostengünstige Kraft-Lignin-Assay ausgewählt.

Über den Kraftlignin-Assay wurden knapp 3.000 Klone einer bereits vorhandenen Metagenombank aus Kompost gescreent. Die als positiv gewerteten 41 Klone wurden einem zweiten Screening mittels eines ABTS-Assays unterzogen. Hier konnte jedoch nur bei einem Klon eine deutliche Aktivität

gemessen und somit eine oxidative Aktivität bestätigt werden. Eine BLAST-Suche ergab jedoch keinen Treffer für ein potenzielles ligninolytisches Enzym. Probleme stellten hier zum einen das Fehlen einer Positivkontrolle im Screening und zum anderen die geringe Sensitivität des Kraftlignin-Assays dar.

**Tab. 94: Bewertung unterschiedlicher Modellsbstanzten für den Einsatz im HTS-Assay zum Screening nach LME (Quelle: IBG)**

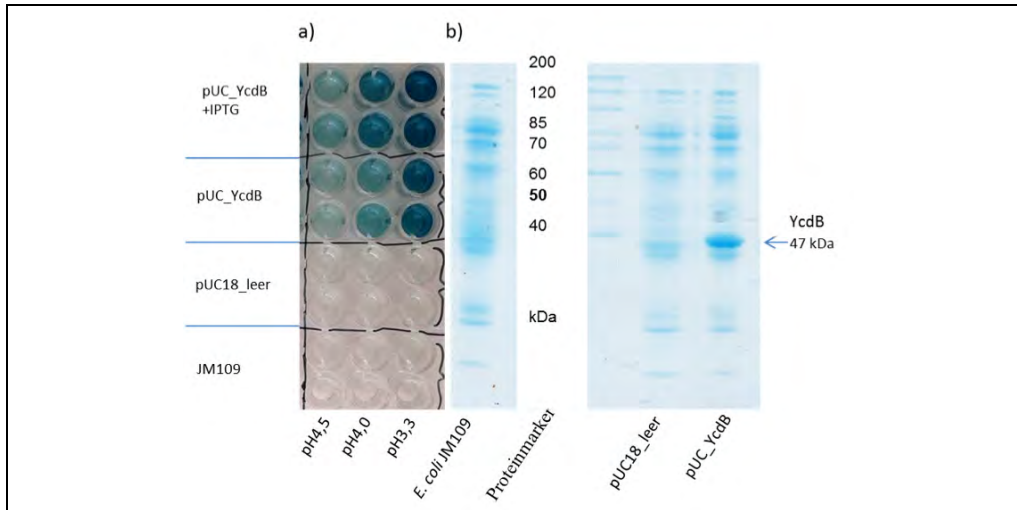
Modellsbstanz	Struktur	Art der Bindung	Detektion	Andwendbarkeit für HTS-Assay
Kraft Lignin (Sigma)		verschiedene Lignin-Bindungstypen	spektro-photometrisch $\lambda=465$ nm	ja
GGE (Guajacyl-glycerol- $\beta$ -guajacylether, TCI)		$\beta$ -O-4-Etherbindung	spektro-photometrisch $\lambda=417$ nm	bedingt aufgrund hoher Kosten
DHBP (2,3-Dihydroxybiphenyl, Sigma)		C-C-Bindung	spektro-photometrisch $\lambda=434$ nm	bedingt aufgrund hoher Kosten

Für weitere Screenings wurden andere Assays getestet und Kontrollen erstellt. Die Entwicklung eines Screening-Assay wurde daraufhin vor allem für das Substrat ABTS (2,2'-Azino-di-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)) weiterverfolgt.

In der Literatur wurde bisher eine bakterielle ligninolytisch aktive Peroxidase näher charakterisiert (DypB, Ahmad, 2011). Dabei handelt es sich um eine DyP-type Peroxidase, weshalb der Fokus der folgenden Screenings auf Peroxidasen dieses Typs gelegt wurde. Als Positivkontrolle diente die DyP-type Peroxidase YcdB aus *E. coli*, die kloniert und in *E. coli* überexprimiert wurde.

In Abb. 281a ist eine Endpunktbestimmung dargestellt. Hier lässt sich eine signifikante Grünfärbung der *E. coli* Kulturaufschlüsse mit YcdB sowohl bei Induktion mit als auch ohne IPTG-Zugabe gegenüber *E. coli* mit pUC18 (Leerplasmid) und *E. coli* ohne Plasmid erkennen. In Abb. 281b ist die Expression von YcdB in *E. coli* JM109 dargestellt. Hier sieht man bei pUC\_YcdB im Vergleich zu den Referenzen *E. coli* JM109 mit pUC18 (leer) und JM109 eine deutliche Proteinbande bei der erwarteten Größe von 47 kDa.

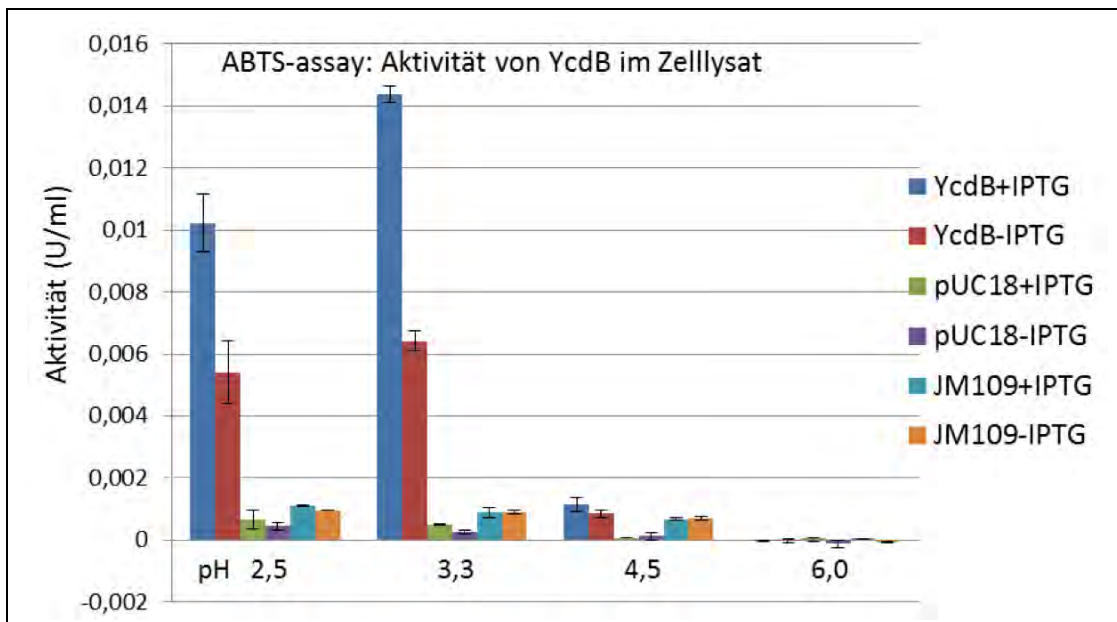
Des Weiteren wurde die Aktivität von YcdB in einem Aufschluss von Zelllysaten von *E. coli* JM109, JM109+pUC18 sowie JM109+pUC\_YcdB mit und ohne Induktion bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Die Kontrolllysate (JM109, JM109+pUC18\_leer) zeigen kaum messbare Aktivitäten, während JM109+pUC\_YcdB-Lysate eine deutliche Aktivität aufweisen. Hierbei konnte die Aktivität durch Induktion mit IPTG im Vergleich zur basalen Expression um den Faktor 2 gesteigert werden. Das pH-Optimum von YcdB liegt bei 3,3, obwohl dies nicht dem physiologischen Optimum von *E. coli* (neutraler Bereich) entspricht. Dieser Wert deckt sich mit den Angaben aus der Literatur, wobei die physiologische Rolle von YcdB nicht vollständig geklärt ist. Eine maximale Aktivität von JM109+YcdB+IPTG-Zellysat (OD=2,3) konnte bei pH 3,3 mit 0,014 U/ml erreicht werden (Abb. 282). Letztlich steht hiermit ein funktionierendes Screeningsystem zur Verfügung, das ein sensitives und kontrolliertes Screening nach Peroxidasen in *E. coli* erlaubt.



**Abb. 281: Dyp-type Peroxidase YcdB: ABTS-Assay und Überexpression auf SDS-PAGE dargestellt.** *E. coli* JM109 ohne Plasmid (JM109), mit pUC18 Leervektor (pUC18\_leer\*) und mit pUC18 mit YcdB (pUC\_YcdB\*) wurde 3 h bei 37 °C in LB<sub>(amp\*)</sub> angezogen, IPTG zugegeben und 2 h bei 30 °C inkubiert (Quelle: IGB)

a) ABTS-assay (visuelle Endpunktbestimmung) mit 0,35 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 mM ABTS, 50 mM NaAc-Puffer. pUC\_YcdB zeigt eine deutliche Grünfärbung, insbesondere bei pH 3,3. Bei Induktion mit IPTG zeigt sich eine noch intensivere Grünfärbung.

b) SDS-PAGE mit normierter Zelldichte. Bei IPTG-induziertem *E. coli* JM109 mit pUC18-Leerplasmid ist verglichen mit dem Proteinbackground von *E. coli* JM109 (ohne Plasmid) keine signifikante Proteinbande zu erkennen, während bei *E. coli* JM109 mit pUC\_YcdB mit IPTG-Induktion eine deutlich Bande im erwarteten Bereich von 47 kDa die erfolgreiche Überexpression von YcdB zeigt.

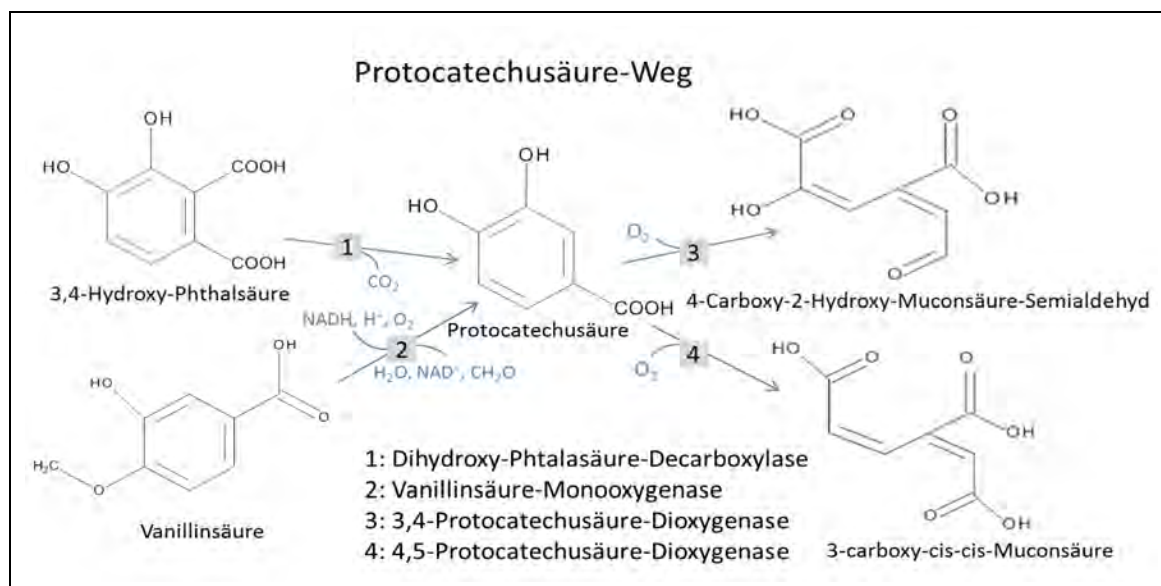


**Abb. 282: Aktivitäten des Zelllysates IPTG induzierter und nicht induzierter Kulturen von *E. coli* JM109 ohne Plasmid, mit pUC18-Leervektor und pUC\_YcdB.** 20 ml LB wurden 1:50 mit der üN-Vorkultur angeimpft, 3,5 h bei 37 °C inkubiert, dann 1 mM IPTG zugegeben und weitere 2,5 h bei 30 °C inkubiert. Die Zellen wurde geerntet (OD<sub>600</sub> JM109 + YcdB = 2,3, JM109 = 2,2, pUC18 = 1,5) und aufgeschlossen und die Aktivität der Lysate photometrisch im ABTS-assay (10 min, 420 nm) bestimmt. Die Werte wurde für eine bessere Vergleichbarkeit auf OD = 1 normiert (OD<sub>600</sub> Zellkulturen vor der Lyse) (Quelle: IGB)

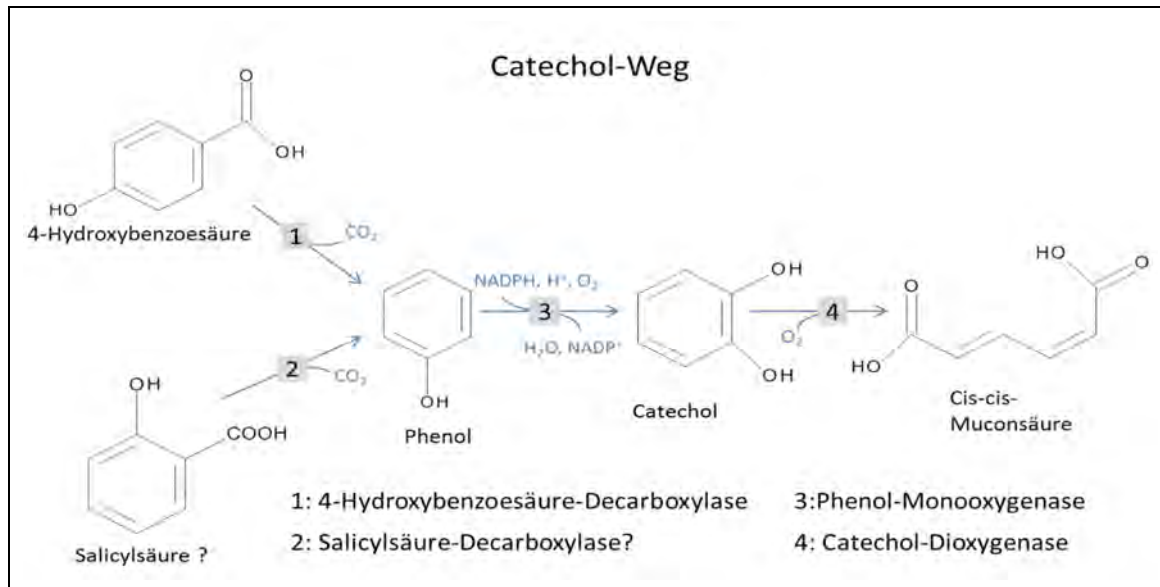
### 3.2.3.1.2.3 Sequenzierung und Screening der Genome ligninolytischer Bakterienstämme nach neuen Enzymen (sequenzbasiert)

Die Genome zweier Bakterienstämme der Gattungen *Pseudonocardia* und *Streptomyces* wurden am Fraunhofer IGB sequenziert. In den erhaltenen Daten konnte aus *Pseudonocardia\_sp\_1* eine Dyp-type Peroxidase des Typs A und eine des Typs B identifiziert werden. In dem Organismus *Streptomyces\_sp\_2* wurde eine Dyp-type Peroxidase des Typs A gefunden.

Des Weiteren konnten im Genom von *Pseudonocardia\_sp\_1* Enzyme gefunden werden, die mit dem intrazellulären Stoffwechsel der aromatischen Lignin-Abbauprodukte in Verbindung stehen und nicht, wie etwa Peroxidasen, das Lignin-Makromolekül angreifen. In *Sphingomonas paucimobilis* wurden bereits Stoffwechselwege beschrieben, die aromatische Verbindungen umsetzen. In *Pseudonocardia\_sp\_1* wurden ebenfalls Enzyme gefunden, die Teile von Aromaten-Stoffwechselwegen beschreiben. Diese Enzyme könnten für die Funktionalisierung und spezifischere Reaktionen an Lignin-Abbauprodukten eingesetzt werden. Es wurden vier Enzyme, die am Protocatechuat (Protocatechusäure)-Abbaupewege beteiligt sind, und vier Enzyme, die am Catechol-Abbaupewege beteiligt sind, identifiziert. In Abb. 283 und 284 sind die Teilstücke der Wege skizziert. Die 4,5-Protocatechuat-Dioxygenase und die Monooxygenase sind auch in *S. paucimobilis* beschrieben. Die 4,5-Dioxygenase führt unter Verbrauch eines Moleküls Sauerstoff eine Ringöffnung an Protocatechuat durch, wodurch ein Semialdehyd entsteht. Die Monooxygenase demethyliert Vanillinsäure unter NADH-Verbrauch zu 3,4-Dihydroxybenzoat und Ameisensäure (Abb. 283). Des Weiteren wurden eine 3,4-Hydroxyphtalsäure-Decarboxylase, die Hydroxyphtalsäure zu Protocatechusäure decarboxyliert und eine 3,4-Dioxygenase, die über Ringöffnung mit O<sub>2</sub> Protocatechusäure zu cis-cis-Muconsäure umsetzt, gefunden. Der Stamm *Pseudonocardia\_sp* scheint eine meta- und ortho-Spaltung (4,5-Dioxygenase bzw. 3,4) durchzuführen und somit über zwei alternative Abbaupewege der Protocatechusäure zu verfügen (Abb. 283).



**Abb. 283: Enzyme des Protocatechusäurestoffwechsels aus *Pseudonocardia\_sp*.** Die Dihydroxyphtalsäure-Decarboxylase spaltet eine Säuregruppe der 3,4-Hydroxyphtalsäure ab, die als CO<sub>2</sub> abgeht, die Vanillinsäure-Monooxygenase setzt unter Verbrauch eines Reduktionsäquivalents und Abspaltung von Ameisensäure Vanillinsäure zu Protocatechusäure um, die 4,5-Dioxygenase und die 3,4-Dioxygenase führen mit dem Cosubstrat O<sub>2</sub> eine Ringöffnung in der Protocatechusäure durch (Quelle: IGB)



**Abb. 284: Enzyme des Catecholstoffwechsels aus *Pseudonocardia* sp.** Die Phenolsäuren 4-Hydroxybenzoesäure und Salicylsäure werden über Decarboxylasen zu Phenol decarboxyliert, Phenol wird von der Phenol-Monooxygenase unter NADPH-Verbrauch zu Catechol, dieses wiederum von der Catechol-Dioxygenase mit  $O_2$  zur cis-cis-Muconsäure umgesetzt (Quelle: IGB)

Es wurde eine Hydroxybenzoesäure-Decarboxylase und eine nicht exakt definierte Phenolsäure-Decarboxylase, hier als Salicylsäure-Decarboxylase bezeichnet, gefunden. Beide Enzyme setzen die Phenolsäuren über Abspaltung von  $CO_2$  zu Catechol um. Eine Phenol-Monooxygenase katalysiert unter Verbrauch eines Reduktionsäquivalents die Reaktion von Phenol zu Catechol. Die Catechol-Dioxygenase führt schließlich mit  $O_2$  eine Ringöffnung am Catechol durch, was zur Bildung einer cis-cis-Muconsäure führt (Abb. 284). Weiter wurde eine Phenylglyoxylsäure-Decarboxylase, eine Quinon-Oxidoreduktase, eine p-Hydroxy-Cinnamoyl-Lyase-Hydratase und weitere Enzyme, die am Aromatenabbau von *Pseudonocardia* sp. beteiligt sein könnten, entdeckt. Es konnten über Sequenz-Homologien hier keine kompletten Stoffwechselwege gefunden werden, allerdings geben die entdeckten Enzyme einen starken Hinweis, dass *Pseudonocardia* sp. ebenfalls über ähnliche Abbauewege verfügt wie *S. paucimobilis*.

### 3.2.3.1.3 Untersuchung von neuen potenziellen Lignin-modifizierenden Enzymen

Im Genom der untersuchten ligninolytischen Bakterien konnten drei Dyp-type Peroxidasen identifiziert werden. Des Weiteren wurde eine Dyp-type Peroxidase aus dem ligninolytischen Bakterium *Streptomyces* sp. in öffentlichen Sequenzdaten identifiziert. Zudem wurde eine pilzliche Dyp-type Peroxidase aus *P. sapidus*, freundlicherweise bereitgestellt von Herrn Prof. Dr. Holger Zorn (Partner Uni GI), untersucht. Dyp-type Peroxidasen wurden jüngst mit dem Abbau von Lignin in Verbindung gebracht<sup>12,13</sup>. In den folgenden Untersuchungen wurden die Peroxidasen auf ihre katalytischen Eigenschaften und ihr Substratspektrum untersucht, um Hinweise auf ihre Lignin-abbauenden Eigenschaften zu bekommen. Zunächst wurden hierfür mehrere Assays etabliert, die anschließend zur Untersuchung der Dyp-type Peroxidasen genutzt wurden.

<sup>12</sup> Ahmad et al., Identification of DypB from *Rhodococcus jostii* RHA1 as a Lignin Peroxidase.

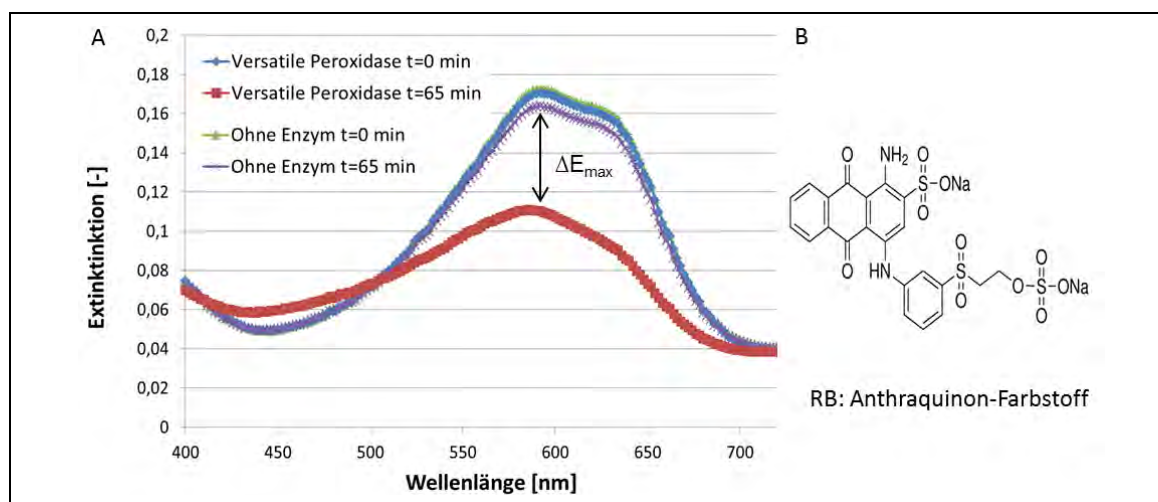
<sup>13</sup> Liers et al., Substrate Oxidation by Dye-Decolorizing Peroxidasen (DyPs) from Wood- and Litter-Degrading Agaricomycetes Compared to Other Fungal and Plant Heme-Peroxidasen

### 3.2.3.1.3.1 Entwicklung spezifischer Assay

Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Dyp-type Peroxidasen wurden verschiedene Substrat-Assays herangezogen. Diese sollten in diesem Fall nicht zum Screening von Genombanken, sondern zur Untersuchung des Substratspektrums der Dyp-type Peroxidasen eingesetzt werden. Zum einen wurden die Standard-Assays für Lignin-Peroxidasen (Veratrylalkohol) und für Mangan-Peroxidasen eingesetzt. Für die Substrate Guajacol (Aromaten), die Ligninmodellsubstanz DHBP und zwei Farbstoffe wurden Assays mit einer kommerziell erhältlichen Versatilen Peroxidase und Lignin-Peroxidase etabliert. Zunächst wurden UV/VIS-Spektren vor und nach, beziehungsweise mit und ohne Enzymzugabe, aufgezeichnet, um die Veränderung der Absorptionseigenschaften der Substrate zu untersuchen. Zum einen wurden bei bereits gut beschriebenen Assays die Wellenlängen mit den maximalen Extinktionsunterschieden bestimmt oder bestätigt. Zum anderen wurde bei neuen Assays überprüft, ob die Oxidation der eingesetzten Substrate zu einem signifikanten Extinktionsunterschied führt und diese zur photometrischen Messung von Enzymkinetiken geeignet sind. Bei den Assays wurden Parameter wie pH, Puffer, Substratkonzentration und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration sowie Messintervalle und Messdauer variiert. Im Folgenden sind die Messungen unter angepassten Bedingungen gezeigt.

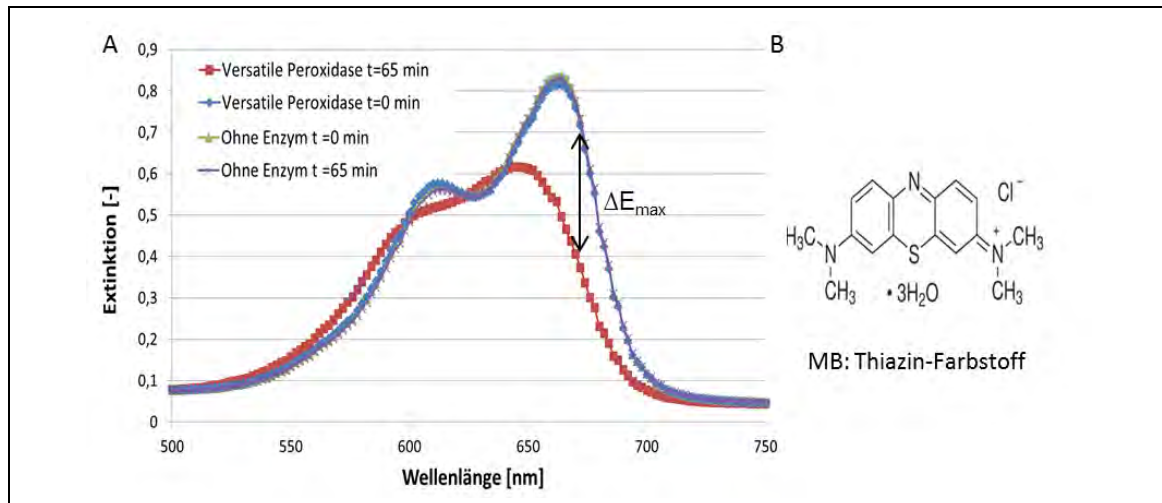
#### 3.2.3.1.3.1.1 Farbassays

Die Farbassays wurden etabliert, um das Substratspektrum und das Redoxpotenzial der Peroxidasen zu untersuchen. Nach 65 min Inkubation mit der kommerziellen VP konnte anhand des Spektrums bei dem Anthraquinon-Farbstoff Remazol-Brilliant-Blue (Abb. 285B) und bei dem Thiazin-Farbstoff Methylenblau (Abb. 286B) ein maximaler Extinktionsunterschied bei 580 nm (Abb. 285A) beziehungsweise 675 nm (Abb. 286A), verglichen mit den Negativkontrollen ohne Enzym, bestimmt werden. Diese Wellenlängen  $\lambda$ , bei denen  $\Delta E$  maximal war, wurden zur Aufnahme der Reaktionsverläufe über die Zeit verwendet.



**Abb. 285A: Spektrum Remazol Brilliant Blue vor Zugabe von VP sowie nach 65 min Inkubation.** Das Spektrum wurde von 400 – 775 nm aufgezeichnet, VP wurde mit 21 U/ml eingesetzt, die Konzentration des Substrates lag bei 0,064 mM, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration bei 0,2 mM, der pH Wert des Ansatzes lag bei 3,3, als Negativkontrolle dienten Ansätze ohne Enzym, der Pfeil bei 580 nm kennzeichnet die Messwellenlänge für die Aufnahmen des Substratabbaus über die Zeit; **B: Remazolblau**<sup>14</sup> (Quelle: IGB)

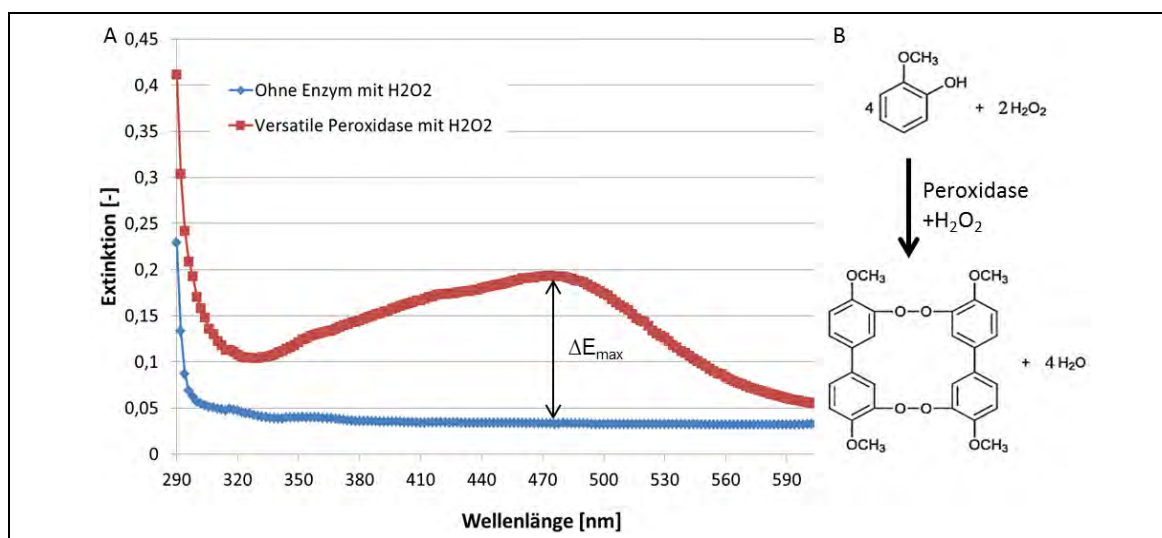
<sup>14</sup> Bildquelle: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/r8001> (zuletzt abgerufen am 24.03.14)



**Abb. 286A: Spektrum von Methylenblau vor Zugabe von VP sowie nach 65 min Inkubation.** Das Spektrum wurde von 400 – 775 nm aufgezeichnet, VP wurde mit 21 U/ml eingesetzt, die Konzentration des Substrates lag bei 0,031 mM, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bei 0,2 mM, der pH Wert des Ansatzes lag bei 3,3, als Negativkontrolle dienten Ansätze ohne Enzym, der Pfeil bei 665 nm kennzeichnet die Messwellenlänge für die Aufnahmen des Substratabbaus über die Zeit. **B: Methylenblau**<sup>15</sup> (Quelle: IGB)

### 3.2.3.1.3.1.2 Guajacol-Assay

Nach Inkubation mit der VP (30 min) konnte am Spektrum des Guajacol-Ansatzes ein starker Extinktionsunterschied zwischen dem Ansatz mit VP und der Negativkontrolle im Bereich von 300 – 550 nm mit einem maximalen Extinktionsunterschied bei 470 nm gemessen werden (Abb. 287A).



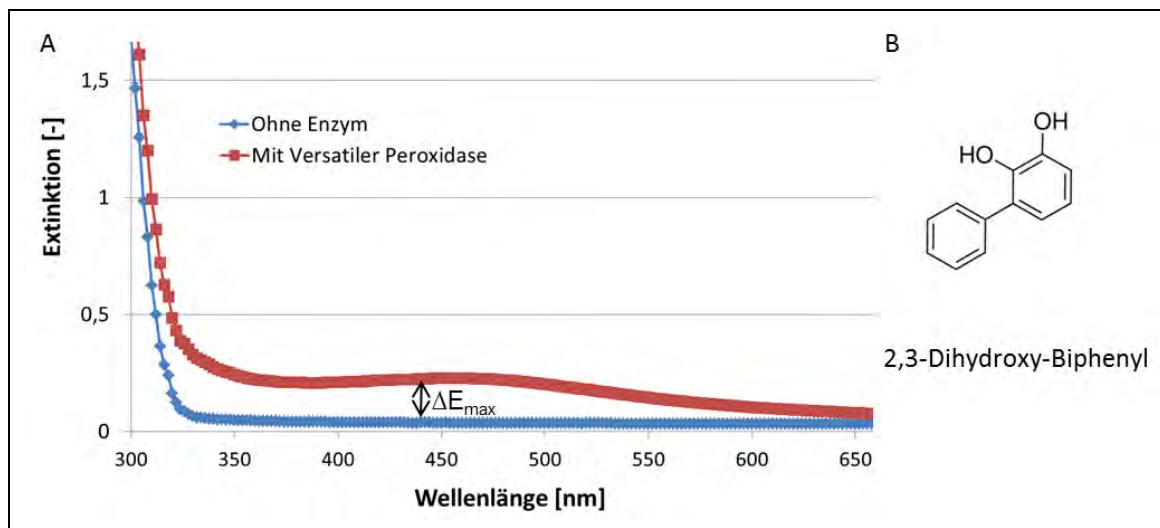
**Abb. 287A: Spektrum Guajacol nach 30 min Inkubation mit VP.** Das Spektrum wurde von 290 bis 660 nm aufgezeichnet, VP wurde mit 21 U/ml eingesetzt, die Guajacolkonzentration war 0,1 mM, der pH-Wert im Assay lag bei 3,3, die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration bei 0,2 mM, als Negativkontrolle diente ein Ansatz ohne Enzym, der Pfeil bei 470 nm kennzeichnet die Messwellenlänge für die Aufnahme des Substratumsatzes über die Zeit, **B: Reaktionsschema Guajacol zu Tetraguaiacol**<sup>16</sup> (Quelle: IGB)

<sup>15</sup> Bildquelle: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m9140> (zuletzt abgerufen am 24.03.14)

<sup>16</sup> Bildquelle: Fatibello-Filho, O. & Vieira, I. da C. Quím. Nova 25, 455–464 (2002)

### 3.2.3.1.3.1.3 Dihydroxy-Biphenyl-Assay

Im DHBP-Assay zeigt sich nach 30 minütiger Inkubation mit VP ein signifikanter Extinktionsunterschied im Bereich 350 – 500 nm mit einem Maximum von ca. 0,2 bei 435 nm verglichen mit der Negativkontrolle ohne Enzym (Abb. 288A). Über diesen Assay kann eine Oxidation des Substrates DHBP nachgewiesen werden. Der genaue Reaktionsmechanismus kann jedoch nicht über photometrische Messungen aufgeklärt werden. Vermutlich kommt es, wie bei Guajacol, zu einer Polymerisation von DHBP.



**Abb. 288A: Spektrum des DHBP Assays.** Es wurden 0,2 mM DHBP eingesetzt, bei 300 bis 670 nm gemessen, 30 min inkubiert, mit pH 3,3, VP (21 U/ml) und 0,2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Negativkontrolle: ohne Enzym, Pfeil: Messwellenlänge 434 nm (die Aufnahme des Substratumsatzes über die Zeit), **B: Molekülstruktur DHBP**<sup>17</sup> (Quelle: IGB)

In Tab. 95 sind die in den Enzymreaktionen eingesetzten Substratkonzentrationen der entwickelten Assays aufgeführt.

**Tab. 95: In den Assays eingesetzte Konzentrationen** (Quelle: IGB)

Substanz	Endkonzentration [mM]
ABTS	0,5
MnSO <sub>4</sub>	5
Veratrylalkohol	3
Remazol brilliant Blue R-Lösung	0,064
Methylenblau-Lösung	0,031
DHBP	1
Mediatoren (Vanillin, Hobt, Syringaldehyd)	0,5

<sup>17</sup> Bildquelle: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/fluka/17403> (zuletzt abgerufen am 24.03.14)



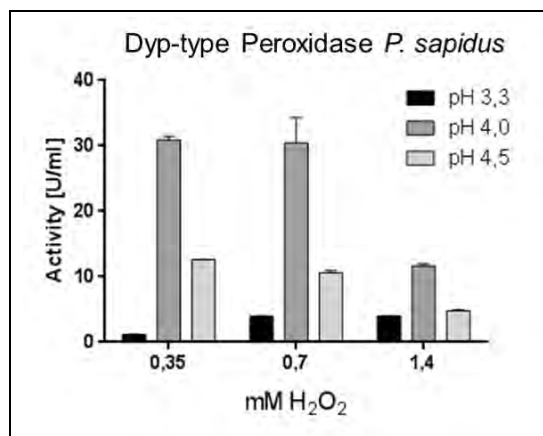
### 3.2.3.1.3.2 Untersuchung des Substratspektrums von Dyp-type Peroxidasen

#### 3.2.3.1.3.2.1 DyP aus *P. sapidus*

Die Dyp-type Peroxidase aus *P. sapidus* (DyP) wurde als Referenz-Enzym aus der Familie der Dyp-type Peroxidasen für die Assay-Entwicklung eingesetzt. Somit können die Assays hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften von Dyp-type Peroxidasen optimiert werden. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass diese pilzlichen Ursprungs und daher nur bedingt mit bakteriellen Dyp-type Peroxidasen vergleichbar ist. Außerdem sollte in diesen Versuchen die Dyp-type Peroxidase aus *P. sapidus* auch selbst auf ihr Potenzial zum Abbau verschiedener Substrate getestet werden, um einen Hinweis auf deren physiologische Rolle zu bekommen.

DyP wurde als konzentrierte Enzymlösung (ca. 50 mg/ml) freundlicherweise von Herrn Prof Dr. Holger Zorn (Partner: UNI GI), zur Verfügung gestellt. Sie zeigt kaum Aktivitätsverluste durch eine Lagerung bei 4 °C. Somit stand eine ausreichende Menge an Referenzenzym der Enzymklasse „Dyp-type Peroxidasen“ zur Verfügung.

DyP wurde mit den vorliegenden Assays untersucht sowie zu Versuchen mit den Redoxmediatoren Vanillin, Syringaldehyd und HoBt verwendet. Die Redoxmediatoren können die Sensitivität eines Assays verstärken. Außerdem kommen die Mediatoren Syringaldehyd und Vanillin als natürliche Abbauprodukte von Lignin vor. Diese beiden Substanzen könnten beim Ligninabbau eventuell eine Rolle als Mediatoren spielen. Zunächst wurde über den ABTS-Assay das pH- und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Optimum der DyP bestimmt. In Abb. 289 ist zu sehen, dass eine Enzymhemmung durch zu hohe H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen ab einer Konzentration von 1,4 mM im Assay auftritt. Das pH-Optimum liegt bei 4,0. Bei optimierten Reaktionsbedingungen von pH 4,0 und den H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen 0,35 und 0,7 mM konnte eine Aktivität von 30 U/ml, bezogen auf die Stammlösung, bestimmt werden.

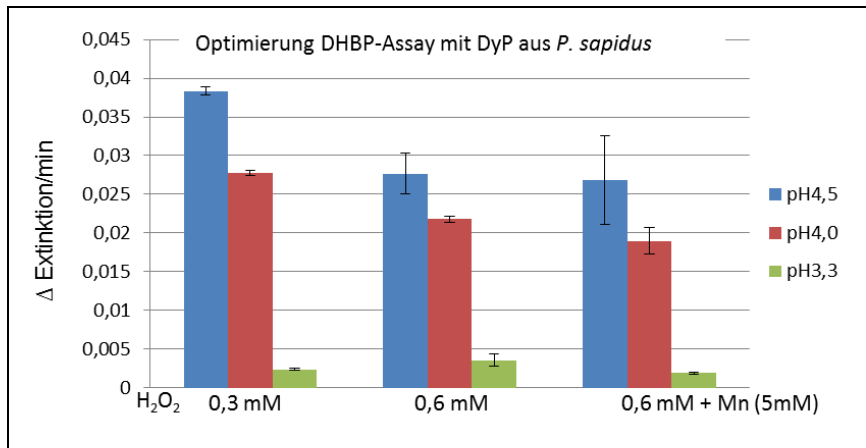


**Abb. 289: ABTS-Assay DyP bei verschiedenen pH-Werten und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentrationen.** DyP wurde im Assay mit 1:1000 der Stammlösung (ca. 50 mg/ml) eingesetzt, die ABTS-Konz. war 0,5 mM, die Endkonzentrationen an H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> waren 0,35, 0,7 und 1,4 mM, 42 mM NaTartratpuffer, die Extinktion wurde 10 min bei 420 nm aufgenommen, die Aktivität wird über Extinktionskoeffizienten von ABTS (36.000 (L\*min) /mol) berechnet (Quelle: IGB)

DyP aus *P. sapidus* zeigt eine Aktivität gegenüber DHBP. Die höchste Aktivität liegt hier bei pH 4,5 und einer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration von 0,3 mM. Eine höhere H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration wirkte hemmend auf die Peroxidase. Ein Zusatz von Mangan hatte in diesem Experiment keinen signifikanten Einfluss auf die Enzymaktivität (Abb. 290).

DyP war aktiv gegenüber dem Anthraquinonfarbstoff Remazol brilliant blue (800 U/L) und kaum aktiv gegenüber dem Thiazinfarbstoff Methylenblau (60 U/L). Bei Remazol blue konnte eine Steigerung des Abbaus durch alle drei getesteten Mediatoren erreicht werden, wobei der beste Mediator HoBt und der zweitbeste Vanillin waren. Mit HoBt konnte die etwa dreifache Aktivität im Vergleich zum Ansatz ohne Mediator gemessen werden. Bei Methylenblau konnten ebenfalls alle drei Mediatoren den Farabbau steigern. Hier konnte ein deutlicher Effekt in Form einer 10-fachen Aktivitätssteigerung mit HoBt, im Vergleich zum Ansatz ohne Mediator, beobachtet werden. HoBt war

hier ebenfalls der beste Mediator, während sich bei Methyleneblau Syringaldehyd besser eignete als Vanillin. DyP zeigte gegenüber DHBP eine hohe Aktivität (3.462 U/L) genauso wie gegen Guajacol (4.545 U/L). In Tab. 96 sind alle Ergebnisse zusammengefasst. Es konnte für DyP keine Aktivität gegenüber  $Mn^{2+}$  und Veratrylalkohol nachgewiesen werden.



**Abb. 290: Assay mit DyP (*P. sapidus*) mit 0,1 mM 2,3-Dihydroxybiphenyl.** Es wurde DyP von *P. sapidus* mit 0,05 U/ml eingesetzt (ABTS, pH 4). Die Adsorptionsänderung pro Minute wurde bei 434 nm gemessen (Y-Achse). Die höchste Adsorptionsänderung im DHBP-Assay konnte mit 0,3 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei pH 4,5 erreicht werden, es wurde 25 mM Citratpuffer verwendet (Quelle: IGB)

Anhand der durchgeführten Versuche konnte eine Eignung der eingesetzten Redoxmediatoren zum Abbau verschiedener Substrate in Kombination mit der Dyp-type Peroxidase aus *P. sapidus* getestet werden. Bei allen drei Redoxmediatoren konnten mit der Peroxidase eine Verstärkung der oxidativen Umsätze erreicht werden.

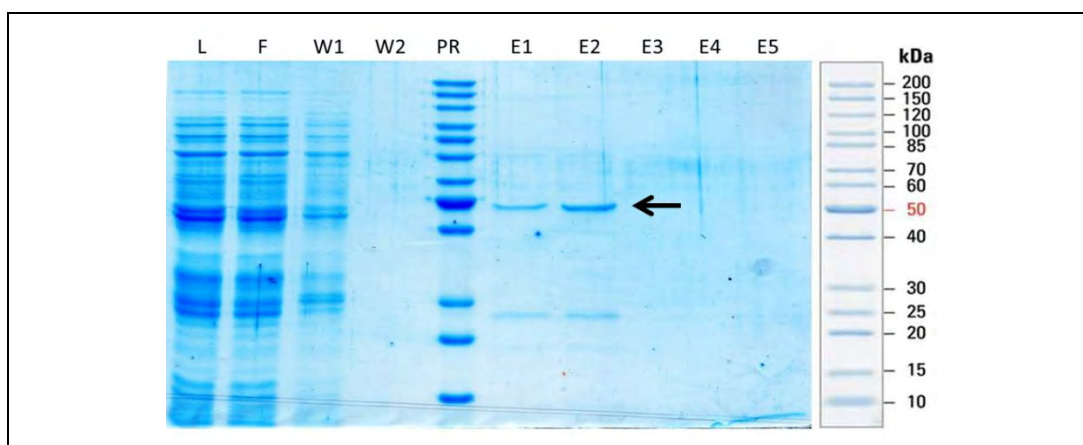
**Tab. 96: Übersicht der Aktivität der DyP aus *P. sapidus*** (Quelle: IGB)

Substrat	Mediator	Aktivität [U/L]
ABTS	–	30.556
ABTS	HOBt	36.111
RBB	–	800
RBB	Vanillin	1.000
RBB	Syringaldehyd	1.000
RBB	HOBt	3.000
MB	–	60
MB	Vanillin	300
MB	Syringaldehyd	500
MB	HOBt	600
Guajacol	–	4.545
DHBP	–	3.462*

\*DHBP: verwendeter Extinktionskoeffizient: 22 000 M<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>

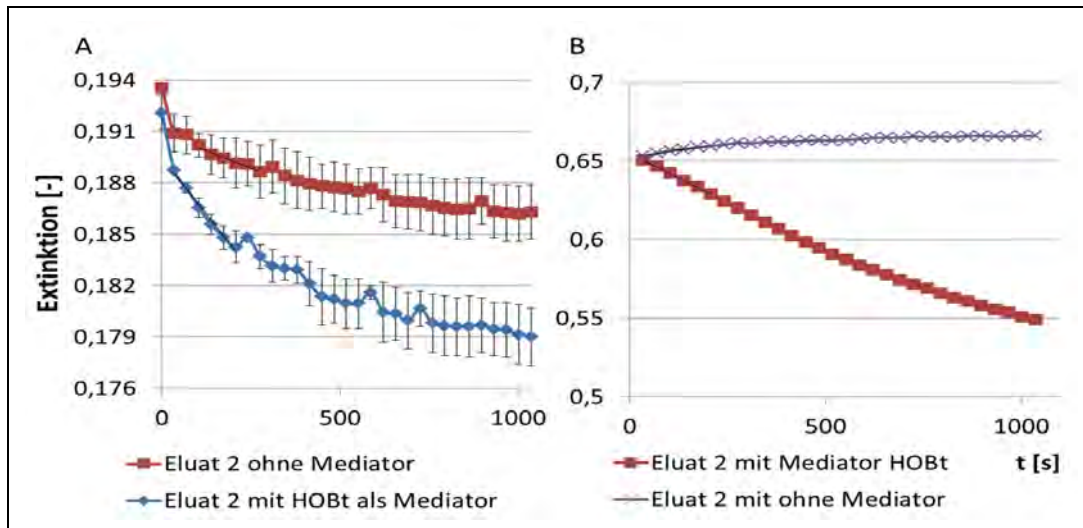
### 3.2.3.1.3.2.2 Aufreinigung und erste Untersuchungen des Substratspektrums einer DypA Peroxidase aus *S. viridosporus* T7A

Es sollte für die Dyp-type Peroxidasen eine Aufreinigungsmethode etabliert werden, da für Dyp-type Peroxidase DypA aus *S. viridosporus*\_T7A in *E. coli* nur eine geringe Enzymkonzentration erzielt wurde und der Protein-Hintergrund von *E. coli*, durch Ausfallen bei niedrigem pH, die photometrischen Messungen störte. DypA wurde erfolgreich mit einem His-Tag fusioniert und aufgereinigt (Abb. 291). Somit konnte ein reines Enzym erhalten werden, was eine störfreie Messung der katalytischen Eigenschaften und einen Bezug der Aktivität auf die Enzymkonzentration zulässt. Zelllysate von 200 ml Kultur wurde in 4 ml Lysepuffer aufgeschlossen und über 1 ml Nickel-NTA gegeben. Es wurde mit dreimal 0,5 ml Imidazolpuffer (200 mM) eluiert. Auf der SDS-PAGE war in Eluat 1 und Eluat 2 eine deutliche Bande mit der erwarteten Größe von 46 kDa zu sehen. Die Proteinkonzentrationen in den Eluaten waren 0,12 und 0,27 mg/ml (Abb. 291).



**Abb. 291: SDS-Page der His-Tag Aufreinigung.** 3 %iges Sammelgel, 10 % iges Trenngel, es wurde nach The QIAexpressionist 06/2003 Protokoll 7, 8, 9 sowie 12 vorgegangen (QUIAGEN, 2003), folgende Änderungen zum Protokoll 7 wurden vorgenommen, die Expressionsphase wurde bei 30 °C anstatt 37 °C und von 30 – 60 min auf 4 h erweitert, Protokoll 9 wurde statt Lysozym 1x FastBreak (Promega) eingesetzt, Protokoll 12 wurde wie beschrieben befolgt, L: Lysat, F: Flow through, W1: Wash 1, W2: Wash 2, PR: Page-Ruler Unstained Protein Ladder (# 26614, Thermo Fisher Scientific, USA), E1: Eluat 1, E2: Eluat 2, E3: Eluat 3, E4: Eluat 4 sowie E5: Eluat 5. Pfeil: DypA *S. viridosporus*\_T7A bei 46 kDa (Quelle: IGB)

Für die aufgereinigte Dyp-type Peroxidase DypA aus *S. viridosporus* T7A wurde im ABTS-Assay ein pH-Optimum von 4,0 bestimmt. Die weiteren Untersuchungen wurden bei diesem pH-Wert durchgeführt. In einer ersten Messung zeigte die Dyp-type Peroxidase DypA eine Aktivität gegenüber Remazol Blue, wobei HoBt den Abbau ca. vierfach steigern konnte. Methylenblau wurde nur mit dem Mediator HoBt abgebaut (Abb. 292). Außerdem konnte eine signifikante Aktivität gegenüber Guajacol nur mit HoBt gemessen werden (nicht gezeigt). Diese Ergebnisse geben ein erstes Bild der katalytischen Eigenschaften der Dyp-type Peroxidase aus *S. viridosporus* T7A. Die Messergebnisse sind nochmals in Tab. 97 dargestellt.



**Abb. 292: Abbau von Farbstoffen durch die Dyp-type Peroxidase DypA aus *S. viridosporus\_T7A*; A: Abbau von Remazol brilliant blue durch Eluat 2, gemessen bei 580 nm über 20 min, Na-Citrat Puffer bei pH 4, Mit HoBt und ohne HoBt. B: Abbau von Methylblau durch Eluat 2, gemessen über 20 min bei 675 nm, Na-Citrat Puffer bei pH 4, die Reaktion wurde mit 0,2 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gestartet (Quelle: IGB)**

**Tab. 97: Umsatz verschiedener Substanzen durch DypA aus *S. viridosporus\_T7A* (Quelle: IGB)**

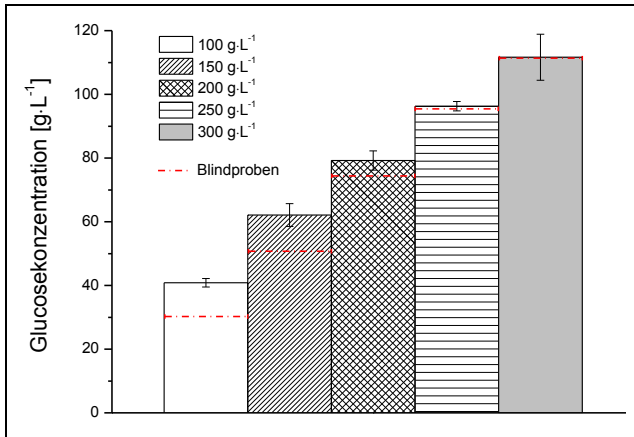
Farbstoff	Eluat	Mediator	Aktivität [U/L]	Aktivität [mU/mg]
ABTS	E2	–	63,89	236,6
RBB	E2	–	0,80	3,0
RBB	E2	HOBt	3,00	11,1
MB	E2	HOBt	2,00	7,4
Guajacol	E2	HOBt	4,55	16,8

### 3.2.3.2 Enzymatische Delignifizierung der Fasern durch bekannte und neue Enzymsysteme

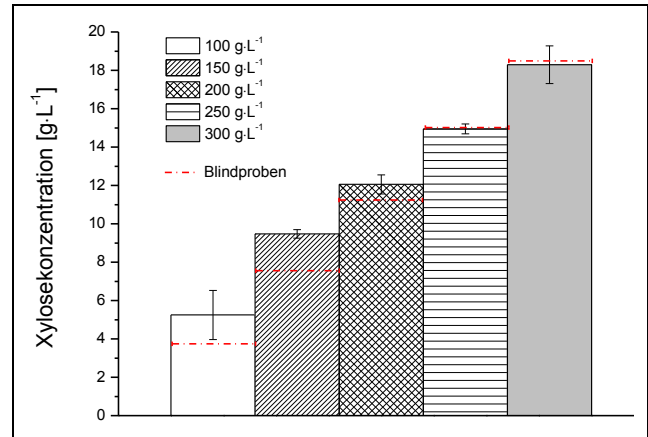
#### 3.2.3.2.1 Enzymatische Delignifizierung durch Kulturüberstände von *Stereum sp.* und *Trichoderma reesei* (TU KL)

Der Einsatz ligninolytischer Enzyme in Form von Kulturüberständen von *Stereum sp.* und *Trichoderma reesei* zur Degradation des Lignin-Hemicellulose-Gerüsts und damit verbesserten Zugänglichkeit der cellulolytischen Enzyme mit dem Ziel der Steigerung der Glucose- und Xylosekonzentrationen während der Hydrolyse wurde untersucht. Zielsetzung ist dabei die Verbesserung der Cellulose-Faserstoffeigenschaften, die weiterhin Reste von Lignin und Hemicellulose enthalten. Als Substrat für die Enzymproduktion wurde dem Projektpartner JLU Gi Faserstoff zur Verfügung gestellt. Nach der Kultivierung bzw. Sekretion der Enzyme wurden diese an TU KL zurückgesandt (siehe Kap. 3.2.3.2.3.3, S. 320f) .

Bei der enzymatischen Hydrolyse unter Addition von *Stereum* sp.- Kulturüberständen können die Glucose- (siehe Abb. 293) wie Xyloseausbeuten (siehe Abb. 294) um ca. 30 % gesteigert werden. In den Abbildungen sind die Glucosekonzentrationen identischen Reaktionsbedingungen, jedoch ohne die Zugabe der Kulturüberstände, als rote Linien (Blindproben) eingezeichnet. Bei Faserstoffkonzentrationen  $\geq 20\%$  w/v wirkt dieser Steigerung vor allem die Glucose-Endproduktinhibierung der Hydrolyseenzyme entgegen.

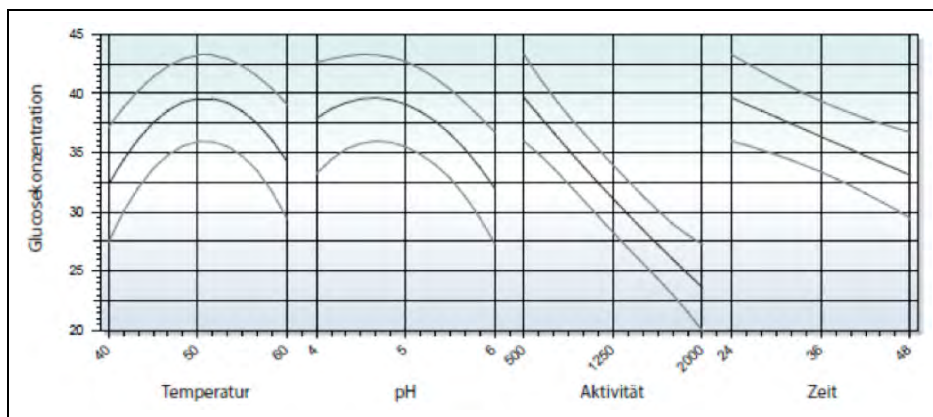


**Abb. 293: Glucosekonzentration bei Supplementierung von *Stereum* sp. Kulturüberstand bei verschiedenen Cellulose-Faserstoffkonzentrationen (100 – 300 g·L<sup>-1</sup> 140F) nach 30 h mit 8,6 FPU/g Cellic® CTec2 (Quelle: TU KL)**



**Abb. 294: Xylosekonzentration bei Supplementierung von *Stereum* sp. Kulturüberstand bei verschiedenen Cellulose-Faserstoffkonzentrationen (100 – 300 g·L<sup>-1</sup> 140F) nach 30 h mit 8,6 FPU/g Cellic® CTec2 (Quelle: TU KL)**

In Kulturüberständen von *Trichoderma reesei* sind neben Esterasen heterolog exprimierte Peroxidasen enthalten. Mittels statistischer Versuchsplanung wurden die optimalen Bedingungen für eine simultane Hydrolyse und ligninolytische Umsetzung bestimmt. Die Resultate wurden mit einer nichtlinearen multiplen Regression basierend auf einem dreistufigen Versuchsplan mit einem quadratischen Modell analysiert.



**Abb. 295: Abhängigkeit der Glucosekonzentration von den Faktoren Temperatur, pH-Wert, Aktivität des supplementierten Kulturüberstandes und Zeit bei einer Cellulose-Faserstoffkonzentration von 100 g·L<sup>-1</sup> (140F) mit 8,6 FPU/g Cellic® CTec2 (Quelle: TU KL)**

Die Optima der Glucose- (siehe Abb. 295) wie auch Xylosekonzentrationen von den Faktoren Temperatur und pH-Wert entsprechen etwa den Einstellungen der reinen cellulolytischen Hydrolyse. Allerdings wurde eine Abnahme der Zuckerkonzentration durch die Supplementierung mit den Kulturüberständen im simultanen Verfahren nach 24 h beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die Zeitabhängigkeit sind durch Esterase und Peroxidase katalysierte Folgereaktionen der entstehenden Zuckermomere.

### 3.2.3.2.2 Lignozym® Verfahren zur Ligninbehandlung (Wacker)

Im Rahmen des Teilprojektes wird versucht, aus der Ligninfraktion bzw. aus ligninhaltigen Prozesslösungen, einen geeigneten Mediator bzw. eine als Mediator verwendbare Fraktion zu identifizieren und für den Gesamtprozess nutzbar zu machen. Die nützliche Verwendung einer aus der natürlichen Matrix isolierten Präparation kann darin bestehen, im Zusammenwirken mit Laccase die enzymatische Hydrolyse der Lignocellulosefraktionen zu verbessern. Daneben kann Laccase dazu verwendet werden, Ligninfraktionen, welche unerwünschterweise enzymatische oder fermentative Schritte inhibieren, in einfacher und ökonomischer Weise zu neutralisieren.

Das Laccase Mediator System (LMS) wurde als naturanaloges Verfahren zur selektiven Oxidation/Entfernung von Lignin in Anlehnung an den biologischen Verrottungsprozess betrachtet. Die Integrität der Cellulosefaser war dabei von essentieller Bedingung. Auf diese letztere Einschränkung kann im Rahmen der stofflichen Desintegration in einer Bioraffinerie verzichtet werden.

Neben dem Katalysator (Enzym, Laccase, s.u.) ist der Mediator die aktive Komponente des Systems. Als allgemeines Anforderungsprofil für so eine Verbindung kann man nachstehende Parameter angeben:

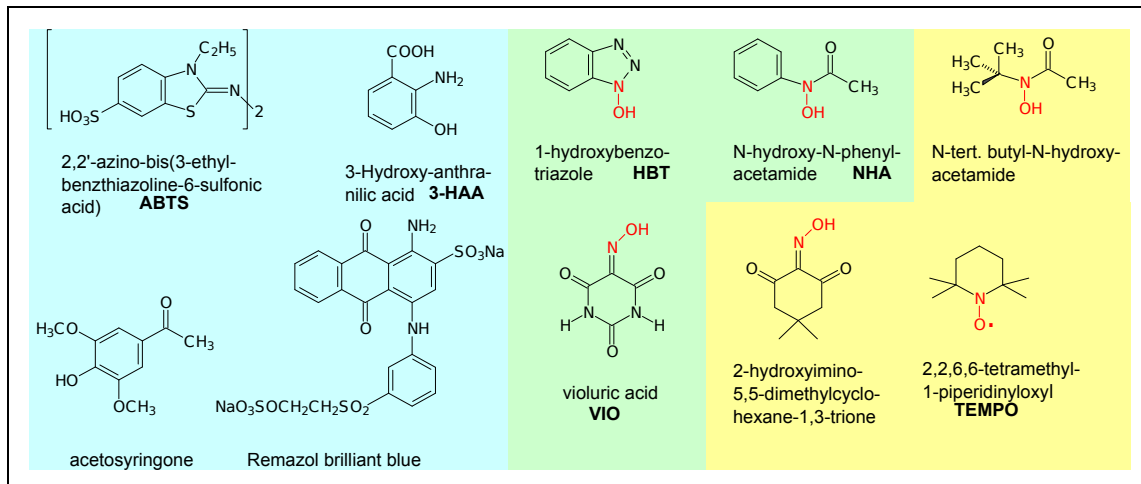
- physik.- chemisch: niedriges Molgewicht, wasserlöslich
- elektronisch: Elektronentransfer möglich, geeignetes Redoxpotential
- enzymatisch: Substrat von Laccase aber kein Hemmstoff
- Umwelt /Ökotox: biologisch abbaubar, akzeptable Ökotoxizität
- wirtschaftlich: kostengünstig, verfügbar

Die Identifizierung geeigneter Mediatorverbindungen erfolgte bislang ausschließlich über Experimente mit unterschiedlichen Modellverbindungen. Aus der chemischen Struktur der Verbindungen konnte bis heute keine sichere Vorhersage auf eine Performance als Mediator abgeleitet werden. Die weiten strukturellen Unterschiede werden in Abb. 296 deutlich. Die dargestellten synthetischen Mediatoren zeigen sehr unterschiedliche Struktur, auffallend ist die starke Repräsentation von NO-Verbindungen. Da auch phenolische Verbindungen als Mediatoren beschrieben sind, konnte für das bearbeitete Projekt davon ausgegangen werden, dass sich unter den Abbauprodukten des Lignin auch geeignete Mediatoren befinden sollten.

Der Mediator bzw. das Mediatorabbauprodukt wird sich beim Implementieren eines LMS mit großer Sicherheit im System verteilen, wird also in einer flüssigen Fraktion oder in der Faserfraktion wiederzufinden sein. Die Verbindungen dürfen in Hinblick auf die Emissionen der Anlage, also Abwasser/Abluft bzw. in Hinblick auf das Produkt Lignin und auf die als Fermentationsvorlage dienenden Faserhydrolysate keine Probleme bereiten. Eine sichere Einschätzung vorab ist nicht möglich. Die Daten (synthetische oder natürliche Mediatoren) stehen nicht zur Verfügung und können nicht als Auswahlkriterien herangezogen werden.

Da im vorliegenden Projekt, einer Verwendung im Rahmen einer Bioraffinerie, die Wirtschaftlichkeit ein entscheidender Parameter ist, lassen sich über diesen Aspekt allerdings zahlreiche Optionen ausschließen. Ein chemisch synthetischer Mediator kostet ca. 5 – 10 €/kg und wird mit 4 –

10 kg/t dosiert werden (→ Kosten von 20 – 100 €/t). Damit sind extern zugesetzte Mediatoren keine wirtschaftlich sinnvolle Option. Der Mediator muss daher aus dem Prozess selbst kommen. Dies erscheint möglich, sind doch Mediatoren beschrieben, welche phenolische Grundstruktur zeigen<sup>18</sup>, wie sie in Ligninkomponenten realisiert sind<sup>19</sup>. Mediatoren sollten sich also in Prozesslösungen befinden, welche Ligninabbauprodukte enthalten. Solche Lösungen enthalten eine breite Palette von Komponenten, welche sich analytisch nicht vollständig beschreiben lassen.



**Abb. 296: Beispiele für (synthetische) Mediatoren. Eine Struktur–Wirkungsbeziehung wurde noch nicht gefunden (Quelle: Wacker)**

Die im Rahmen des Projekts zu lösende Aufgabe bestand daher u.a. darin, die Mediatorwirkung solcher zusammengesetzter Lösungen nachzuweisen und herauszufinden, wie sich die zahlreichen Komponenten auf die Gesamtleistung auswirken. Gibt es also besonders gute Mediatoren in diesen Lösungen, gibt es hemmende Verbindungen, wie groß ist der nutzbare Gesamteffekt.

### 3.2.3.2.1 Mediatoren

Die Identifizierung von Mediatorverbindungen kann nur über geeignete Testverfahren erfolgen. Dabei sind unterschiedliche Herangehensweisen möglich, welche im Rahmen des Projekts besprochen wurden. Dabei wurden folgende Fragen gestellt und beantwortet (in Klammer jeweils das dazu verwendete experimentelle Vorgehen):

- ist die Substanz / Fraktion ganz allgemein ein Mediator (Oxidation von Modellsubstraten, bsp. Farbstoffe)
- kann Laccase diese Substanz / Fraktion gut umsetzen (stöchiometrischer O<sub>2</sub>-Verbrauch der Laccase)
- kann die Substanz / Fraktion als Mediator den gewünschten Effekt bewirken (Verbesserung der enzymatischen Hydrolysierbarkeit von Faserstoff)

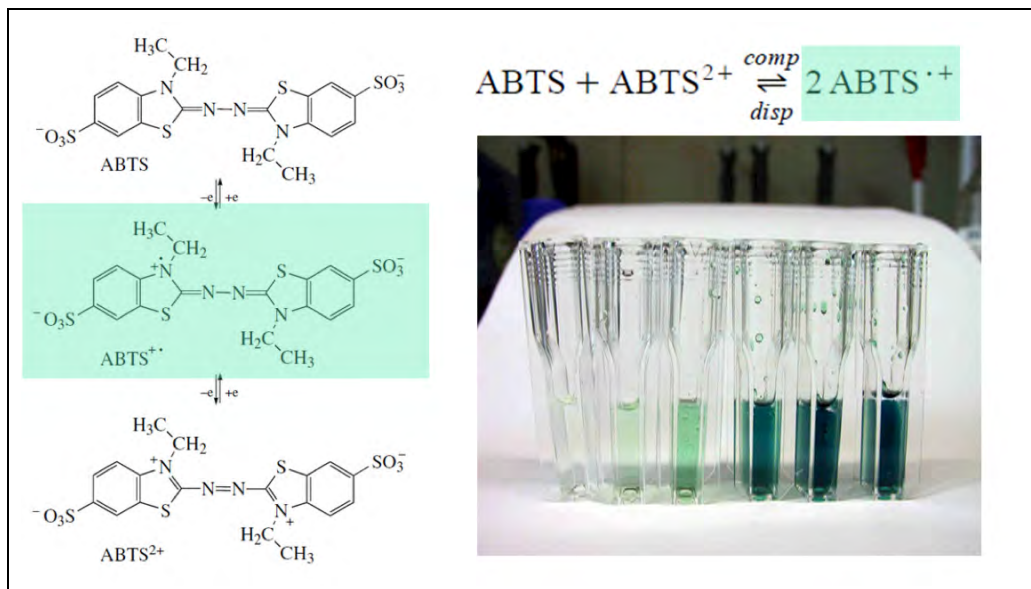
<sup>18</sup> Calcaterra, A et al (2008), Phenolic compounds as likely natural mediators of laccase: A mechanistic assessment; *J Molec Catalysis B: Enzymatic* 51,118–120

<sup>19</sup> Cañas, A, Camarero, S (2010) Laccases and their natural mediators: Biotechnological tools for sustainable eco-friendly processes; *Biotechnology Advances* 28, 694–705

Die unterschiedlichen Testverfahren waren notwendig, da die Zahl der zu testenden Verbindungen und die experimentellen Schwierigkeiten abgewogen werden mussten.

Grundlage der Aktivitäten im Bereich Screening von Mediatoren waren zum einen die Erfahrungen welche bei der Wacker Chemie AG mit diesen Verbindungen im Bereich der Delignifizierung / Bleiche von Zellstoffen gemacht wurden. Auf eine breite Mediatorbibliothek konnte zurückgegriffen werden. Zum anderen wurden die in der Literatur veröffentlichten Hinweise auf phenolische Mediatoren ausgewertet, berücksichtigt und ergänzt.

Die Generierung reaktiver Spezies durch Laccase ist ein Reaktion, welche üblicherweise auch zur Bestimmung der enzymatische Aktivität verwendet wird (s.u.) Als Substrat wird dabei häufig ABTS (2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) verwendet, da das aus ABTS gebildete Radikal photometrisch leicht detektierbar ist (Abb. 297). ABTS selbst ist auch als aktiver Mediator beschrieben. Versuche mit Prozesslösungen zeigten, dass die enzymatische ABTS Aktivierung von oxidativen und antioxidativ wirkenden Verbindungen beeinflusst wird. Diese Beobachtung führte zur Entwicklung eines Mediatorscreeningtests, welcher die Bildungsrate des aktvierten ABTS als Indikator einer Mediatorwirkung annimmt

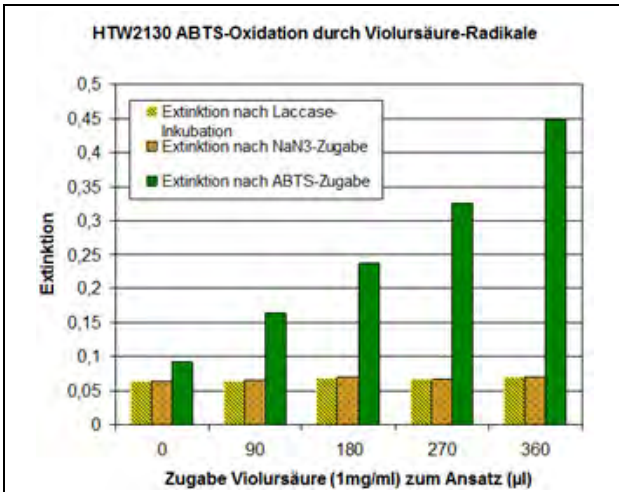


**Abb. 297: ABTS wird von Laccase zu einem stabilen farbigen Radikal oxidiert**  
(Quelle: Wacker)

Am Beispiel des literaturbekannten Mediators Violursäure konnte das Konzept gut demonstriert werden. Der potentielle Mediator (hier Violursäure) wird mit Laccase aktiviert, die enzymatische Reaktion wird gestoppt (Zugabe von  $NaN_3$ ) und ABTS wird in die Lösung mit dem potentiell aktiviertem Mediator zugegeben. Die ABTS Oxidation kann jetzt nur von aktiviertem Mediator katalysiert werden, das ja die Laccase Oxidation des ABTS durch den Hemmstoff unterbunden ist. Wie die Abb. 298 zeigt, kann dieser Effekt als Maß für das Vorliegen eines geeignet reaktiven Radikals verwendet werden.

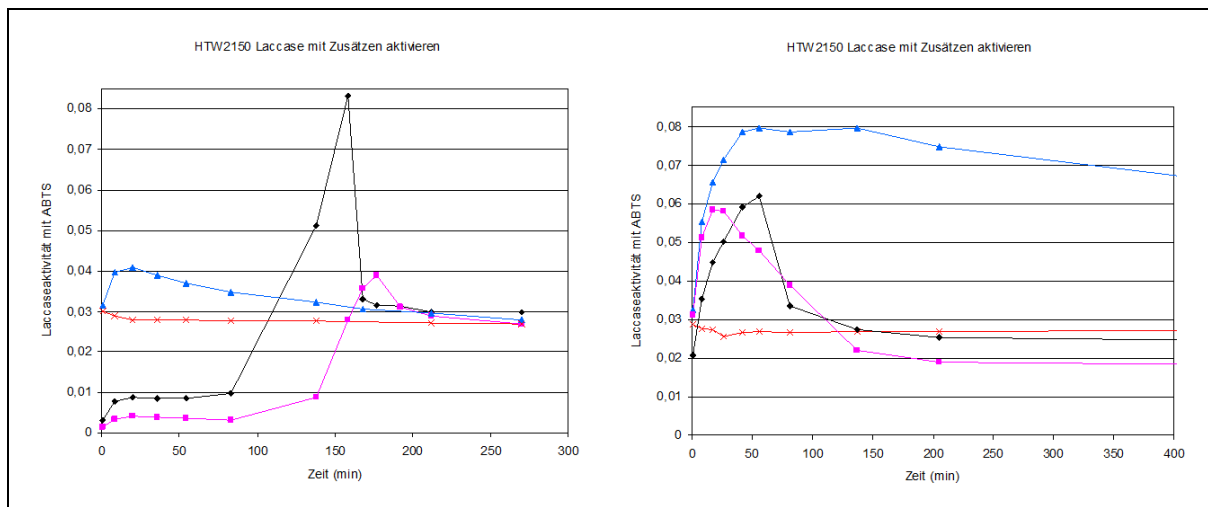
Das gefärbte Radikalkation kann seinerseits durch Wechselwirkung mit geeigneten Antioxidantien entfärbt werden. Die Reaktion wird zur Bewertung von antioxidativen Kapazitäten verwendet (*Trolox Equivalent Antioxidative Capacity* - TEAC). Dies bedeutet für ein Testverfahren, dass nicht nur mit Zunahme von Extinktion, sondern auch mit einer Abnahme gerechnet werden muss. Im Fall von Extrakten könnte sich alle Effekte überlagern.





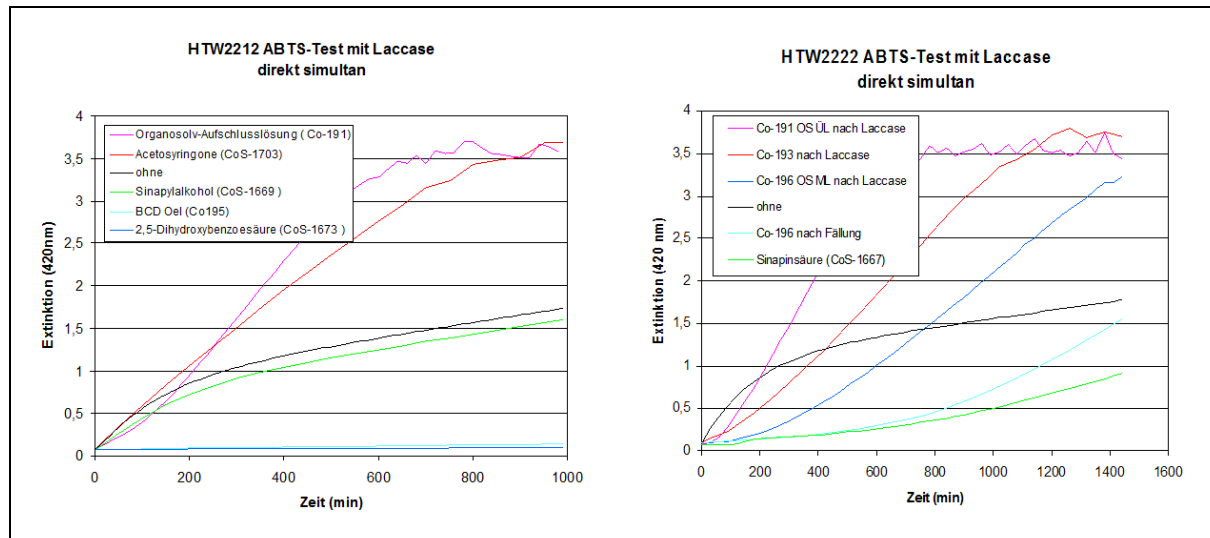
**Abb. 298: Oxidation durch Laccase generierte Radikale.** Der enzymatische ABTS Umsatz ist durch NaN<sub>3</sub> gehemmt (Quelle: Wacker)

Für ein Screening von phenolischen neuen Mediatoren wurden Testextrakte bzw. -verbindungen mit Laccase inkubiert und Aliquots der aktivierten Lösungen nach verschieden langer Vorinkubationszeit mit ABTS inkubiert. Die ABTS Lösungen enthielt NaN<sub>3</sub> als Laccasehemmstoff. Die kinetische Versuche zeigten, dass sich je nach Testverbindung unterschiedlich potente Radikale bildeten. Verschiedene Substanzen bzw. Extrakten zeigten dabei ganz unterschiedliche Verläufe (Abb. 299).



**Abb. 299: Kinetische Entwicklung der ABTS Oxidationsrate (Laccaseaktivität) bei Kontakt mit unterschiedlichen phenolischen Verbindungen.** Die rote Kurve zeigt, dass Laccase im Testzeitraum gleichbleibend aktiv war. Die Kurvenverläufe zeigen die Bildung reaktiver Spezies (Quelle: Wacker)

In einfacheren Experimenten wurde die ABTS-Oxidation der Testsubstanzen verfolgt. Hier konnte beobachtet werden, dass sich die Oxidationsraten der ABTS-Aktivierung je nach zugegebener Substanz beschleunigten, unverändert blieben oder keine Netto-ABTS-Oxidation mehr photometrisch bestimmt werden konnte (Abb. 300).



**Abb. 300: ABTS-Oxidation in Gegenwart unterschiedlicher Testverbindungen.** Die Reaktion verläuft schneller, gleich oder langsamer als die Kontrolle (Quelle: Wacker)

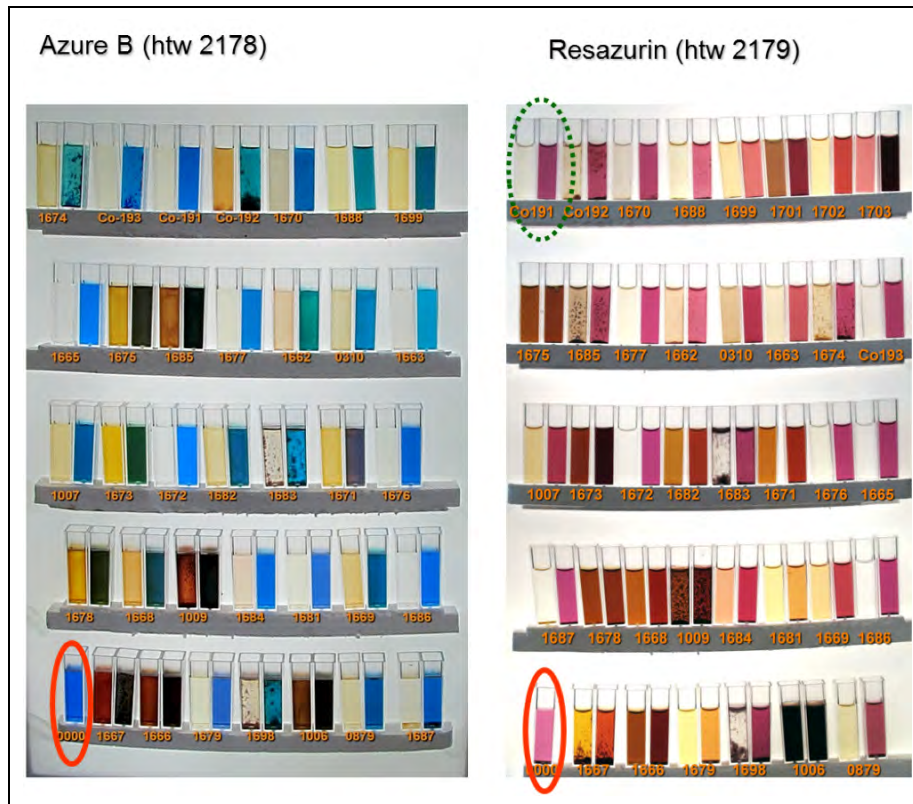
Das Redoxverhalten von ABTS und unterschiedlichen phenolischen Verbindungen im Zusammenspiel mit Laccase zeigt ein schwer analysierbares Bild. Vorhersagen sind nicht zu machen, aus dem Aktivitätsverlauf kann nur mit großem Vorbehalt auf die Aktivität der Laccase bzw. der Mediatoren geschlossen werden. Viele Komponenten können miteinander reagieren. Das ABTS-System gibt interessante Hinweise, als alleiniges Screeningtool ist es nur bedingt geeignet.

### 3.2.3.2.1.1 Entwicklung eines optischen colorimetrischen Tests

Als allgemeines Testverfahren auf Mediatorperformance wurde daher zusätzlich ein optischer colorimetrischer Test entwickelt, welcher auf der Farbänderung von Farbstoffen durch die Mediatorwirkung beruht. Die Tests erlaubten es, eine große Zahl von Verbindungen parallel zu beurteilen. Als Hinweis auf Mediatorwirkung wurde die Veränderung des Farbeindrucks gewertet. Die Ansätze enthielten Laccase, Farbstoff sowie die Mediator-Testkomponente; Kontrollen nur Laccase und Testkomponente (Mediator).

Laccase und Farbstoff zeigten zusammen keine Reaktion. Die Inkubation erfolgte in Gegenwart ausreichender Mengen an Sauerstoff (offene 1,5-ml-Küvetten) über eine Zeitdauer von 20 h. Die Reaktion wurde mit einer Videokamera aufgezeichnet, so dass auch eine kinetische Abschätzung erfolgen konnte. Die Bildaufzeichnung ermöglichte es auch, Präzipitationsvorgänge zu registrieren. Diese sind durch die polymerisierende Wirkung der Laccase bedingt und können beträchtliche Störungen der optischen Auswertbarkeit verursachen. Die Tests umfassten eine Reihe von Redoxindikatoren, sowie vier verschiedene Farbstoffe.

In Abb. 301 ist ein typisches Testpanel nach 20 h gezeigt. Es zeigt, dass sich mit einigen Verbindungen deutliche Veränderungen der Farbstoffe beobachten lassen (auch Präzipitation von oxidiertem Mediator oder Reaktionsprodukt).



**Abb. 301: Colorimetrisches Mediatorscreening.** Die in je 5 Reihen angeordneten Ansätze mit 2 Farbstoffen (Referenzlösung jeweils li unten, rot umrandet) zeigen die Situation nach 20 h Inkubationsdauer. Die Testansätze sind jeweils paarig angeordnet: links Lacc+Mediator / rechts: Lacc+Med+Farbstoff (Quelle: Wacker)

Das colorimetrische Screening zeigte eindeutig, dass sich phenolische Verbindungen als Mediatoren eignen. In der nachfolgenden Tab. 98 sind einige typische Vertreter und ihre Effekte zusammengestellt.

Das Ergebnis zeigt deutlich, dass Mediatoreffekte stark von der gewählten Zielverbindung abhängen. Während Azure B recht stabil ist, kann Indigocarmin von vielen Mediatoren ausgebleicht werden. Universalmediatoren gibt es nicht, genauso wenig wie universelle Targetstrukturen.

**Tab. 98: Colorimetrisches Mediatorscreening. Farbveränderungen (vgl. Text) bei Verwendung unterschiedlicher Phenole bei verschiedenen Farbstofftargets (Quelle: Wacker)**

Name	CoS-Nr	Reactive Black 5	Azure B	Resazurin	Indigo-carmin	Solvent Blue 43
nichts (Kontrolle)	CoS-0001	0	0	0	0	0
Sinapinsäure	CoS-1667	X	X	X	X	80/X
1,2,4-Trihydroxybenzol	CoS-1666	X	X	X	X	X
Phloroglucin	CoS-1679	0	0	X	5	E
2,6-Dimethoxyphenol	CoS-1698	0	X/0	0	>150	0
Catechol	CoS-1006	X	X	X	X	X
Na-Ligninsulfonat ATN 39	CoS-0879	0	0	0	58	0
Curcumin	CoS-1687	0	0	0	60	0
Pyrogallol	CoS-1678	X	0/X	X	> 150	X
Kaffesäure	CoS-1668	X	0	0/X	> 150	X
2-Methoxyphenol (Gujacol)	CoS-1009	X	X	X	X	E
Hydrochinon	CoS-1684	0	0	0	> 150	> 275
Phloroglucin	CoS-1681	0	0	> 180	2,5	E/V
Sinapylalkohol	CoS-1669	> 180	0	0	> 150	E/V
Salicylsäure	CoS-1686	0	0	0	> 150	E/V
Syringasäure	CoS-1007	X	0	0	> 150	E/V
Gentisinsäure	CoS-1673	X	0/X	X	X	X
Zimtalkohol	CoS-1672	0	0	0	> 150	0
Resorchin	CoS-1682	X	0	0/X	2,5	E/V
Syringol	CoS-1683	0	0	0	> 150	E
3,4-Dihydroxybenzoesäure	CoS-1671	X	X	0/X	X	V

0 kein Unterschied  
X keine Beurteilung möglich / (Niederschlag, starke Färbung)  
E teilweise Entfärbung  
V Verschiebung der Farbe  
Zahl Entfärbungszeit (Min / Std)

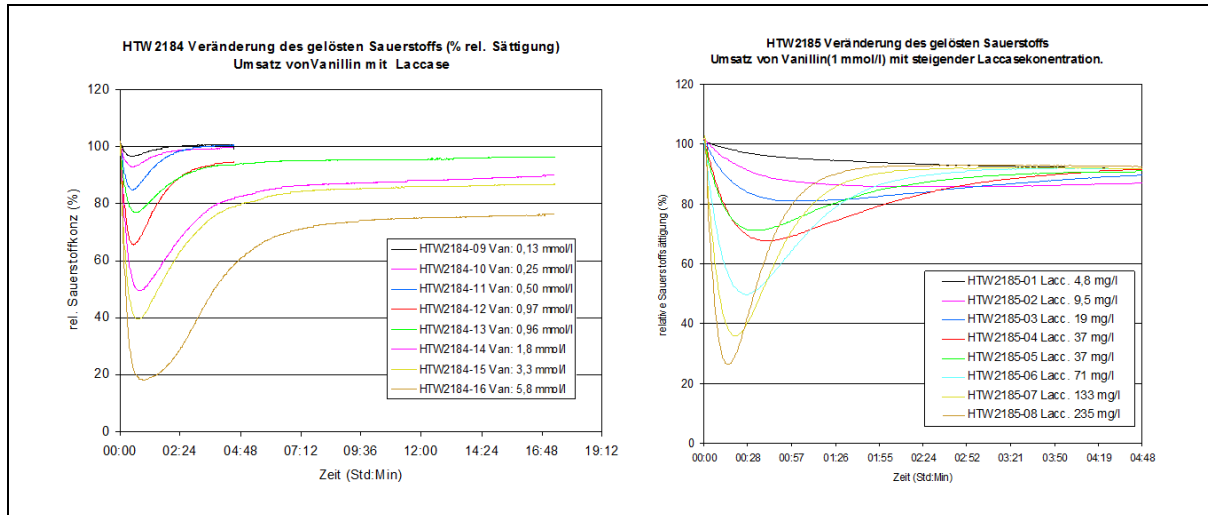
**Tab. 98: Colorimetrisches Mediatorscreening (Fortsetzung).** Legende sehen oben (Quelle: Wacker)

Name	CoS-Nr	Reactive Black 5	Azure B	Resazurin	Indigo-carmin	Solvent Blue 43
3-Hydroxybenzoesäure	CoS-1676	> 180	0	0	27	E
Zimtsäure	CoS-1665	0	0	0	> 150	V
Gallussäure	CoS-1675	X	X	X	X	66 / V
Phenol	CoS-1685	> 180	X	0	2,5	66 / V
4-Hydroxybenzoesäure	CoS-1677	> 180	0	0	25	E
Ferulasäure	CoS-1662	X	X/0	0	> 150	E
Vanillin	CoS-0310	X	0	0	2,5	E
4-Hydroxyzimtsäure	CoS-1663	> 180	0	0	2,5	0
Vanillinsäure	CoS-1674	> 180	X/0	0	> 150	E
Hydrothormaler Aufschluss	Co-193 N	0	0	0	125	0
Organosolvaufschluss nach Ligninabtrennung ÜL (TI)	Co-191	60	0	0	90	E
Mutterlauge	Co-192 N	> 180	X/0	0	2,5	X
Conyferylalkohol	CoS-1670	X/0	0	0	> 150	E
trans-Resveratrol	CoS-1688	> 180	X/0	0	2,5	>275
(-)-Epigallocatechin gallate	CoS-1699	> 180	0	0/X	V	196 / V
Vanillylalkohol	CoS-1701	0/V	0	X	X	E / V
Syringaldehyd	CoS-1702	0,5	0	0/X	0,25	E / V
3',5'-Dimethoxy-4'-OH-	CoS-1703	0,3	0	X	0,25	X
Lignin OL-1	Co-189	E/V	E	0	X	E
HOBT	CoS-0002	276	E/V	E	4	48

### 3.2.3.2.2.1.2 Entwicklung eines Sauerstoff-Verbrauchstests

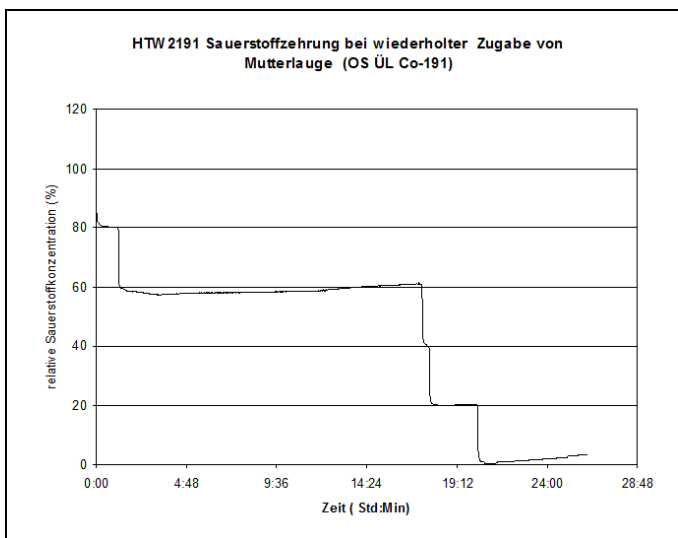
Schwäche der colorimetrischen Verfahren sind dunkel gefärbte Lösungen oder Ansätze mit unlöslichen Verbindungen. Schwierig ist die Beurteilung auch in Fällen, in welchen die Mediatoren selbst stark gefärbt sind oder durch die enzymatische Oxidation verfärbt oder unlöslich werden. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Parameter gesucht, welcher die Aktivität eines Mediators bei seiner enzymatischen Aktivierung beschreiben kann. Da die enzymatische Laccasereaktion mit der Reduktion von Sauerstoff zu Wasser (4 Elektronen) verbunden ist, kann der Fortschritt der Mediatoraktivierung auch an der stöchiometrischen Sauerstoffzehrung verfolgt werden.

Mit dem O<sub>2</sub>-Verbrauchstest wurde ein Test etabliert, welcher unabhängig von der Struktur, den Eigenschaften oder der Veränderung des Mediators in der Reaktion ist. Die Schwierigkeit, aus dem Sauerstoffverbrauch auf das enzymatische Geschehen zurückzuschließen liegen darin, dass sichergestellt sein muss, dass die Messzellen in Hinblick auf Sauerstoff dicht sind. In speziellen Apparaturen ist dies einfach realisierbar, in einfachen Aufbauten allerdings nicht. Wie die Abb. 302 zeigt, kann die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion (hier: Vanillin als Mediator) in Hinblick auf die Mediatorkonzentration oder die Laccasedosis gut dargestellt werden.



**Abb. 302: Konzentrationsabhängigkeit der Sauerstoffzehrung zur Bestimmung des Mediatorumsatzes.** Links: Mediatorkonzentration; rechts: Laccasekonzentration. Der Wiederanstieg des rel. O<sub>2</sub>-Gehalts ist durch die Reoxygenierung im Reaktionsgefäß bedingt (Quelle: Wacker)

Die Sauerstoff-Konzentrationsverläufe zeigen, dass nach enzymatische Zehrung eine Reoxygenierung der Versuchslösungen erfolgt. Die gemessenen Kurven müssen also als Resultierende von Zehrung und Nachdiffusion ausgewertet werden. Diese initiale experimentelle Schwäche konnte im Fortschreiten des Projekts durch eine geeignete Gestaltung des Reaktionsgefäßes überwunden werden. In einer entsprechenden Messzelle können dann fast treppenartige Verbrauchsprofile (kein Reoxygenierungsanstieg) bestimmt werden (Abb. 303)

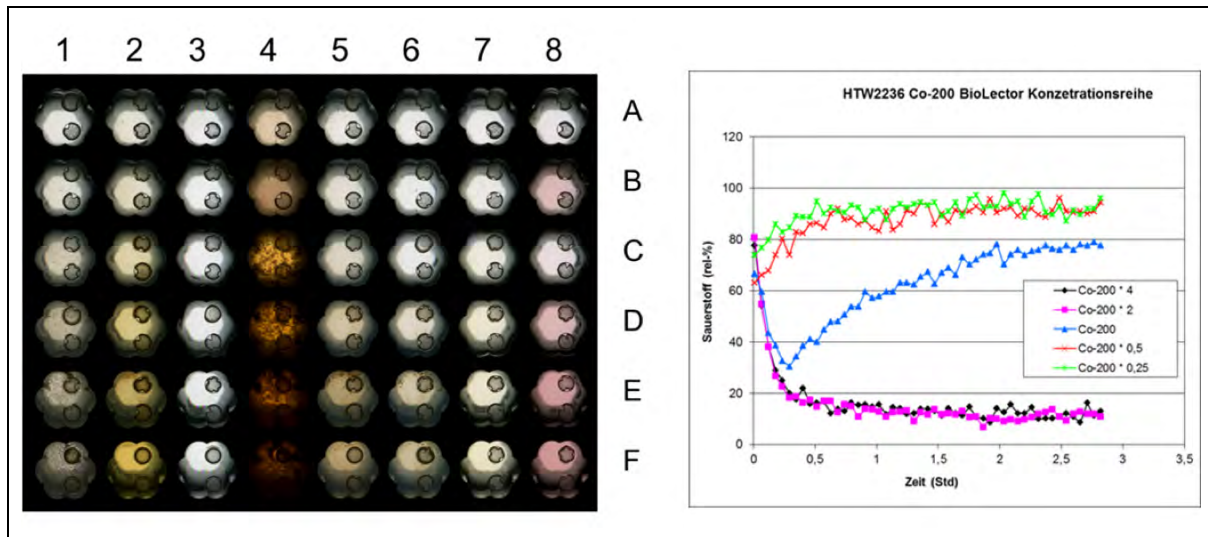


**Abb. 303: O<sub>2</sub>-Zehrung durch eine mediatoraktive Prozessfraktion.** Wiederholte Zugabe von Mediator führt zur entsprechenden stufenweisen O<sub>2</sub>-Zehrung. O<sub>2</sub>-Nachdiffusion spielt bei optimaler Testauslegung keine Rolle (Quelle: Wacker)

Die Messungen an Mediatoren und Mediatormischungen und Prozesslösungen zeigten, dass sich die sauerstoffzehrenden Effekte einfach addieren lassen. Ist ein Mediator verbraucht, stoppt die O<sub>2</sub>-Zehrung. Wird in Gegenwart von beispielsweise einem farbigen Target gearbeitet (s.o. Farbstoffe), wird parallel zum O<sub>2</sub>-Verbrauch eine Farbänderung beobachtet. Das Testverfahren ist sehr gut geeignet, Mediatoren zu charakterisieren, erfordert aber einen beträchtlichen Aufwand.

Sauerstoffverbrauch ist eine Größe, welche es erlaubt, sehr gute Kandidaten im Hochdurchsatz qualitativ fischen. Unter der Prämisse, dass gute Mediatoren recht schnell in hoher Konzentration

aktiviert werden sollen, wurde ein Hochdurchsatz Testsystem verwendet (BioLector), welches parallel in 48 Ansätzen  $pO_2$  Änderungen bestimmen kann. Ist die Zehrung deutlich schneller als die Nachdiffusion, kann aus der Zehrung auf gute Mediatorkandidaten geschlossen werden. Das 48-Well-Format erlaubt es, zahlreiche Substanzen und Substanzgemische zu untersuchen. Da in jedem well kinetische Daten (Abb. 304) erfasst werden, können damit die relativ besten Kandidaten gefunden werden.



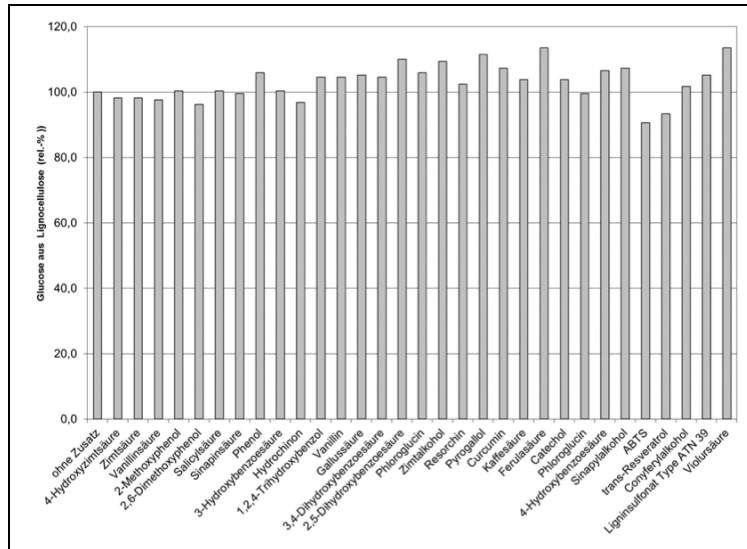
**Abb. 304: Typische 48 Well Platte mit unterschiedlichen phenolischen Mediatorkandidaten** (links). Kinetische Bestimmung der rel.  $pO_2$  Konzentration in 5 wells. Sehr starke Mediatoren können den  $pO_2$  Gehalt gegen die Nachdiffusion niedrig halten (Quelle: Wacker)

### 3.2.3.2.1.3 Testung von phenolischen Monosubstanzen als LMS-Mediatoren

Entscheidend für ein Screening nach neuen Mediatoren ist, dass die identifizierten Substanzen den gewünschten Effekt zeigen. Die bisher beschriebenen Testverfahren sind zwar alle in der Lage Mediatoren zu identifizieren, lassen aber keinen Rückschluss darauf zu, ob der gewünschte Effekt sich damit auch erzielen lässt. Die beschriebenen Verfahren sind geeignet, aus der Vielzahl möglicher Verbindungen und Extrakte eine Reihe von vielversprechenden Kandidaten zu identifizieren. Zudem konnten erstmalig Kenntnisse darüber gewonnen werden, was beim Übergang von isolierten Einzelsubstanzen zu realen, zusammengesetzten Prozesslösungen zu erwarten ist.

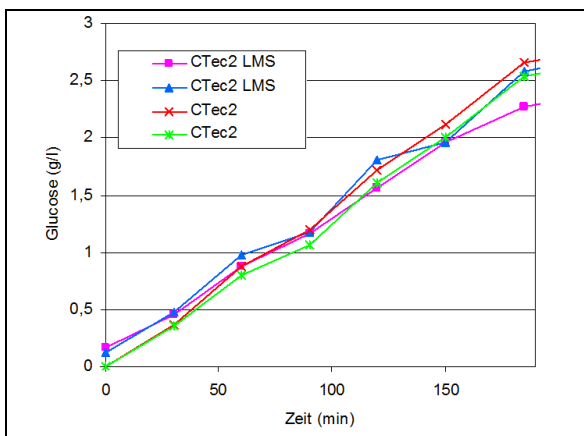
Die Wirksamkeit einer Vorbehandlung mittels des LMS wurde dadurch ermittelt, dass eine Vielzahl phenolischer Verbindungen bzw. Extrakte zusammen mit Laccase als Mediator mit Cellulose/Lignocellulose inkubiert wurden. Die auf diese Weise vorbehandelte Cellulose/Lignocellulose wurde anschließend mit einer technischen Präparation an Hydrolasen (Cellic CTec2) umgesetzt. Aus der gebildeten Menge an Glucose konnte auf die Verdaubarkeit des Substrats geschlossen werden (Abb. 305).

Die mit Phenolmediatoren erzielbaren Verbesserungen der Glucosebildung lagen bei max. 10 %. Wichtig für die Durchführung war es, darauf zu achten, dass die eingesetzten Cellulasen, Cellobiasen etc. Enzyme sind, welche zum Teil von den gebildeten Endprodukten (Glucose, Cellobiose) gehemmt werden. Zu hohe Glucosewerte müssen daher vermieden werden, um nicht im nicht-linearen Aktivitätsbereich der Enzyme zu arbeiten.



**Abb. 305: Glucosebildung (rel. %) durch enzymatische Hydrolyse von Lignocellulose, welche mit LMS (phenolische Mediatoren) vorbehandelt wurde.** (Quelle: Wacker)

Aktivierte Mediatoren sind molekulare Spezies, welche je nach Diffusionsstrecke, Radikallebenszeit, Redoxpotential und Verfügbarkeit geeigneter Reaktionspartner, etc. unspezifisch abreagieren können. Neben polymeren Substraten aus der Lignocellulosematrix wie Cellulose, Lignin oder Hemicellulosen können auch alle anderen Moleküle als Reaktionspartner in Frage kommen. Tritt eine Reaktion mit den im Ansatz ebenfalls vorliegenden beteiligten Enzymsystemen auf, ist mit der Möglichkeit einer unerwünschten Aktivitätsbeeinflussung zu rechnen. Versuche zur Stabilität der verwendeten Enzyme gegenüber dem LMS wurden gemacht. Wie am Beispiel des kommerziellen Hydrolaseprodukts Cellic CTec (Novozyme) gezeigt werden konnte, wird die hydrolytische Aktivität durch eine Vorinkubation mit dem LMS nicht negativ beeinflusst. Die Glucosefreisetzung aus Cellulose mit der Enzymmischung ist unabhängig davon, ob das Enzym vorher mit dem LMS vorbehandelt wurde oder nicht (Abb. 306).



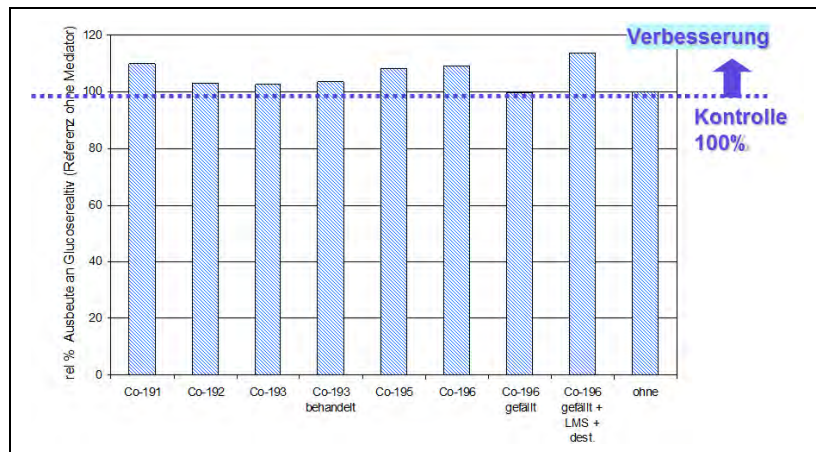
**Abb. 306: Das LMS hat keinen hemmenden Einfluss auf die Glucosefreisetzung aus Cellulose mit Cellic CTec 2 (jeweils 2 Kontrollen / LMS Vorbehandlungen des Enzyms)** (Quelle: Wacker)

### 3.2.3.2.2.1.4 Testung von Prozessfraktionen als LMS-Mediatoren

Technisch relevanter als Monosubstanzen sind die zur Verfügung stehenden Prozessfraktionen, welche vom Lignin abgeleitete Mediatormoleküle enthalten können. Die Evaluierung der Perfor-



mance erfolgte auf zweierlei Weise, sequentiell und simultan. Beim sequentiellen Vorgehen wurde das Fasermaterial (Buche, 130 OF) mit LMS vorbehandelt und danach enzymatisch zu Glucose hydrolysiert. Beim simultanen Vorgehen wurden die LMS-Behandlung und Hydrolaseverdau gleichzeitig im selben Ansatz durchgeführt, was die technisch einfachere Lösung darstellen würde. Die Abb. 307 zeigt das Ergebnis eines sequentiellen Verfahrens.

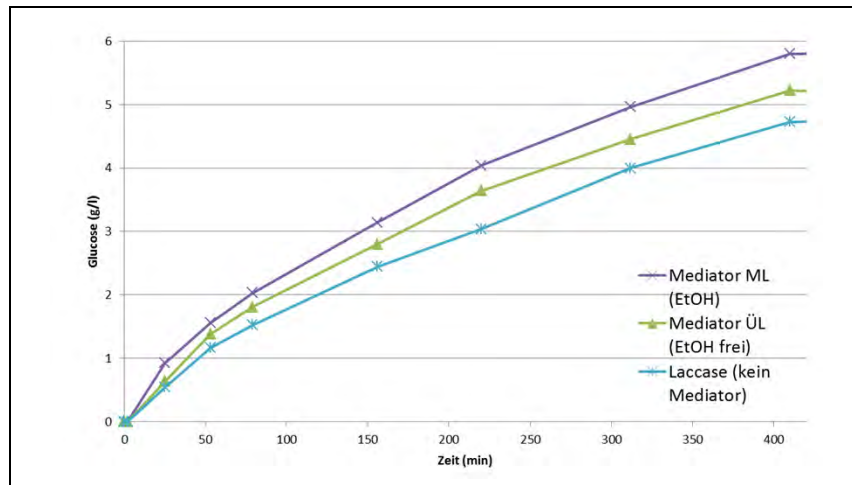


**Abb. 307: Verdaubarkeit (Glucosebildung) von LC Faser (hier OS-Buche) nach LMS Vorbehandlung mit Prozessfraktionen als Mediatoren.** Die Hydrolysierbarkeit wird mit diesen Mediatoren um bis zu 13 % verbessert (Quelle: Wacker)

Interessanterweise kann mit fast allen getesteten Fraktionen aus dem Bioraffinerieprozess eine Steigerung der Hydrolysierbarkeit erzielt werden. Wird der entsprechende Versuch so durchgeführt, dass LMS-Behandlung und LC-Verdau gleichzeitig erfolgen können, so wurde in allen Ansätzen gegenüber der Kontrolle ein Verschlechterung der Glucosefreisetzung beobachtet.

Vorversuche hatten keine Hinweise auf eine Schädigung der cellulolytischen Enzyme durch das LMS (phenolische Monosubstanzen als Mediatoren) gezeigt. Die klar hemmenden Effekte, welche bei Einsatz der Extrakte zu beobachten sind (bis ca. 10 % verringerte Glucosefreisetzung) weisen darauf hin, dass im Zusammenspiel mehrerer Komponenten als Mediatoren mit anderen Effekten als mit Einzelsubstanzen zu rechnen ist.

Die beschriebenen Effekte wurden alle mit Präparationen erzielt, welche in Laborversuchen gewonnen worden waren. Von großer Relevanz war daher die Frage, ob sich diese Befunde auch in der in Betrieb genommenen Anlagen reproduzieren lassen. Als Mediator wurde zum einen die in der Faserkochung anfallende ethanolische Mutterlauge (ML) verwendet, zum anderen die nach Entfernung des Ethanol aus dieser Lösung, nach Ausfällung des Lignins, zurückbleibende wässrige Lösung (ÜL), welche noch gelöste Reste von Ligninabbauprodukten enthält. Als Kontrolle diente ein Ansatz ohne Mediator (nur Laccase). In Abb. 308 ist zu erkennen, dass durch die LMS-Vorbehandlung aus dem OS-Faserstoff mehr Glucose enzymatisch freigesetzt wird (ca. 12 % ; Mittelwert ML / ÜL). Beide Fraktionen (ML/ÜL) können dabei als Mediator verwendet werden (+16 % / +8 %), wobei die ethanolische Mutterlauge bessere Performance zeigt. Der EtOH-Gehalt kann vernachlässigt werden, da die Lösung in starker Verdünnung eingesetzt werden kann und die Laccase darüber hinaus beträchtliche Toleranz gegenüber EtOH zeigt. Die enzymatische Hydrolyse erfolgt proportional zur eingesetzten Hydrolasedosis. Die spezifischen Umsätze (Glucose pro eingesetzter Enzymmenge) sind bei geringer Dosierung höher. Die Werte sind abhängig von der betrachteten Einwirkungsdauer.



**Abb. 308: Prozessfraktionen (Lignocellulose-Pilotanlage Leuna) als Mediator.** Gegenüber einem Kontrollansatz ohne Mediator zeigen die Ansätze, welche mit ligninhaltigen Lösungen (ML, ÜL) als Mediatoren vorbehandelt waren, eine deutliche Erhöhung der Glucosefreisetzung (Quelle: Wacker)

### 3.2.3.2.2 Laccase

Im Rahmen des Projekts wurde mit Laccase gearbeitet, mit dem Ziel aktivierte niedermolekulare Mediatorspezies zu erzeugen bzw. die Polymerisation niedermolekularer Störstoff zu katalysieren. Die Monophenoloxidase Laccase (EC 1.10.3.2) ist ein Metalloenzym mit 4 Kupferionen im aktiven Zentrum, welche ein-Elektron Substratoxidationen katalysieren (blaues Typ I Cu) und über die Typ 2 / und 2 Typ 3 Kupferionen die Elektronen auf Sauerstoff unter Bildung von Wasser übertragen.

Verwendet wurde eine bei Wacker Chemie intensiv bearbeitete Laccase aus *Trametes versicolor*. Sequenzdaten liegen vor. Als Laccasepräparat wurde ein lyophilisierter Kulturüberstand einer Pilzfermentation verwendet, die spezifische Aktivität betrug 14 U/mg (ABTS, pH 5). Die Aktivität konnte daneben auch über den Sauerstoffverbrauch quantifiziert werden. Als natürliche Substrate/Mediatoren werden u.a. (phenolische und nicht phenolische) Ligninfragmente vermutet, welche als Mediatoren des Ligninabbaus diskutiert werden. Interessanterweise wurde beschrieben, dass bei Kombination mehrerer Mediatoren die Oxidationsrate synergistisch erhöht sein kann<sup>20</sup>.

Exakt solche Bedingungen lagen im Rahmen der Untersuchungen vor, wenn Prozesslösungen aus der Bioraffinerie als Mediatoren eingesetzt wurden. Wichtig ist dabei, dass die in der Regel substituierten Phenole ein zum Enzym passendes Redoxpotential zeigen. Typische Redoxpotentiale am aktiven Zentrum, für ABTS und Phenole sind in Tab. 99 angegeben

Als gut oxidierbar zeigten sich Verbindungen, mit benachbarten Elektronen-Donoren (bsp. OMe), welche das gebildete Phenoxyradikal stabilisieren können. o-substituierte Verbindungen (Guajacol, Pyrocatechol, Pyrogallol, Caffeic Acid, Gallic Acid) waren gegenüber meta- und para- substituierten Phenolen bevorzugt.

<sup>20</sup> Canas, A, Camerero, S (2010) *Biotechnology Advances* 28, 694–705

**Tab. 99: Typische Redoxpotentiale am aktiven Zentrum, für ABTS und Phenole** (Quelle: Wacker)

Gruppe	Redoxpotential [V]	Beschreibung
aktives Zentrum T1 Cu	0,5 – 0,8	„low“ / „high“ potential laccases
phenolische Grp.	0,5 – 0,6	o- / p-substituierte Phenole
	0,8 – 1,1	m-substituierte Phenole
	1,3	p-substituierte Phenole
nicht phenolische Grp.	> 1,3	(bsp. Benzylalkohol)
ABTS / ABTS +*	0,472	Reaktion mit phenolischen Strukturen
ABTS +* / ABTS 2+	0,885	Reaktion mit nicht-phenolischen Strukturen

### 3.2.3.2.2.1 Selbstmodifikation von Laccase

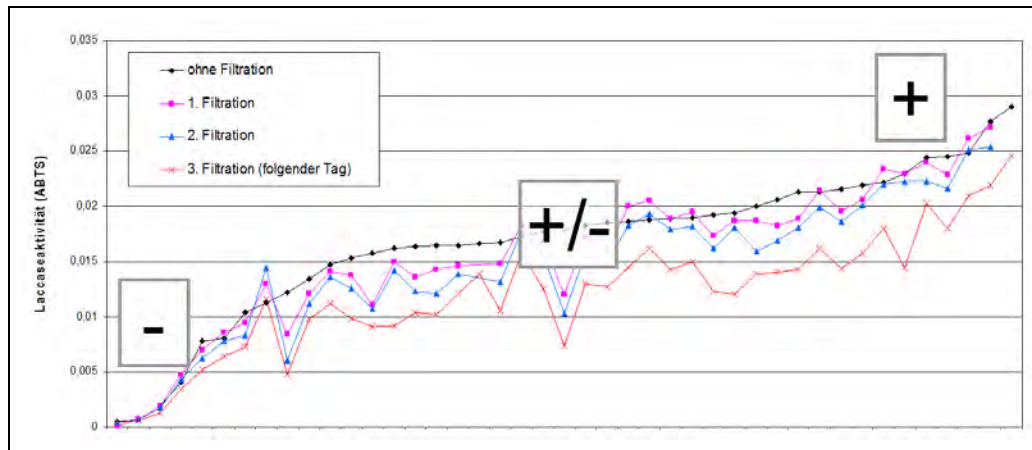
Die Verwendung von Laccase mit Prozesslösungen als Mediatorquelle zur Behandlung von Lignocellulose ist eine Situation, in welcher das Laccaseenzym in einer Suspension von LC-Faserstoff in einem Meer unterschiedlicher niedermolekularer Substrate „schwimmt“. Die enzymatische Performance führt dazu, dass reaktive Radikale gebildet werden, welche in erwünschter Weise mit geeigneten Strukturen auf den gelösten oder suspendierten LC Matrix reagieren, mit anderen Mediatoren reagieren oder auch mit reaktiven Gruppen auf der Laccase.

Bestimmungen der Laccaseaktivität in Gegenwart und nach Inkubation mit verschiedenen Substraten ergaben Hinweise darauf, dass Laccase durch die Reaktion in ihrer Aktivität verändert werden kann. Dies bedeutet, dass Laccase eine enzymatische Selbstmodifikation katalysieren kann. Bei den Versuchen wurde darauf geachtet, dass eine Wechselwirkung von Mediatorkomponenten mit dem chromogenen Substrat zur Aktivitätsbestimmung (ABTS) ausgeschlossen werden kann (Dialyse, mehrfache Nanofiltration). Es wurde gefunden, dass durch die enzymatische Aktivierung von Substraten (definierte Einzelverbindungen, Extrakte, Prozesslösungen) Laccase in ihrer Aktivität verringert, aber auch gesteigert werden kann. Bei vielen Substraten wurde keine Änderung beobachtet (Abb. 309).

Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass keine konkurrierenden Targetstrukturen im Ansatz vorlagen. Nur Mediatormoleküle und Laccase konnten als Reaktionspartner dienen. Entsprechend verfärbten sich zahlreiche Ansätze oder es wurde die Bildung eines unlöslichen Oxidationsprodukts beobachtet. In Gegenwart einer Lignocellulose-Matrix ist die Situation unterschiedlich, da hier reaktive Radikale zum großen Teil an der Polymermatrix reagieren können. Die Beobachtung liefert aber eine Erklärung dafür, dass die Performance des LMS stark abhängig ist von den gewählten Bedingungen (Faserkonzentration) bzw. den Mediatorkomponenten (Prozesslösung). Die oben beschriebenen Unterschiede zwischen einem sequenziellen und einem simultanen Einsatz des LMS und der enzymatische LC Hydrolyse finden damit eine Erklärung.

Der Nachweis der Selbstmodifikation von Laccase durch die eigene Generierung aktiver niedermolekularer Spezies wurde bereits früher bei NOH-Mediatoren beobachtet<sup>21</sup>. Zum Nachweis wurde Laccase mit definierten Phenolen oder Extrakten inkubiert, das (gegebenfalls) modifizierte Protein gereinigt, chymotryptisch verdaut und die Peptide aufgetrennt.

<sup>21</sup> Pfaller, R., Amann, M., Freudenreich, J. (1998) Analysis of Laccase and Mediator Interaction in the LMS®, 7<sup>th</sup> International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, A, 99-102



**Abb. 309: Laccase wurde mit unterschiedlichen potentiellen Mediatoren inkubiert.** Die drei Kurven zeigen die Aktivität nach verschiedenen Abtrennungsstufen des Substrats. Jeder Punkt steht für ein Substrat, übereinander liegende Punkte zeigen die Aktivitätsentwicklung im Waschprozess. Durch die Reaktion mit Substrat kann die Laccase in ihrer Aktivität verringert (-) oder gesteigert (+) werden. Viele Substrate führen zu keiner Veränderung (+/-) (Quelle: Wacker)

Eine massenspektroskopische Analyse der Peptidsequenzen zeigte zum einen, dass sich aus den erhaltenen Peptiden fast die gesamte Aminosäuresequenz (92 %) der im Präparat enthaltenen unmodifizierten Laccasen rekonstruieren ließ. Bei modifizierter Laccase war die Sequenzabdeckung geringer (42 – 60 %). Waren zu viele Zucker im Präparat, war eine verlässliche Analyse nicht mehr möglich. Eine genaue Analyse der angebundenen phenolischen Reste ist schwierig.

### 3.2.3.2.2.2 Laccase als Polymerisationskatalysator

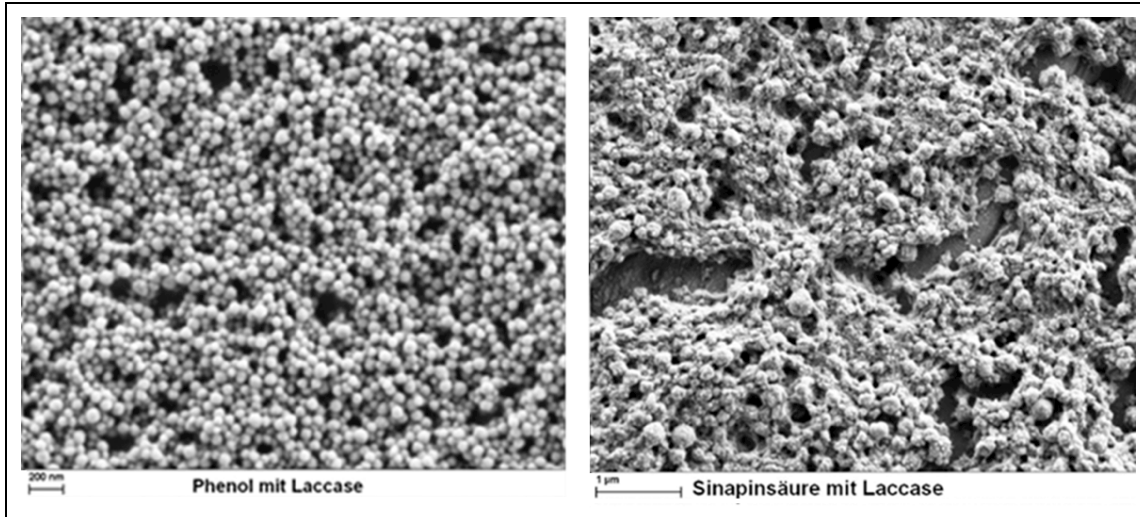
Die von Laccase oxidierten Spezies können, falls keine attraktiveren Reaktionspartner anwesend sind, oft auch untereinander reagieren. Als Produkt werden häufig Dimere gebildet, oft aber auch oligo- oder polymere Strukturen gefunden (Abb. 310). Die Produkte zeigen oft verringerte Löslichkeit und fallen aus der Lösung aus. Dieses Verhalten kann unter mehreren Aspekten erwünscht sein:

- es sind in der Lösung noch restliche Mengen gelösten Lignins vorhanden, welches noch als unlösliches Lignin isoliert werden soll.
- in der Lösung sind fermentierbare Monosaccharide vorhanden (bsp. Pentosen, wie Xylose oder Hexosen, wie Glucose), die Lösung enthält aber gelöste toxische phenolische Komponenten, welche das Wachstum geeigneter Fermentations Mikroorganismen hemmen.
- Die wässrigen Lösungen enthalten noch phenolische Komponenten welche im Abwasserstrom entsorgt werden müssen, aber die Abwassermikrobiologie stören könnten.

Die Entgiftung solche Prozessströme ist für Nutzung bzw. Entsorgung der Prozesswässer von großer Bedeutung. Der Einsatz von Laccase in Detoxifizierungsprozessen ist beschrieben<sup>22</sup>. Beispiele für die Polymerisation phenolischer Komponenten mit Laccase sind publiziert<sup>23</sup>.

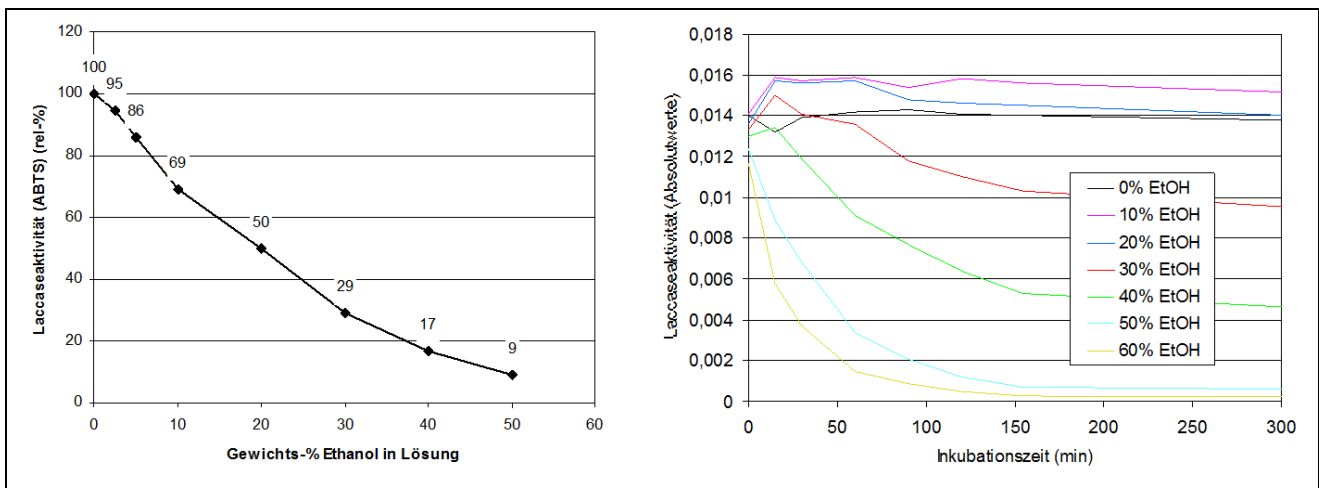
<sup>22</sup> Ludwig, D, Amann M, Hirth, T, Rupp, S, Zibek, S (2013), Development and optimization of single and combined detoxification processes to improve the fermentability of lignocellulose hydrolyzates; *Bioresource Technology* 133 (2013) 455–461

<sup>23</sup> M. Ghoul and L. Chebil (2012), *Enzymatic Polymerization of Phenolic Compounds by Oxidoreductases*, SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability, DOI: 10.1007/978-94-007-3919-2



**Abb. 310: Laccase als Polymerisationskatalysator.** Sphärische Reaktionsprodukte aus Phenol (links; Balken 200 nm) und Sinapinsäure (rechts, Balken 1.000 nm) (Quelle: Wacker)

Der Organosolv-Prozess ist ein Verfahren, welches die Verwendung von Lösungsmittel erfordert. Die eingesetzte wässrige ethanolische Lösung ist als Medium für enzymatische Umsetzungen nur eingeschränkt geeignet. Um zu sehen, wo die Grenze der Enzymstabilität in Hinblick auf das Lösungsmittel liegt wurden Versuche zur Aktivität und Stabilität der verwendeten Laccase in wässrigem EtOH gemacht (Abb. 311).



**Abb. 311: Laccaseaktivität (ABTS) in Gegenwart von steigenden Mengen EtOH (links) bzw. nach Lagerung unterschiedlicher Zeit in ethanolischen Lösung (rechts)** (Quelle: Wacker)

Bei 25 % EtOH zeigt die verwendete Laccase aus *T. versicolor* noch ca. 40 % seiner Aktivität (ABTS). Wird Laccase über längerer Zeit in ethanolischer Lösung gelagert, wird bei geringer Alkoholkonzentration und kurzer Dauer kaum Aktivitätsverlust gemessen (bis 20 % EtOH; 5 h). Kritisch ist der Bereich > 20 %. Nach 3 h wurde in 50 %iger EtOH-Lösung ein vollständiger Aktivitätsverlust beobachtet. Laccase kann also für kurze Prozessschritte auch in gemäßigt konzentrierter alkoholischer Lösung verarbeitet werden, um beispielsweise Reste von toxischen Phenolen aus der Lösung zu entfernen.

### 3.2.3.2.3 Produktion lignolytischer Enzyme durch Basidiomyceten (Uni Gi)

Der Schwerpunkt der durchgeführten Arbeiten lag auf der Produktion lignolytischer Enzyme durch Basidiomyceten unter Verwendung der in der LC-Bioraffinerie anfallenden Substrate als C- und N-Quelle. Hierzu dienten unter anderem Organosolv-Fasern (OF), Hydrolyselignin (HL) und Hemicellulose-haltiger Überstand (ÜL). In einem breit angelegten Screening ist es gelungen, Pilze zu identifizieren, welche bei Verwendung der o.g. Substrate signifikante Enzymaktivitäten in das jeweilige Kulturmedium sekretierten.

#### 3.2.3.2.3.1 Screening von Basidiomyceten auf Hydrolyselignin

Zunächst wurden 12 Weißfäulepilze aus der institutseigenen Stammsammlung für ein Agarplatten-Screening ausgewählt (Tab. 100). Als Substrat diente ausschließlich Hydrolyselignin (HL, 20 g L<sup>-1</sup>), wobei alle zwölf Basidiomyceten gutes Wachstum zeigten.

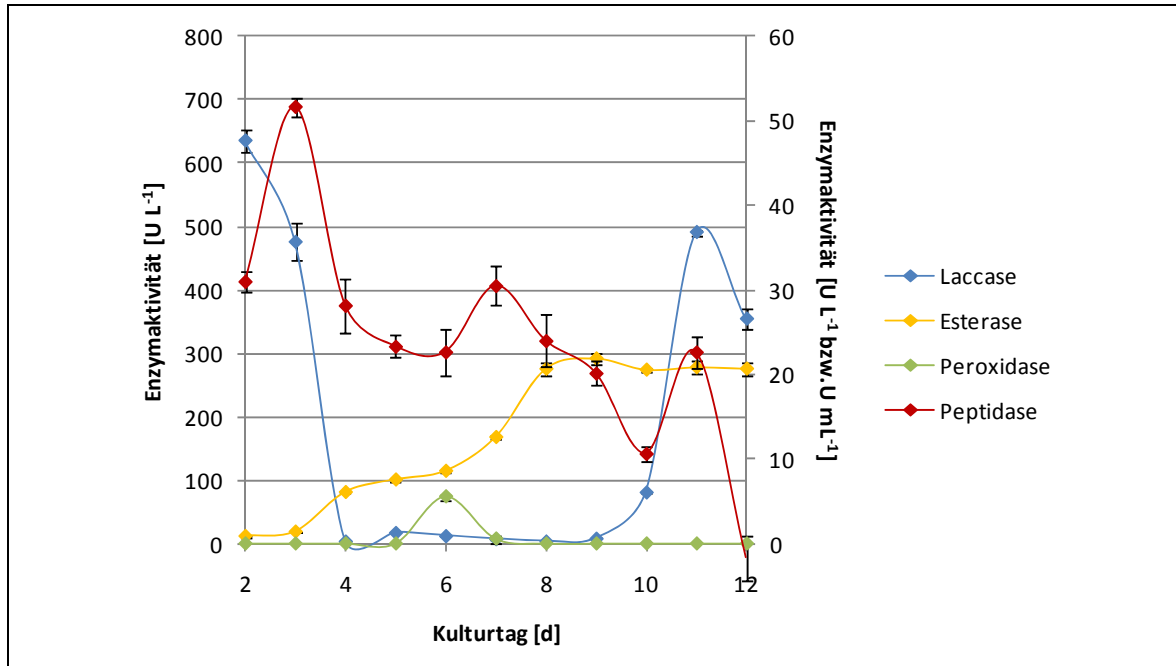
**Tab. 100: Weißfäulepilze für das Plattenscreening mit Hydrolyselignin als Kohlenstoff- und Stickstoffquelle** (Quelle: Uni Gi)

Stamm	Herkunft
<i>Amylostereum areolatum</i> 10259	Friedrich-Schiller-Universität Jena
<i>Auricularia mesenterica</i> 6717	DSMZ
<i>Irpex consors</i> 7382	DSMZ
<i>Lentinus squarrosulus</i> 9877	DSMZ
<i>Marasmius cohortalis</i> 8257	DSMZ
<i>Meripilus giganteus</i> 8254	DSMZ
<i>Pleurotus flabellatus</i> 8299	DSMZ
<i>Stereum complicatum</i> 10128	Friedrich-Schiller-Universität Jena
<i>Stereum gausapatum</i> 10129	Friedrich-Schiller-Universität Jena
<i>Stereum ostrea</i> 10132	Friedrich-Schiller-Universität Jena
<i>Stereum sp.</i> 8254	DSMZ
<i>Trametes versicolor</i> 480.63	CBS

Bei den Pilzen *Amylostereum areolatum*, *Marasmius cohortalis* und *Trametes versicolor* war die Sekretion oxidativer Enzyme durch einen dunklen Ring um das Myzel sichtbar. Daher wurden diese drei Basidiomyceten mit Hydrolyselignin als Enzyminduktor submers kultiviert. Zusätzlich wurde der bereits in Vorarbeiten identifizierte Stamm *Pleurotus sapidus* weiter bearbeitet.

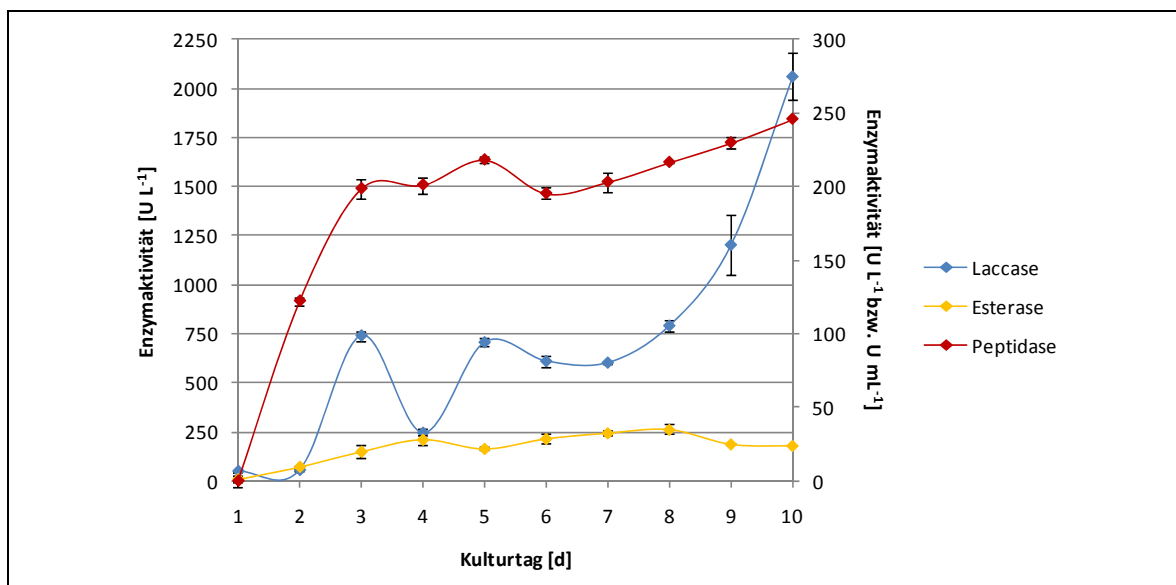
#### 3.2.3.2.3.2 Submerskultivierung von Basidiomyceten mit Hydrolyselignin

Die Submerskultivierung der ausgewählten Pilze erfolgte mit 20 g L<sup>-1</sup> Hydrolyselignin, bei *Pleurotus sapidus* wurden dem Medium zusätzlich 6,24 g L<sup>-1</sup> Aspartat zugesetzt. In Submerskultur zeigten die Pilze *Pleurotus sapidus* und *Marasmius cohortalis* über den gesamten Kulturverlauf hinweg relevante Enzymaktivitäten. Exemplarisch ist in Abb. 312 der Verlauf der Enzymsekretion während der Submerskultivierung von *Pleurotus sapidus* gezeigt.



**Abb. 312: Laccase-, Peroxidase-, Esterase- und Peptidaseaktivitäten im Kulturverlauf von *Pleurotus sapidus*** (Peroxidase- und Peptidaseaktivität auf Sekundärachse mit Peptidaseaktivität in U·mL<sup>-1</sup>; Laccaseaktivität: 1 U ist die Enzymmenge, die bei 30 °C und einem pH-Wert von 3,5 pro Minute 1 µmol ABTS oxidiert; Peroxidaseaktivität: 1 U ist die Enzymmenge, die bei 30 °C und einem pH-Wert von 3,5 pro Minute 1 µmol ABTS oxidiert; Esteraseaktivität: 1 U ist die Enzymmenge, die bei 30 °C und einem pH-Wert von 8,0 pro Minute 1 µmol p-Nitrophenylacetat hydrolysiert; Peptidaseaktivität: 1 U ist die Enzymmenge, die bei 40 °C und einem pH-Wert von 6,0 pro Stunde eine Extinktionsänderung von 0,1 hervorruft) (Quelle: Uni Gi)

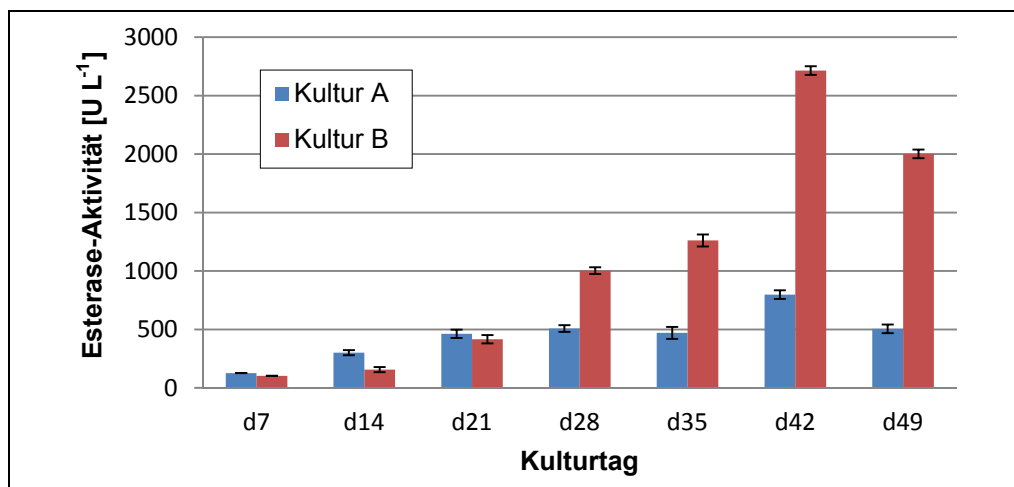
In den Submerskulturen von *Marasmius cohortalis* wurden im Verlauf der Kultivierung hohe Laccase-Aktivitäten (~ 2.000 U L<sup>-1</sup>) detektiert (Abb. 313).



**Abb. 313: Laccase-, Esterase- und Peptidaseaktivitäten im Kulturverlauf von *Marasmius cohortalis*** (Esterase- und Peptidaseaktivität auf Sekundärachse mit Peptidaseaktivität in U mL<sup>-1</sup>) (Quelle: Uni Gi)

### 3.2.3.2.3.3 Submerskultivierung von Basidiomyceten mit Organosolv-Fasern

Ein weiteres Projektziel war die Delignifizierung von Organosolv-Fasern (OF) für die anschließende enzymatische Verzuckerung durch die TU Kaiserslautern (s. Kap. 3.2.3.2.1, S. 300). Hierfür richtete sich der Fokus auf die Produktion von Esterasen, da diese wesentlich zur Delignifizierung von OF beitragen können. Im Screening mit den in Tab. 100 aufgelisteten Basidiomyceten sekretierte *Stereum sp.* in einem Minimalmedium mit 20 g L<sup>-1</sup> OF hohe Esterase-Aktivitäten. Durch eine mechanische Vorbehandlung der OF mittels Kaffeemühle und Ultra-Turrax-Homogenisator (30 s, 9.800 U min<sup>-1</sup>) vor der Inokulierung konnte die Esterase-Aktivität signifikant induziert werden (Abb. 314). Eine Supplementierung des Kulturmediums mit NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1,0 g L<sup>-1</sup>) als N-Quelle führte zu einem weiteren drastischen Anstieg der Esterase-Aktivität nach 42 Kulturtagen.



**Abb. 314: Esterase-Aktivitäten in Kulturüberständen von *Stereum sp.* nach Induktion mit Organosolv Fasern; Kultur A: ohne Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Kultur B: mit Zusatz von 1 g L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Quelle: Uni Gi)**

Die Kulturüberstände der jeweiligen Pilze wurden am Tag ihrer höchsten Aktivität geerntet und der TU Kaiserslautern zur Verfügung gestellt (Tab. 101)

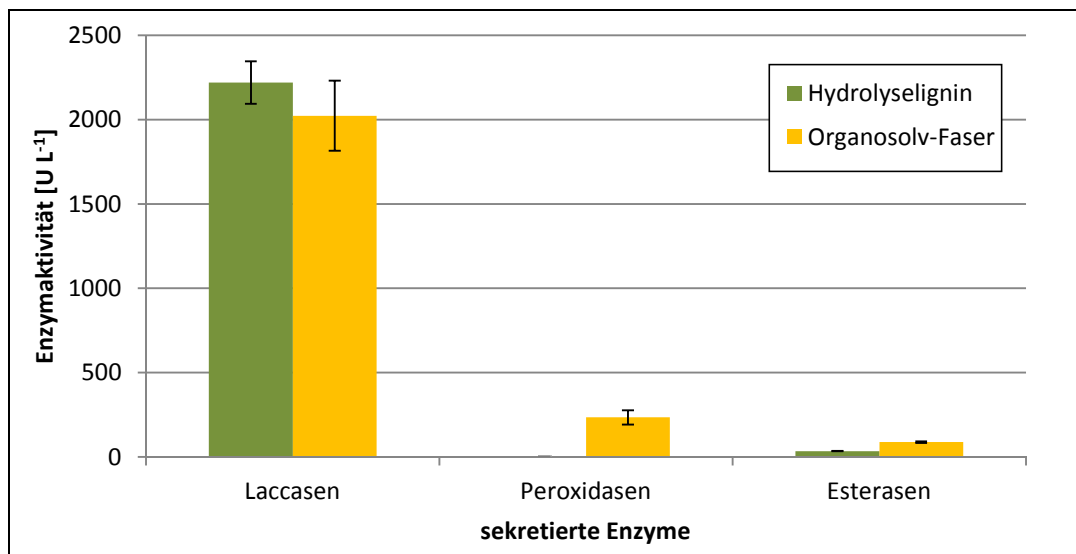
**Tab. 101: Enzympräparate für TU Kaiserslautern (Quelle: Uni Gi)**

Lieferung	Enzympräparat	Esterase-Aktivität [U·L <sup>-1</sup> ]
1	Ssp. T84, OF	545
	Ssp. T84, OF (5-fach konzentriert*)	2.165
2	Ssp. T49, OF (6-fach konzentriert*)	2.576
	Ssp. T49, OF (+ 1,0 g·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	1.988
3	Ssp. T63, OF (3-fach konzentriert*)	1.617
	Ssp. T63, OF (+ 0,2 g·L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	1.170

T = Kulturtag, \* 10 kDa Membranfilter



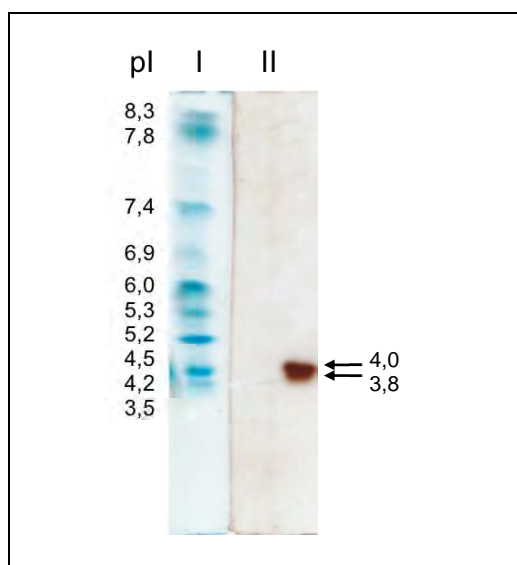
Der Pilz *Marasmius cohortalis* zeigte unter diesen Bedingungen, ähnlich wie mit dem Hydrolyselignin, hohe Laccase-Aktivitäten (Abb. 315).



**Abb. 315: Vergleich der Sekretionsmuster und maximalen Enzymaktivitäten von *Marasmius cohortalis* in Submerskultur mit Hydrolyselignin bzw. Organosolv-Fasern (je 20 g L<sup>-1</sup>) (Quelle: Uni GI)**

### 3.2.3.2.3.4 Charakterisierung einer Esterase aus *Stereum sp.*

Auf Grund der hohen gemessenen Esterase-Aktivitäten bei *Stereum sp.* sollten diese im nächsten Schritt biochemisch charakterisiert werden. Hierfür wurden die Enzyme im Kulturüberstand mittels isoelektrischer Fokussierung (IEF) getrennt und die Esterasen mittels Aktivitätsverfärbung detektiert (Abb. 316).



**Abb. 316: Isoelektrische Fokussierung der Esterasen aus *Stereum sp.* (I: Coomassiefärbung; II: Esteraseaktivitätsfärbung) (Quelle: Uni GI)**

Die Aktivitätsfärbung zeigte, dass es sich um mindestens zwei Esterasen mit isoelektrischen Punkten (pI) von 3,8 und 4,0 handelte. Die Substratspezifität der Esterasen wurde gegenüber verschiedenen Substraten ermittelt, wobei p-Nitrophenylacetat am effizientesten umgesetzt wurde.

Durch Ausschneiden der entsprechenden Banden aus einem SDS-PAGE Gel und Ansequenzieren mittels ESI-LC-MS/MS wurde eine Homologie zu einer Carboxyl-Esterase Typ B festgestellt (Abb. 317).

```
>jgi|Stehi1|131964|fgenes1_pm.9_#_70

MISHPRSVFSNVIIIALALCLVPAACSISSPTTSARASSAAPLNTTITLDYGTFIG
SRNTTSGILSFEGVRYADAPTGDTRFRAPVSPPTTHLGTVNATKFADICIQAT
SSNVTGDASEDCLFGNIYVPVGTTPDSKLPVLVFFHGGGFQGGSTKSYLPDLLLDT
SAEPVIFATFAYRLGAFGLSGSEVFANGDGNAGLLDQRAALRWVQTYVSAFGGNS
ANVTIWGQSAGAGSTMFLMANGGDNEGLFARVMGDSPLNFLPPYNDGAVETLYQ
QFTINAGCGDANDTLACLRAADVNTLANASSVTLAARPTSLYPFAPIVDGKFLLE
PSVAFANGRFAKVPVSFGSNTNEGNNWSQDLPSPSANVSEPGATNQTLLFTFFAGQF
PNVTQETFHQIEGQYPIESYNNSLIRQTSAIYGEARYICTAMMITGSATNYSITAH
GYHYDNPDAEGFSVHSELPAFFTFADSSLPLFTAMRQYFTSFATGGAPVATLDDP
SNNATWEPVNTTGMRSRILFHPDAVAMETDDALVSRCQFWRTTDELQR*
```

**Abb. 317: Peptidsequenz aus *Stereum* sp. (rot) und korrespondierende Peptidsequenz aus dem Genomprojekt von *Stereum hirsutum* (Quelle: Uni GI)**

### 3.2.3.2.3.5 Submerskultivierung von Basidiomyceten in Hemicellulose-haltigem Überstand

Zur Induktion von lignolytischen Enzymen wurde der Überstand der Mutterlauge nach der Ligninfällung (ÜL) als alleinige C- und N-Quelle zur Sub- und Emerskultivierung von Basidiomyceten eingesetzt. Bei einem Trockenmassenanteil von 26,8 % enthielt die Fraktion überwiegend Xylose und Oligopentosen sowie ca. 13 % an nicht näher charakterisierten Verbindungen. Bislang wird diese Fraktion im Rahmen des LC-Bioraffinerieprojekts nicht weiter verwertet.

Insgesamt wurden 30 Weiß- und Braunfäulepilze bezüglich ihres Wachstums in diesem Substrat gescreent. 14 von ihnen zeigten auf einer Agarplatte, die 50 % v/v ÜL (pH = 6) enthielt, gutes Wachstum. In den anschließenden Submerskulturen wurden verschiedene Enzymaktivitäten ( $\beta$ -Xylosidase, Esterase, Laccase) detektiert, von denen die Endo-Xylanase-Aktivität deutlich dominierte. Die 14 positiv gescreenten Pilze und deren maximalen Endo-Xylanase-Aktivitäten sind in Tab. 102 zusammengefasst.

**Tab. 102: Weiß- und Braunfäulepilze für das Screening mit Mutterlaugenüberstand (ÜL) (50% v/v) sowie maximal detektierte Endo-Xylanase-Aktivitäten (Quelle: Uni Gi)**

Stamm	Herkunft	Endo-Xylanase Aktivität [U·L <sup>-1</sup> ]
<i>Antrodia xantha</i>	LCB	94,9
<i>Deadalea quercina</i>	LCB	129,0
<i>Fomitopsis pinicola</i>	LCB	59,1
<i>Gandomera applanatum</i>	LCB	52,3
<i>Gloeophyllum trabeum</i>	LCB	106,8
<i>Lenzites betulina</i>	LCB	58,5
<i>Macrolepiota procera</i>	LCB	109,7
<i>Phaeolus schweinitzii</i>	DSMZ	92,0
<i>Piptoporus betulinus</i>	LCB	81,3
<i>Porostereum spadiceum</i>	LCB	94,9
<i>Stereum sp.</i>	DSMZ	69,9
<i>Trametes hirsuta</i>	LCB	72,2
<i>Trametes trogii</i>	LCB	88,6
<i>Trametes versicolor</i>	DSMZ	89,2

### 3.2.3.2.3.6 Zusammenfassung

Basierend auf der Charakterisierung des Substrats Hydrolyselignin wurde ein Medium für die Kultivierung von Basidiomyceten entwickelt, das die Sekretion ligninabbauender Enzyme induzierte. Dabei zeigten vor allem die Basidiomyceten *Pleurotus sapidus* und *Marasmius cohortalis* hohe Enzymaktivitäten. Hohe Esterase-Aktivitäten zur Delignifizierung der Oragnosolv-Fasern konnten bei *Stereum sp.* detektiert werden. Zudem gelang die Charakterisierung und Ansequenzierung dieser Esterasen. Kulturüberstände mit hohen Esterase-Aktivitäten wurden anschließend vom Kooperationspartner TU Kaiserslautern erfolgreich in Verzuckerungsexperimenten eingesetzt. Beim Screening zur Kultivierung von Basidiomyceten in ÜL zeigten 14 Pilze gutes Wachstum und z.T. hohe Endo-Xylanase-Sekretion.



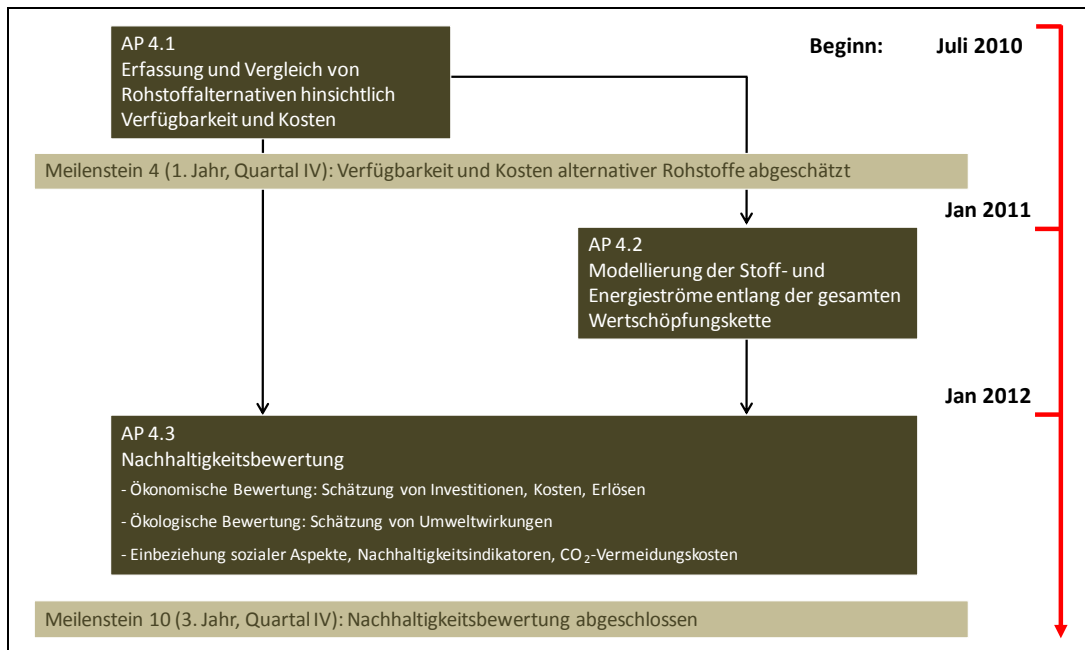
**AP4: Ökonomische, ökologische und soziale Bewertung (TI-WF, KIT-IIP, BTS, Evonik, Dynea, Tecnar) <sup>24</sup>**

Ziele des Teilvorhabens sind die Identifikation von ökonomischen und ökologischen Schlüsselgrößen einer Lignocellulose-Bioraffinerie sowie die Bewertung der Wertschöpfungskette einer großtechnischen Umsetzung unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit. Dabei sollen bereits in einer frühen Phase der Verfahrensentwicklung wertvolle Hinweise zur nachhaltigen Gestaltung der Prozesskette in die technische Prozessentwicklung einfließen.

Insbesondere wird dabei die Entwicklung ökonomisch und ökologisch sinnvoller Prozesskonfigurationen unterstützt. Darüber hinaus werden das Verfahren und die Zielprodukte im Rahmen der ökologischen Bewertung mit Referenzprozessen und -produkten verglichen und in einer umfassenden Nachhaltigkeitsbewertung somit Aussagen hinsichtlich der Vorteilhaftigkeit abgeleitet. Die Bewertung erfolgt entlang der gesamten Wertschöpfungskette von den Rohstoffen bis zu den Produkten.

In Abb. 318 sind die Struktur, die Meilensteine und der Zeitplan für das Arbeitspaket (AP) 4 dargestellt. Das AP 4 gliedert sich in drei Unterarbeitspakete:

- AP 4.1 *Erfassung und Vergleich von Rohstoffalternativen hinsichtlich Verfügbarkeit und Kosten unter Einbeziehung von Importen aus dem europäischen Ausland,*
- AP 4.2 *Modellierung der Stoff- und Energieströme entlang der gesamten Wertschöpfungskette*
- AP 4.3 *Nachhaltigkeitsbewertung von Lignocellulose-Bioraffinerie Wertschöpfungsketten.*



**Abb. 318: Struktur, Meilensteine und Zeitplan AP 4 (Quelle: KIT-IIP)**

<sup>24</sup> Der Berichtsteil zum AP 4 wurde der Koordinierung als gemeinsamer Bericht aller am AP beteiligten Partner übermittelt.

#### 4.1 Erfassung und Vergleich von Rohstoffalternativen hinsichtlich Verfügbarkeit und Kosten unter Einbeziehung von Importen aus dem europäischen Ausland

Die Ziele des Teilpakets waren eine Abschätzung der zukünftigen Verfügbarkeit von Laubholz innerhalb der EU 27 (+ Norwegen, Schweiz)<sup>25</sup> sowie der Bereitstellungskosten von Buchenhackschnitzel frei Werkstor Bioraffinerie. Des Weiteren sollte die Verfügbarkeit alternativer Rohstoffe exemplarisch geprüft werden.

Die Abschätzung der Verfügbarkeit von Laubholz auf europäischer Ebene erfolgte durch Berechnungen in zwei mal zwei Szenarien auf Grundlage von Flächen-, Zuwachs- und Verbrauchsdaten (vgl. Schweinle & Weimar 2010). Für den Abschlussbericht wird das Vorgehen kurz skizziert, bevor die Ergebnisse des Zwischenberichts dargestellt und anhand neuer Daten aktualisiert werden.

Ergänzend wurden exemplarisch einige Studien zum Rohholzaufkommen aus Eukalyptusplantagen in Südamerika ausgewertet, um alternative Rohstoffquellen aufzuzeigen. Im Hinblick auf alternative lignocellulosehaltige Rohstoffe ergab eine Literaturlauswertung, dass Stroh, als einziger mengenmäßig relevanter Reststoff, für eine genauere Betrachtung in Frage käme, was im Projektlauf aber nicht weiter untersucht wurde.

##### 4.1.1 Vorgehensweise

Im ersten Zwischenbericht wurden länderspezifische Laubholzpotenziale im Betrachtungszeitraum 2005-2020 berechnet, für diesen Endbericht die Laubholzpotenziale im Zeitraum 2010-2030. Das „verfügbare Rohholzpotenzial“ wurde definiert als Differenz des „nachhaltiges Rohholzpotenzial“ und des Verbrauchs.

##### 4.1.1.1 Nachhaltiges Rohholzpotenzial

Das nachhaltige Rohholzpotenzial entspricht dem Nettozuwachs innerhalb der EU 27 plus Norwegen und Schweiz. Es wird unterstellt, dass es nachhaltig ist, die Holzmenge zu nutzen, die auf dieser Fläche innerhalb einer Nutzungperiode zuwächst (6).

$$\text{Nachhaltiges Rohholzpotenzial [m}^3\text{]} = \text{Fläche [ha]} \times \text{Zuwachs [m}^3\text{/ha]} \quad (7)$$

- Fläche = Waldfläche:

- Die für die Berechnungen verwendete Fläche ist „wirtschaftlich nutzbarer Wald“ gemäß der Definition der FAO für „Forest available for wood supply“ (FAWS). Per Definition betrifft dies Waldflächen, auf denen die Holzbereitstellung nicht durch rechtliche, ökonomische oder ökologische Restriktionen signifikant beeinträchtigt wird. Es wurden nur laubholzdominierte Wälder und Mischwälder sowie reine Laubholzbestände in den Berechnungen berücksichtigt.

- Zuwachs:

- Hier der Nettozuwachs der Laubbäume auf FAWS.

<sup>25</sup> Wegen der geringen forstlichen Relevanz auf europäischer Ebene (im Besonderen bezüglich Laubholz) werden Malta, Zypern, Irland und Luxemburg von den Betrachtungen ausgeschlossen.

#### 4.1.1.2 Verfügbares Rohholzpotenzial

Das verfügbare Rohholzpotenzial ist das nachhaltige Rohholzpotenzial abzüglich des Verbrauchs in einer Nutzungsperiode (8).

$$\text{Verfügbares Potenzial [m}^3\text{]} = \text{Nachhaltiges Potenzial [m}^3\text{]} - \text{Verbrauch [m}^3\text{]} \quad (8)$$

- Verbrauch (vgl. Abb. 322):

- Der Verbrauch wird anhand der Mengen produzierten Laubrohholzes und produzierter Halbwaren sowie deren Import und Export berechnet.

#### 4.1.2 Verfügbares Laubholzpotenzial bis 2020 (Ergebnisse 1. Zwischenbericht)

Folgend werden die Ergebnisse des ersten Zwischenberichts kurz dargestellt. Ausgehend vom Basisjahr 2005 wurden Szenarien der Waldflächenentwicklung und des Verbrauchs bis 2020 berechnet.

##### 4.1.2.1 Nachhaltiges Laubholzpotenzial 2020

###### 4.1.2.1.1 Entwicklung von Waldfläche & Zuwachs bis 2020 (BAU, B&U)

Auf Grundlage nationaler Forstinventuren sowie der Datensammlung State of Europe's Forests (SOEF, MCPFE 2007/2011) wurde ein Basiswert für die Waldflächen im Jahr 2005 bestimmt. Die Projektion der Waldfläche (FAWS Laubholz) bis zum Jahr 2020 erfolgte für zwei Szenarien (Abb. 319):

- Waldfläche: Business as usual (BAU)

Ausgehend von den Flächenveränderungen seit 1990 wird eine leichte Zunahme der Laubwaldflächen erwartet. Für eine konservative Schätzung wurde aber im BAU-Szenario der Basiswert 2005 bis 2020 fortgeschrieben.

⇒ Für das BAU-Szenario ergab sich für das Jahr 2020 eine nutzbare Laubwaldfläche von 53,8 Mio. Hektar (EU 27 + NO, CH).

- Waldfläche: Bioenergie und Umwelt (B&U)<sup>26</sup>

Die Ausgangssituation im B&U-Szenario ist ebenfalls eine als konstant unterstellte Waldfläche des Basisjahres 2005. Aufgrund erhöhter bioenergetische Verwendung und Umweltschutzmaßnahmen wurden ab 2010 10 % der Waldfläche unter Schutz gestellt und nicht mehr forstwirtschaftlich genutzt.

⇒ Für das B&U-Szenario ergab sich für das Jahr 2020 eine nutzbare Laubwaldfläche von 48,4 Mio. Hektar (EU 27 +NO, CH).

<sup>26</sup> vgl. Schweinle & Weimar 2010

- Zuwachs:

- Der durchschnittliche Nettozuwachs in m<sup>3</sup>/ha/Jahr (mit Rinde) wurde länderspezifisch für die wirtschaftlich nutzbare Laubwaldfläche (FAWS) aus der Datensammlung „Global Forest Resources Assessment 2000“ (FRA, TBFRA 2000) der UNECE/FAO abgelesen (Abb. 319). In den neueren Ausgaben FRA 2005 und 2010 sind keine Informationen über den Zuwachs von Laubbäumen auf FAWS enthalten.

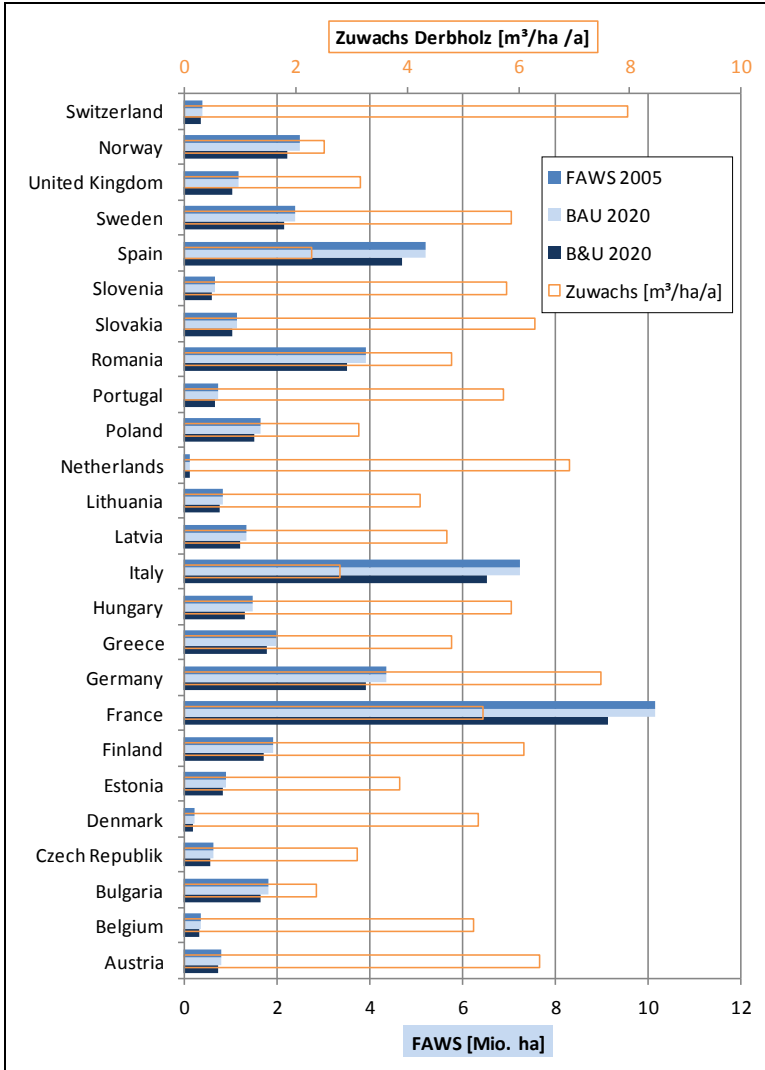


Abb. 319: Jährlicher Nettozuwachs (orange) und Laubwaldfläche (FAWS, blau), 2005 – 2020. Ergebnisse aus dem 1. Zwischenbericht (Quelle: TI-WF)

4.1.2.1.2 Ergebnis des nachhaltigen Laubholzpotenzials 2020

Wie oben beschrieben wurde das nachhaltige Laubholzpotenzial über die Parameter Fläche und Zuwachs berechnet.

⇒ In dem zugrunde gelegten BAU-Szenario wurde ein nachhaltiges Laubholzpotenzial im Jahr 2020 von 121,7 Mio. t<sub>atro</sub> ermittelt, im B&U-Szenario ist das Potenzial 109,6 Mio. t<sub>atro</sub> etwa 10 % geringer.



#### 4.1.2.2 Verfügbares Laubholzpotenzial 2020 (Null-, Marktszenario)

Das verfügbare Laubholz wird aus der Differenz des nachhaltigen Rohholzpotenzials und dem Verbrauch der Länder errechnet. Der Verbrauch von Rohholz zur energetischen und zur stofflichen Nutzung wurde aus den Parametern Produktion, Import und Export innerhalb einer Nutzungsperiode berechnet.

##### 4.1.2.2.1 Basiswert Verbrauch 2005

Um die Volatilität der Märkte zu relativieren, wurden als Basiswerte für den Laubrohholzverbrauch 2005 zentrierte, gleitende Mittel des Verbrauchs der Jahre 2002-2007 berechnet (Formel 9). Die Erhebung der Zeitreihen der Import-, Export- und Produktionsmengen erfolgte produkt differenziert und länderspezifisch über die statistischen Datensammlung der FAO (FAOSTAT 2011 & 2014).

$$\bar{y}_{05} = \frac{y_{02} + y_{03} + y_{04} + y_{05} + y_{06} + y_{07}}{6} \quad y_t = \text{Verbrauch im Jahr } 2002 \dots 2007$$

**Formel 9: Zentriertes gleitendes Mittel des Verbrauchs 2002 – 2007** (Verbrauch = Produktion + Import – Export) (Quelle: TI-WF)

In FAOSTAT sind Import- und Exportmengen von Holz zur energetischen Nutzung („Woodfuel“) nicht baumartenspezifisch ausgewiesen. Infolgedessen wurde von einem Laubholzanteil an „Woodfuel“ von 50 % ausgegangen.

##### 4.1.2.2.2 Entwicklung des Verbrauchs

Ökonometrische Modellierungen des zukünftigen Laubrohholzbedarfs sind nicht bekannt. Aufgrund dessen wurden die Projektionen des Verbrauchs bis 2020 angelehnt an übertragbare ökonometrische Modellierungen anderer Sortimente. Zwei mögliche Entwicklungsszenarien wurden dabei unterstellt:

- Nullszenario:

In einem Nullszenario wurde ein gleichbleibender Verbrauch zwischen den Jahren 2005 und 2020 angenommen.

- Markt-Szenario:

Dem Markt-Szenario (ehemals EFSOS-Szenario) liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- Der Stammholzverbrauch bis 2020 entwickelt sich entsprechend der in EFSOS I (Schelhaas, Van Brusselen et al. 2006)<sup>27</sup> projizierten Entwicklung von „Sawnwood NC“ (Laub-schnittholz).
- Der Verbrauch von Industrieholz unterliegt bis 2020 keiner Veränderung. Aktuell ist die Produktion im Industriebereich in Deutschland sogar eher rückläufig. Die Verwendung von Nadelholz als Industrieholz ist weitaus verbreiteter. Veränderungen in dieser Produktgruppe würden sich also nur geringfügig auf den Laubholzverbrauch auswirken.

<sup>27</sup> EFSOS I = European Forest Sector Outlook Study I (2005)

- Der Verbrauch von Laubholz zur energetischen Nutzung wird bis 2020 analog zu der prognostizierten Entwicklung für „Woodfuel“ in der EUwood-Studie (Mantau 2010) unterstellt.

#### 4.1.2.3 Verfügbares Laubrohholzpotezial 2020

Das zuvor definierte verfügbare Potenzial an Laubrohholz ergibt sich aus der Saldierung des nachhaltigen Potenzials und des Verbrauchs. Unter den zugrunde gelegten Daten und Annahmen der Szenarien wird in wenigen Ländern das prognostizierte Holzaufkommen von der prognostizierten Nachfrage überstiegen.

Die potenziell entstehenden Versorgungslücken aus heimischen Wäldern können vermutlich problemlos durch Importkontingente ausgeglichen werden. Für Deutschland entsteht in keinem der berechneten Szenarien ein Defizit bei der Laubholzversorgung. Auch über alle betrachteten Länder hinweg bleibt die Bilanz insgesamt positiv (Abb. 320).

Szenarien 2020 (Ergebnisse des ersten Zwischenberichts)		Aufkommen	
		BAU (+)	B&U (-)
Verbrauch	Null (=)	47,6	35,4
	Markt (+)	25,5	13,4

Abb. 320: Verfügbares Laubrohholzpotezial 2020 in Mio  $t_{atro}$  (Quelle: TI-WF)

Die Differenz zwischen dem optimistischen und dem pessimistischen Fall beträgt über 30 Mio  $t_{atro}$ . Nach den zugrunde gelegten Daten und Annahmen wird auf gesamteuropäischer Ebene auch im pessimistischen Fall aber bis 2020 nicht mit einem Versorgungsdefizit gerechnet.

#### 4.1.3 Aktualisierung und Erweiterung des verfügbaren Laubholzpotenzials bis 2030

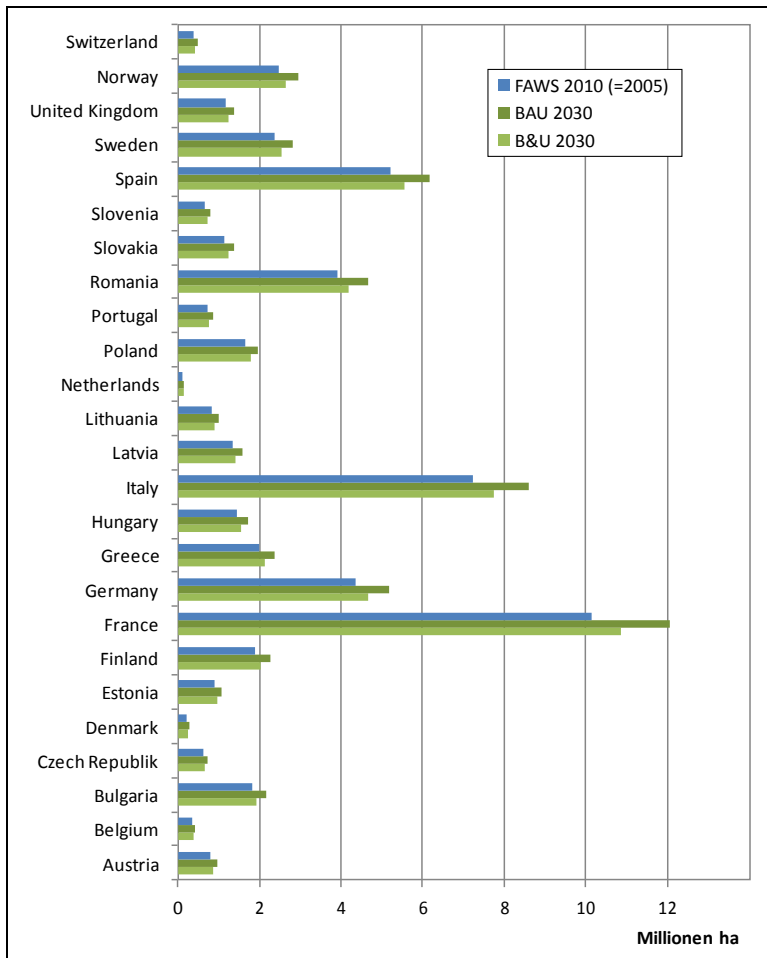
Auf Grundlage verfügbarer aktueller Daten wurden die Szenarien aktualisiert und bis zum Jahr 2030 fortgeschrieben. Die Grundannahmen und Rechenwege der Szenarien der Flächen- und Verbrauchsentwicklung sind identisch zu den bereits beschriebenen Vorgehensweisen (vgl. Kap. 4.1.2.1 und 4.1.2.2).

##### 4.1.3.1 Aktualisierung der Flächen (Abb. 321):

In den Ergebnissen des Zwischenberichts wurden für Europa ermittelte Flächenzuwächse begründet außer Acht gelassen. Aufgrund aktueller Daten und des längeren Betrachtungszeitraums wurde diese Annahme als unrealistisch eingeschätzt. Ein jährlicher Flächenzuwachs für FAWS (Laub) von 0,75 % in den Jahren 2010<sup>28</sup> bis 2030 wurde deshalb angenommen. Es handelt sich dabei um einen Schätzwert basierend auf den durchschnittlichen jährlichen Veränderungen von Buchenwäldern (EFT<sup>29</sup>) ausgewählter europäischer Länder zwischen 1990 – 2010 bzw. 2000 – 2010 (MCPFE 2011, S. 266). Aufgrund des langen Schätzzeitraums wird konservativ mit 0,5 dieses Durchschnittswerts gerechnet (0,375 %).

<sup>28</sup> Die Fläche des Basisjahrs 2005 wurde für das neue Basisjahr 2010 fortgeschrieben.

<sup>29</sup> European Forest Type



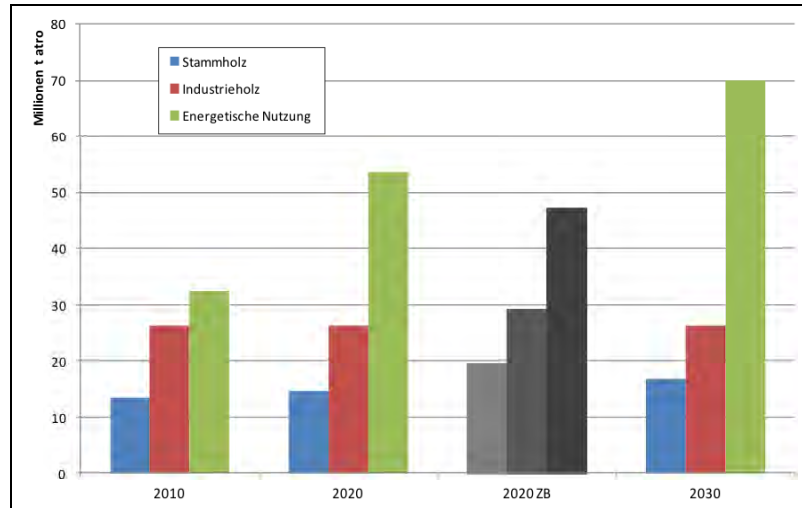
**Abb. 321: Laubwaldfläche (FAWS), 2010 – 2030** (Quelle: TI-WF)

- Zuwachs:

- Der Zuwachs auf der Fläche wurde als gleichbleibend unterstellt (4,89 m<sup>3</sup>/ha/Jahr im Durchschnitt, vgl. Abb. 319).

- Verbrauch (Abb. 322):

- Basiswert 2010: Der Verbrauch wurde auf Grundlage aktueller Daten aus der Forsthandelsdatenbank der FAO (FAO 2014) für 2010 berechnet (vgl. Formel 9, S. 329, Jahrgänge 2008-2012).
- Prognose/Fortschreibung 2030: Der neue Basiswert der Verbräuche wurde für die Sortimente Stammholz und Energieholz aktualisiert und erweitert, für das Industrieholz fortgeschrieben. Die Aktualisierung und Erweiterung beruht auf Daten die im Rahmen der neuen EFSOS 2-Studie entstanden (UNECE/FAO 2011, Stammholz) sowie aus EU-Wood (Mantau 2010, Energieholz).



**Abb. 322: Entwicklung des Verbrauchs bis 2030.** Die grauen Säulen (2020 ZB) waren Ergebnisse des ersten Zwischenberichts. Den bunten Säulen liegen aktualisierte Verbrauchswerte für 2010 sowie aktualisierte Wachstumsraten (nach EFSOS 2) zugrunde (Quelle: TI-WF)

#### 4.1.3.2 Verfügbares Laubrohholzpotenzial 2030

Das (nachhaltig) verfügbare Laubrohholzpotenzial wurde mit aktualisierten Zahlen zu Flächenveränderungen und Verbrauchsprognosen bei gleichbleibendem Zuwachs je Jahr und Hektar berechnet. Die Darstellung der aktualisierten und bis 2030 fortgeschriebenen Szenarien zeigt deutlich stärkere Unterschiede zwischen den Szenarien als die Berechnungen bis 2020 (Abb. 323).

Szenarien 2030		Aufkommen	
		BAU (+)	B&U (-)
Verbrauch	Null (=)	73,0	58,5
	Markt (+)	32,0	17,5

**Abb. 323: Verfügbares Laubrohholzpotenzial 2030 in Mio t<sub>atro</sub>** (Quelle: TI-WF)

Bei den Berechnungen bis 2020 auf Grundlage älterer Datensätze und ohne Berücksichtigung der Flächenzuwächse betrug die maximale Differenz zwischen den Szenarien etwas über 30 Mio t<sub>atro</sub>. Die neu berechneten Szenarien zeigen ein Delta von etwa 55,5 Mio t<sub>atro</sub> auf. Besonders die unterstellte starke Nachfrage nach Energieholz beeinflusst die bis 2030 prognostizierte Verfügbarkeit von Laubholz.

Das Ziel einer Potenzialabschätzung wie der hier ausgeführten ist keine mengenmäßige Vorhersage des zukünftig tatsächlich nachhaltig verfügbaren Laubrohholzes. Anhand der Analyse wird aufgezeigt, welche Faktoren die Rohstoffverfügbarkeit auf überregionaler Betrachtungsebene beeinflussen und sie liefert Anhaltspunkte für die Größenordnungen der realen Verfügbarkeiten.

**Fazit:**

- ⇒ Aufgrund der Ergebnisse der Potenzialabschätzungen wird aktuell nicht mit einer generellen Versorgungslücke innerhalb des prognostizierten Zeitraums gerechnet.

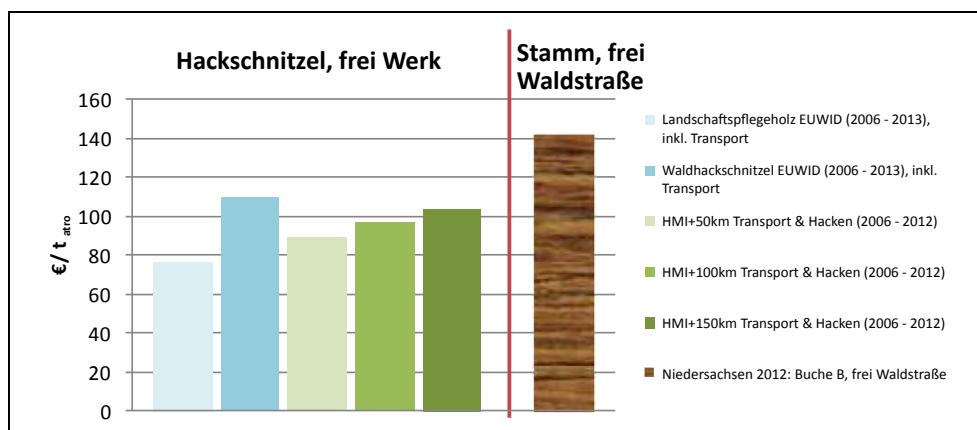
**4.1.4 Aktualisierung der Bereitstellungskosten Holz**

Bisher wurde von der Verwendung von Buchenindustrieholz in der Lignocellulose-Bioaffinerie ausgegangen. Dieses Holz fällt bei Durchforstungen an, wird zur Waldstraße gerückt und dort gehackt. Die Hackschnitzel werden dann bei einer Holzfeuchte von 100 % (Wassergehalt: 50 %) zum Verwerter transportiert. Zum Vergleich wurden Rohstoffpreise für unterschiedliche Sortimente aus zwei Quellen erhoben (Tab. 103) und bei Bedarf durch durchschnittliche Kosten für unterschiedliche Transportentfernungen und die Produktion des Hackguts ergänzt.

**Tab. 103: Quellen der Holzpreisrecherche** (Quelle: TI-WF)

1. EUWID (Datenbank TI)	2. Holzmarktinfo (HMI), Marktbilanz 2013
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Landschaftspflegeholz und Waldhackschnitzel, eher geringe Qualität</li> <li>• Preisangaben je t oder <math>t_{atro}</math> (keine Umrechnung), Mittelwerte 2006-2013, inklusive Transport zum Verwerter</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Industrieholz, normale Qualität</li> <li>• Preisangaben je Festmeter oder Raummeter (Umrechnungsfaktor siehe oben), Mittelwerte 2006-2012</li> <li>• Hacken und Transport frei Verwerter wurden separat berechnet und addiert</li> </ul>

In Abb. 324 sind die fünf Varianten der recherchierten Bereitstellungskosten dargestellt. Die betrachteten Sortimente sind Landschaftspflegerestholz, Waldhackschnitzel sowie Industrieholz als Hackschnitzel frei Werk. Zum Vergleich und zur Orientierung ist beispielhaft ein Preis für Stammholz guter Qualität angegeben (B-Ware aus Niedersachsen, 2012), allerdings ohne Transport und Hacken (braune Säule). Bei der ökonomischen Bewertung durch das KIT-IIP wurden Kosten von 100 € je  $t_{atro}$  angenommen. Die aktuelle Preisrecherche gibt keine Veranlassung dies zu ändern. Im Mittel über die fünf Vergleichssortimente mit variierenden Annahmen zur Bereitstellung liegt der Preis je  $t_{atro}$  gehackt und transportiert, bei 103 €.



**Abb. 324: Mittlere Holzpreise verschiedener Sortimente gehackt und transportiert,** (Quelle: TI-WF)

**Fazit:**

⇒ Die unterstellten Rohstoffpreise für Holzhackschnitzel von 100 € entsprechen den aktuellen Marktpreisen.

#### 4.1.5 Potenzial Eukalyptusplantagen (Südamerika)

Trotz ihrer anteilig geringen Fläche (ca. 4 % der weltweiten Waldfläche, 2005, vgl. FAO 2005) liefern intensiv bewirtschaftete Plantagen über ein Drittel des weltweiten Industrieholzes (Kirilenko & Sedjo 2007). In Prognosen wird sogar davon ausgegangen, dass der Anteil bis 2050 auf 50 % und mehr steigen wird (Carle & Holmgren 2008). Jim Carle und Peter Holmgren (2008) haben unter anderem die Entwicklung von Eukalyptusplantagen in Südamerika in drei Szenarien, bis zum Jahre 2030 (bzw. 2050) projiziert.

- Die in Südamerika mit Eukalyptus bestockte Fläche war nach Carle & Holmgren (2008) im Jahre 2005 4,5 Mio ha groß. Dies entspricht auch den Angaben anderer Quellen (ABRAF<sup>30</sup>).
- Für das Jahr 2030 schätzen Carle & Holmgren, dass die Plantagenfläche in Südamerika (Eukalyptus) auf 5,2 Mio ha bis 5,7 Mio ha ansteigen wird.

Eukalyptus (verschiedene Arten) erreichen im Mittel pro Jahr 38 m<sup>3</sup>/ha Holzvolumenzuwachs. In Publikationen werden durchaus Zuwächse von über 50 m<sup>3</sup> und sogar über 70 m<sup>3</sup> unter optimalen Bedingungen angegeben (Fenning & Gershenzon 2002). In Umtriebszeiten von 5-10 Jahren können somit 300 – 500 m<sup>3</sup> Holz erzeugt werden (Nutto 2007).

Nach der zur Bestimmung des europäischen nachhaltigen Laubholzpotenzials verwendeten Methode – Fläche multipliziert mit Nettozuwachs (vgl. Kapitel 4.1.1) – ergibt sich für Eukalyptusplantagen in Südamerika (5,2 – 5,7 Mio ha) ein nachhaltiges Rohholzpotenzial im Jahr 2030 (Zuwachs 38 m<sup>3</sup>/ha/a) von 197,6 – 216,6 Mio m<sup>3</sup> (mit Rinde) oder 98,8 – 108,3 Mio. t<sub>atro</sub>.

#### 4.1.6 Alternative Roh-/Reststoffe

Die potentielle Verwendung von lignocellulosehaltigen Rohstoffalternativen wird maßgeblich von zwei Faktoren beeinflusst:

- Ist die Verwertung der Pflanze technisch möglich?
- Sind relevante Mengen auf dem Markt verfügbar?

Eine erste Literaturlauswertung zeigte, dass Stroh mengenmäßig unter Umständen in Frage käme. Es ist davon auszugehen, dass Stroh nicht der optimale Rohstoff für den aktuell konfigurierten Prozessablauf der Bioraffinerie ist, es aber grundsätzlich für die Herstellung von Organosolv-Lignin verwendet werden kann.

Als Stroh wird ...

*„[...] der bei der landwirtschaftlichen Produktion von mähdruschtauglichen Körner liefernden Kulturen wie Getreide, Ölsaaten, Körnerleguminosen und Körnermais anfallende Ernterückstand bezeichnet.“ (S.149, Thrän in Kaltschmitt, Hartmann et al. 2009)*

Das Deutsche Biomasseforschungszentrum (DBFZ) schätzte für 134 Länder das Strohpotenzial auf Grundlage der länder- und fruchtartspezifischen Produktionsmengen und unter Berücksichtigung der fruchtartspezifischen Korn-Stroh-Verhältnisse (DBFZ-Endbericht Globale und regionale Biomassepotenziale, BMVBS 2010). Folgende Fruchtarten wurden untersucht: Getreide (Weizen, Hafer, Mais, Reis), Soja, Raps, Zuckerrohr.

Die bei der Ernte anfallende Strohmenge kann nicht vollständig energetisch oder stofflich genutzt werden. Ein Teil des Strohs verbleibt zur Erhaltung der Humusbilanz auf dem Acker, oder wird z.B. als Einstreu in der Viehhaltung verwendet.

<sup>30</sup> Associação Brasileira de Produtores de Florestas Plantadas (Brasilianische Vereinigung der Produzenten von Forstplantagen).

Wie viel Stroh letztendlich für andere Nutzungen zur Verfügung stehen könnte, wird von Fachleuten unterschiedlich beurteilt. Nach einer Zusammenstellung verschiedener Studienergebnisse durch das IFEU Heidelberg (Münch 2008) variiert der energetisch nutzbare Anteil (nur auf Deutschland bezogen) zwischen 10 und 52 % des gesamten Getreidestrohaufkommens. Grundsätzlich ist die potenziell verfügbare Menge abhängig von der Fruchtfolge, dem Standort sowie etwaigen Düngemittelgaben oder Substitutionsmöglichkeiten (z.B. Gummimatten im Kuhstall, vgl. BMVBS 2010). Da eine globale länder- und standortsspezifische Abschätzung im Rahmen der DBFZ-Studie nicht möglich war, wurde dort ein konservativer Schätzwert von 20 % verfügbarer Strohmenge am Gesamtstrohaufkommen unterstellt.

Die Untersuchung des DBFZ von 134 Länderpotenzialen ergab eine nutzbare Strohmenge von 783 Mio t<sub>atro</sub>. Da von dieser Menge derzeit noch wenig energetisch genutzt wird (BMVBS 2010), kann von einem verfügbaren Strohpotenzial in ähnlicher Größenordnung ausgegangen werden. Auf europäischer Ebene (EU 27) wurde eine verfügbare Menge von 60,4 Mio t<sub>atro</sub> ermittelt. Im Hinblick auf die Verfügbarkeit aus Importen aus deutscher Sicht ist derzeit davon auszugehen, dass eine internationale Transportwürdigkeit nicht gegeben ist (BMVBS 2010). Strohimporte (zumindest für energetische Nutzung) sind aufgrund dessen weitgehend zu vernachlässigen. Die verfügbare Menge aus deutscher Produktion wird je nach Autor zwischen 9 – 19 Mio t Frischmasse geschätzt.

Aus logistischer Sicht wäre Stroh als Rohstoffbasis für eine Bioraffinerie aufgrund des saisonalen Aufkommens und schwierigen Lager- und Transportbedingungen nicht optimal geeignet.

## 4.2 Modellierung der Stoff- und Energieströme entlang der gesamten Wertschöpfungskette

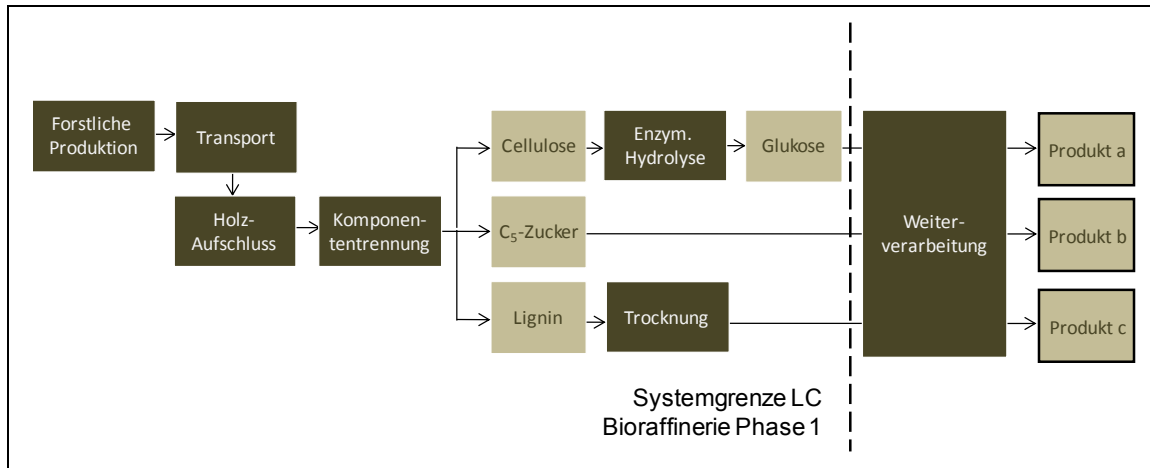
Für die Bewertung der Lignocellulose-Bioraffinerie wurden im AP 4.2 Modelle zur Abschätzung der Stoff- und Energieströme auf Basis von Modellen aus dem Vorgängerprojekt (Michels 2009) erstellt. Die betrachtete Wertschöpfungskette umfasste dabei die Hauptherstellungsschritte Holzbereitstellung, Produktion von Glucose, C5-Zuckern und Lignin in der Bioraffinerie sowie die Weiterverarbeitung der Produkte.

In der Pilotanlage selbst findet zunächst der Holzaufschluss nach dem Organosolv-Verfahren statt und die Komponenten des Holzes werden in eine Faserfraktion und eine Ligninfraktion aufgetrennt. Es folgt die enzymatische Hydrolyse der Faserfraktion und die Lignin-Fällung und -Trocknung. Aus den Waschwässern wird bei der Lösemittelrückgewinnung eine C5-Zuckerfraktion erhalten (vgl. Abb. 325 und Kapitel 4.2.2). Die Hauptprodukte der Bioraffinerie sind Glucose, Lignin und C5-Zucker. Lignin wurde im Gegensatz zu bisherigen Verwendungen (v.a. energetische Nutzung) als (Werk-)Stoff betrachtet, der z.B. als Substituent für erdölbasiertes Phenol in die Phenolharzproduktion Eingang finden kann (dieser Fall wurde als Referenz in der Bewertung angenommen, weitere Verwertungsmöglichkeiten vgl. AP3). Eine Erweiterung der Bioraffinerie bzgl. einer integrierten Weiterverarbeitung der bisherigen Hauptprodukte (C5/C6-Zucker und Lignin) wurde anhand möglicher weiterführender Produkte und deren Größenordnungen abgeschätzt. Die Erfassung der Stoff- und Energieströme sowie weiterer Produkte wurde in Zusammenarbeit mit den Laborpartnern aus AP 1 und AP 2 durchgeführt (vgl. Kapitel 4.2.2).

Zur Abschätzung der Stoff- und Energiebedarfe wurden zunächst Massenbilanzen aus den Holzaufschlüssen erstellt, die Stoffströme ermittelt und in Blockfließbildern dargestellt. Anschließend wurden Prozesskonfigurationen in Absprache mit den Projektpartnern festgelegt. Es erfolgte eine Prozesssimulation mit ASPEN PLUS<sup>31</sup>, in die u.a. thermodynamische Parameter und Apparate-

<sup>31</sup> Kommerzielle Software zur Simulation von Stoffumwandlungs- und Aufbereitungsprozessen mit kontinuierlichen Stoff- und Energieströmen (Advanced System for Process Engineering).

modelle (z.B. Wärmetauscher, Destillationskolonnen) einfließen. Somit konnten als Grundlage für die Kosten- und Investitionsschätzung die Energiebedarfe, Bedarfsstoffe sowie die benötigte Anlagenteile ermittelt werden.



**Abb. 325: Betrachtete Prozessschritte entlang der Wertschöpfungskette der LC-Bioraffinerie** (Quelle: KIT-IIP)

#### 4.2.1 Modellierung der Holzbereitstellung

Die Modellierung der Holzbereitstellung wurde bereits ausführlich im Pilotprojekt betrachtet. Aktualisierungen zu den Laubholzpotentialen werden in Kapitel 4.1 dargestellt. Die Annahmen für die ökonomische und ökologische Bewertung werden im jeweiligen Abschnitt beschrieben.

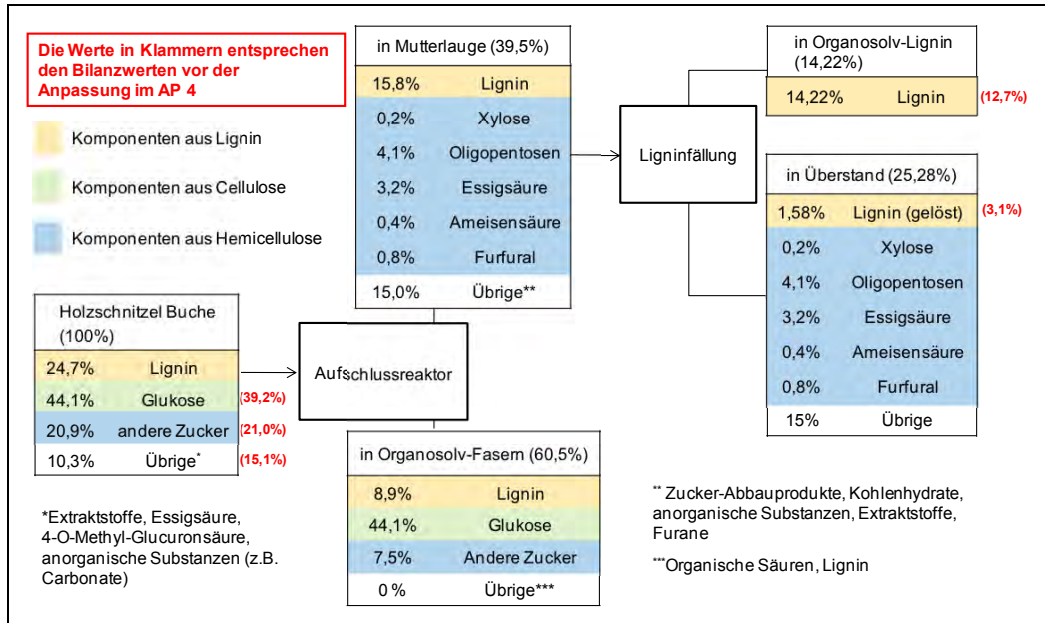
#### 4.2.2 Modellierung der Stoff- und Energieströme der Produktionsanlage

##### 4.2.2.1 Aktualisierung der Massenbilanzen für den Holzaufschluss

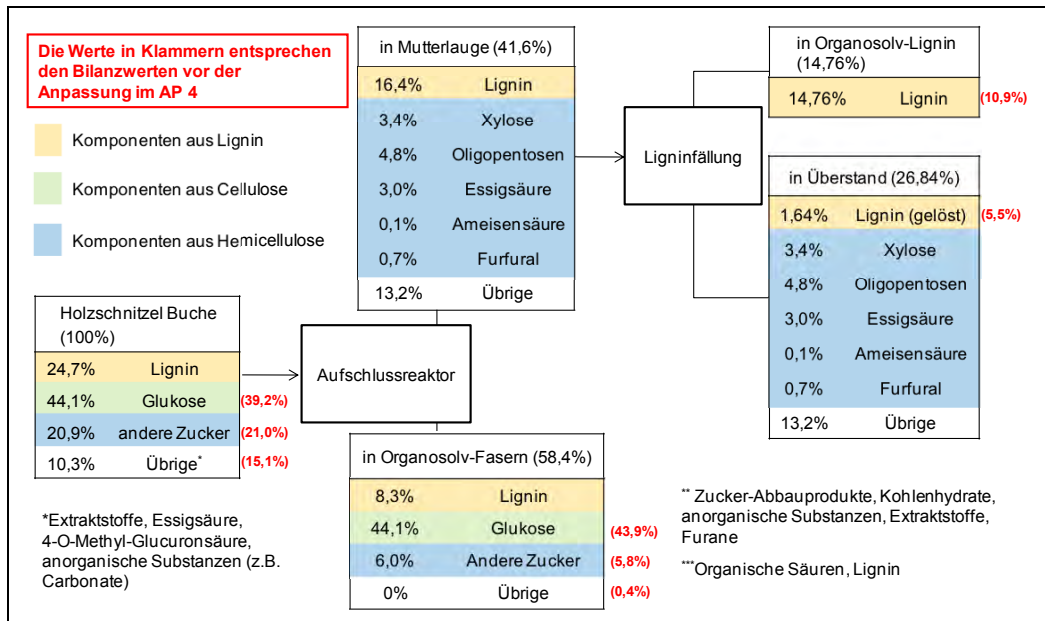
Ausgangspunkt für die Modellierung der Stoff- und Energieströme der Produktionsanlage stellten Massenbilanzen für den Organosolv-Holzaufschluss ohne und mit Schwefelsäure als Katalysator dar. Diese Massenbilanzen konnten auf Basis von Analysenergebnissen am TI, Institut für Holztechnologie und Holzbiologie, erstellt werden. Um eine konsistente Datengrundlage für die Berechnungen im AP 4 zu erhalten, wurden die Analysenergebnisse zum Teil korrigiert und angepasst (vgl. Abb. 326 und Abb. 327, Werte in Klammern entsprechen jeweils den Analysenergebnissen vor der Anpassung im AP 4). Massenbilanzen aus Versuchen der Pilotanlage lagen bis zum Projektende (September 2013) noch nicht vor. Erste Ergebnisse zu den Ligninfällungen bestätigten allerdings die dafür getroffenen Annahmen (pers. Info Fraunhofer CBP).

Die in Abb. 326 und Abb. 327 dargestellten Massenbilanzen für den Holzaufschluss wurden aus Kochungen ohne und mit  $H_2SO_4$  im 10-L-Autoklav („4-Topf-Kocher“) von Holz mit Rinde mit einem Verhältnis von Holz zu Lösemittel (Flotte) von 1:3 abgeleitet. Die Zugabe von Schwefelsäure (Kochung 128) beträgt 0,94 %, bezogen auf Holz Trockenmasse (TM). Die Schwefelsäure liegt somit, ebenso wie die während des Aufschlusses gebildeten organischen Säuren, für die Flotte 1:3 in höheren Konzentrationen im Vergleich zu größeren Flotten vor. Die Zugabe von Schwefelsäure kann sich evtl. positiv auf die enzymatische Hydrolyse der Cellulose auswirken als auch auf die Fällung und die Qualität des Organosolv-Lignins. Die Ausbeute der Fällung von Lignin aus der Mutterlauge wird mit 90 % angenommen.





**Abb. 326: Massenbilanzen Holzaufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;** Angabe der Komponenten jeweils als %, bezogen auf Trockenmasse Holz, Datengrundlage: TI, Kochung 129 (Flotte 1:3, Holz mit 12,5 % Rinde), Korrekturen im AP 4 (Quelle: KIT-IIP)



**Abb. 327: Massenbilanzen Holzaufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;** Angabe der Komponenten jeweils als %, bezogen auf Trockenmasse Holz, Datengrundlage: TI, Kochung 128 (Flotte 1:3, Holz mit 12,5 % Rinde), Korrekturen im AP 4 (Quelle: KIT-IIP)

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurde eine Fallstudie bei mehreren Flottenverhältnissen von 1:4 bis 1:8 durchgeführt. Da es sich herausstellte, dass ein Flottenverhältnis von 1:4 stofflich und energetisch am günstigsten ist und verfahrenstechnisch machbar erscheint, wurde der Basisfall auf 1:4 festgelegt. Später wurde experimentell im Labormaßstab bei TI die Machbarkeit des Holzaufschlusses bei einem Flottenverhältnis von 1:3 demonstriert.

Für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird aber weiterhin den Basisfall bei einem Flottenverhältnis von 1:4 verwendet. Die in Abb. 326 und Abb. 327 dargestellten Bilanzen können auf ein Verhältnis von Holz zu Lösemittel von 1:4 übertragen werden, da die Unterschiede aufgrund relativ hoher Unsicherheiten der Bilanzen vernachlässigbar sind.

Der Gesamtanteil der Mutterlauge (vgl. Abb. 326 und Abb. 327) sowie der Anteil „Übrige“ in der Mutterlauge wird rechnerisch bestimmt und ist mit relativ hohen Unsicherheiten verbunden. Bspw. können während des Holzaufschlusses auch flüchtige Verbindungen entstehen, die nicht in der Mutterlauge verbleiben. Der Anteil möglicherweise fermentierbarer Verbindungen dieser „Übrigen“ Verbindungen kann derzeit nicht quantifiziert werden. Die Fermentierbarkeit und die Zusammensetzung des Überstandes wurden bisher nicht analysiert. Um eine Aussage zur Verwertbarkeit der Inhaltsstoffe dieser Fraktion treffen zu können, sind diese Analysen jedoch notwendig.

Die aktualisierten Massenbilanzen weisen im Vergleich zu den Annahmen aus dem Vorgängerprojekt (vgl. Michels 2009, Abb. 4-29 und Abb. 4-30) insbesondere geringere Mengen an C5-Zucker (Summe aus Xylose und Oligopentosen) in der Lösung nach dem Aufschluss (sog. Mutterlauge) auf. Bei Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  wurden bisher 4,2 % Xylose und bei Aufschluss mit  $H_2SO_4$  10,7 % Xylose als Anteile in der Mutterlauge angegeben. Für die neuen Massenbilanzen werden bei Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  0,2 % Xylose und bei Aufschluss mit  $H_2SO_4$  3,4 % Xylose in der Mutterlauge angegeben (vgl. Abb. 326 und Abb. 327).

Für die Oligopentosen wurden bisher bei Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  9,0 % und bei Aufschluss mit  $H_2SO_4$  2,2 % als Anteile in der Mutterlauge angegeben. Für die neuen Massenbilanzen werden bei Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  4,1 % Oligopentosen und bei Aufschluss mit  $H_2SO_4$  4,8 % Oligopentosen in der Mutterlauge angegeben (vgl. Abb. 326 und Abb. 327). Xylose und Oligopentosen liegen somit auf Basis der aktualisierten Massenbilanzen in ähnlichen Größenordnungen wie andere Nebenkomponenten, bspw. Essigsäure, Ameisensäure und Furfural vor (vgl. Abb. 326 und Abb. 327). Aufgrund der daraus folgenden sehr geringen Konzentrationen an C5-Zuckern (Summe aus Xylose und Oligopentosen) im Überstand nach der Ligninfällung, verringert sich auf Basis der aktualisierten Massenbilanzen die C5-Produktfraktion in ihrer bisherigen Menge (vgl. Michels 2009).

Des Weiteren gehen auch die Mengen an Furfural in der Mutterlauge zurück: Für den Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  wurden bisher 1,6 % Furfural angegeben und für den Aufschluss mit  $H_2SO_4$  1,1 % Furfural. Für die neuen Massenbilanzen werden bei Aufschluss ohne  $H_2SO_4$  0,8 % Furfural und für den Aufschluss mit  $H_2SO_4$  0,7 % Furfural in der Mutterlauge angegeben (vgl. Abb. 326 und Abb. 327 )

#### **4.2.2.2 Überarbeitung des Verfahrenskonzeptes**

##### **4.2.2.2.1 Verfahrenskonzept - Basisfall**

Das in Abb. 328 dargestellte Verfahrenskonzept für den Basisfall (Prozess 1.1) basiert auf dem im AP 4 entwickelten Prozess aus dem Vorgängerprojekt (Prozess 1.0):

- Das Holz wird zunächst mit einer Ethanol-Wasser-Mischung (1:1) aufgeschlossen, danach wird die Faserfraktion (Organosolv-Fasern) abgetrennt, gewaschen und anschließend enzymatisch hydrolysiert.

- Neben der im Hydrolysat enthaltenen Glucose wird auch das noch enthaltene Lignin als Produkt, z.B. für die Wärme Gewinnung, betrachtet (im Folgenden als Hydrolyselignin bezeichnet)<sup>32</sup>.
- Aus der Lösung nach dem Aufschluss (Mutterlauge) wird das Organosolv-Lignin durch Wassergabe ausgefällt, anschließend abgetrennt, gewaschen und getrocknet.
- Aus der verbleibenden Lösung nach Abtrennung des Lignins (Überstand) wird das Ethanol mittels Destillation zurückgewonnen.
- Die noch verbleibende Lösung (Sumpf der Destillationskolonne) enthält einen Großteil der während des Aufschlusses in Lösung gegangenen C5-Oligomere und Monomere (vorwiegend Xylose) als auch der gebildeten Nebenprodukte, wie bspw. Essigsäure, Ameisensäure und Furfural (im Folgenden als C5-Zuckerfraktion bezeichnet).
- Zur Reduktion des Wasserverbrauchs wird das Prozesswasser der Ligninwäsche zur Reinigung der Faserfraktion weitergeführt.
- Das Prozesswasser aus der Faserreinigung wird wiederum zur Verdünnungsfällung des Lignins verwendet.
- Als Energieeinsparungsmaßnahmen wird eine Verdichtung des Kopfprodukts zur Beheizung des Sumpfverdampfers der LM-Rückgewinnungskolonne vorgeschlagen (sog. Brüdenverdichtung).
- Außerdem kann die Abwärme des Sumpfes dazu genutzt werden, den Zulauf der Destillationskolonne sowie des Hydrolysereaktors vorzuwärmen.

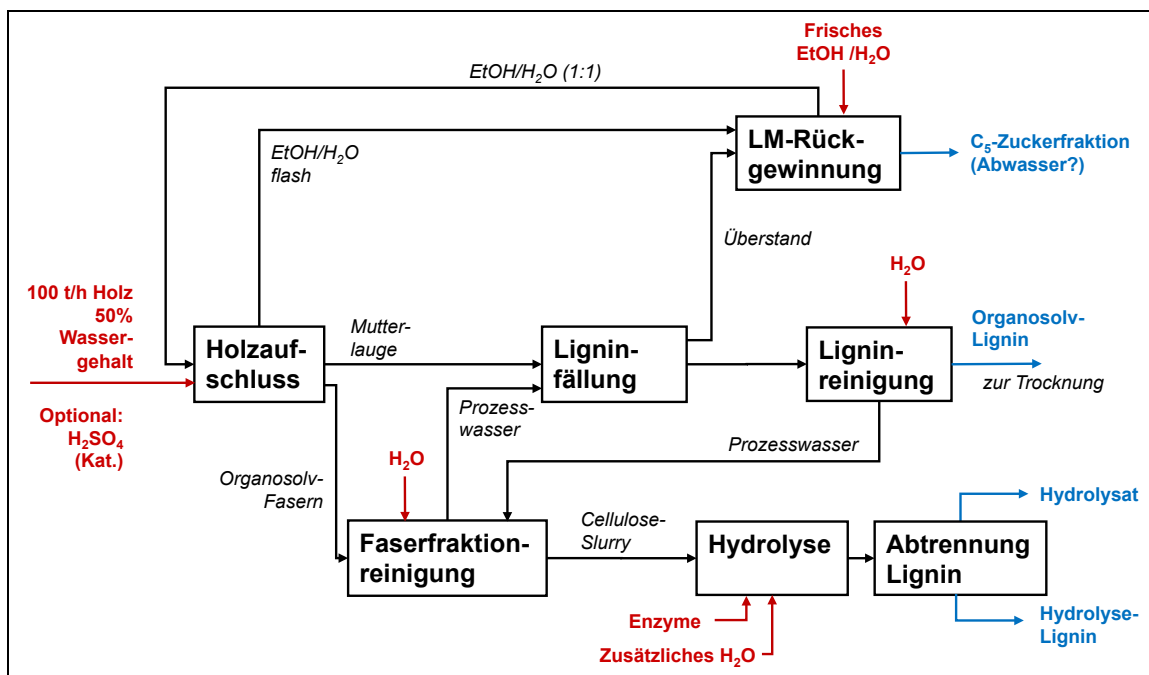


Abb. 328: Blockfließbild der Produktionsanlage, überarbeitetes Verfahrenskonzept (Prozess 1.1) (Quelle: KIT-IIP)

<sup>32</sup> Der Verfahrensschritt „Abtrennung Hydrolyselignin“ wird in der Verfahrenssimulation bisher nicht vorgenommen; das Hydrolyselignin wird aber bei der Bewertung als mögliches Produkt mitbetrachtet um das Verwertungspotential abzuschätzen

Im Vergleich zum bisherigen Verfahrenskonzept (Prozess 1.0) wird kein Seitenstrom der Destillationskolonne zur Abreicherung des Furfuralgehalts in der Mutterlauge aufgrund der geringeren Mengen an Furfural und C5-Zuckern berücksichtigt.

Da derzeit keine quantifizierbaren Informationen zum Einfluss des Einsatzes von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Katalysator des Aufschlusses auf die Ausbeute der Hydrolyse von Cellulose zu Glucose und auf die Ausbeute sowie die Qualität des Organosolv-Lignins vorliegen, werden im AP 4 beide Aufschlussvarianten – mit und ohne  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – bewertet (siehe auch Kapitel 4.2.3.1). Bei Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  für den Holzaufschluss (ca. 0,5 t/h) fallen zusätzliche Kosten für die Schwefelsäure an. Die Verweilzeit im Aufschlussreaktor kann allerdings in etwa halbiert werden, was zu geringeren Investitionen für den Aufschlussreaktor von 5,6 Mio € führt. Zusätzlich ist bei Einsatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  der Einsatz von höherwertigerem Material (Duplex-Stahl 1.4462) für die Anlagenteile unter Druck wahrscheinlich notwendig (vgl. auch Kapitel 4.2.3.1). Nennenswerte Unterschiede in den Massenbilanzen können bislang nur in Bezug auf die C5-Zucker (vgl. Abb. 326 und Abb. 327 und Tab. 106a,b) in der Mutterlauge abgeleitet werden.

Für die C5-Zuckerfraktion müssen im Weiteren Verwertungsmöglichkeiten bzw. mögliche Aufreinigungsschritte identifiziert werden. Denkbar wären Konzepte zur adsorptiven Gewinnung der C5-Zucker. Aufgrund der sehr geringen Konzentrationen von Essigsäure, Ameisensäure und Furfural ist die Wirtschaftlichkeit der Aufarbeitung dieser Komponenten noch zu prüfen. Eine Entsorgung der gesamten Fraktion als Abwasser muss in jedem Fall vermieden werden, da für eine solche Variante keine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens gegeben ist (nähere Ausführungen vgl. Kapitel 4.2.3.2). Für die in Kapitel 4.3.1 gezeigten Ergebnisse werden für die C5-Zuckerfraktion Erlöse für das potenzielle Produkt Xylose und C5-Oligomere angenommen; Kosten für eine Entsorgung oder Weiterverwertung des gesamten Stromes werden nicht berücksichtigt aber erläutert.

#### 4.2.2.2 Untersuchte Verfahrensalternative

Aufgrund der geringen Konzentrationen von Wertprodukten (z.B. Xylose, Oligopentosen) und aufgrund der hohen organischen Fracht der C5-Zuckerfraktion, die dadurch ihre Entsorgung sehr unwirtschaftlich macht, wird eine Verfahrensalternative zu Prozess 1.1 vorgeschlagen. Hierbei versucht man möglichst viel von der C5-Zuckerfraktion im Prozess zu verwenden, z.B. als Waschwasser bei der Reinigung der Faserfraktion oder Ligninpräzipitat (Prozess 1.2, Abb. 329). Somit kann die Menge an C5-Zuckerfraktion aus dem Sumpf der LM-Rückgewinnungskolonne reduziert werden. Man würde die eventuell anfallenden Entsorgungskosten für die C5-Zuckerfraktion minimieren, falls eine Weiterverarbeitung der C5-Zuckerfraktion nicht möglich wäre.

Bei der Rücksprache mit den Projektpartnern wurden Befürchtungen geäußert, dass sich durch die Rückführung des Sumpfes Nebenprodukte, wie z.B. Furfural, zu stark anreichern und sich diese hemmend auf die Hydrolyse, v.a. durch die Eintragung bei der Faserwäsche, auswirken. Außerdem entspricht diese Verfahrensalternative nicht dem Konzept einer Bioraffinerie, bei dem alle wichtigen Komponenten (d.h. Cellulose, Hemicellulose und Lignin) als Produkt gewonnen werden sollen. Aus diesem Grund wird diese Verfahrensalternative verworfen und ihre Ergebnisse werden im Weiteren nicht dargestellt.

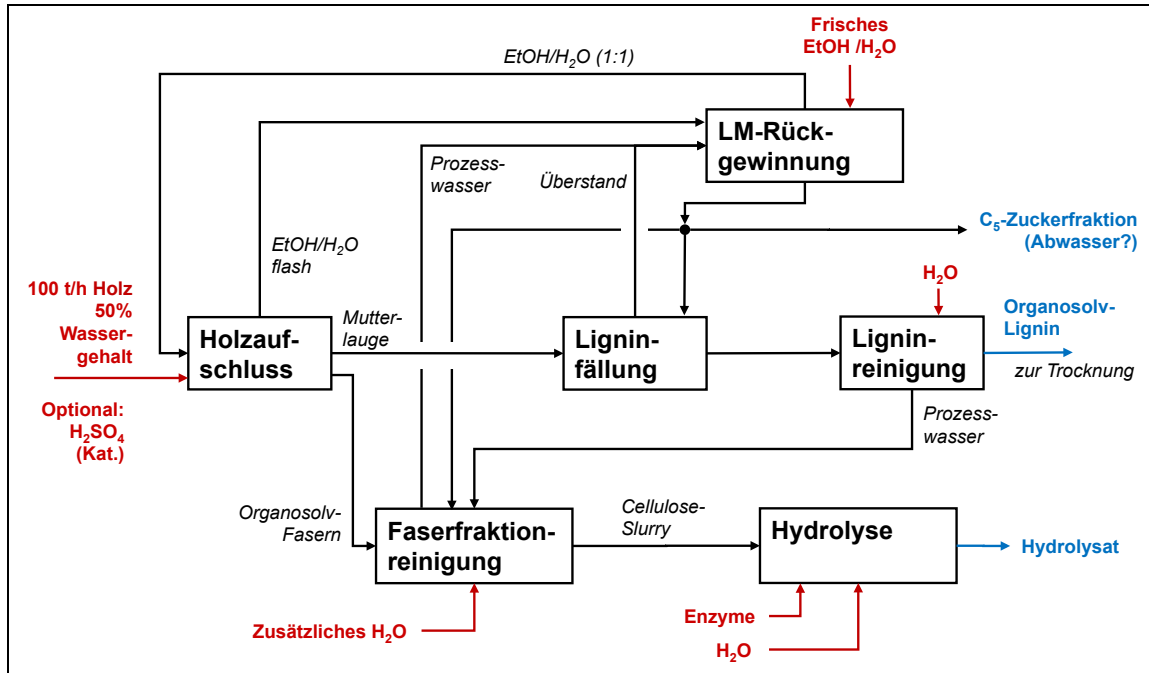


Abb. 329: Blockfließbild der Produktionsanlage, alternatives Verfahrenskonzept (Prozess 1.2) (Quelle: KIT-IIP)

#### 4.2.2.3 Annahmen für die Hydrolyse der Faserfraktion

Szenarien für die Hydrolyse der Faserfraktion basieren auf Daten aus Laboruntersuchungen der Projektpartner TU Kaiserslautern, Lehrgebiet Bioverfahrenstechnik, und des Fraunhofer IGB, Abteilung Molekulare Biotechnologie. In Tab. 104 sind die von den Projektpartnern zur Verfügung gestellten Hydrolyse-Szenarien zusammengefasst. Es werden die Feststoffkonzentrationen, Verweilzeiten und Umsätze dargestellt, weitere Angaben z.B. zur Enzymmenge und Aktivität sollten in der Pilotanlage überprüft werden und fließen bislang nicht in die Bewertung ein (vgl. Enzympreisbestimmung Kapitel 4.3.1.2.4).

Tab. 104: Hydrolyse-Szenarien für die Bewertung im AP 4 (Datenquelle: TU Kaiserslautern, Lehrgebiet Bioverfahrenstechnik (TU KL) und Fraunhofer IGB, Abteilung Molekulare Biotechnologie (Fh IGB))

Hydrolyse-Szenario	TU KI					Fh IGB			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Feststoffkonzentration [g/l]	100	100	300	200	200	60	130	200	200
Verweilzeit [h]	24	48	24	24	48	48	48	48	48
Umsatz Cellulose zu Glucose [g/l]	0,64	0,75	0,55	0,72	0,86	0,89	0,88	0,81	0,82
Umsatz Hemicellulose zu Xylose [g/l]	n.e.	n.e.	n.e.	~ 30	~ 30	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

n.e. = nicht ermittelt

Für die Bewertung im AP 4 wird das Hydrolyse-Szenario 5 als Basisfall übernommen. Dieses Szenario wird aufgrund des vergleichsweise hohen Umsatzes von Cellulose zu Glucose als das vielversprechendste eingeschätzt und hat sich in Vorabuntersuchungen bei Investitionen und Erlösen als das wirtschaftlichste herausgestellt.

#### 4.2.2.4 Zusammenfassung der Annahmen für die Prozessfahrweise

In Tab. 105 sind die Annahmen für die Prozessfahrweise des Bioraffinerieverfahrens zusammengestellt. Die Annahmen wurden in Absprache mit den Projektpartnern getroffen (vgl. Kap. 4.2.2.1, S. 336 und 4.2.2.2, S. 338) oder leiten sich aus den Hydrolyseszenarien ab (vgl. Kap. 4.2.2.3, S. 341). Sie dienen neben den Massenbilanzen als Grundlage für die Prozesssimulation mit *ASPEN PLUS*.

**Tab. 105: Zusammenfassung der Annahmen für die Prozessfahrweise zur Simulation, Flotte je 1:4**  
(Quelle: KIT-IIP)

Parameter		Wert	
<b>Holzaufschluss</b>		<b>Aufschluss ohne Schwefelsäure</b>	<b>Aufschluss mit Schwefelsäure</b>
	Druck	18 bar	18 bar
	Temperatur	180 °C	170 °C
	Aufenthaltsdauer	4 Stunden	2 Stunden
	Verhältnis Ethanol:Wasser	1:1	1:1
	Schwefelsäurekonzentration (bezogen auf Holz)	–	0,94 %
<b>Faserfraktion</b>	Wassergehalt nach Abtrennung	50 %	
	Wassergabe Reinigung	5-fache Menge der Festphase, 1. Wäsche EtOH/H <sub>2</sub> O-Gemisch, 2. Wäsche H <sub>2</sub> O	
<b>Ligninfällung</b>	Ethanolgehalt in Flüssigphase nach Fällung	20 %	
	Ligninausbeute	90 %	
<b>Ligninwäsche</b>	Wassergabe Wäsche	4-fache Menge an Lignin	
	Wassergehalt Lignin nach Fällung	50 %	
<b>Lignintrocknung</b>	Wassergehalt des Lignins nach Trocknung	10 %	
<b>Hydrolyse</b>	Feststoffkonzentration	20 %	
	Temperatur	50 °C	
	Aufenthaltsdauer	48 Stunden	
	Glucoseausbeute	86 %	

#### 4.2.2.5 Produktmengen, Bedarfe an Betriebsmitteln und Energie

Als Ergebnis der Modellierung der Stoff- und Energieströme in *ASPEN PLUS* können die Produktmengen, die Bedarfe an Betriebsstoffen und der Energiebedarf der Produktionsanlage abgeleitet werden. Analog der Annahme im Vorgängerprojekt wird eine jährliche Holzverarbeitung von 400.000 t TM und eine Betriebsdauer von 8.000 h/a angenommen. In Tab. 106a,b sind die Zusammensetzungen der Outputströme der Produktionsanlage bei einem Holzdurchsatz von 50 t TM Holz/h dargestellt.

**Tab. 106a: Outputströme der Produktionsanlage, Holzaufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Flotte 1:4, Verhältnis Ethanol zu Wasser 1:1, Aufschlusszeit 4 h, 50 t TM Holz/h (Quelle: BTS)**

	Hydrolysat (Glucosefraktion)		Organosolv-Lignin nach Trocknung		C5-Zuckerfraktion (Abwasser?)	
	[t/h]	[Masse-%]	[t/h]	[Masse-%]	[t/h]	[Masse-%]
<b>Cellulose</b>	3,09	2,79	–	–	–	–
<b>Hemicellulose</b>	3,75	3,38	–	–	–	–
<b>Lignin</b>	4,45	4,01	7,06	94,11	–	–
<b>Lignin gelöst</b>	0,07	0,06	0,003	0,03	0,76	0,43
<b>Xylose</b>	0,001	0,001	0,00	0,004	0,10	0,05
<b>C5-Oligomere</b>	0,03	0,02	0,01	0,09	2,02	1,14
<b>Essigsäure</b>	0,02	0,02	0,001	0,02	1,57	0,89
<b>Ameisensäure</b>	0,002	0,002	0,00	0,002	0,20	0,11
<b>Glucose</b>	18,96	17,11	–	–	–	–
<b>Ethanol</b>	0,59	0,54	0,00	0,03	0,0	0,00
<b>Wasser</b>	79,16	71,42	0,40	5,37	165,06	93,01
<b>Furfural</b>	0,02	0,02	0,001	0,01	0,37	0,21
<b>Rest</b>	0,68	0,62	0,02	0,32	7,38	4,16
<b>SUMME</b>	<b>110,84</b>	<b>100,00</b>	<b>7,51</b>	<b>100,00</b>	<b>177,45</b>	<b>100,00</b>

**Tab. 106b: Outputströme der Produktionsanlage, Holzaufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Flotte 1:4, Verhältnis Ethanol zu Wasser 1:1, Aufschlusszeit 2 h, 50 t TM Holz/h, Schwefelsäure 0,98 % bezogen auf Holz (Datenquelle: BTS)**

	Hydrolysat (Glucosefraktion)		Organosolv-Lignin nach Trocknung		C5-Zuckerfraktion (Abwasser?)	
	[t/h]	[Masse-%]	[t/h]	[Masse-%]	[t/h]	[Masse-%]
<b>Cellulose</b>	3,09	2,79	–	–	–	–
<b>Hemicellulose</b>	3,00	2,71	–	–	–	–
<b>Lignin</b>	4,15	3,74	7,34	93,35	–	–
<b>Lignin gelöst</b>	0,07	0,06	0,003	0,03	0,79	0,45
<b>Xylose</b>	0,02	0,02	0,006	0,07	1,67	0,96
<b>C5-Oligomere</b>	0,03	0,03	0,008	0,10	2,36	1,35
<b>Essigsäure</b>	0,02	0,02	0,001	0,02	1,48	0,85
<b>Ameisensäure</b>	0,001	0,00	0,00	0,00	0,05	0,03
<b>Glucose</b>	18,96	17,11	–	–	–	–
<b>Ethanol</b>	0,59	0,54	0,003	0,03	0,00	0,00
<b>Wasser</b>	80,20	72,36	0,48	6,06	160,64	92,18
<b>Furfural</b>	0,02	0,02	0,001	0,01	0,32	0,18
<b>Rest</b>	0,68	0,61	0,02	0,31	6,95	3,99
<b>SUMME</b>	<b>110,84</b>	<b>100,00</b>	<b>7,86</b>	<b>100,00</b>	<b>174,26</b>	<b>100,00</b>

Als Produkte für die nachfolgende ökonomische und ökologische Bewertung ergeben sich ca. 18,96 t/h Glucose (im Hydrolysat), ca. 4,45 bzw. 4,15 t/h Hydrolyse-Lignin (im Hydrolysat), ca. 2,1 bzw. 4,0 t/h C5-Zucker sowie ca 7,06 bzw. 7,34 t/h Organosolv-Lignin (nach Trocknung) bei den Aufschlüssen ohne bzw. mit Schwefelsäure. Die Bedarfe an Betriebsstoffen belaufen sich auf jeweils ca. 0,76 t/h Ethanol und ca. 200 t/h Wasser.

In Tab. 107 ist der Energiebedarf (Heizdampf, Kühlwasser, Elektrizität) der Produktionsanlage nach Berücksichtigung der anlageninternen Wärmeintegration dargestellt.



**Tab. 107: Energiebedarf der Produktionsanlage**, Holzaufschluss ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Flotte 1:4, Verhältnis Ethanol zu Wasser 1:1, Aufschlusszeit 4 h, 50 t TM Holz/h. Werte in Klammern beziehen sich auf den Holzaufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei unterschiedlichen Bedarfen, (Aufschluss siehe oben, zusätzlich 0,98 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzgl. Holz, Aufschlusszeit 2 h) (Quelle: BTS)

	Heizbedarf [MW]		Kühlbedarf [MW]	Elektrizität [MW]
	16 bar	1,5 bar		
<b>Aufschluss</b>	26,0 (23,0)			
<b>Verdichtung Lösemittel</b>				6,1
<b>Rückgewinnung Lösemittel</b>			-23,8 (-23,3)	
<b>Ligninfällung und -reinigung</b>			-2,3 (-2,3)	0,4
<b>Lignintrocknung</b>		6,2 (6,2)		0,2
<b>Wäsche Faserfraktion</b>				0,9
<b>Kühlung C5-Zuckerfraktion</b>			-6,1 (-6,2)	
<b>SUMME</b>	<b>26,0</b> <b>(23,0)</b>	<b>6,2</b> <b>(6,2)</b>	<b>-32,2</b> <b>(-31,8)</b>	<b>7,6</b>

#### 4.2.3 Offene Punkte bei der Überarbeitung des Verfahrenskonzepts

Als offene Punkte bei der Überarbeitung des Verfahrenskonzepts werden in Abschnitt 4.2.3.1 Ergebnisse einer Befragung der Projektpartner aus AP 1 zum Einsatz von Schwefelsäure beim Holzaufschluss und der Ligninfällung zusammengefasst. In Abschnitt 4.2.3.2 werden die bislang identifizierten Alternativen zur Verwertung der C5-Zuckerfraktion dargestellt (vgl. Abb. 328, S. 339) und in Abschnitt 4.2.3.3 (S. 348ff) wird eine Literaturrecherche zu Verwertungsmöglichkeiten für Furfural zusammengefasst.

##### 4.2.3.1 Einsatz von Schwefelsäure für den Holzaufschluss und die Fällung von Lignin

Die Vor- und Nachteile des Einsatzes von Schwefelsäure im Holzaufschluss konnten bislang nicht vollständig quantitativ auf Grundlage der Massenbilanzen erkannt werden. Daher wurde eine qualitative Befragung der Projektpartner durchgeführt, um mögliche Auswirkungen zu erfassen und ggf. quantitative Rückschlüsse zu ziehen.

Nach Informationen der Universität Hamburg bzw. TI kann der Einsatz von Schwefelsäure beim Holzaufschluss Rohstoffeffekte verbessern, d.h. Schwefelsäure begünstigt die Entfernung von Extrakten, Fetten, Wachsen und v.a. Aschegehalten aus der Rinde bei schlechteren Holzqualitäten, die sich sonst negativ auf die Ligninqualität auswirken könnten. Die Untersuchung, inwieweit dies die Ausbeute und die Eigenschaften (z.B. Molmassen der Lignine) der Wertprodukte verbessern oder beeinflussen kann, ist noch nicht abgeschlossen.

Die Notwendigkeit der Verwendung von Duplexstahl für die druckbeanspruchten Anlagenteile, z.B. beim Holzaufschluss, konnte bislang nicht gezeigt werden. Für die Pilotanlage wurde aus Sicherheitsgründen Duplexstahl gewählt. Die Preisunterschiede zu Edelstahl können wahrscheinlich durch qualitativ hochwertigere Materialeigenschaften von Duplexstahl, z.B. durch geringere notwendige Wandstärken der Behälter und geringeren Wartungsaufwand, ausgeglichen werden (Information Partner CBP). Dies ist für eine Großanlage noch zu überprüfen.

Nach Informationen der Partner UNI-HH/TI und BTS ist für die Verdünnungs- und destillative Fällung des Lignins ein Zusatz von Säure erforderlich (z.B. durch Nachdotierung,  $\text{pH} < 2$ ), weil sonst eine Abtrennung des Lignins nicht möglich ist, da sich keine Agglomerate ausbilden. Allerdings konnten auch gute Fällungsergebnisse durch einfache Verdünnung der Mutterlauge mit kaltem Wasser erfolgreich erzielt werden (Information Partner ICT). Versuche in der Pilotanlage zeigten, dass für die Verdünnungsfällung eine Ansäuerung nur wenig bis keinen Einfluss auf die Fällung von Lignin hat, sondern Rührgeschwindigkeiten oder ähnliche physikalische Effekte ausschlaggebend sind (Information Partner CBP). Auf Grund dieser qualitativen Einschätzungen wird der Einsatz von Schwefelsäure als Katalysator für den Aufschluss als Alternative mit in die Bewertung des Verfahrenskonzepts aufgenommen. Der Einsatz von Schwefelsäure zur Verbesserung der Ligninfällung (Verdünnungsfällung) wird als gering eingeschätzt und wird daher nicht berechnet.

#### 4.2.3.2 Verwertungsmöglichkeiten für die niedrigkonzentrierte C5-Zuckerfraktion

Der größte Anteil an Hemicellulose verbleibt nach dem Holzaufschluss in der Mutterlauge als Xylose, C5-Oligomere, und Aufschluss-Nebenprodukte wie z.B. Essigsäure und sonstige Kohlenhydrate. Diese gelösten Komponenten verbleiben auch nach der Ligninfällung und Ethanol-Rückgewinnung weiterhin in der Mutterlauge und sammeln sich im Sumpf der Destillationskolonne an. Der Sumpfstrom bzw. die C5-Zuckerfraktion für den Aufschluss ohne und mit Schwefelsäure hat folgende Zusammensetzung (vgl. Tab. 108; siehe auch Tab. 106a und b):

**Tab. 108: Zusammensetzung der C5-Zuckerfraktion für Aufschluss ohne und mit Schwefelsäure (Quelle: BTS)**

	ohne $\text{H}_2\text{SO}_4$ [%]	mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ [%]
<b>gelöstes Lignin</b>	0,43	0,45
<b>Xylose</b>	0,05	0,96
<b>C5-Oligomere</b>	1,14	1,36
<b>Essigsäure</b>	0,89	0,85
<b>Ameisensäure</b>	0,11	0,03
<b>Furfural</b>	0,21	0,18
<b>Wasser</b>	93,01	92,18
<b>Rest</b>	4,16	3,99

Unter „Rest“ werden alle gelösten Komponenten wie z.B. Zucker-Abbauprodukte, Kohlenhydrate, Furane und anorganische Verbindungen zusammengefasst. Die C5-Zuckerfraktion beträgt ca. 177 t/h.

Die Berücksichtigung der Erlöse für Xylose und Oligopentosen im Sumpfstrom bzw. der C5-Zuckerfraktion ist zurzeit ohne weitere Aufarbeitungsschritte nicht möglich, weil ihre Konzentration relativ niedrig und vergleichbar mit der Konzentration der Begleitstoffe ist. Da aber eine weitere Verwertung wünschenswert ist, wird die Menge an C5-Zuckern als Produkt bei der Berechnung von Erlösen mit einbezogen. Andererseits können sowohl die große Anzahl an gelösten Komponenten als auch die relativ niedrige Konzentration der jeweiligen Komponente große Probleme bei der Aufreinigung bereiten.

Folgende Alternativen werden derzeit als möglich erachtet:

1. Weitere Aufarbeitungsschritte:

Eine rein destillative Aufarbeitung ist in diesem Fall schwer anwendbar, weil fast alle Komponenten entweder als Hochsieder oder als gelöste Feststoffe vorhanden sind. Abhilfe könnte ein ähnliches Aufreinigungsverfahren wie in der Zuckerherstellung schaffen, bei dem die unerwünschten Begleitstoffe zunächst durch Fällung entfernt werden und dann der Zucker durch Kristallisation gewonnen wird. Auch ein adsorptives Trennverfahren (z.B. auf Ionentauscher), das die Wertstoffe selektiv adsorbiert und daher gleichzeitig die Konzentration deutlich erhöht, könnte machbar sein. Weitere detaillierte Untersuchungen sind jedoch notwendig.

2. Fermentative Verwertung der gelösten Kohlenhydrate:

Hierbei werden die gelösten C5-Zucker (z.B. Xylose und Oligopentosen) als Energiequelle für Mikroorganismen, die diese Zuckerart verstoffwechseln können, genutzt. Der Sumpfstrom bzw. die C5-Zuckerfraktion können separat fermentativ verwertet werden oder gemeinsam mit der Cellulose-Faserfraktion in der enzymatischen Hydrolyse verwertet werden, um dort die Oligopentosen mit Hilfe der Xylanase aufzuschließen. Allerdings wird zurzeit die Möglichkeit die C5- und C6-Zuckerfraktion zusammenzuführen und gemeinsam im Hydrolysereaktor enzymatisch umzusetzen nicht weiter betrachtet, insbesondere weil diese Vorgehensweise den Verlust der Eigenschaft als Raffinerieprozess, d.h. in diesem Fall der Trennung der C5- und der C6-Fraktion, bedeutet. Weitere Bemühungen sind notwendig, um den inhibierenden Einfluss der Begleitstoffe (z.B. Furfural, Abbauprodukte) zu untersuchen.

3. Entsorgung als Abwasser:

Für den Fall, dass keine Verwertungsmöglichkeit für die C5-Zuckerfraktion gefunden werden können, fallen sehr hohe Zusatzkosten für die Abwasserbehandlung an. Auf Grundlage der Stoffstrommodellierung mit ASPEN werden diese Kosten für eine Abwasserentsorgung geschätzt. Der theoretische TOC-Wert<sup>33</sup> bei der oben gezeigten Abwasserzusammensetzung (vgl. Tab. 109) beläuft sich auf rund 30.000 mg/L. Schätzungen ergeben zusätzliche Kosten in Höhe von 75 bis 135 Mio €/a, dies entspräche eine Erhöhung der Ligninherstellkosten um 1.130 bis 2.320 €/t. Die große hydraulische Last von ca. 1,4 Mio. m<sup>3</sup>/a kann u.U. die installierte Anlagengröße überschreiten, eine Erweiterung der Abwasseraufbereitung wäre notwendig. Unter diesen Annahmen ist die Wirtschaftlichkeit der Bioraffinerie nicht mehr gegeben. Daher sollten weitere Verwertungsmöglichkeiten für die C5-Zuckerfraktion, wie z.B. Verfahren zur Abtrennung der einzelnen Nebenprodukte oder als Nährstoff für eine Enzymproduktion, gefunden werden um Stoffströme zu schließen und den Bioraffineriedanken zu vervollständigen. In Abschnitt 4.2.3.3 wird dies am Beispiel Furfural betrachtet.

<sup>33</sup> TOC: *Total Organic Carbon*; berechnet nach Molekularzusammensetzung, z.B. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Ethanol) entspricht 52 (Mol)% C-Anteil. Für Lignin wurden 72 %, für Oligopentose (wie Xylose) 40 % und für den Rest 40 % C-Anteil angenommen.

Außerdem zu berücksichtigen wären zusätzliche Emissionen. Nimmt man an, dass sich die C5-Zuckerfraktion ähnlich zusammensetzt wie die Abwässer einer grünen Bioraffinerie auf Basis Gras<sup>34</sup> so stiegen z.B. die Wirkungskategorie Klimawandel um 14 t CO<sub>2</sub>-, die Versauerung um 0,005 t SO<sub>2</sub>- und die Eutrophierung um 0,047 t PO<sub>4</sub>-Äquivalente/h an. In diesen Wirkungskategorien läge die Bioraffinerie trotzdem unter denen der Referenzprozesse.

#### Fazit:

- Die Suche nach einer geeigneten Verwertung des Sumpfstroms ist ein kritischer Punkt in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Bioraffinerie-Prozesses.
- Ohne eine geeignete Verwertung des Sumpfstromes bzw. der C5-Zuckerfraktion müssen sehr hohe Kosten für die Abwasserbehandlung berücksichtigt werden, wodurch das gesamte Verfahren unwirtschaftlich wird.
- Erste Ansätze (z.B. Laborversuche) zur Verwertung der C5-Zuckerfraktion zeigten eine positive Verwertbarkeit. Weiterhin sind technische Verbesserungen zu erwarten (z.B. verbesserte Rückführbarkeit des Prozesswassers). Die tatsächliche Zusammensetzung der C5-Zuckerfraktion sollte in der Pilotanlage ermittelt sowie Lösungsansätze getestet und bewertet werden.

Im folgenden Abschnitt wird in einer Literaturrecherche die Verwertungsmöglichkeiten weiterer Produkte in der C5-Zuckerfraktion am Beispiel Furfural als Ausblick für Verwertungsmöglichkeiten dieser Fraktion dargestellt.

#### **4.2.3.3 Literaturrecherche zu Verwertungsmöglichkeiten furfuralhaltiger Ströme**

Furfural gilt als Hemmstoff für die Fermentation und für den biologischen Abbau von Abwasserinhaltsstoffen. Insbesondere aufgrund des negativen Einflusses auf die Fermentation wurde im Vorgängerprojekt eine Anreicherung des Furfurals in einem Seitenstrom der Destillationskolonne modelliert um eine Anreicherung in den Lösemitteln, die in den Prozess rückgeführt werden, zu verringern. Ohne eine weitere Aufarbeitung dieses Stromes wurde dieser Strom zunächst als Abwasserstrom deklariert. Die Schätzung der Abwasserkosten auf Basis der Zusammensetzung des Seitenstromes der Destillationskolonne<sup>35</sup> im ursprünglichen Prozess 1.0 führt zu enormen Kosten von ca. 92 €/m<sup>3</sup>, bzw. ca. 14 Mio. €/a<sup>36</sup>. Bezogen auf die Produktionsmenge von Glucose im Prozess 1.0 (ca. 17,6 t/h) entspräche dies zusätzlichen Kosten von ca. 100 €/t Glucose. Eine Anreicherung des Furfurals ohne eine weitergehende Verwertung ist somit nicht wirtschaftlich.

Da bislang keine Konzepte für eine weitergehende Verwertung des Furfurals vorliegen, wird, wie in Kap. 4.2.2 dargestellt, im Rahmen des überarbeiteten Verfahrenskonzeptes eine Anreicherung des Furfurals in einem Seitenstrom der Destillationskolonne zunächst nicht weiter betrachtet. Im Verfahrenskonzept befindet sich das Furfural nun, neben anderen Abbau- und Umwandlungsprodukten der Hemicellulose, im Sumpf der Destillationskolonne (C5-Zuckerfraktion) (vgl. Abb. 328 sowie Kap. 4.2.2).

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurden mögliche Verwertungswege, d.h. Separationstechniken zur Aufbereitung von Furfural als Produkt, Abbaumöglichkeiten für Furfural zur Biogasproduktion und Möglichkeiten zur Aufbereitung furfuralhaltiger Abwässer, ermittelt, die nachfolgend er-

<sup>34</sup> Ecoinvent Centre, 2010: Datensatz „Behandlung, Abwasser Grasraffinerie, in Abwasserreinigung, Gr.Kl. 3“

<sup>35</sup> Ca. 15,1 t/h mit ca. 94 % Wasser (ca. 14,2 t/h), ca. 4,6 % Furfural (ca. 0,7 t/h) und ca. 1,3 % Ethanol (ca. 0,2 t/h), d.h. ca. 36 kg TOC/m<sup>3</sup> Abwasser.

<sup>36</sup> Unter der Annahme von Abwasserkosten von ca. 3,15 €/kg TOC + 0,95 €/m<sup>3</sup> (Quelle: Evonik)

läutert werden. Inwieweit diese Verfahren für die Lignocellulose-Bioraffinerie zum Einsatz kommen können, muss im Weiteren geklärt werden.

#### 4.2.3.3.1 Separationstechniken für Furfural zur Aufbereitung als Produkt

Furfural wird kommerziell aus Biomasse hergestellt und dient als Ausgangsmaterial für Furan und Phenol (vgl. Mamman et al., 2008, Australian Government, 2006). Die Welt-Jahresproduktion lag im Jahr 2005 bei ca. 280.000 t/a (vgl. Mamman et al., 2008, Win, 2005). Die Preise für Furfural<sup>37</sup> liegen zwischen ca. 290 und 872 €/t (berechnet nach Mamman et al., 2008) bzw. bei ca. 1,28 €/kg (vgl. Arato et al., 2005). Die in der Literatur aufgeführten Separationstechniken für Furfural werden zusammenfassend in Tab. 109 aufgelistet.

**Tab. 109: Separationstechniken für Furfural – Literaturübersicht** (Quelle: KIT-IIP)

Separationstechnik	Quelle	Anmerkungen
Wasserdampfdestillation	Hoydonckx et al, 2007 Mamman et al. 2008 Australian Government, 2006	- ältester Furfural-Prozess (Quaker Oats Prozess) - Wasserdampfdestillation eines Schwefelsäureaufschlusses von Biomasse - 50 % Ausbeute
Destillation mit überhitztem Dampf	Hoydonckx et al, 2007 Mamman et al. 2008	- kontinuierlicher Prozess
Azeotrope Destillation	Vila et al., 2003 Fele et al. 2003	- Destillat bildet im Dekanter zwei Phasen - weitere Reinigungsdestillation - bis zu 99,5 % Rückgewinnung, hohe Reinheit
Adsorptives Verfahren	Patent DE 3941528	- Adsorption von Furfural an Polymer, Festbettverfahren - Desorption mittels Alkoholen (1–3 C) - Destillative Anreicherung
Flüssig-flüssig Extraktion	Lenzing AG, 1986 Mamman et al. 2008	- Gegenstromextraktion mit org. Lösungsmittel von furfuralhaltigem Brüdenkondensat bei der Herstellung von Zellstoff - Stripp- und Aufreinigungskolonnen mit Destillationshilfsmitteln - Extraktion mit CO <sub>2</sub> (Mamman et al. 2008)
Nanofiltration	Qi et al., 2011	- Entfernung von Furfural aus Glucose-Xylose-Furfural-Mischungen - mit kommerziellen Membranen Furfuralentfernung von 10-30% - durch technische Innovationen bessere Trennung erwartet

<sup>37</sup> Jeweils umgerechnet in €, Stand Jun 2005

#### 4.2.3.3.2 Anaerober biologischer Abbau von Furfural – Methanproduktion und Abwasserbehandlung

Ein biologischer Abbau von Furfural im Rahmen der anaeroben Abwasserbehandlung oder zur Erzeugung von Biogas ist möglich. Zur Produktion von Methan (anaerober Abbau) müssen sich die Abbauorganismen zunächst an die Furfuralbedingungen anpassen (Anpassungszeit bis zu drei Monaten, vgl. Wirtz et al., 1993). Im anaeroben Abbau können sulfatreduzierende Bakterien Furfural zu Acetat umsetzen, welches von weiteren Organismen zu Methan umgesetzt wird (vgl. Rivard et al., 1991).

Tab. 110 fasst die im Rahmen der Literaturstudie recherchierten Techniken zum anaeroben Abbau von furfuralhaltigen Substraten zusammen.

Für den Fall einer notwendigen anaeroben Aufbereitung furfuralhaltiger Abwasserströme aus dem Projekt, müssen diese Ströme in Vorversuchen fallspezifisch untersucht werden. Dies gilt sowohl für eine Zumischung in eine (bestehende) Biogasanlage als auch eine Einleitung und evtl. notwendige Anpassung einer Kläranlage am Standort.

**Tab. 110: Verfahren zum anaeroben biologischen Abbau von furfuralhaltigen Substraten - Literaturübersicht** (Quelle: KIT-IIP)

Verfahren/Technologie	Quelle	Anmerkungen
Continuous stirred tank reactor (Biogasanlage im Labormaßstab)	Rivard et al. 1991	- Untersuchung der Abbaureaktion von Furfural zu Methan und Kohlendioxid im Labormaßstab - Furfuralumsetzung von 80 % - Methan / CO <sub>2</sub> Verhältnis: 1,8 / 1
Anaerobic filter treatment	Harris et al., 1992	- Abwasser aus Quaker Oats Prozess - Spuren von Furfural enthalten - 3.300 mg CSB/l - 90 % CSB-Abbau bei 3 – 11 mg CSB/l/d
Upflow anaerobic filter, upflow blanket filter	Wirtz et al., 1993	- Abwasseraufbereitung aus Furfuralproduktion - 13.000 mg CSB/l, Essigsäure Hauptlieferant für CSB - 90 % CSB Abbau, 98 % Abbau von Furfural - Nährstoffe werden zugesetzt
Anaerobic mixed biofilm reactor	Romano et al., 2008	- Co-Fermentation von Zwiebelsaft und aerobem Klärschlamm

### 4.3 Nachhaltigkeitsbewertung der Lignocellulose-Bioraffinerie Wertschöpfungskette

Die Arbeiten im AP 4.3 untergliedern sich in die Arbeiten zur ökonomischen Bewertung, zur ökologischen Bewertung, zur Entwicklung von Nachhaltigkeitsindikatoren sowie die Zusammenführung der Ergebnisse in der Nachhaltigkeitsbewertung. Im Rahmen der ökonomischen Bewertung werden auf Basis der modellierten Stoff- und Energieströme die Schätzung der Investitionen sowie die Schätzung der Kosten und Erlöse durchgeführt, welche Grundlage für die Ermittlung der Her-

stellkosten für Lignin bzw. Glucose sind. Im Rahmen der ökologischen Bewertung werden, ebenfalls auf Basis der modellierten Stoff- und Energieströme, verschiedene Kennzahlen zur Umweltwirkungsabschätzung (bspw. CO<sub>2</sub>-Äquivalente, KEA<sub>fossil</sub>) ermittelt. Die Einbeziehung relevanter Vorketten zur Bereitstellung von Energie und Betriebsstoffen erfolgt unter Verwendung der Datenbank ecoinvent v2.2<sup>38</sup> und einer Modellierung der Stoff- und Energieströme mit UMBERTO<sup>39</sup>. Zur Einordnung der Ergebnisse wird die Prozesskette im Zuge einer vergleichenden ökologischen Bewertung mit fossilen Referenzprozessen und alternativen Biomasse-Nutzungspfaden verglichen. Im Rahmen der Nachhaltigkeitsbewertung erfolgt darüber hinaus eine Einbeziehung unterschiedlicher ökonomischer, ökologischer sowie sozialer Aspekte.

### 4.3.1 Ökonomische Bewertung

Zur Aktualisierung der Annahmen für die ökonomische Bewertung der großtechnischen Umsetzung des Anlagenkonzeptes wurden, ausgehend von den Ergebnissen des Vorgängerprojektes, Preisrecherchen für Produkte, Betriebsmittel und Energie durchgeführt. Als vorläufige Endprodukte der großtechnischen Realisierung der Lignocellulose-Bioraffinerie werden Organosolv-Lignin (schwefelfrei, getrocknet, Restfeuchte ca. 10 Gew.-%), Hydrolyse-Lignin (ca. 50 % Wassergehalt), Glucose (in Lösung, ca. 19 Gew.-%) und C5-Zucker (in Lösung ca. 1,2 – 2,3 Gew.-%) betrachtet.

Im Rahmen der ökonomischen Analysen werden die Herstellkosten für Lignin berechnet, wobei die erwarteten Erlöse für die Nebenprodukte (Glucose, C5-Zucker und Hydrolyse-Lignin) als Gutschriften in die Berechnungen einfließen. Die Herstellkosten für Lignin werden mit dem Phenol-Spot-Preis (Mittelwert Jul 2010 – Jun 2013: ca. 1.265 €/t) als Referenz verglichen (50 % als Richtgröße). Der Basispreis für das Hydrolyse-Lignin wird über dessen Heizwert bei 50 % Wassergehalt ermittelt. Der Basispreis für Glucose wird am Weltmarktpreis für Rohzucker orientiert (Mittelwert Jul 2010 – Jun 2013: ca. 390 €/t).

#### 4.3.1.1 Preisrecherchen – Produkte

##### 4.3.1.1.1 Phenolpreis

Die Preisannahme für das durch Lignin (teilweise) ersetzbare Phenol ist eine wichtige Stellgröße in den Sensitivitätsanalysen der Simulationsrechnungen. Hier bestehen prinzipiell zwei Optionen, den Preis zu bestimmen: zum einen ist ein Phenolpreis von ICIS<sup>40</sup> als Spotpreis Deutschland veröffentlicht. Diese Werte sind in der oberen Kurve der Graphik in Abb. 330 für den Zeitraum Januar 2008 – Juni 2013 dargestellt. Der Mittelwert von Juli 2010 – Juni 2013 liegt bei ca. 1.265 €/t. Nachteil dieser Preise ist jedoch, dass nur geringe Mengen Phenol überhaupt am Spotmarkt gehandelt werden und daher diese Werte als zu hoch eingestuft werden müssen, weil sie nicht marktgerecht ermittelt wurden.

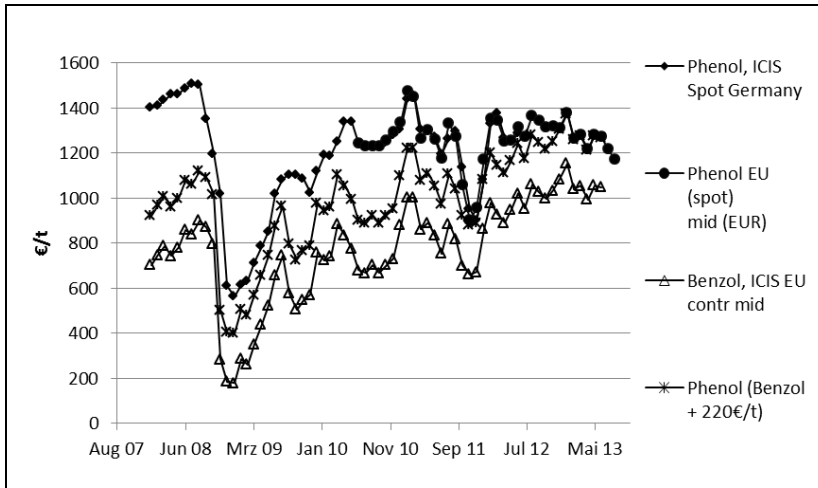
Die wesentlichen Mengen am Markt werden kontrahiert, da hohe Volumina für die Aceton-Synthese (Hock-Verfahren) durch wenige Hersteller produziert werden. Diese Hersteller gehen vom Rohstoff Benzol aus, dessen Preise ebenfalls von ICIS publiziert werden, und zwar als Kontraktpreise in der Europäischen Union. Die Mittelwerte sind im unteren Graphen aufgetragen; sie be-

<sup>38</sup> Ecoinvent Centre (2007): Ecoinvent data v2.2. ecoinvent reports No. 1 – 25. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf.

<sup>39</sup> Kommerzielle Software zur Modellierung und Visualisierung von Stoff- und Energieflüssen mit dem Ziel der Analyse und Optimierung von Prozessketten.

<sup>40</sup> International Chemical Information Service

tragen im Durchschnitt der letzten drei Jahre 895 €/t. Große Abnehmer zahlen üblicherweise einen Abschlag von bis zu ca. 10 %. Nach langjährigen Erfahrungen bei der Evonik Degussa GmbH betragen die Umarbeitungskosten zu Phenol ca. 220 €/t, so dass sich der Phenolpreis als Summe der beiden Kostenpositionen Benzol (ICIS, Kontrakt) + Umarbeitungskosten ausdrücken lässt. Die Summe ist in Abb. 330 als mittlerer Graph aufgetragen, der einem Mittelwert (Juli 2010 - Juni 2013) von 1.115 €/t entspricht.

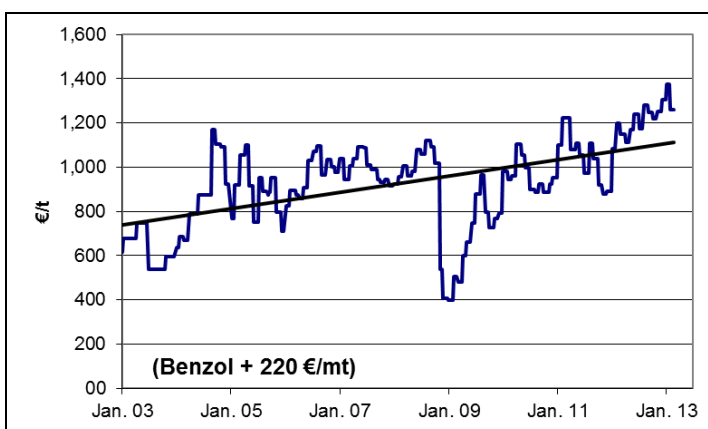


**Abb. 330: Phenol- und Benzolpreise** (Quelle: KIT-IIP, Daten aus ICIS Chemical Business, und Evonik)

Die Entwicklung des Benzol- plus Umarbeitungspreises wird in Abb. 331 dargestellt. Der langjährige arithmetische Mittelwert (Januar 2003 bis Juni 2013) liegt bei 934 €/t.

Als Ligninpreis für die ökonomische Bewertung wird eine Preisspanne von 400 – 800 € betrachtet, für den Basisfall werden 50 % des Mittelwerts der Phenolpreise (Spotpreis) von Jul 2010 bis Jun 2013 (1.245 €/t) herangezogen, dies entspricht ca. 630 €/t. Der Mittelwert für den Phenol-Kontraktpreis beträgt 1.115 €/t.

Der übliche Abschlag für Großabnehmer und Kosten für eine Entwicklung und Markteinführung von geänderten Rezepturen sind eigentlich zu berücksichtigen. Dies wurde der Einfachheit halber hier nicht berücksichtigt.



**Abb. 331: Benzolpreis (Phenol plus Umarbeitungskosten)** (Quelle: KIT-IIP, Daten aus ICIS Chemical Business, und Evonik)



#### 4.3.1.1.2 Zuckerpreis

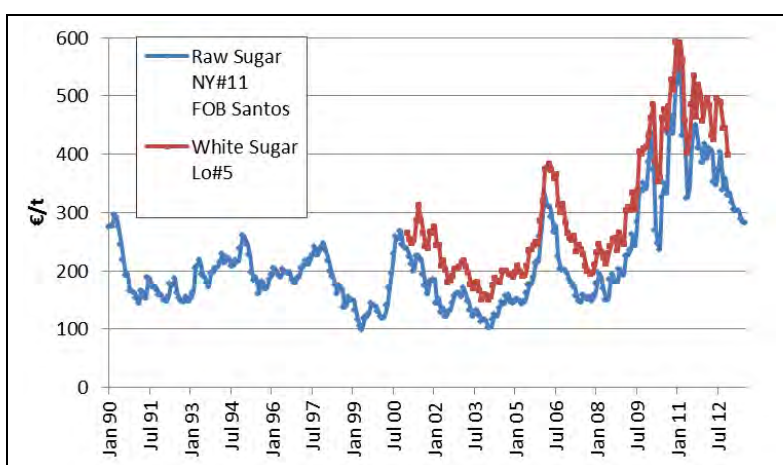
Den ‚Benchmark‘ für die im Rahmen des Vorgängerprojektes ermittelten Kosten für Glucose stellt bislang der veröffentlichte Rohzuckerpreis dar. Der Vergleich zwischen Kosten einerseits und Preis andererseits ist zwar generell unzulässig, kann hier jedoch mangels öffentlich zugänglicher Daten für die Kostenbasis der Zuckerproduktion schwerlich anders erfolgen.

Die Addition von Gemeinkosten, Margen usw. zur Ermittlung eines Verkaufspreises der in der Bioraffinerie erzeugten Glucose führt andererseits zu Werten, die beispielsweise stark vom Standort der Anlage („grüne Wiese“ oder Verbundstandort) und den Kosten der Rohstoffquellen abhängen. Als Standard wird somit der Preis für Rohzucker angesetzt, wie er an der New Yorker Rohstoffbörse als Future (NY#11) gehandelt wird. Gezeigt wird in Abb. 332 der Ultimopreis des nächstterminierten Kontraktes seit 1990<sup>41</sup>. Der Mittelwert des Preises für den Zeitraum von Juli 2010 bis Jun 2013 liegt bei ca. 390 €/t.

Der Preis für europäischen Weißzucker ist ebenfalls in der Graphik gezeigt, allerdings für den Zeitraum ab dem Jahr 2001. Weißzucker ist eine Qualität, die an der Londoner Rohstoffbörse als Warenterminkontrakt (Future LN#5) gehandelt wird<sup>42</sup>. Auch hier ist der Ultimopreis des nächstterminierten Kontraktes angegeben. Im gleichen Vergleichszeitraum liegt er um ca. 75 €/t höher als Rohzucker bei ca. 465 €/t. Hierbei ist zu beachten, dass Weißzucker eine in Europa aus Rübenzucker gehandelte Qualität bedeutet, während Rohzucker allgemein aus Zuckerrohr hergestellt wird. Der europäische Weißzucker wurde in der Vergangenheit nicht frei gehandelt, sondern im Rahmen eines regulierten Marktes preislich festgesetzt. Diese Regulierungen werden jedoch sukzessive abgeschafft, so dass Weltmarktpreise zunehmend Bedeutung erhalten.

Für die Industrie, die Zucker als Rohstoff benötigt, ist eine dem Rohzucker vergleichbare Qualität in der Regel einsetzbar, so z. B. für Fermentationszwecke. Insofern ist die Annahme des preisgünstigeren Rohzuckerpreises gerechtfertigt, umso mehr als dass selbst bei zusätzlichen Transportkosten per Schiff aus Südamerika teilweise günstigere Preise erzielt werden als in Europa.

Für die Ermittlung des Zuckererlöses als Gutschrift bei der Ermittlung der Herstellkosten für Lignin wird der Preis für Glucose an den Weltmarktpreisen für Zucker aus Brasilien (*raw sugar*) bzw. aus Deutschland (*white sugar*) orientiert (Preisentwicklung bis 2012 vgl. Abb. 332).



**Abb. 332: Preise für Rohzucker und Weißzucker** (Datenquelle: Evonik, Daten aus [www.barchart.com](http://www.barchart.com))

<sup>41</sup> Quelle: <http://www.barchart.com/futures/commodities/SB>

<sup>42</sup> Quelle: <http://www.barchart.com/futures/commodities/SW>

Der Anstieg der Zuckerpreise von 2010 bis 2011 ist auf verminderte Erträge aufgrund von geringen Zuckererträgen während Trockenperioden zurückzuführen. Seit dem Höchststand in 2010 ist der Zuckerpreis wieder stetig gefallen und in den kommenden Jahren wird mit konstant hohen Zuckererträgen gerechnet, so dass sich die Preissituation für Zucker weiter entspannen sollte.

Zudem wird für Großabnehmer üblicherweise ein erheblicher Preisabschlag gewährt, so dass der tatsächliche Erlös für die Zucker deutlich niedriger ausfallen kann.

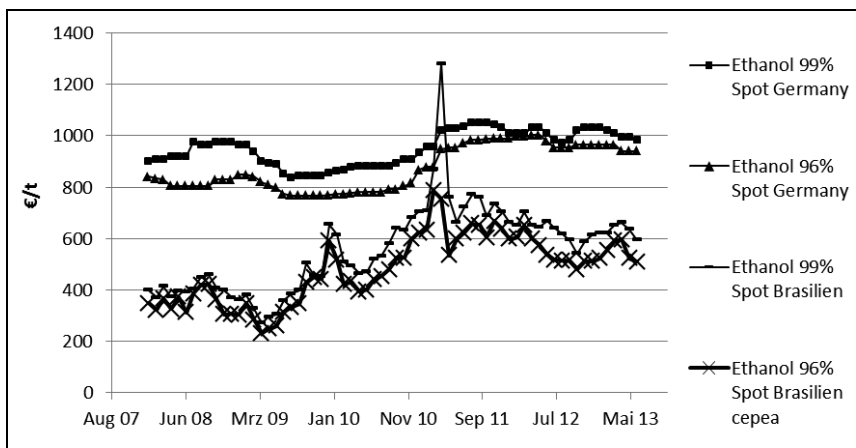
#### 4.3.1.2 Preisrecherchen – Roh-/Betriebsstoffe, Energie

##### 4.3.1.2.1 Holzpreis

Die aktuellen Ergebnisse der Studie zum Holzpotenzial am TI zeigen, dass der Industrieholzpreis für Buche innerhalb eines Jahres um ca. 21 % gestiegen ist. Gründe dafür sind die anspringende Konjunktur und die zunehmende energetische Nutzung von Holz. Die Rohstoffpreise von Buchenholz werden deshalb von 70 €/t TM (Vorgängerprojekt) auf 100 €/t TM frei Werk in der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung angepasst.

##### 4.3.1.2.2 Ethanolpreis

Einer der wesentlichen chemischen Rohstoffe der betrachteten LC Bioraffinerie ist das Ethanol, das im Organolsolv-Verfahren eingesetzt wird. Dieses ist in der Aufschlusslösung zu 50 % enthalten, wird anschließend jedoch größtenteils abdestilliert und wiederverwendet. In Abb. 333 sind die Preise für Ethylalkohol in 96 %iger und 99 %iger Qualität dargestellt: Zum einen für Spotmengen in Deutschland (frei Hafen geliefert) seit dem Jahr 2008 (Quelle: ICIS), zum anderen für Brasilien, frei Werk, steuerfrei (Quelle: CEPEA<sup>43</sup>), umgerechnet mit Kurs vom ersten Arbeitstag im Monat.



**Abb. 333: Ethanolpreise** (Datenquelle: Evonik, Daten aus ICIS Chemical Business (Deutschland), CEPEA (Brasilien))

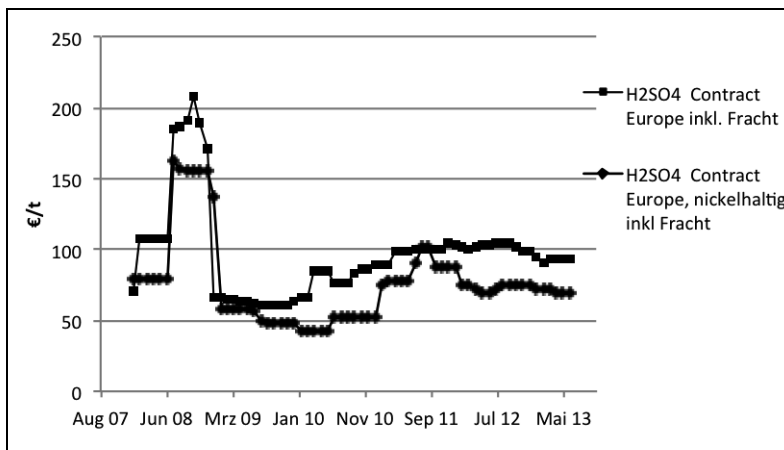
Die Daten wurden von Volumina auf Gewicht umgerechnet mit 0,794 kg/l (99 %) bzw. 0,808 kg/l (96 %). Der ICIS-Durchschnittspreis für Deutschland der letzten drei Jahre (Jul 2010- Jun 2013) für 96 %-ige Ware beträgt ca. 933 €/t. Brasilianischer Alkohol, der ausschließlich aus Zuckerrohr hergestellt wird, liegt kostenmäßig stark darunter mit im Mittel 575 €/t, ist aber in Deutschland nur verzollt und versteuert zu beziehen. Die Preisannahme für Ethanol würde sich in dem Falle ändern müssen, da man von einer ‚captive use‘-Ware, die für den Eigenbedarf produziert wird, ausgeht.

<sup>43</sup> [www.cepea.esalq.usp.br/alcool](http://www.cepea.esalq.usp.br/alcool)

Dies kann ganz oder teilweise der Fall sein und würde die Kosten für diesen Rohstoff um den Preis der zusätzlichen investitionsabhängigen Kosten für die Herstellung verringern. Für eine erste Abschätzung kann für diesen Fall der Preis für Ethanol aus dem Vorgängervorhaben (500 €/t) verwendet werden.

#### 4.3.1.2.3 Schwefelsäurepreis

Schwefelsäure ist ein weiterer Chemierohstoff, der in die Kostenkalkulation für eine der untersuchten Aufschlussvarianten eingeht. Dargestellt werden in Abb. 334 die Preisentwicklungen des *Fertilizer Market Bulletin* (FMB) für zwei Qualitäten sehr unterschiedlicher Natur. Die preiswertere nickelhaltige Schwefelsäure kommt aus Gründen der wahrscheinlichen Kontamination der Endprodukte nicht für den Einsatz im Aufschluss in Frage. Die Preisannahme basiert demnach auf der höheren Qualität, deren Mittelwert von Jun 2010 bis Jul 2013 bei ca. 96 €/t inkl. Fracht liegt.



**Abb. 334: Preisentwicklung Schwefelsäure** (Datenquelle: Evonoik, KIT-IIP, Daten aus Fertilizer Market Bulletin)

#### 4.3.1.2.4 Enzympreis

Bisher sind keine Informationen zur Aktivität und zugehörigem Preis der eingesetzten Enzyme für die Bewertung im AP 4 vorhanden. Die bisherige Abschätzung der Enzymkosten beruht deshalb auf Literaturangaben zu Enzymkosten für die Herstellung von Ethanol aus Cellulose. Nach Piccolo und Bezzo (2009) belaufen sich die Enzymkosten auf ca. 0,07 – 0,13 €/l Ethanol bzw. im Mittel auf ca. 0,13 €/kg Ethanol. Die Umrechnung über 0,5 kg Ethanol je kg Glucose ergibt ca. 64 €/t Glucose. Nach Novozymes (2011) belaufen sich die Enzymkosten zur Herstellung von Ethanol aus Cellulose auf ca. 0,3 \$/Gal Ethanol, d.h. ca. 36 €/t Glucose (1,4 \$/€, 3,785 Liter je US liq. Gal., 0,5 kg Ethanol je kg Glucose). Eine Aktualisierung der Preisdaten für die Enzyme im Hinblick auf die tatsächlich verwendeten Enzyme sollte angestrebt werden.

#### 4.3.1.2.5 Preise für Energie und Prozesswasser

Den Betriebsmitteln sollten möglichst realistische Preisannahmen zu Grunde liegen und die Lage einer Bioraffinerie innerhalb eines Verbundstandortes widerspiegeln. Dies beinhaltet die Voraussetzung, dass keine Investitionen in die Bereitstellung von Dampf, Strom und dergleichen getätigt werden. In Tab. 111 sind Preisspannen für Prozesswasser, Strom, Dampf und Kühlwasser, basierend auf Preisrecherchen und Industriedaten, für die Größenordnungen der Bedarfe einer großtechnischen Realisierung der LC-Bioraffinerie, aufgeführt.

**Tab. 111: Preisspannen für Prozesswasser, Strom, Dampf und Kühlwasser** (Quelle: AP4)

Art	Preisspanne	Einheit
Prozesswasser	0,1 – 0,17	€/t
Strom (6 kV)	0,065 – 0,11	€/kWh
Dampf (16 - 20 bar)	24 – 32	€/t
Dampf (1,7 - 4 bar)	17 – 30	€/t
Rückkühlwasser	0,040 – 0,043	€/m <sup>3</sup>

#### 4.3.1.2.6 Kosten/Erlöse für die C5-Zuckerfraktion

Für die C5-Zuckerfraktion werden Erlöse für die potenziellen Produkte Xylose und C5-Oligomere angenommen (Basisfall: 50 % des Rohzuckerpreises, ca. 200 €/t). Für den Fall, dass keine Verwertungsmöglichkeit für die C5-Zuckerfraktion gefunden werden können, entfallen die Erlöse und es fallen Zusatzkosten für die weitere Verwertung an.

#### 4.3.1.3 Investitionen für die Produktionsanlage

Die Investitionen werden mit Hilfe von Apparatelisten geschätzt. Sie belaufen sich auf ca. 50,8 bzw. 45,6 Millionen Euro für den Anschluss ohne bzw. mit Schwefelsäure. Die Investitionen für die einzelnen Module können Tab. 112 entnommen werden.

**Tab. 112: Investitionen für die Produktionsanlage** (Quelle: BTS)

Modul	Investition [Mio. €]	
	ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Solventverdichtung	5,6	5,6
Solventaufheizung	0,6	0,6
Reaktor Holzaufschluss	15,6	10,0
Ligninfällung	1,8	1,8
Ligninwäsche und -trocknung	2,6	2,5
Cellulosewäsche	2,9	2,9
Hydrolyse	9,1	9,1
Solventrückgewinnung	3,7	3,7
Materiallagerung	8,9	9,4
<b>SUMME</b>	<b>50,8</b>	<b>45,6</b>
Aufschlag (20 %)	10,2	9,1
<b>Gesamt</b>	<b>61,0</b>	<b>54,7</b>

Die Investitionen für die Module beinhalten hierbei den eigentlichen Apparat mit entsprechendem Gebäudeanteil, Rohrleitung und Prozessleittechnik. Bei den Modulinvestitionen handelt es sich nur um eine Schätzung in der frühen Konzeptentwicklungsphase. Für die Planungskosten wurde ein Aufschlag von 20 % auf die Investition berücksichtigt (vgl. Michels 2009). Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass bislang keine Investitionen für die Nebenanlagen (OSBL = *outside battery limits*) wie z.B. Gleise, Straßen, Abwasserreinigungsanlagen, externe Sicherheitsanlagen, Energieversorgung etc. berücksichtigt wurden. Es ergeben sich Gesamtinvestitionen von 61,0 bzw. 54,7 Mio. € respektive ohne/mit Schwefelsäure im Aufschluss.

#### 4.3.1.4 Schätzung der Herstellkosten für Lignin

Zur Schätzung der Herstellkosten werden die folgenden Kosten und Erlöse berücksichtigt:

- Betriebsmittelverbrauchsabhängige Kosten und Erlöse
  - Roh- und Betriebsstoffe (Holz, Ethanol, Enzyme, Schwefelsäure, Wasser)
  - Energie (Elektrizität, Dampf, Kühlwasser)
  - Erlöse für Nebenprodukte (Glucose, C5-Zucker, Hydrolyselignin)
- Investitionsabhängige Kosten
  - Abschreibung (10 Jahre)
  - Steuern und Versicherungen (2 % von Investition „*Battery Limits*“) <sup>44</sup>
  - Reparatur und Instandhaltung (2,5 % von Produktionsanlage)
  - Kapitalkosten (4 % von „*Battery Limits*“)
- Personalkosten
  - direkte Personalkosten (4 Schichten à 5 Personen à 39,5 €/h)
  - indirekte Personalkosten (30 % der direkten Personalkosten)
- Sonstige Kosten (Overhead)

Für die C5-Zucker der C5-Zuckerfraktion mit Nebenprodukten (z.B. Furfural, Essigsäure, Ameisensäure) wird für den Basisfall ein Preis von 50 % des Glucosepreises angesetzt, da es das Ziel dieses Projektes ist (vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten), trotz der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung der Verwertungsmöglichkeiten für die C5-Zuckerfraktion, diese als Produkte zu gewinnen. Es werden keine weiteren Kosten (z.B. für die Aufbereitung und Verwertung) oder Erlöse (z.B. für Furfural und andere Nebenprodukte) angenommen, da die technologischen Verwertungsmöglichkeiten noch nicht weitergehend untersucht wurden.

In Tab. 113 sind die verwendeten aktualisierten Basispreise für Produkte und Roh-/Betriebsstoffe zur Ermittlung der betriebsmittelverbrauchsabhängigen Kosten für den Basisfall aufgeführt. Zusätzlich werden jeweils Preise für einen optimistischen und einen pessimistischen Fall angegeben. Grundlage für die Auswahl der Preise stellen die oben genannten Preisrecherchen dar.

---

<sup>44</sup> Es wird davon ausgegangen, dass die Anlage an einen Industriestandort integriert wird und die Infrastruktur gegen Entgelt genutzt werden kann (vgl. Haase, 2012)

**Tab. 113: Preise für Produkte, Roh-/Betriebsstoffe und Energie für die Schätzung der Herstellkosten für Lignin** (Quelle: AP4)

	Preis			Kommentar
	Optimistisch	Basis	Pessimistisch	
<b>Organosolv-Lignin [€/t]</b>	800	622	400	Basis: 50% des Phenol-Spot-Preises, Mittelwert Jul 2010 – Jun 2013
<b>Glucose [€/t]</b>	500	400	200	Basis: Weltmarktpreis Rohzucker (Mittelwert Jul 2010 – Jun 2013); Pessim.: ca. 50 % Rohzuckerpreis; Optim.: Preis Weißzucker D
<b>Hydrolyse-Lignin [€/t]</b>	622	118	0	Basis: über Heizwert Lignin bei $w = 50\%$ (ca. 10,8 MJ/kg); Optim.: Preis Organosolv-Lignin; Pessim.: keine Verwertung
<b>C5-Zucker [€/t]</b>	500	200	0	Basispreis: 50% Glucosepreis; Optim.: Weltmarktpreis Rohzucker; Pessim.: keine Verwertung
<b>Holz [€/t]</b>	70	100	150	Informationen TI
<b>Ethanol [€/t]</b>	500	500	911	Basis: captive use; Pessim.: Spot-Germany, Mittelwert Jul 2010 – Jun 2012
<b>Enzyme[€/t Glucose]</b>	36	36	64	Basis: nach Novozymes (2011); Pessim.: nach Piccolo und Bezzo (2009)
<b>Schwefelsäure [€/t (optional)]</b>	100	100	100	Contract Europe inkl. Fracht, Mittelwert Jul 2010 – Jun 2012

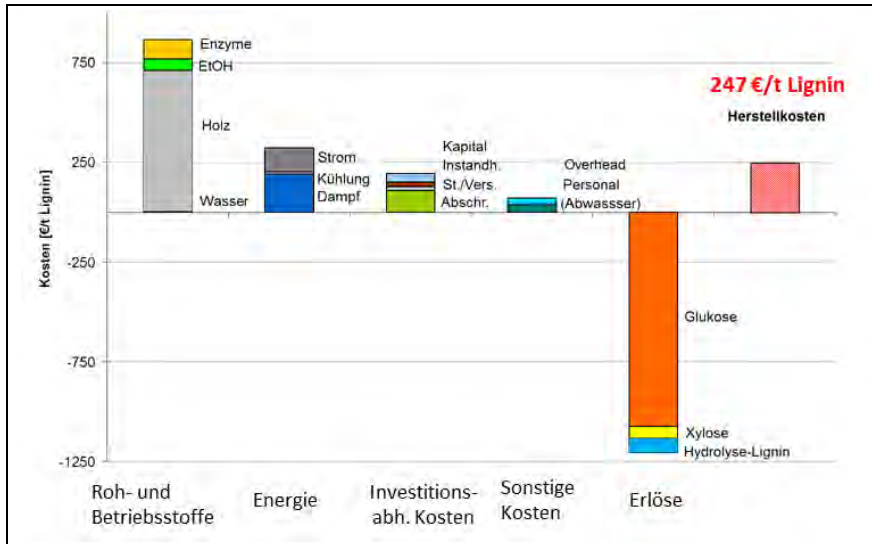
Nachfolgend sind die Herstellkosten für Lignin für den Aufschluss ohne (Abb. 335a) und mit (Abb. 335b) Schwefelsäure des entwickelten Verfahrenskonzeptes (vgl. 4.2.2.2) dargestellt. Es ergeben sich Herstellkosten von Lignin von ca. 247 €/t bzw. 160 €/t respektive<sup>45</sup>. Lignin wird dabei im Gegensatz zu bisherigen Verwendungen (v.a. energetische Nutzung) als (Werk-)Stoff betrachtet, der z.B. als Substituent für erdölbasiertes Phenol in die Phenolharzproduktion Eingang finden kann<sup>46</sup> (Referenz). Die derzeit für Reststoff-Lignin aus der Zellstoffindustrie zu zahlenden Preise, für z.B. thermoplastische Anwendungen, liegen weit über denen der hier berechneten Ligninherstellkosten (persönliche Information).

Das speziell für Lignin- und C6/C5-Zuckerproduktion entwickelte Verfahrenskonzept kann somit zu einer erweiterten und zunehmenden stofflichen Nutzung von Lignin und der Entwicklung neuer Produkte beitragen, indem neue und günstigere Quellen für Lignin erschlossen werden. Der Großteil der Kosten geht mit je ca. 60 % auf die Roh- und Betriebsstoffe zurück (vor allem Holz), gefolgt von den Energiekosten mit je ca. 22 %. Auf der Erlösseite gehen ca. 89 bzw. 85 % auf Glucose zurück, die C5-Zucker (Xylose und Oligomere) tragen zu 5 bzw. 9 % und das Hydrolyselignin zu je 6 % zu den Erlösen bei. Den größten Einfluss auf die Herstellkosten haben der Verkaufspreis für Glucose und der Bezugspreis für Holz sowie die Produktmengen an Glucose und Lignin. Die geringeren Herstellkosten für den Aufschluss mit Schwefelsäure lassen sich auf geringere Investitionen durch eine kürzere Verweilzeit im Reaktor, einem geringeren Energiebedarf und einer etwas

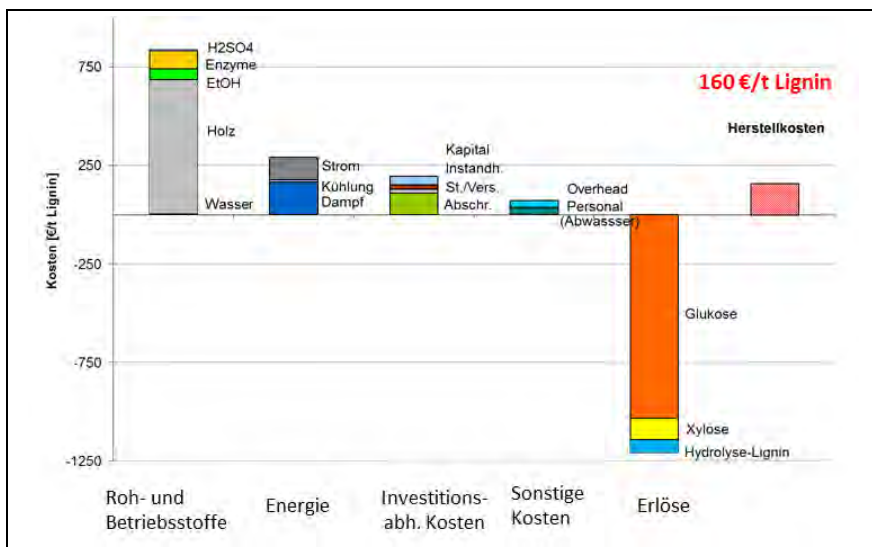
<sup>45</sup> Kosten für Aufbereitungsschritte und Verwertung der C5-Zuckerfraktion nicht enthalten. Mögliche Erlöse durch C5-Zucker wurden berücksichtigt, vgl. Kapitel 4.2.3.2 und 4.3.1.4

<sup>46</sup> Weitere Verwertungsmöglichkeiten für Lignin sowie Ligninqualitäten vgl. AP3

höheren C5-Zuckerausbeute zurückführen. Es werden derzeit außer den Erlösen für C5-Zucker (Xylose und C5-Oligomere) weder Erlöse für weitere potenzielle Produkte in der C5-Zuckerfraktion (d.h. Furfural, Essigsäure, Ameisensäure) noch Kosten für eine Entsorgung des Stromes berücksichtigt.



**Abb. 335a: Herstellkosten für Lignin (Basisfall) bei Aufschluss ohne Schwefelsäure** (Quelle: KIT-IIP)



**Abb. 335b: Herstellkosten für Lignin (Basisfall) bei Aufschluss mit Schwefelsäure** (Quelle: KIT-IIP)

In Abb. 336 ist der Einfluss ausgewählter Eingangsgrößen (Holzpreis, Ethanolpreis, Enzympreis, Dampfpriess, Glucosepreis, Investitionen) auf die Herstellkosten für Lignin im Basisfall (Aufschluss mit Schwefelsäure) dargestellt. Je größer die Steigung der einzelnen Kurven, umso größer der Einfluss auf die Herstellkosten.

Die Steigerungen der Weltmarktpreise für Rohzucker haben den Einfluss der Verkaufspreise für Glucose auf die Herstellkosten von Lignin sehr verstärkt. Eine Änderung der Glucosepreise um ± 20 % führen zu einer Verringerung/Steigerung der Herstellkosten von Lignin um ± 130 % (Auf-

schluss ohne Schwefelsäure: ± 87 %). Der Holzpreis hat den zweitgrößten Einfluss auf die Herstellkosten von Lignin. Eine Änderung des Holzpreises um ± 20 % führt zu einer Änderung der Herstellkosten von Lignin um ± 85 % (Aufschluss ohne Schwefelsäure: ± 57 %).

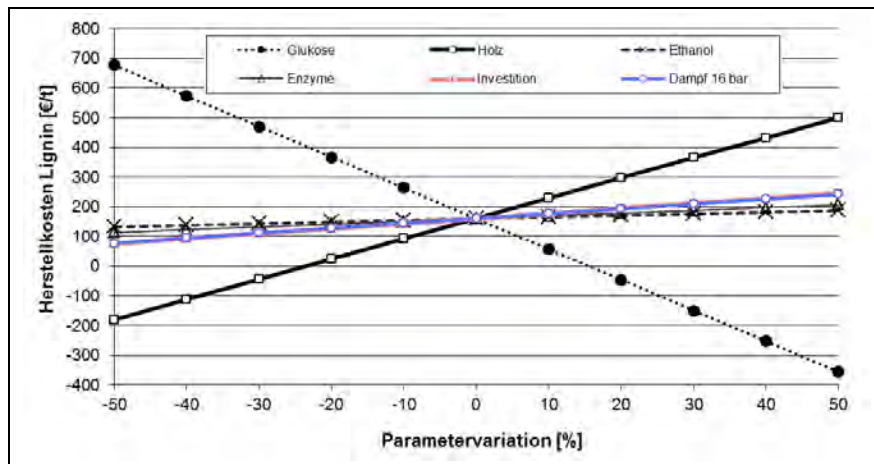


Abb. 336: Sensitivitätsanalyse für den Basisfall, Aufschluss mit Schwefelsäure (Quelle: KIT-IIP)

In Tab. 114 sind die Herstellkosten für Lignin für die in Tab. 113 definierten Preisszenarien dargestellt (Basisfall, pessimistische und optimistische Preisannahmen). Zum Vergleich mit Phase 1 des Bioraffinerieprojektes werden die Herstellkosten für Glucose ebenfalls aufgelistet. Die Ligninherstellkosten liegen für den Basisfall bei 19 % bzw. 13 % des Weltmarktpreises für Phenol (Spotpreis, 1.245 €/t)<sup>47</sup> (respektive ohne bzw. mit Schwefelsäure im Aufschluss) (22 % bzw. 14 % bezogen auf Kontraktpreis) (vgl. Kapitel 4.3.1.1.1, S. 351). Treten alle pessimistischen Preisannahmen auf, liegen die Herstellkosten etwas über dem Spotweltmarktpreis. Im optimistischen Preisszenario (alle optimistischen Annahmen treffen zu) können sogar negative Herstellkosten von ca. -646 bis -757 €/t Lignin erzielt werden. Betrachtet man die Herstellkosten für Glucose, so liegen die Herstellkosten im Basisfall bei 66 % respektive 56 % des Rohzuckerweltmarktpreises (390 €/t, vgl. Kapitel 4.3.1.1.2, S. 353), im pessimistischen Fall je ca. 45 % über dem Weltmarktpreis.

Tab. 114: Szenarien für Herstellkosten bezogen auf Lignin und Glucose (Quelle: AP4)

Szenarien (vgl. Tab. 113)	Herstellkosten von Lignin [€/t]		Herstellkosten von Glucose [€/t]	
	ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ohne H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
<b>Basisfall</b>	247	160	257	218
<b>pessimistisch</b>	1401	1320	573	555
<b>optimistisch</b>	-646	-757	-39	-103

<sup>47</sup> Lignin als (Werk-)Stoff betrachtet, der z.B. als Substituent für erdölbasiertes Phenol in die Phenolharzproduktion Eingang finden kann (dieser Fall wird als Referenz in der Bewertung angenommen, weitere Verwertungsmöglichkeiten vgl. AP 3).



#### 4.3.1.5 Weitere ökonomische Betrachtungen

##### 4.3.1.5.1 Erweiterung der Bioraffinerie (Produkte aus Glucose)

In den AP 2 und AP 3 konnte gezeigt werden, dass sowohl aus der Ligninfraktion als auch aus der Glucosefraktion weitere Produkte hergestellt werden können. Da es sich bei Lignin um einen Feststoff handelt, der leicht transportierbar ist, meist als Werkstoff weiterverwendet wird<sup>48</sup> und im Gegensatz zu Glucoselösungen nur langsam abgebaut wird, werden keine weiteren Produkte aus Lignin betrachtet und die Systemgrenze für die Bioraffinerie hier gezogen.

Die 19 %-ige Glucoselösung (Glucosefraktion) ist leicht biologisch abbaubar. Für eine Verwertung außerhalb des Bioraffinerie-Standorts müsste die Glucoselösung eingedickt werden, um transportfähig zu werden, was zu zusätzlichen Kosten führen würde.

In Laborversuchen konnte gezeigt werden, dass die Glucosefraktion zu höherwertigen Produkten mit höheren Marktpreisen (Itaconsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und Milchsäure) umgesetzt werden konnte. Daher ist eine Erweiterung der Bioraffinerie um die Umsetzung der Glucosefraktion zu Folgeprodukten vorstellbar. Ein weiterer Vorteil wäre die Loslösung vom Weltmarktpreis für Rohzucker (Benchmark für die Herstellkosten von Glucose), das v.a. bei hohen Zucker-Weltmarktpreisen einen Wettbewerbsvorteil darstellt. Da die Stoff- und Energieströme für die zusätzlichen Prozesse nur teilweise vorliegen, wird hier eine rein theoretische Betrachtung von möglichen Produkten als erster Ansatz für eine Bewertung vorgenommen.

Tab. 115 zeigt für vier unterschiedliche Produkte Erlöse pro Jahr bzw. pro t Glucose. Dabei liegen vor allem die hochpreisigen Produkte deutlich über dem Weltmarktpreis für Glucose (390 €/t, vgl. Kapitel 4.3.1.1.2, S. 353). Die Auswahl der Produkte muss anhand einer Bewertung der nötigen Prozessschritte (zusätzliche Investitionen, weitere Kosten durch Energie und Bedarfsmittel) und einer möglichen Integration der Verfahren in die Bioraffinerie untersucht werden.

**Tab. 115: Betrachtung theoretischer Produkte aus Glucose und mögliche Erlöse** (Quelle: KIT-IIP)

Produkte	A	B	C	D
Ausbeute [% bzgl. Glucose]	60 – 90	60 – 90	60 – 90	60 – 90
Marktpreis [€/t]	500	1.000	1.500	2.000
Erlöse durch Produktverkauf [Mio. €/a] <sup>*</sup>	45,5 – 68,3	91,0 – 136,5	136,5 – 204,8	182,0 – 273,1
Erlöse (Produktverkauf) [€/t Glucose]	300 – 450	600 – 900	900 – 1.350	1.200 – 1.800

\* Es handelt sich um Erlöse aus dem Verkauf der Produkte, (nicht Nettoerlös oder Gewinn)

#### 4.3.2 Ökologische Bewertung

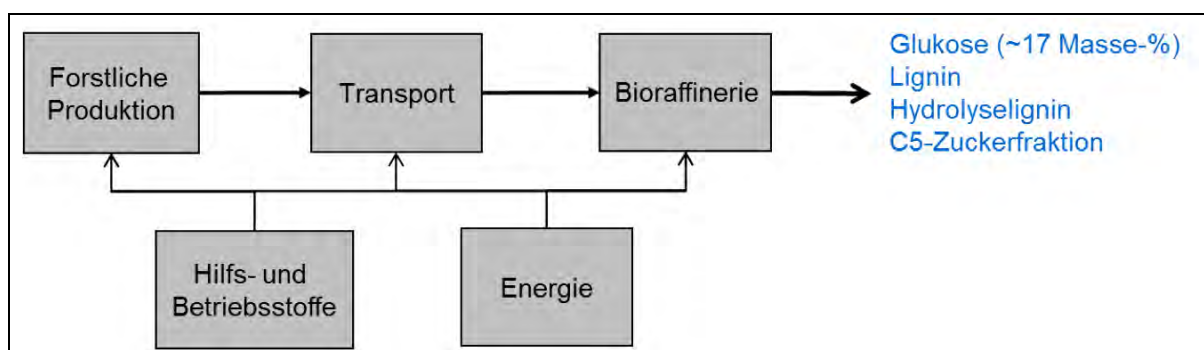
Die ökologische Bewertung des Bioraffineriekonzeptes basiert auf der Methode der Ökobilanzierung. In Kap. 4.3.2.1 wird der Untersuchungsrahmen definiert und die Umweltwirkungskategorien ausgewählt. In Kap. 4.3.2.2, S. 363) werden auf Basis aktualisierter Emissionsfaktoren (vgl. v2.2, ecoinvent Centre, 2010) für die gewählten Wirkungskategorien die Emissionsäquivalente entlang der gesamten Wertschöpfungskette abgeschätzt. Die Prozesskette wird im Rahmen der ökologischen Bewertung mit ausgewählten Referenzprozessen verglichen (Kap. 4.3.2.3, S. 364).

<sup>48</sup> Keine weitere chemisch-physikalische oder biochemische Weiterverwertung, sondern v.a. physikalische Umsetzungen, z.B. Spritzguss.

#### 4.3.2.1 Untersuchungsrahmen und Wirkungskategorien

Für die ökologische Bewertung wird eine sog. „*cradle-to-gate*“-Analyse („von der Wiege bis zum Fabrikator“) durchgeführt, die den gesamten Lebensweg der Produkte von der Rohstoffgewinnung bis zur Fertigstellung betrachtet. Die Bewertung erfolgt anhand der Stoff- und Energieströme folgender Prozessschritte (vgl. Abb. 337):

- Forstliche Produktion
- Transport des Rohstoffes Holz
- Prozesse in der Bioraffinerieanlage
- Bereitstellung von Energie (Dampf, elektr. Strom, Kraftstoffe)
- Bereitstellung von Betriebsmitteln (Ethanol, Wasser, Enzyme, Schwefelsäure)



**Abb. 337: Hauptprozessschritte der Bioraffinerie** (Quelle: KIT-IIP)

Die Daten für den Transport sowie für die Bereitstellungsketten für Strom, Dampf, Kraftstoffe, Ethanol und Wasser wurden der *ecoinvent* Datenbank entnommen und aktualisiert (vgl. v2.2, Ecoinvent Centre, 2010). Im Basisfall kommt Ethanol auf Zuckerrohrbasis zum Einsatz, der Prozessdampf wird auf Basis einer Erdgasfeuerung bereitgestellt und die Stromerzeugung bezieht sich auf den Strommix in Deutschland (Versorgungsmix Deutschland, Basisjahr 2004). Für den Rohstoff Holz werden Daten für Holzschnittel aus Laubholz ab Wald herangezogen (*ecoinvent* Datenbank). Für den Holztransport wird eine mittlere Transportentfernung von 100 km angenommen. Die Daten für die Bereitstellung der Enzyme Celluclast 1.5 L (Cellulase) und Novozyme 188 ( $\beta$ -glucosidase) beziehen sich auf Abschätzungen auf Basis von Veröffentlichungen und persönlichen Mitteilungen von Novozymes (vgl. Nielsen et al., 2007 und Nielsen, 2009). Für die Infrastruktur (z.B. Anlage) wird angenommen, dass die Anlage vergleichbar mit einer Zuckerraffinerie ist (*ecoinvent* Datenbank).

Neben den im Endbericht der Lignocellulose-Bioraffinerie Phase 1 betrachteten CML<sup>49</sup>-Wirkungskategorien Klimaänderung, Versauerung und Eutrophierung werden zusätzlich die CML-Wirkungskategorie Landnutzung („*competition*“) und der kumulierte fossile Energieaufwand zur Wirkungsabschätzung der Bioraffinerie betrachtet. Als Wirkungsindikatoren dienen CO<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>-, PO<sub>4</sub>-, m<sup>2</sup>a- und MJ-Äquivalente.

Um neben den Emissionsäquivalenten alle Stoff- und Energieströme für die weitere Nachhaltigkeitsbewertung (z.B. zum Thema Gesundheit) zu erfassen, wurden die Ströme zusätzlich mit dem Programm UMBERTO modelliert. Dabei wird die Bioraffinerieanlage als „Black-box“ betrachtet, d.h. die einzelnen Prozessschritte der Anlage werden nicht einzeln bilanziert, sondern eine Ge-

<sup>49</sup> CML: Centrum voor Milieuwetenschappen Leiden

sambilanz aller Input- und Outputströme wird berechnet. Auch die Bereitstellung des Holzes sowie dessen Transport werden erfasst (vgl. Abb. 338). Die UMBERTO-Modellierung greift ebenfalls auf die *ecoinvent* Datenbank zurück.

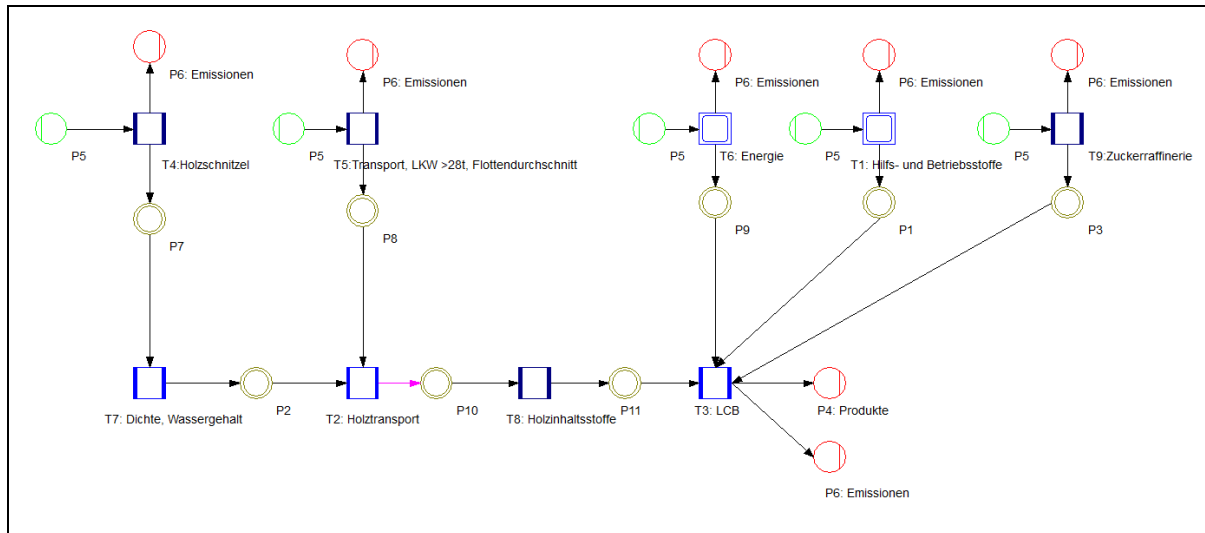


Abb. 338: Stoff- und Energieströme, dargestellt in Umberto (Quelle: KIT-IIP)

Die Emissionen und Umweltwirkungen einer möglichen Abwasserbehandlung der C5-Zuckerfraktion und des Abwassers wurden hier nicht betrachtet, da eine weitere Verwertung notwendig ist (vgl. Kapitel 4.2.3.2, S. 346).

#### 4.3.2.2 Ermittlung der Emissionsäquivalente entlang der Wertschöpfungskette

In Abb. 339 sind die prozentualen Beiträge der verschiedenen Prozessschritte bzw. der Bereitstellung von Energie und Betriebsmitteln sowie der Infrastruktur zu den untersuchten Wirkungskategorien dargestellt.

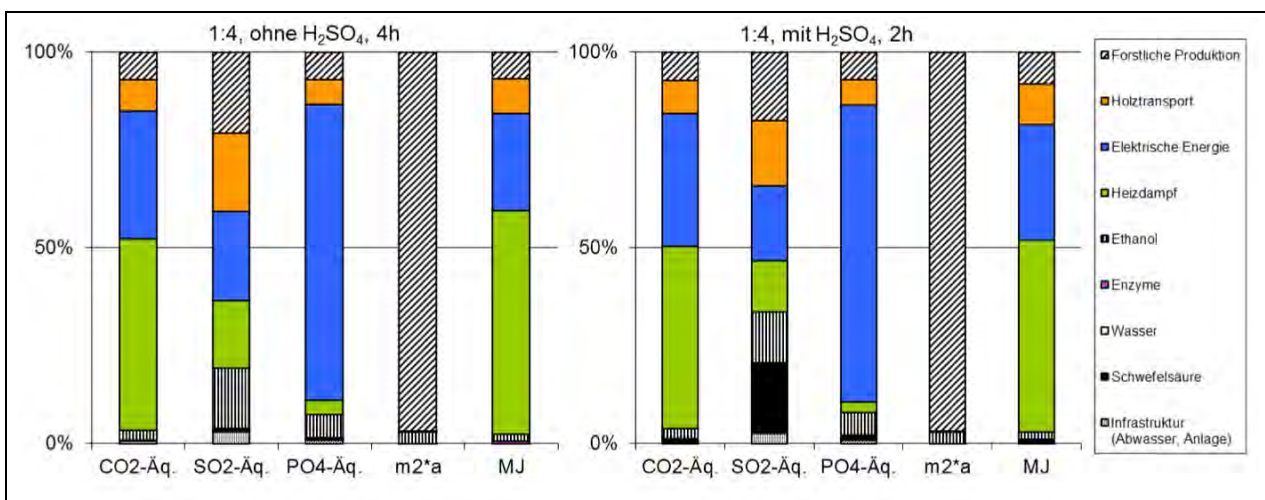


Abb. 339: Beiträge verschiedener Prozessschritte und der Bereitstellung von Energie und Betriebsmitteln sowie der Infrastruktur zu den Wirkungsäquivalenten für den Aufschluss ohne (links) und mit Schwefelsäure (rechts) (Quelle: KIT-IIP)

Die CO<sub>2</sub>-Äquivalente der Wirkungskategorie Klimawandel werden zu 49 % bzw. 46 % (Aufschluss ohne und mit Schwefelsäure) durch die Bereitstellung thermischer Energie (Heizdampf) und zu ca. je 33% durch die Bereitstellung von elektrischer Energie verursacht. Je ca. 15 % entfällt auf die forstliche Produktion und den Holztransport. In der Wirkungskategorie fossiler kumulierter Energieaufwand sind die prozentualen Beiträge zu den MJ-Äquivalenten ähnlich verteilt (57 bzw. 49 % durch Heizdampf, 25 bzw. 29 % elektr. Energie, 16 bzw. 19 % forstl. Produktion und Holztransport), da die Energiebereitstellung zum größten Teil aus fossilen Energieträgern erfolgt.

In der Wirkungskategorie Versauerung tragen die forstliche Produktion, der Holztransport, Heizdampf, die benötigte elektrische Energie und die Bereitstellung von Ethanol zu jeweils ca. 13 – 20 % zu den SO<sub>2</sub>-Äquivalenten bei, Schwefelsäure für den Aufschluss mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu 17 %. Ca. je 75 % der PO<sub>4</sub>-Äquivalente der Wirkungskategorie Eutrophierung gehen auf die Bereitstellung elektrischer Energie zurück. In der Wirkungskategorie Landnutzung werden je ca. 97 % der m<sup>2</sup>a-Äquivalente der forstlichen Produktion zugeschrieben.

#### 4.3.2.3 Vergleich der Prozesskette mit ausgewählten Referenzprozessen

Um die Ergebnisse aus der Ermittlung der Emissionsäquivalente (Kapitel 4.3.2.2) einordnen zu können, wird die Bioraffinerie-Prozesskette mit ausgewählten Referenzprozessen verglichen (vgl. Tab. 116).

Hierfür werden die gleichen Referenzprozesse wie in Phase 1 (Michels, 2009) auf einer aktualisierten Datenbasis (v2.2, ecoinvent Centre, 2010) herangezogen. Da Lignin als Phenolersatz dienen kann, wird als Referenzprozess für Organosolv-Lignin die Herstellung von Phenol aus Cumol (sog. Hock-Prozess) gewählt. Als Referenzprozesse für die Nebenprodukte Glucose und C5-Zucker dient die Herstellung von Zucker-Rohsaft aus Zuckerrüben. Es wird angenommen, dass Hydrolyse-Lignin auf Grund der geringeren Qualität als Organosolv-Lignin als Energiequelle zur Erzeugung von Wärme im Bioraffinerie-Prozess genutzt wird (ecoinvent v2.2, Referenzprozess Nutzwärme ab Holz-Wärmeerkopplung, Allokation Wärme).

**Tab. 116: Referenzprozesse für Produkte aus der Bioraffinerie** (Quelle: KIT-IIP)

Produkte	Referenzprozesse
Organosolv-Lignin	Phenol aus Cumol (Hock-Prozess)
Glucose	Zuckerrohsaft aus Zuckerrüben
C5-Zucker	Zuckerrohsaft aus Zuckerrüben
Hydrolyse-Lignin	Wärme; Holz-Wärmeerkopplung, Allokation Wärme

Für die Bewertung werden die Emissionsäquivalente der Bioraffinerie der jeweiligen Wirkungskategorien auf die Produkte allokiert (Massenallokation) und mit der gleichen Menge an Referenzprodukten verglichen (Abb. 340).

In den Wirkungskategorien Klimawandel, Versauerung, Eutrophierung und fossiler kumulierter Energieaufwand werden ca. 50 – 80% weniger Äquivalente im Vergleich zu den Referenzprozessen emittiert/verursacht. Es lassen sich keine wesentlichen Unterschiede der Holzaufschlussvarianten erkennen. Beim Aufschluss mit Schwefelsäure werden etwas weniger CO<sub>2</sub>- sowie MJ<sub>fossil</sub>-Äquivalente wegen eines geringeren Energiebedarfs freigesetzt (ca. 4 % weniger als bei Aufschluss ohne Schwefelsäure), durch den Einsatz von Schwefelsäure erhöhen sich die SO<sub>2</sub>-Äquivalente leicht (ca. 3 % mehr). In der Wirkungskategorie Landnutzung („*competition*“) wird für die

Produkte der Bioraffinerie rund die dreifache Fläche gebraucht als bei den Referenzprozessen. Da diese Wirkungskategorie ausschließlich die genutzte Fläche ohne Bewertung der Nutzungsqualität, z.B. Flächentransformationen, erfasst, lässt sich mit dieser Kategorie keine Aussage darüber treffen, welche Wirkung die Nutzung der Fläche auf die Umwelt hat.

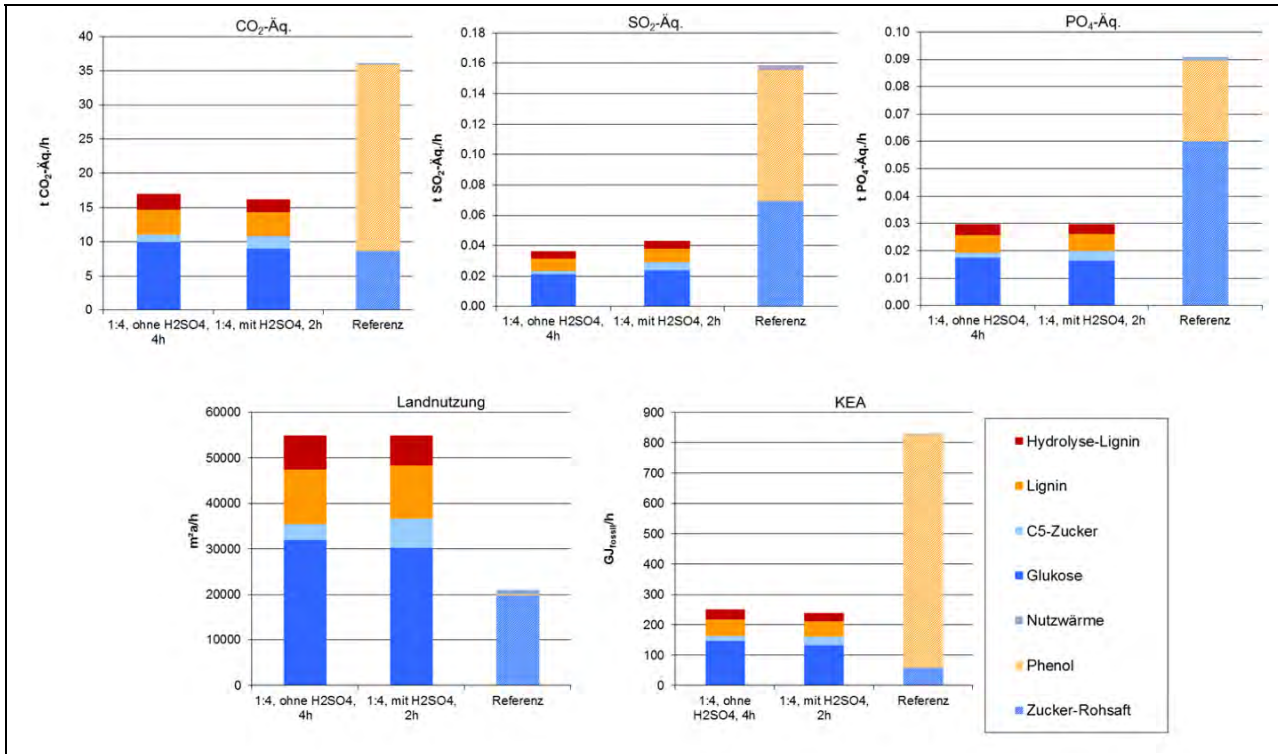


Abb. 340: Vergleich der Bioraffinerie mit Referenzprozessen (in Äq./h) (Quelle: KIT-IIP)

Da die Landnutzung größtenteils durch die forstliche Produktion stattfindet, findet eine vergleichsweise naturnahe Nutzung der Fläche statt. Umwelteffekte durch Veränderung der Landnutzung sind in Deutschland aufgrund der gesetzlichen Hürden für eine Waldumwandlung (BWaldG §9: Antragspflicht bei Umwandlung forstlicher Flächen) nicht zu beobachten. Im Gegenteil: die Waldfläche nimmt in Deutschland nach wie vor zu. Die Betrachtung einer anderen Landnutzungswirkungskategorie, die die Qualität der Nutzung berücksichtigt, z.B. Transformation, sollte überprüft werden.

#### 4.4 Integrative Nachhaltigkeitsbewertung

Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist die vergleichende Nachhaltigkeitsbewertung des im Rahmen des Verbundprojektes verfolgten Bioraffinerieprozesses mit auf fossilen Rohstoffen basierenden Referenzprozessen. Hierfür wurde ein neuer Ansatz zur Bewertung der Nachhaltigkeit erarbeitet. Dieser Bewertungsansatz ist Teil einer noch nicht veröffentlichten Dissertation der Autorin Eva Meier (voraussichtliche Veröffentlichung 2014). In der geplanten Veröffentlichung werden die einzelnen Verfahrensschritte ausführlich dargestellt.

Der auf Literaturanalysen, heuristischem Ausschlussverfahren und Unterstützung von Experten (größtenteils aus dem Projektkonsortium) beruhender Ansatz erlaubt die systematische, transparente und nachvollziehbare Auswahl von Nachhaltigkeitsindikatoren. Um die Nachhaltigkeit der Lignocellulose-Bioraffinerie-Prozesskette und eine Referenzkette zu bewerten, sind 26 quantitative und qualitative Indikatoren definiert und – soweit wie möglich – ausgewertet worden.

Die Ergebnisse zeigen, dass das Organosolv-Verfahren und die Bioraffinerie-Prozesskette, wenn man die ausgewählten 26 Indikatoren zugrunde legt, gegenüber der Referenz konkurrenzfähig und unter Nachhaltigkeitsaspekten vorteilhaft ist.

Zukünftiger Forschungsbedarf besteht in der Weiterentwicklung und Konsolidierung des Bewertungsansatzes selber, speziell in Fragen der Parametrisierung sowie bezüglich einer stärkeren Einbeziehung gesellschaftlicher Werthaltungen. Des Weiteren besteht Bedarf an der Verbesserung der Datenlage. Für die Bewertung der Lignocellulose-Bioraffinerie wird außerdem die Erweiterung der geografischen und prozessbedingten Systemgrenzen als erforderlich für eine ganzheitliche Bewertung gesehen.

#### **4.4.1 Ziel der Nachhaltigkeitsbewertung**

Das Ziel der Nachhaltigkeitsbewertung im Verbundvorhaben ist die integrative Betrachtung ökologischer, ökonomischer und gesellschaftlicher Aspekte, die durch die Prozesskette potenziell beeinflusst werden: Sogenannte „Nachhaltigkeitseffekte“.

Als Referenz werden alternative Herstellungswege für Zuckerlösung und sowie die Phenolherstellung herangezogen, um die relativen Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Bioraffinerie zu ermitteln. Bei der vergleichenden Bewertung werden fossile sowie regenerative Rohstoffalternativen erfasst.

Unabhängig von der Datenverfügbarkeit werden alle bewertungsrelevanten Nachhaltigkeitsaspekte offengelegt. Eine fehlende Datenbasis führt im Sinne einer ganzheitlichen Betrachtung nicht zum Ausschluss eines relevanten Aspekts von der Bewertung, sondern gibt Hinweise auf zukünftigen Forschungsbedarf.

#### **4.4.2 Nachhaltigkeitsbewertung – Einführung**

Nachhaltigkeit ist nicht mit einer einzigen mathematischen Formel messbar oder anhand einer Theorie universell beschreibbar. Die häufig aus dem Brundtland-Bericht von 1987 (Brundtland & Hauff) zitierte Definition nachhaltiger Entwicklung oder die aus der neoklassischen Ökonomie bekannten Theorien starker und schwacher Nachhaltigkeit (Hauff & Kleine 2009) sind Leitplanken, die eine Art Grundidee der Nachhaltigkeit ausdrücken. Wie diese Grundidee konkret umgesetzt werden soll, was Nachhaltigkeit für ein bestimmtes Produkt, eine Handlung oder eine Entwicklung bedeutet, lässt sich daraus nicht ableiten. Nachhaltigkeit ist ein gesellschaftliches, normativ begründetes Konzept, das sich mit der Aufgabe und Blickrichtung des Anwenders verändert.

Nachhaltigkeitsbewertungen sind nicht standardisierte Verfahren. Aktuelle Bestrebungen verschiedene Methoden der Nachhaltigkeitsbewertung zu sammeln und zu formalisieren, beispielsweise in einer Roadmap „Nachhaltigkeitsbewertung“<sup>50</sup>, werden zukünftig wissenschaftliche Grundlagen bilden und die Etablierung der Nachhaltigkeitsbewertung als verlässliche Bewertungsmethode fördern. Gegenwärtig sind diese Grundlagen noch nicht anwendungsreif verfügbar. Folgende allgemeine Beschreibung gibt die derzeit am häufigsten verwendeten Definitionen und Beschreibungen von Nachhaltigkeitsbewertung am besten wieder: Unter Verwendung verschiedener Methoden und Ansätze wird in der Regel für ein bestimmtes Objekt unter bestimmten Voraussetzungen eine mehrdimensionale Betrachtungsweise angestrebt, die ökologische, ökonomische und soziale Faktoren gleichermaßen einschließt.

---

<sup>50</sup> Geplant vom Senat der Bundesforschungseinrichtungen (Hg.). Voraussichtliche Veröffentlichung bis Mitte 2014.

Die individuelle Umsetzung dieser allgemeinen Beschreibung ist an mehrere Faktoren gekoppelt:

- Was wird bewertet?
- Was bedeutet Nachhaltigkeit für das Bewertungsobjekt?
- Welche Faktoren müssen bei der Betrachtung dieser Nachhaltigkeit bewertet werden?
- Wie können diese Faktoren berechnet oder ausgewertet werden?
- Wie werden die Ergebnisse interpretierbar?
- (Wer führt die Bewertung, warum aus?)

Der im Rahmen dieses Projektes entwickelte Bewertungsansatz ist mit dem Ziel erarbeitet worden, oben stehende Fragen für die Prozesskette der Lignocellulose-Bioraffinerie zu beantworten.

Im folgenden Berichtsteil wird die Überprüfung der Anwendbarkeit bestehender Bewertungsansätze erörtert. Darauf aufbauend wird der entwickelte Bewertungsansatz methodisch beschrieben, bevor die Systemgrenzen der Untersuchung festgelegt und die Ergebnisse der Indikatorenauswertung vorgestellt werden. Nach einem zusammenfassenden Überblick über die quantitativen und qualitativen Ergebnisse werden Vorteile und Grenzen des Bewertungsansatzes herausgestellt und auf allgemeinen Forschungsbedarf für die Nachhaltigkeitsbewertung der Lignocellulose-Bioraffinerie hingewiesen.

#### **4.4.2.1 Prüfung optionaler Verwendung bestehender Bewertungssysteme**

In einer Literaturrecherche wurde die optionale Verwendung bestehender Bewertungsansätze geprüft: mit negativem Ergebnis.

Unter den recherchierten Arbeiten waren Bewertungsrahmen zur thematischen Bestimmung von Nachhaltigkeitsfaktoren, Bewertungsansätze, in denen festgelegte Faktoren analysiert wurden sowie unterschiedliche Indizes, bis hin zu konkreten wissenschaftlichen Anwendungen. Keines der bekannten Bewertungsschemata wurde als geeignet erachtet, um die Nachhaltigkeit der Prozesskette der Lignocellulose-Bioraffinerie zu bewerten.

Folgende Gründe lagen in unterschiedlicher Häufigkeit und unterschiedlichen Kombinationen dafür vor:

- Die Vorgehensweise zur Bestimmung von Bewertungsparametern war nicht ausreichend transparent.
- Es wurden nur Teile der Prozesskette erfasst. Ziel der in diesem Projekt durchgeführten Bewertung ist die Betrachtung der gesamten Kette.
- Die Definition bzw. die Bedeutung von Nachhaltigkeit wurde aus Sicht der Autoren nicht angemessen erfasst (z.B. ausschließlich Bewertung von ökologischen Faktoren, keine Verbindung zu gesellschaftlichen Nachhaltigkeitsstrategien).
- Für eine vergleichende Betrachtung von Alternativen waren sie nicht geeignet.
- Die Umsetzung *ex ante* war nicht möglich.
- Zu enge fachspezifische Ausrichtung – nicht übertragbar.
- Die Bewertung fossiler Rohstoffe war keine Option.
- Sie befanden sich in einem nicht anwendbaren Entwicklungsstadium.

Diese unbefriedigende Ausgangssituation ist Grund für die Entwicklung des eigenständigen Bewertungsansatzes – dem sogenannten *Logical Framework Approach to Sustainability Assessment* (LOFASA).

### 4.4.3 Logical Framework Approach to Sustainability Assessment (LOFASA)

LOFASA ist ein heuristisches Verfahren zur regelgeleiteten und objektbezogenen Identifizierung bewertungsrelevanter Nachhaltigkeitsindikatoren. Durch die Analyse gesellschaftlicher Nachhaltigkeitsansprüche im Kontext eines Bewertungsobjekts wird der Nachhaltigkeitsbegriff systematisch inhaltlich konkretisiert. Die „konkretisierte Nachhaltigkeit“ wird dann mit einem heuristischen Ausschlussverfahren zu einer messbaren Größe. LOFASA gibt dabei eine Anleitung zur systematischen Bestimmung und Auswertung des Bewertungskontexts. Ebenso werden Hypothesen und darauf aufbauend ein logischer Rahmen für das heuristische Ausschlussverfahren bereitgestellt. In Kombination mit einer Gewichtung durch potenzielle Anspruchsgruppen, bei der eine interne Priorisierung der Messwerte vorgenommen wird, ist es möglich, die Nachhaltigkeit in unterschiedlichen Szenarien und Referenzen in vergleichender Form darzustellen und ggf. Handlungsalternativen abzuleiten.

Ziele der regelgeleiteten Vorgehensweise im logischen Auswertungsrahmen sind die Normativität von Nachhaltigkeit maximal transparent und nachvollziehbar zu machen und Nachhaltigkeitsindikatoren zu identifizieren, die eine Aussage darüber treffen, ob und wie das Bewertungsobjekt Nachhaltigkeit beeinflusst.

#### 4.4.3.1 LOFASA allgemeiner Ablauf – Zusammenfassung

Das normative Fundament des neu entwickelten Bewertungssystems ist die Nationale Strategie für nachhaltige Entwicklung in Deutschland (Bundesregierung 2002, Bundesregierung 2012). Zusammen mit weiteren auf breiter gesellschaftlicher Basis legitimierten Nachhaltigkeitskonzepten<sup>51</sup> bilden sie die Vorlage für das sogenannte Basisnachhaltigkeitskonzept. Die ausgewählten Grundlagen des Bewertungssystems sind Ergebnisse von Abstimmungsprozessen zwischen ganz unterschiedlichen gesellschaftlichen Gruppen und werden deshalb für weite Teile der Gesellschaft als konsensfähig erachtet. In einer qualitativen Inhaltsanalyse wurden diese unterschiedlichen Konzepte ausgewertet und zu sechs Oberkategorien, genannt Nachhaltigkeitsthemen und insgesamt 17 Unterkategorien, genannt Unterthemen, gebündelt. Die sechs Nachhaltigkeitsthemen werden jeweils von zwei bis vier Unterthemen gegliedert (siehe Abb. 341).

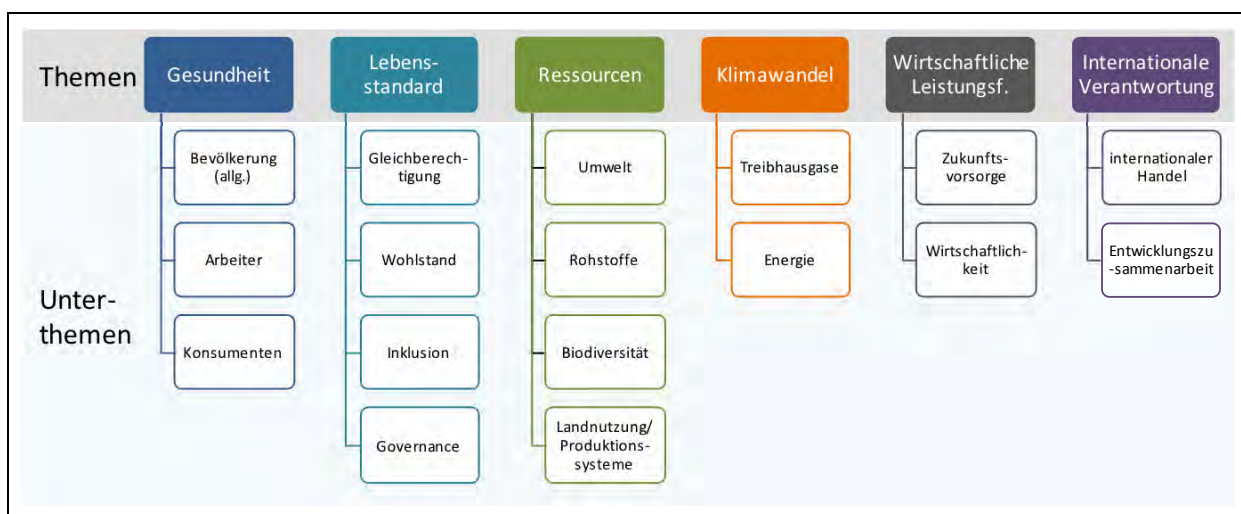


Abb. 341: Basisnachhaltigkeitskonzept mit 6 Themen und 17 Unterthemen (Quelle: TI-WF)

<sup>51</sup> Europäischen Nachhaltigkeitsstrategie (European-Commission, 2009), Deutscher Nachhaltigkeitskodex (Bassen, A., A. Rentrop, and Y. Zwick), VDI-Richtlinie für nachhaltiges Wirtschaften (VDI 2006).



Nachfolgend wird der allgemeine Ablauf der Nachhaltigkeitsbewertung mit LOFASA (gleich der nummerierten Elemente in Abb. 342) kurz erläutert.

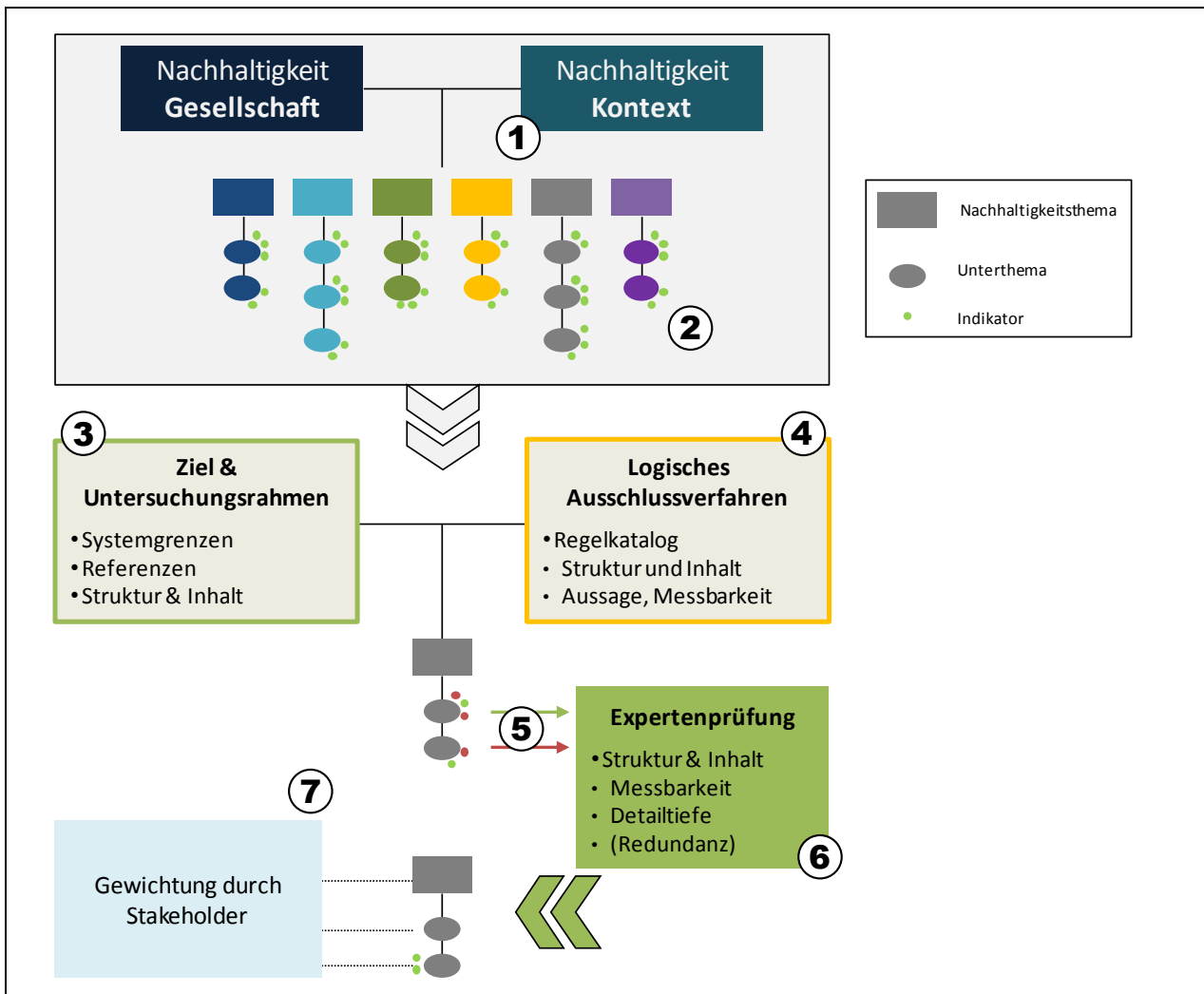


Abb. 342: Schematische Darstellung des Bewertungsansatzes (Quelle: TI-WF)

1. Der erste Schritt zur Nachhaltigkeitsbewertung ist die perspektivische Einordnung des Bewertungsobjekts (Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie) in das Basisnachhaltigkeitskonzept. Das bedeutet, Nachhaltigkeitsaspekte in Form von Indikatoren, Kriterien und dergleichen, die im Kontext des Untersuchungsobjekts gefunden werden, werden in die Themen und Unterthemen des Basisnachhaltigkeitskonzepts (Abb. 341) eingefügt.
2. Aus diesen Nachhaltigkeitsaspekten werden Indikatoren zur Bewertung der Unterthemen abgeleitet.
3. In einer detaillierten Beschreibung werden Systemgrenzen, Ziele und Referenzsystem der Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie festgelegt.
4. In einem heuristischen Ausschlussverfahren werden aus den Themen und Unterthemen des Basisnachhaltigkeitskonzepts logisch die Indikatoren ausgewählt, die geeignet sind, die Nachhaltigkeit der Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie, für den festgelegten Bewertungszeitraum, die zugrunde liegenden Technologien, die geografische Lage der Bioraffinerie, etc. zu bewerten.

5. Regelgeleitet logisch ausgeschlossen werden solche Indikatoren, die aufgrund der strukturellen und inhaltlichen Merkmale der Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie nicht anwendbar oder sinnvoll sind.
6. Indikatoren, deren Anwendbarkeit nicht eindeutig beurteilt werden kann, werden von Experten überprüft. Dabei werden Messbarkeit, Detailtiefe und Redundanz der fraglichen Indikatoren beurteilt.
7. Ergebnis des Prozesses ist ein für die Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie maßgeschneidertes Set von anwendbaren und sinnvollen Indikatoren, das durch Stakeholder gewichtet wird.

Danach folgt die Quantifizierung und/ oder qualitative Auswertung der Indikatoren.

#### **4.4.3.2 Ziele und Systemgrenzen der Nachhaltigkeitsbewertung – Übersicht**

##### Ziel:

Das Ziel ist eine Bewertung von Nachhaltigkeitseffekten der Lignocellulose-Bioraffinerie-Prozesskette im Vergleich zu biogenen und fossilen Alternativen. Als Vergleichsbasis dienen nutzungsgleiche Referenzprozesse. Die Varianten Bioraffinerie und Referenz werden anhand von Indikatoren bewertet, die für unterschiedliche Nachhaltigkeitsthemen zuvor als bewertungsrelevant und gültig identifiziert wurden (4.4.3.1). Je nach Definition der Indikatoren werden die erzielten Nachhaltigkeitseffekte auf die Produkte oder einzelne Prozessschritte bezogen. Die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Bewertungsdimensionen wird durch die multikriterielle Betrachtungsweise im letzten Verfahrensschritt hergestellt.

##### Überblick über die bewerteten Verfahren:

- Bioraffinerie
  - Lignocellulosehaltige Pflanzen werden in ihre drei Hauptkomponenten aufgespalten (Lignin, Cellulose, Hemicellulose).
  - Als Rohstoff werden Hackschnitzel aus Buchenindustrieholz verwendet.
  - Die Produkte der Bioraffinerie sind Lignin und Zucker (C5 & C6). Sie werden zur stofflichen und chemischen Weiterverarbeitung genutzt.
- Referenz
  - Das Referenzprodukt für Lignin ist erdölbasiertes Phenol.
  - Das Referenzprodukt der Zucker (C5 & C6) ist Zucker aus Zuckerrübe (angepasst für Zuckerlösung).
  - Die Mengen der Referenzprodukte entsprechen den Massenanteilen der Vergleichsprodukte Lignin bzw. Zucker (Massenallokation).
  - Kuppelprodukte der Zucker- bzw. Phenolherstellung werden nicht berücksichtigt.

##### Systemgrenzen:

- Geografisch
  - Bezugsgrenze national, Deutschland
- Prozesskette
  - Die Rohstoffbereitstellung aus der Land- und Forstwirtschaft ist Bestandteil des betrachteten Produktionsprozesses, ebenso wie die Bereitstellung fossiler Rohstoffe.

- Bei derzeitigem Projektstand konnten die Systemgrenzen nicht über die Grundprodukte der Bioraffinerie hinaus erweitert werden. Die Prozesskette endet aus diesem Grund bei Zucker und Lignin (bzw. Phenol).
- Die Prozesskette und die Produkte der Bioraffinerie wurden bereits in anderen Teilen des Berichts ausführlich beschrieben (vgl. 4.3, S. 350f). Deshalb wird dieser Stelle eine vereinfachte Darstellung der Module gezeigt (Abb. 343).

	Rohstoffbereitstellung	Raffinerie	Produkt
<i>Ziel-Produktsystem</i>	Buchen-Industrieholz	Lignocellulose-Bioraffinerie	Lignin C5 & C6 (Wärme)
<i>Referenz-Produktsystem</i>	Erdöl/Erdgas Zuckerrübe	Fossile & Zucker-raffinerie	Phenol C5 & C6 (Wärme)

**Abb. 343: Systemgrenzen des Ziel- und Referenz-Produktsystems** (Quelle: TI-WF)

#### 4.4.3.3 Logisches Auswahlverfahren

Aus einer Anzahl von 1.350 in unterschiedlichsten Nachhaltigkeitsbewertungssystemen benutzten Nachhaltigkeitsindikatoren und -kriterien sind mit LOFASA 26 auf die Wertschöpfungskette Lignocellulose-Bioraffinerie sinnvoll anwendbare Indikatoren ausgewählt worden (vgl. 4.4.3.1). Diese 26 Indikatoren wurden quantitativ und/oder qualitativ bewertet bzw. diskutiert. Jeder Indikatorwert wurde für das Zielsystem „Lignocellulose-Bioraffinerie“ und die Referenzsysteme „Zucker aus Zuckerrübe“ und „erdölbasiertes Phenol als Ligninersatz“ ermittelt. Nachfolgend werden die Indikatoren kurz vorgestellt und die Ergebnisse der Bewertung je Indikator zusammengefasst.

#### 4.4.3.4 Bewertungsindikatoren aus LOFASA

Im Rahmen des LOFASA konnten, wie bereits erwähnt, für die Nachhaltigkeitsthemen 1 – 4 und 6 insgesamt 26 Bewertungsindikatoren ausgewählt werden. Eine Auswahl für das Nachhaltigkeitsthema 5 „Wirtschaftliche Leistungsfähigkeit“ war im Rahmen der Projektlaufzeit nicht möglich (vgl. Abb. 341, S. 368). Stellvertretend für die Bewertung von Nachhaltigkeitsthema 5 wird auf die Ergebnisse der ökonomischen Bewertung in Kap. 4.3 hingewiesen. In Tab. 117 werden die Namen der Indikatoren und die damit in Verbindung stehenden Nachhaltigkeitsthemen bzw. Unterthemen präsentiert.

**Tab. 117: Bewertungsindikatoren** (Quelle: TI-WF)

ID	Indikatorname	Unterthema/ -themen	ID	Indikatorname	Unterthema/ -themen
01	Treibhausgaspotenzial	Klima (THG)	14	Grundversorgung	Wohlstand
02	Versauerungspotenzial	Umweltwirkungen	15	Soziale Akzeptanz	Governance
03	Eutrophierungspotenzial	Umweltwirkungen	16	Institutionelle Strukturen	Governance
04	Energieaufwand	Klima (Energie)	17	Ressourcenverfügbarkeit	Ressourcennutzung
05	Flächennutzung	Produktionssystem	18	Kohlenstoffsinken	Produktionssystem
06	Ökotoxizität	Umweltwirkungen	19	Vorteilhaftigkeit des Produkts	Governance, Umweltwirkungen
07	Ozonabbaupotenzial	Gesundheit Bevölkerung, Umweltwirkungen	20	Sicherheit am Arbeitsplatz	Gesundheit Arbeiter
08	fotochem. Ozonbildung	Gesundheit Bevölkerung, Umweltwirkungen	21	Beschäftigung	Wohlstand
09	Erneuerbarkeit der Ressourcen	Ressourcennutzung	22	Verwendung Gefahr-/Problemstoffe	Gesundheit Bevölkerung, Umweltwirkungen
10	Humantoxizität	Gesundheit Bevölkerung	23	Abfallproduktion	Gesundheit, Umweltwirkungen
11	Feststoffemissionen	Gesundheit Bevölkerung	24	Wasserverbrauch	Ressourcennutzung
12	Karzinogenität	Gesundheit Bevölkerung	25	Biochemischer Sauerstoffbedarf	Umweltwirkungen
13	Biodiversitätsschutz	Biodiversität, Umweltwirkungen	26	Ressourceneffizienz	Ressourcennutzung

#### 4.4.4 Auswertung der Indikatoren

Nach der Identifizierung der Indikatoren erfolgen jeweils für den Lignocellulose-Bioraffinerie Prozess sowie dessen Referenzsysteme Quantifizierung und Auswertung getrennt nach quantitativen und qualitativen Indikatoren.

- Die rein quantitativen Indikatoren werden in Tab. 44 zusammengefasst. Die qualitativen Indikatoren im Anschluss daran in Kapitel 4.4.4.2 diskutiert und bewertet.
- Für die rein quantitativen Indikatoren 1 – 12 wird das zahlenmäßig besseren Ergebnis von Lignocellulose-Bioraffinerie oder Referenz positiv und das schlechtere als vergleichsweise negativ interpretiert und durch die Symbole + bzw. - gekennzeichnet.
- Qualitative Indikatoren werden je nach Informationslage positiv, negativ oder ggf. auch neutral bewertet.

#### 4.4.4.1 Quantitative Indikatoren

Die Auswertung der quantitativen Indikatoren basiert auf Grundlagen der Stoffflussmodellierung der Partner KIT-IIP und BTS (s. Kap. 4.2, S. 335f). Die Indikatoren 01 Treibhausgaspotenzial, 02 Versauerung, 03 Eutrophierung, 04 Energieverbrauch sowie 05 Landnutzung sind identisch mit den bereits beschriebenen Ergebnissen der ökobilanziellen Auswertung in Kap. 4.3.2 (ab S. 361). Die Indikatoren 06 – 12 wurden analog<sup>52</sup> zu der Berechnungsweise der Indikatoren 01 – 05 ausgewertet. Sie werden folgend für die Prozessvarianten mit und ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt und mit den Referenzwerten verglichen.

---

<sup>52</sup> Nicht enthalten sind Werte für Enzyme, da dazu keine Daten verfügbar waren. Aufgrund der geringen Mengen eingesetzter Enzyme und damit verbundenen minimalen Auswirkungen ist der direkte Vergleich dennoch vertretbar.

**Tab. 118: Ergebnisse quantitativer Nachhaltigkeitsindikatoren** (Quelle: TI-WF)

Indikator / Thema	Beschreibung	Berechnung	Ergebnis	Bioraff.
<b>01</b> Treibhausgaspotenzial / Klimawandel	Für das Treibhausgaspotenzial wird die relative Klimawirksamkeit emittierter Substanzen als CO <sub>2</sub> -Äquivalente berechnet. Der Indikator Treibhausgaspotenzial wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben.	Wirkungskategorie GWP (CML), auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. Berechnung KIT IIP.	<p>CO<sub>2</sub>-Äq. (t CO<sub>2</sub>-Äq./h)</p>	+
<b>02</b> Versauerungspotenzial / Umweltwirkungen	Das Versauerungspotenzial beschreibt die relativen versauernden Eigenschaften der Emissionen in SO <sub>2</sub> -Äquivalenten. Der Indikator Versauerungspotenzial wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben.	Wirkungskategorie AP (CML), auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. Berechnung KIT IIP.	<p>SO<sub>2</sub>-Äq. (t SO<sub>2</sub>-Äq./h)</p>	+
<b>03</b> Eutrophierungspotenzial / Umweltwirkungen	Das Eutrophierungspotenzial beschreibt die relativen eutrophierenden Eigenschaften der Emissionen als PO <sub>4</sub> -Äquivalente. Das Eutrophierungspotenzial wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben.	Wirkungskategorie EP (CML), auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. Berechnung KIT IIP.	<p>PO<sub>4</sub>-Äq. (t PO<sub>4</sub>-Äq./h)</p>	+

**Tab. 44 (Fortsetzung): Ergebnisse quantitativer Nachhaltigkeitsindikatoren** (Quelle: TI-WF)

Indikator / Thema	Beschreibung	Berechnung	Ergebnis	Bioraff.																																
<b>04</b> Energieaufwand / Klima-wandel	Der Energieaufwand wird als kumulierter Energieaufwand (KEA) aus dem Stoffflussmodell ermittelt. Der KEA wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben.	Wirkungskategorie KEA auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. Berechnung KIT IIP.	<table border="1"> <caption>KEA (MJ_fossil/h)</caption> <thead> <tr> <th>Szenario</th> <th>Hydrolyse-Lignin</th> <th>Lignin</th> <th>CS-Zucker</th> <th>Glukose</th> <th>Nutzwärme</th> <th>Phenol</th> <th>Zucker-Rohsaft</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1:4, ohne H2SO4, 4h</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>1:4, mit H2SO4, 2h</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> </tr> <tr> <td>Referenz</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~10</td> <td>~800</td> <td>~10</td> </tr> </tbody> </table>	Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft	1:4, ohne H2SO4, 4h	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	1:4, mit H2SO4, 2h	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10	Referenz	~10	~10	~10	~10	~10	~800	~10	+
Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft																													
1:4, ohne H2SO4, 4h	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10																													
1:4, mit H2SO4, 2h	~10	~10	~10	~10	~10	~10	~10																													
Referenz	~10	~10	~10	~10	~10	~800	~10																													
<b>05</b> Landnutzung / Produktions-system	Landnutzung im Sinn von Landnutzungs-konkurrenz: Benutzte Landfläche für Produktionsprozesse. Die Landnutzung wurde bereits in Kapitel 4.3.3 beschrieben.	Wirkungskategorie land use (CML) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. Berechnung KIT IIP.	<table border="1"> <caption>Landnutzung (m²a/h)</caption> <thead> <tr> <th>Szenario</th> <th>Hydrolyse-Lignin</th> <th>Lignin</th> <th>CS-Zucker</th> <th>Glukose</th> <th>Nutzwärme</th> <th>Phenol</th> <th>Zucker-Rohsaft</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1:4, ohne H2SO4, 4h</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> </tr> <tr> <td>1:4, mit H2SO4, 2h</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> </tr> <tr> <td>Referenz</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~10000</td> <td>~20000</td> </tr> </tbody> </table>	Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft	1:4, ohne H2SO4, 4h	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	1:4, mit H2SO4, 2h	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	Referenz	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~20000	-
Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft																													
1:4, ohne H2SO4, 4h	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000																													
1:4, mit H2SO4, 2h	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000																													
Referenz	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~10000	~20000																													
<b>06</b> Ökotoxizität / Umwelt-wirkungen	Die Ökotoxizität wird durch die Menge toxischer Emissionen bestimmt. Die Toxizität für terrestrische und aquatische Ökosysteme sowie für marines und Frischwasser wird dabei unterschieden.	Wirkungskategorien MAETP, FAETP, TAETP (CML) (gleichgewichtet) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<table border="1"> <caption>M,F,TAETP 100a (1/100 kg_Aq/h)</caption> <thead> <tr> <th>Szenario</th> <th>Hydrolyse-Lignin</th> <th>Lignin</th> <th>CS-Zucker</th> <th>Glukose</th> <th>Nutzwärme</th> <th>Phenol</th> <th>Zucker-Rohsaft</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1:4, ohne H2SO4, 4h</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> </tr> <tr> <td>1:4, mit H2SO4, 2h</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> </tr> <tr> <td>Referenz</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~1</td> <td>~20</td> <td>~1</td> </tr> </tbody> </table>	Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft	1:4, ohne H2SO4, 4h	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1	1:4, mit H2SO4, 2h	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1	Referenz	~1	~1	~1	~1	~1	~20	~1	+
Szenario	Hydrolyse-Lignin	Lignin	CS-Zucker	Glukose	Nutzwärme	Phenol	Zucker-Rohsaft																													
1:4, ohne H2SO4, 4h	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1																													
1:4, mit H2SO4, 2h	~1	~1	~1	~1	~1	~1	~1																													
Referenz	~1	~1	~1	~1	~1	~20	~1																													

Tab. 44 (Fortsetzung): Ergebnisse quantitativer Nachhaltigkeitsindikatoren (Quelle: TI-WF)

Indikator / Thema	Beschreibung	Berechnung	Ergebnis	Bioraff.
<b>07</b> Ozonabbaupotenzial / Gesundheit & Umweltwirkungen	Das Ozonabbaupotenzial beschreibt die relativen Effekte emittierter Substanzen zum Abbau der Ozonschicht in Trichlorfluormethan-Äquivalenten an.	Wirkungskategorie ODP (CML) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2 und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<p>CFC-11-Äq.</p>	-
<b>08</b> Fotochemische Ozonbildung / Gesundheit & Umweltwirkungen	Fotochemische Ozonbildung (POCP), auch Sommersmog oder bodennahe Ozonbildung kann die Gesundheit von Menschen und Ökosystemen beeinträchtigen. Die relativen Effekte der Emissionen werden als Ethylen-Äquivalente bilanziert.	Wirkungskategorie POCP (CML) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<p>Ethylen-Äq.</p>	+
<b>09</b> Erneuerbarkeit der Ressourcen / Umgang mit Ressourcen	Die Erneuerbarkeit verwendeter Ressourcen wird in Form des abiotischen Ressourcenverbrauchs (ADP) gemessen. Über den betrachteten Lebensweg werden die im Rahmen des Produktionsprozess extrahierten Minerale und fossile Rohstoffe als Antimon-Äquivalente berechnet.	Wirkungskategorie ADP (CML) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<p>Sb-Äq.</p>	+



Tab. 44 (Fortsetzung): Ergebnisse quantitativer Nachhaltigkeitsindikatoren (Quelle: TI-WF)

Indikator / Thema	Beschreibung	Berechnung	Ergebnis	Bioraff.
10 Human-toxizität / Gesundheit	Die Emissionen humantoxischer Substanzen werden als 1,4-DCB-Äquivalente über die betrachteten Prozessschritte bilanziert.	Berechnung als Wirkungskategorie Human Toxicity Potential (HTP) auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<p>1,4 DCB-Äq.</p>	+
11 Feststoffemissionen / Gesundheit	Emissionen von Feststoffen > 2,5 µm und < 10 µm sind aufgrund ihrer Lungengängigkeit als gesundheitsschädlich zu bewerten.	Die Berechnung wurde auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS durchgeführt.	<p>pm &gt; 2,5, &lt; 10 µm</p>	+
12 Karzinogenität / Gesundheit	Der Indikator 12 grenzt sich zu Indikator 10 Humantoxizität dadurch ab, dass speziell die karzinogenen Wirkungen emittierter Stoffe betrachtet werden. Die betreffenden Stoffe werden in „comparative toxic units“ (CTU) charakterisiert. Diese Einheit gibt den geschätzten Anstieg von Todesfällen pro emittierter Einheit Chemikalie wieder (Rosenbaum, Bachmann et al. 2008).	Berechnung als Wirkungskategorie gemäß USEtox-Charakterisierungsfaktoren, auf Basis der Datenbank ecoinvent 2.2. und der Stoffflussmodellierung KIT IIP, Bayer TS.	<p>CTU</p>	+

#### 4.4.4.2 Qualitative und teilquantitative Indikatoren

Im folgenden Unterkapitel werden Indikatoren erläutert, für die im Rahmen der Untersuchung nur eine verbal-qualitative Abschätzung oder teilweise Quantifizierung möglich war. Gründe dafür waren: fehlende Datenbasis, es existiert keine quantitative Erfassungsmethode für den Indikator, oder existierende quantitative Methoden können im speziellen Untersuchungsfall nicht angewendet werden. Diese Indikatoren werden auf Grundlage von Expertenmeinungen und unterschiedlichen Literaturquellen (wissenschaftliche Arbeiten, Dokumente von Regierungs- und nicht-Regierungsorganisationen und sonstige relevante Literatur) erörtert. Abschließend werden die Alternativen positiv, negativ oder neutral im Hinblick auf den Indikator bewertet. Dies ermöglicht einen schnellen Überblick über die Resultate, ist aber auch eine starke Vereinfachung der Ergebnisse und sollte deshalb in Verbindung mit den Erläuterungen gesehen werden.

Auch wenn diese Indikatoren nicht auf rein naturwissenschaftlichen Fakten sondern auf begründeten Einschätzungen beruhend erfasst werden, so ist deren Berücksichtigung im Sinne einer ganzheitlichen Nachhaltigkeitsbewertung unbedingt erforderlich.

Jeder Indikator wird namentlich und mit einer Kurzbeschreibung vorgestellt. Des Weiteren werden Angaben zu den betreffenden Nachhaltigkeitsthemen und, da die qualitativen Indikatoren teilweise nur für einzelne Module der Prozesskette relevant sind, zusätzlich die bewerteten Module benannt.

##### Indikator 13: Biodiversitätsschutz

*Schutz und Förderung von Biodiversität. Bewertungskriterien sind Einsatz von Pflanzenschutzmitteln sowie die qualitative Einschätzung potenzieller Beeinträchtigungen oder Förderungen von Biodiversität durch die betrachteten Prozesse (z.B. Rohstoffgewinnung in sensiblen Ökosystemen).*

*Nachhaltigkeitsthemen: Biodiversität, Umweltwirkungen  
Modul: Rohstoff (Buchenindustrieholz und Zuckerrübe)  
Vorteil: Bioraffinerie*

Eine quantitative Bewertung dieses Indikators wurde in anderen Arbeiten über den Verbrauch von Pflanzenschutzmitteln je Produkteinheit durchgeführt (vgl. FAO 2012 und Diehl, König et al. 2008). Beim konventionellen Zuckerrübenanbau werden pro Hektar und Jahr etwa 300 Liter Herbizide ausgebracht (KTBL 2006). Die Verwendung von Pflanzenschutzmitteln im Wald ist i.d.R. nur in Ausnahmefällen notwendig und deshalb zahlenmäßig schwer zu erfassen. Die Mengen liegen jedoch eindeutig und deutlich unter den in der Landwirtschaft eingesetzten Mengen.

Bei der qualitativen Einschätzung potenzieller Auswirkungen auf Biodiversität ist die Bereitstellung von Buchenholz im Vergleich zur Referenz ebenfalls vorteilhaft. Direkt Daten zur Biodiversität bei Zuckerrübenfruchtfolgen sind zum Berichtszeitpunkt nicht in ausreichendem Umfang verfügbar. Grundsätzlich positiv zu bewerten ist die in Deutschland übliche Anbauweise in Mischkulturen. Dennoch ist im Vergleich dazu die Bereitstellung von Buchenindustrieholz aufgrund der höheren biologischen Vielfalt von Waldökosystemen und der deutlich geringeren Einsatzmengen von Pestiziden im Wald als vorteilhaft zu werten (vgl. Hasenberg 2009).

#### Indikator 14: Grundversorgung

*Die Grundversorgung der Bevölkerung umfasst den Zugang zu Nahrung, sauberem Wasser, medizinischer Versorgung, Behausung und ggf. andere Güter.*

*Nachhaltigkeitsthema: Wohlstand*

*Alle Module*

*Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationen wird davon ausgegangen, dass die zu bewertenden Prozesse innerhalb der Systemgrenzen (geografischer Bezug Deutschland) keinen signifikanten Einfluss auf die genannten Aspekte der Grundversorgung ausüben.

Daraus folgt eine neutrale Bewertung beider Alternativen.

Es sei an dieser Stelle jedoch auf die Diskussion möglicher Effekte bei erweiterten Systemgrenzen hingewiesen (vgl. 4.4.5).

#### Indikator 15: Soziale Akzeptanz

*Soziale oder gesellschaftliche Akzeptanz eines Unterfangens oder einer Sache ist wichtig für die Umsetzbarkeit und Langfristigkeit. Technologien beispielsweise, die gegen den Willen der allgemeinen Bevölkerung durchgesetzt werden, sind nicht im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung. Bei mangelnder sozialer Akzeptanz können durch Aufklärung und Kompromisse, Lösungen zur Übereinkunft gefunden werden. Soziale Akzeptanz ist aktuell beispielsweise ein Kernthema der deutschlandweiten Energiewende (Stichwort: Not In My Backyard oder NIMBY-Diskussion).*

*Die Bewertung des Indikators erfolgt entweder anhand gezielter Befragungsmethoden, die quantitative, empirisch belegbare Aussagen über die gesellschaftliche Akzeptanz ermöglichen. Ist eine Befragung nicht möglich, werden zur Beurteilung dieses Indikators Beiträge unterschiedlicher Medien sowie Einzelmeinungen genutzt, um ein möglichst konsenfähiges Meinungsbild zu projizieren. Wie ist die soziale Akzeptanz gegenüber der betrachteten Rohstoffbereitstellung, den Konversionsprozessen und den erzeugten Produkten zu bewerten?*

*Nachhaltigkeitsthema: Governance*

*Module: Rohstoffe und Konversion*

*Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Da keine öffentliche Befragung im Projekt- durchgeführt wurde, ist eine qualitative Auseinandersetzung mit dem Indikator notwendig. Die Bewertung basiert auf Literatur und Expertenmeinungen.

Die Rohstoffbereitstellungs- und Konversionsprozesse sind sowohl im Fall der Referenzprozesse, als auch im Fall der Bioraffinerie etablierte Prozesse und werden als vergleichbar hinsichtlich ihrer gesellschaftlichen Akzeptanz gewertet werden. Ein Hinweis darauf gibt beispielsweise die aktive politische Förderung der stofflichen Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Deutschland (vgl. FNR 2011 und BMBF 2010).

Zwar wurden nachwachsende Rohstoffe in den vergangenen Jahren in Deutschland weiter gefördert, dennoch ist die Akzeptanz für petrochemische Prozesse und Produkte ebenfalls nach wie vor sehr hoch.

Es wurden keine vorteilsbegründenden Faktoren für die Beurteilung des Referenz- oder Zielsystems identifiziert. Dieser Indikator wird innerhalb der bestehenden Systemgrenzen neutral gewertet.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Wertschöpfungskette Bioraffinerie nur bis zur Ebene der Zwischenprodukte betrachtet wird. Weiter in der Verarbeitungskette wäre diese Fragestellung erneut aufzugreifen und auch im Hinblick wirtschaftlicher Aspekte wie Vermarktungsstrukturen auszuwerten. So konnte Kurka (2012) sogar eine erhöhte Zahlungsbereitschaft für biomassebasierte Produkte nachweisen - was ein Hinweis auf hohe Akzeptanz geben würde.

#### Indikator 16: Institutionelle Strukturen

*Qualitative Einschätzung institutioneller Rahmenbedingungen die als juristisch, wirtschaftlich und sozial beeinflusster und beeinflussender Handlungsraum verstanden werden können.*

*Quantitative Bewertungskriterien sind für diesen Indikator derzeit nicht verfügbar. Die Bewertung erfolgt anhand der Abwägung weicher Kriterien: Zugangsmöglichkeiten zu Informationen, Kooperationsformen, rechtlicher Rahmen und internationale Verpflichtungen, politische Rahmenbedingungen in Bezug auf Landnutzung, Kohlenstoffbilanz, Gesundheit und Vitalität von Ökosystemen, nachhaltige Nutzung und Produktion, Biodiversität sowie Existenz und Notwendigkeit politischer Programme.*

*Nachhaltigkeitsthema: Governance*

*Alle Module*

*Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Aufgrund der Tatsache, dass die zu vergleichenden Systeme einen gemeinsamen nationalen Rechtsrahmen teilen und die Versorgungs- und Konversionswege darin vergleichbaren Rahmenbedingungen unterworfen sind, sind die institutionellen Strukturen von Referenz und Zielsystem qualitativ kaum unterscheidbar. Daher die neutrale Bewertung.

Informationszugang sowie Kooperationsformen sind innerhalb der Systemgrenzen gleichwertig. Rechtliche sowie politische Rahmenbedingungen die ökonomisch und ökologisch angemessene Bewirtschaftungsformen, auch in Bezug auf Landnutzung, Kohlenstoffbilanz etc., befördern, sind sowohl für die landwirtschaftliche als auch die forstwirtschaftliche Produktion als konstitutive Grundlagen seitens des Gesetzgebers und in Form von Zertifizierungssystemen vorhanden (z.B. gute fachliche Praxis, multifunktionale und nachhaltige Forstwirtschaft).

Des Weiteren ist die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe, anders als die energetische, nicht speziell gesetzlich geregelt. Eine Erweiterung der Biomasse-Nachhaltigkeitsverordnung (Biomasse-NachV, BioST-NachV) für stoffliche Verwendung wird allerdings in absehbarer Zeit erwartet. Eine derartige Gesetzgebung würde dann aber auch beide Rohstoffalternativen betreffen. Stärker im Fokus sind aktuell allerdings nachwachsende Rohstoffe aus der landwirtschaftlichen Produktion (vgl. FNR, INRO). Eine Vorteilsbegründung auf Seiten des Holzrohstoffes wäre dennoch rein spekulativ.

Auch die den Konversionsprozess und die Produkte betreffende gesetzliche Mindeststandards und Vorschriften (u.a. Arbeitssicherheit, Unfallverhütung, Kreislaufwirtschaft, Immissionsschutz, REACH, Wasserschutz) sind für die Alternativen in ähnlichem Umfang gültig und mit vergleichbaren Vor- und Nachteilen verbunden (vgl. Kraus 2012).

### Indikator 17: Ressourcenverfügbarkeit

*Als Ressource wird ein materielles oder immaterielles Gut verstanden, dessen zeitliche und räumliche Verfügbarkeit mittels des Indikators evaluiert wird. Die Verfügbarkeit ist abhängig von Angebot und Nachfrage sowie von Zuwachs- und Kapazitätsgrenzen, bei denen neben biologischen Aspekten Verteilungsgerechtigkeit und gesellschaftliche Ansprüche von Bedeutung sind. Wie ist die Verfügbarkeit zu bewerten und wie wird sie möglicherweise beeinflusst? Bewertet wird die technisch-wirtschaftliche Verfügbarkeit anhand der Angebots- und Nachfragesituation sowie die gesellschaftlich vereinbare bzw. unterstützte Verfügbarkeit.*

*Nachhaltigkeitsthema: Ressourcennutzung*

*Modul: Rohstoff*

*Vorteil Bioraffinerie*

### Nachfrage - Ressourcen der chemischen Industrie

Der Verbrauch fossiler Rohstoffe durch die chemische Industrie in Deutschland beträgt jährlich etwa 18,7 Mio. Tonnen (15 % des inländischen Gesamtverbrauchs). Etwa 13 % des Gesamtrohstoffbedarfs werden aus nachwachsenden Rohstoffen gedeckt (2,7 Mio. Tonnen). Sowohl die fossilen, als auch die verwendeten nachwachsenden Rohstoffe werden überwiegend importiert. Nach Angaben des VCI stammen 90 % der fossilen und 60-65% der nachwachsenden Rohstoffe aus dem Ausland<sup>53</sup>. Zur Sicherung der Rohstoffversorgung und damit einhergehend einer langfristigen Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit Deutschlands als Chemiestandort, ist grundsätzlich die Erweiterung der Rohstoffbasis erforderlich. Zielführend wäre in diesem Zusammenhang die Nutzung heimischer nachwachsender Rohstoffe (VCI<sup>54</sup>).

### Nachwachsende Rohstoffe in Deutschland

Im Jahr 2011 wurden auf 2,3 Mio. Hektar nachwachsende Rohstoffe angebaut, Tendenz steigend (geschätzte 2,4 Mio. Hektar in 2013). Auf rund 280.000 Hektar dieser Anbaufläche wurden Industriepflanzen produziert (FNR, Stand 2013). In Politikkreisen wird von einer potentiellen Steigerung des Aufkommens nachwachsender Rohstoffe ausgegangen (vgl. Biomasseaktionsplan<sup>55</sup>). Die Verfügbarkeit von nachwachsenden Rohstoffen zur stofflichen Nutzung aus landwirtschaftlicher Produktion ist deshalb zum jetzigen Zeitpunkt neutral bewertbar. Konkurrenzen zu energetischen Verwendungspfaden bestehen, können aber möglicherweise durch Züchtungserfolge, Erweiterung der Anbauflächen, neue Bereitstellungskonzepte und Preise gemildert werden.

Die Holzverwendung in Deutschland liegt bei 135,5 m<sup>3</sup> pro Jahr (Stand 2010, vgl. Mantau 2012) wobei die energetische Nutzung 2012 erstmals die stoffliche überstieg (Mantau 2012). Insgesamt wird mittelfristig eine leicht steigende Nachfrage erwartet. Dies führt trotz leicht sinkender Zuwächse zu keinen starken Veränderungen des Rohholzpotenzials von Laubholz (Dunger & Rock 2009) (vgl. 4.1). Als Nettoexporteur von Laubholz<sup>56</sup> ist die Versorgung mit Buchenholz nicht importabhängig. Nutzungskonkurrenzen, besonders zur energetischen Verwendung bestehen und könnten sich in Zukunft verschärfen. Beruhend auf der im Vorgängerprojekt durchgeführten Standortanalyse erscheint die Versorgung einer Lignocellulose-Bioraffinerie mit Buche in Deutschland mittelfristig möglich (vgl. Michels 2009).

<sup>53</sup> Angaben stammen aus dem VCI Positionspapier „Rohstoffbasis im Wandel“ und dem Factbook 05, basieren auf Angaben der FNR sowie des Nova-Instituts.

<sup>54</sup> VCI Positionspapier „Rohstoffbasis im Wandel“

<sup>55</sup> [http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/BiomasseaktionsplanNational.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/BiomasseaktionsplanNational.pdf?__blob=publicationFile)

<sup>56</sup> FAOSTAT, verfügbare Daten bis 2012.

## Fossile Rohstoffe

Über die Reichweite fossiler Rohstoffe (hier Erdöl und –gas) kommen unterschiedliche Studien zu unterschiedlichen Ergebnissen. Grundsätzlich ist sie abhängig von der Entwicklung der Förder-techniken und Rohstoffpreisen. An dieser Stelle sei deshalb nur festgehalten, dass es sich um endliche Ressourcen handelt, deren Substitution durch nachwachsende, erneuerbare Ressourcen mittel- bis langfristig angestrebt wird (vgl. Nationaler Biomasseaktionsplan, Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe<sup>57</sup> uvm.).

### *Fazit technische/wirtschaftliche Verfügbarkeit:*

Die Substitution fossiler Rohstoffe wird von Industrie- wie von Politikseite gefordert und gefördert.

Wesentliche Landnutzungsänderungen sind in Deutschland nicht zu erwarten. Weder für die Zuckerrübe, noch für Industrieholz sind derzeit innerhalb Deutschlands akute Engpässe absehbar. Obschon die Systemgrenzen geografisch in Deutschland liegen, wäre es an dieser Stelle unrealistisch die Globalisierung des Zuckermarktes zu ignorieren. Die Verwendung heimischer Holzvorkommen bringt Vorteile gegenüber den volatilen Agrarrohstoffmärkten, indem sie die Importabhängigkeit der chemischen Industrie verringern würde und eine stabilere Rohstoffversorgung abseits von weltmarktbedingten Preis- und Versorgungsschwankungen ermöglicht. Zusätzlich führt ein festgelegtes Importkontingent für die Fermentationsindustrie zu „erheblichen Unsicherheiten“ für die Produktionsplanung der chemischen Industrie (VCI Positionspapier „Rohstoffbasis im Wandel“, S.30).

### *Gesellschaftliche Aspekte*

Auch hier wird aufgrund globalisierter Agrarmärkte über die Landesgrenzen hinweg gesehen. In Anbetracht der wachsenden Weltbevölkerung ist die Rohstoffversorgung der chemischen Industrie zu Ungunsten der Produktion von Nahrungs- und Futtermittel nicht im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung. Aus Sicht des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) wird die Nutzung erneuerbarer Ressourcen mittelfristig durch den Ausbau der Verbundproduktion mit der Nahrungs- und Futtermittelindustrie erhöht werden können. Langfristig gesehen ist die integrierte Aufarbeitung von Non-food Biomasse der Hauptträger einer verstärkten Nutzung.

Dieser Argumentation folgend wird ein Vorteil für die stoffliche Verwendung von Non-Food Biomasse unterstellt.

Insgesamt wird die Ressourcenverfügbarkeit aus folgenden Gründen positiv für das Zielsystem bewertet und negativ für die Alternativen: Die Endlichkeit der fossilen Ressourcen, die geringe Importabhängigkeit und die in Anbetracht begrenzter Anbauflächen bevorzugte Verwendung von Non-Food-Biomasse.

### Indikator 18: Kohlenstoffsinken

*Bewertung potenzieller Einflüsse der Untersuchungsobjekte auf natürliche Kohlenstoffsinken. Die Minderung der Senkenfunktion von Böden, Wäldern oder besonderen Ökosystemen wie beispielsweise Mooren sowie sonstiger Kohlenstoffsinken wirkt sich negativ auf die Kohlenstoffspeicherung aus. Positive Auswirkungen werden beispielsweise durch Waldpflanzungen oder Moorrenaturierungen erreicht.*

---

<sup>57</sup> [http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/AktionsplanNaWaRo.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](http://www.bmelv.de/SharedDocs/Downloads/Broschueren/AktionsplanNaWaRo.pdf?__blob=publicationFile)

*Nachhaltigkeitsthema: Produktionssystem  
Modul: Rohstoff  
Vorteil Bioraffinerie*

Quantitative Auswertungsmöglichkeiten standen nicht zur Verfügung. Die Auswertung beruht auf der fachlichen Einschätzung der Autoren.

Der Referenzrohstoff für die Zuckerbereitstellung – Zuckerrübe – wird neutral für Kohlenstoffsinken bewertet. Für Biomasse zur energetischen Nutzung ist der Schutz von Kohlenstoffsinken bereits ein Nachhaltigkeitskriterium der Biokraftstoffnachhaltigkeitsverordnung (Biokraft-NachV, §§ 5 und 6) und der Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung (BioSt-NachV, § 5 und 6). Demnach darf Biomasse zur Herstellung flüssiger Biomasse nicht von Flächen stammen, die einen hohen ober- oder unterirdischen Kohlenstoffbestand haben. Ebenso ist die Verwendung von Biomasse aus Torfmooren nicht erlaubt. Eine vergleichbare gesetzliche Regelung für den Anbau von Biomasse zur stofflichen Nutzung wird erwartet (vgl. INRO). Die Einflüsse des Zuckerrübenanbaus zur stofflichen Verwertung auf nationale Kohlenstoffsinken werden aus diesem Grund neutral bewertet.

Die Ligninreferenz – Phenol – ist erdölbasiert und führt global gesehen zum Abbau von Kohlenstoffspeichern.

Die Beeinflussung von Senkenfunktionen durch Holznutzung wird kontrovers diskutiert. In deutschen Wäldern sind die Kohlenstoffvorräte in der ober- und unterirdischen Biomasse zwischen 2002 und 2008 gestiegen. Trotz ebenfalls gesteigener Holznutzung betrug der jährliche Anstieg der Kohlenstoffvorräte ca. 4,7 Mio Tonnen. Wie sich die Kohlenstoffvorräte seither entwickelt haben, wird nach der Auswertung der Zahlen der Bundeswaldinventur 3 zu beurteilen sein. Aufgrund ungünstigerer Altersklassenentwicklungen wird derzeit mit einer geringeren Vorratsanreicherung gerechnet (Heuer 2009).

Zwei grundsätzliche Argumentationslinien lassen sich anhand der Prognosen entwickeln:

1. die verstärkte Holznutzung senkt die Vorratsleistungen der deutschen Wälder und somit die Senkenfunktion.
2. Wald ist die effizientere und weitreichendere Kohlenstoffsенке als die landwirtschaftliche Anbaufläche.

Die Nutzung von Holz fördert implizit Wald und erhält dadurch eine wichtige Kohlenstoffsенке. Dieser Argumentation folgend könnte man die Holznutzung positiv im Vergleich zur Referenz bewerten.

Aufgrund der ambivalenten Interpretationsmöglichkeiten im Bezug auf die Einflüsse der Holznutzung werden mögliche Effekte der Bioraffinerie auf Kohlenstoffsinken neutral bewertet. Da der Referenz aufgrund des Anteils fossiler Rohstoffe negative Auswirkungen auf die globalen Kohlenstoffspeicher angerechnet werden, wird unterm Strich ein Vorteil für die Bioraffinerie gesehen.

*Indikator 19: Vorteilhaftigkeit des Produkts*

*Die Vorteilhaftigkeit des produzierten Guts bei Verarbeitung, Verwendung oder Entsorgung, aus technologischen oder ökologischen Gründen.*

*Nachhaltigkeitsthemen: Governance, Umweltwirkungen  
Modul: Produkt  
Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Die Bewertung des Indikators ist nur eingeschränkt möglich. Die in der Bioraffinerie erzeugten Güter sind Zwischenprodukte. Ihre Weiterverarbeitung, Verwendung und Entsorgung liegt außerhalb der Systemgrenzen.

Im Fall der Bioraffinerieprodukte haben die Projektpartner EVONIK und TECNARO weder entscheidende Vor- noch Nachteile für die Produkte gegenüber den konventionellen Alternativen genannt.

#### Indikator 20: Sicherheit am Arbeitsplatz

*Als Parameter zur Beurteilung der Sicherheit am Arbeitsplatz werden Unfallzahlen sowie toxisch, thermisch oder druckbedingte Gefahrenpotenziale und berufsbedingte Krankheiten ermittelt (vgl. z.B. (Heikkilä 1999, Gupta & Edwards 2003, Rahman, Heikkilä et al. 2005, Saling 2007, Tugnoli, Cozzani et al. 2007). Auch die Bewertung von Präventivmaßnahmen in Form von Managementregeln, Sicherheitstrainings und Schulungen ist eine übliche Methode.*

*Nachhaltigkeitsthema: Gesundheit  
Modul: Konversion  
Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Reale Daten zu Unfallhäufigkeiten sind bei der kurzen Laufzeit der Pilotanlage nicht vorhanden und wären aufgrund deren Pilotcharakters auch nicht repräsentativ. Daten auf Makroebene, wie sie etwa von DESTATIS zur Verfügung gestellt werden, sind nach Wirtschaftszweigen zusammengefasst und führen zu keinem hinreichend differenzierbarem Ergebnis, um die Prozessketten zu evaluieren.

Die einhellige Meinung der befragten Experten ist, dass das Risiko in der Anlage trivial zu beherrschen und außerdem gesetzlich reglementiert ist, weshalb sich die Konversionsprozesse diesbezüglich nicht unterscheiden dürften. Gesundheitliche Risiken sind folglich nicht prozessabhängig, sondern anlagen- bzw. betreiberabhängig.

Die Bewertung des Indikators ist insgesamt neutral. Es wird darauf hingewiesen, dass die getroffene Einschätzung nur für Deutschland gültig ist.

#### Indikator 21: Beschäftigung

*Bewertung erzielter/verursachter Beschäftigungseffekte.*

*Nachhaltigkeitsthema: Wohlstand  
Alle Module  
Bioraffinerie & Referenz: neutral*

Die quantitative Auswertung des Indikators Beschäftigung wurde als nicht zielführend erachtet. Nach Expertenmeinung wäre eine Betrachtung der Weiterverarbeitung notwendig, um Beschäftigungseffekte abzubilden.



Das Ministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz trifft in der Biomassestrategie 2010 die Aussage, dass Produktion und Nutzung von Biomasse zur Stärkung der Wirtschaftskraft in ländlichen Räumen dauerhaft beitragen können. Dazu könnten auch positive Beschäftigungseffekte beitragen. Allerdings könnten diesen positiven Effekten an anderer Stelle negative entgegenstehen. Die Beschäftigung innerhalb der Systemgrenze wird daher als neutral eingestuft und auf Forschungsbedarf bezüglich der Beschäftigungseffekte in der Weiterverarbeitung hingewiesen.

#### 4.4.4.3 Nicht bewertete Indikatoren

Die folgenden Indikatoren wurden aus unterschiedlichen Gründen nicht ausgewertet. Bei verbesserter Datenlage, neuer Bestimmungsmethoden oder minimaler Verschiebung der Systemgrenzen wäre die Auswertung ggf. möglich.

- Indikator 22 Verwendung von Gefahr-/Problemstoffen: Die Einstufung der Art und Menge verwendeter Gefahr- und Problemstoffe in den Prozess- und Referenzketten konnte im Berichtszeitraum aufgrund der Datenverfügbarkeit nicht abgeschlossen werden (Berechnung nach Veleva & Ellenbecker 2001 oder Saling 2007).
- Indikatoren 23 Abfallproduktion, 24 Wasserverbrauch, 25 Biochemischer Sauerstoffbedarf, 26 Ressourceneffizienz: Eine Bewertung der vier Indikatoren ist aufgrund der innerhalb des Berichtszeitraums ungeklärt gebliebenen Abwasserproblematik bzw. –verwendung nicht möglich gewesen. Hier besteht aus Sicht des Projektkonsortiums weiterer Forschungsbedarf.

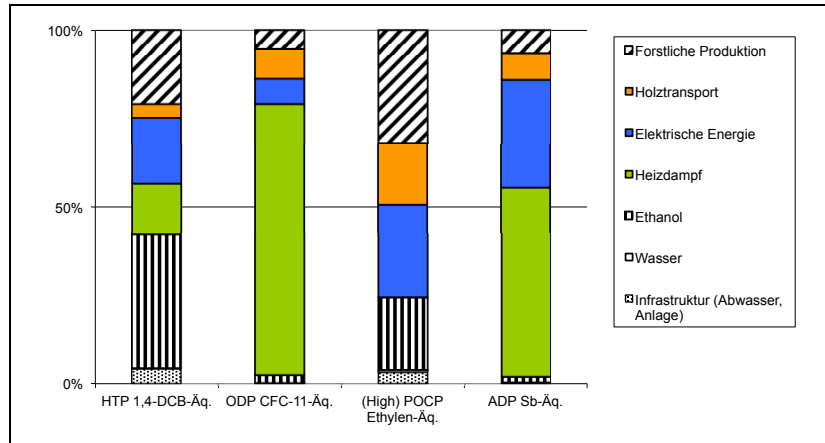
#### 4.4.4.4 Fazit der Indikatorwertungen

Die Prozesskette der Lignocellulose-Bioraffinerie wurde quantitativ mehrheitlich positiv und qualitativ neutral bewertet. Die Wertungen der Indikatoren Flächennutzung und Ozonabbaupotenzial fielen negativ im Vergleich zur Referenz aus. Die höhere Beanspruchung von Landfläche ist auf die biologische Produktion im Wald zurückzuführen. Der direkte Vergleich von Holzhackschnitzeln und Erdöl zeigt das deutlich: Für die Produktion von einer Tonne Rohöl (Offshore) werden eine Landinanspruchnahme von 0,26 m<sup>2</sup>a angegeben<sup>58</sup>. Der Flächenverbrauch für eine Tonne Holzhackschnitzel dagegen beträgt laut Datenbank über 200 m<sup>2</sup>a<sup>59</sup> (Ecoinvent Data 2010). Bei dieser Wirkungskategorie wird jedoch die Qualität der Landnutzung nicht berücksichtigt. Die Landfläche wird im Fall der Bioraffinerie lediglich in Anspruch genommen und nicht etwa verbraucht oder unter ökologischen Gesichtspunkten verschlechtert wie es beispielweise bei Waldumwandlungen in den Tropen geschieht. Dies sollte bei der Interpretation der Wirkungskategorie berücksichtigt werden. Gleichzeitig steht fest, dass die zur Verfügung stehenden Flächen in Deutschland begrenzt sind und zukünftige Konkurrenzsituationen nicht ausgeschlossen werden können. Die beanspruchte Fläche steht anderweitigen Nutzungen nicht zur Verfügung, weshalb die Bewertung des Indikators dennoch gerechtfertigt erscheint.

Das Ozonabbaupotenzial (ODP) der Bioraffinerie-Prozesskette ist auf Grundlage des Stoffflussmodells höher als das der Referenz. Etwas über 75 % der CFC-11-Äquivalente sind auf den Aufschluss bzw. den dafür verwendeten Heizdampf zurückzuführen (Abb. 344). Aufgrund dessen ist das ODP Aufschlussvariante mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und kürzeren Verweilzeiten etwas geringer als das der Variante ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Über alle 12 quantitativen Indikatoren betrachtet, erscheint die Aufschlussvariante mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2 h insgesamt vorteilhaft. Die Abweichungen sind allerdings mitunter marginal und können innerhalb einer Toleranzgrenze von +/- 5 % (im Mittel) als gleichwertig interpretiert werden.

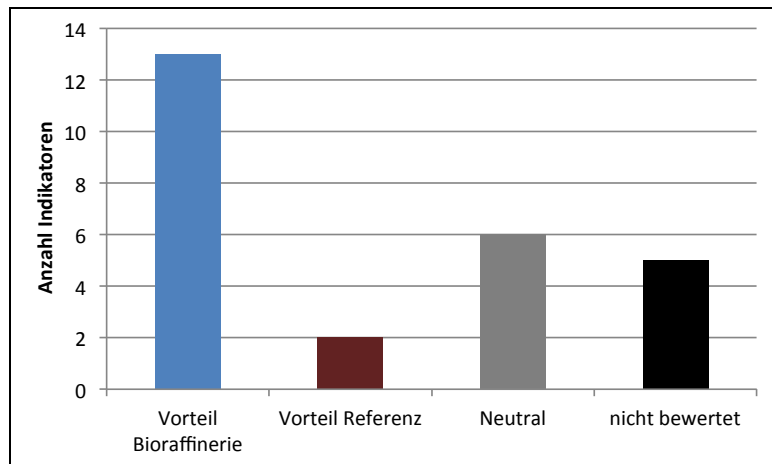
<sup>58</sup> Datenbank ecoinvent 2.2 Prozess #1636: crude oil, at production offshore, GB

<sup>59</sup> Datenbank ecoinvent 2.2 Prozess #2352: wood chips, hardwood, u=80%, at forest, RER



**Abb. 344: Anteil der Verfahrensschritte an HTP, ODP, POCP und ADP; ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 h (Quelle: TI-WF)**

Anhand der in 4.4.4.1 und 4.4.4.2 diskutierten Indikatoren werden die relativen<sup>60</sup> Nachhaltigkeitseffekte durch die Bioraffinerie positiv bewertet. Für 13 der 26 Indikatoren werden Vorteile für die Bioraffinerie und deshalb positive relative Nachhaltigkeitseffekte gesehen. Aufgrund der gegebenen Datenlage wurden 6 Indikatoren neutral und 2 negativ im Vergleich zur Referenz bewertet. Insgesamt eine deutlich positive Bilanz für die Bioraffinerie (Abb. 345).



**Abb. 345: Bilanz der Ergebnisse (postiv/neutral/negativ) (Quelle: TI-WF)**

Fünf Indikatoren wurden im Berichtszeitraum nicht abschließend bewertet. Dies muss bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden. Außerdem konnten die Indikatoren für das Nachhaltigkeitsthema Wirtschaftliche Leistungsfähigkeit aus Zeitgründen nicht durch LOFASA identifiziert werden. Stellvertretend wird auf Kapitel 4.3.1 (ab S. 351) hingewiesen, in der ökonomische Szenarien der Prozesskette evaluiert wurden.

<sup>60</sup> Die Ergebnisse beziehen sich auf die Auswirkungen im direkten Vergleich mit der Referenz und sind deshalb relativ zur Referenz.

#### 4.4.4.5 Multikriterienanalyse - Gewichtung durch Projektpartner

Gesellschaftliche Werthaltungen sind maßgeblich für die Evaluation von Nachhaltigkeit, denn letztlich resultiert aus ihnen, was gemeinhin unter Nachhaltigkeit verstanden wird. Um die qualitative und quantitative Wertung der Indikatoren anhand dieser Werthaltungen in Relation zu setzen, wurde eine Multikriterienanalyse durchgeführt. Die relativen Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Bioraffinerie werden dadurch im Kontext ihrer gesellschaftlichen Bedeutung dargestellt.

Für die Multikriterienanalyse wurde eine Vorgehensweise in Anlehnung an die einfache additive Gewichtung (SAW)<sup>61</sup> (Lundie 1999) durchgeführt. Die ausgewerteten Nachhaltigkeitsindikatoren wurden normiert und durch die Mitglieder des Projektkonsortiums gewichtet. Trotz des eingeschränkten Stakeholderpools (Personen aus dem Projektkonsortium) ist dies zwar eine vollständige Multikriterienanalyse, allerdings ist das Ergebnis nicht repräsentativ. An dieser Stelle soll aber das Prinzip der Multikriterienanalyse vorgestellt und aufgezeigt werden, dass bei Auswahl eines größeren Kreises von Bewertern eine hohe Repräsentativität erreicht wird. Die vorgestellten Ergebnisse geben gleichwohl Hinweise auf die Relevanz einzelner Themen aus gesellschaftlicher Sicht.

##### 4.4.4.5.1 Normierung der Indikatoren

Für jeden ausgewerteten Indikator gibt es einen maximal erreichbaren Nachhaltigkeitseffekt. Dieser wird erreicht, wenn durch die Bioraffinerie 100 % bspw. der CO<sub>2</sub>-Emissionen der Referenz eingespart werden. Das ist demnach der „maximal erreichbare Nachhaltigkeitseffekt“ ( $NE_{max}$ ) im Vergleich zur Referenz (10). Die Möglichkeit von negativen Emissionsmengen, etwa aufgrund von Speicherleistungen, wird nicht berücksichtigt.

$$x_{Ref} - x_B = 0 = NE_{max} \quad \begin{array}{l} x_{Ref} = \text{Wert der Referenz} \\ x_B = \text{Wert der Bioraffinerie} \\ NE_{max} = \text{maximaler Nachhaltigkeitseffekt} \end{array} \quad (10)$$

Je näher der Indikatorwert am Referenzwert ist, desto geringer ist der relative Nachhaltigkeitseffekt. Die relativen Nachhaltigkeitseffekte werden je Indikator in Prozent angegeben (11).

$$RNE_i (\%) = \frac{x_i}{x_{i,Ref}} * 100 \quad \begin{array}{l} RNE_i (\%) = \text{relativer Nachhaltigkeitseffekt der} \\ \text{Bioraffinerie für Indikator } i \\ x_i = \text{Wert der Bioraffinerie für Indikator } i \\ x_{i,Ref} = \text{Wert der Referenz für Indikator } i \end{array} \quad (11)$$

Unterschreitet die Bioraffinerie den Referenzwert, ist der Nachhaltigkeitseffekt negativ. Die Berechnung der negativen RNE erfolgt nach (12):

<sup>61</sup> SAW = Simple additive weighting method

$$RNE_i (\%) = \frac{x_{i,Ref} - x_i}{x_{i,Ref}} * 100 \quad RNE_i (\%) = \text{relativer Nachhaltigkeitseffekt der Bioraffinerie für Indikator } i \quad (12)$$

$x_i$  = Wert der Bioraffinerie für Indikator  $i$

$x_{i,Ref}$  = Wert der Referenz für Indikator  $i$

Qualitative Indikatoren wurden wenn vorteilhaft (im Vergleich zur Referenz) mit 100 % und mit 0 % wenn nicht vorteilhaft gewertet. Für qualitative Indikatoren wird der durch die Bioraffinerie erzielte relative Vorteil aufgrund dieses Benchmarkings automatisch dem Maximaleffekt gleichgesetzt. Zwischen den zwei Varianten der Bioraffinerie wurde bei den qualitativen Indikatoren kein Unterschied gemacht.

Ein differenzierteres Benchmarking für die qualitativen Indikatoren, etwa in Form von Schwellenwerten, war im Rahmen dieses Projekts nicht möglich. Dies ist Teil des zukünftigen Forschungsbedarfs. In Tab. 119 sind die relativen Nachhaltigkeitseffekte in Prozent (RNE) der 21 ausgewerteten Indikatoren dokumentiert. Die Werte der Bioraffinerie sind dort für die Variante ohne H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angegeben.

**Tab. 119: Relative Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Bioraffinerie in % der Benchmark (NE = Nachhaltigkeitseffekt)** (Quelle: TI-WF)

Nr	Indikator	Einheit	Bioraff.	Ref.	NE <sub>max</sub>	RNE
1	Treibhausgaspotenzial	Mio kg CO <sub>2</sub> -Äq/a	135,62	288,58	0	<b>47%</b>
2	Versauerungspotenzial	Mio kg SO <sub>2</sub> -Äq/a	0,29	1,27	0	<b>23%</b>
3	Eutrophierungspotenzial	Mio kg PO <sub>4</sub> -Äq/a	0,24	0,73	0	<b>33%</b>
4	Energieverbrauch	Mio MJ/a	2.015,98	6.655,31	0	<b>30%</b>
5	Flächennutzung (Konkurrenz)	Mio m <sup>2</sup>	438,83	167,40	0	<b>-162%</b>
6	Ökotoxizität	Mio kg 1,4 DCB-Äq/a	157,49	202,70	0	<b>78%</b>
7	Ozonabbaupotenzial	Mio kg CFC-11-Äq/a	1,90E-05	1,06E-05	0	<b>-78%</b>
8	Fotochem. Ozonbildung	Mio kg Ethylen-Äq/a	0,01	0,20	0	<b>6%</b>
9	Erneuerbarkeit Ressourcen	Mio kg Sb-Äq/a	1,06	3,15	0	<b>33%</b>
10	Humantoxizität	Mio kg 1,4 DCB-Äq/a	47,26	726,32	0	<b>7%</b>
11	Feststoffemissionen	Mio kg/a	0,01	0,03	0	<b>26%</b>
12	Karzinogenität	Mio CTU/a	6,62E-06	1,01E-05	0	<b>66%</b>
13	Biodiversitätsschutz	Vorteil: ja/nein	Ja	1	0	<b>100%</b>
14	Grundversorgung	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>
15	Soziale Akzeptanz	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>
16	Institutionelle Strukturen	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>
17	Ressourcenverfügbarkeit	Vorteil: ja/nein	Ja	1	0	<b>100%</b>
18	Kohlenstoffsinken	Vorteil: ja/nein	Ja	1	0	<b>100%</b>
19	Vorteilhaftigkeit des Produkts	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>
20	Sicherheit am Arbeitsplatz	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>
21	Beschäftigung	Vorteil: ja/nein	Nein	0	0	<b>0%</b>

Nachdem die Ergebnisse der Indikatorenauswertung als relative Nachhaltigkeitseffekte in Prozent dargestellt berechnet wurden, wird folgend das Vorgehen zur Gewichtung der Nachhaltigkeitsaspekte auf verschiedenen Ebenen vorgestellt.

#### 4.4.4.5.2 Gewichtung

Die Gewichtung wurde von Mitgliedern des Projektkonsortiums durchgeführt. In einem Fragebogen wurde deren Meinung zur Relevanz der Indikatoren, Unterthemen und Themen, konkret für die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie abgefragt.

Vier Möglichkeiten der Abgrenzung waren gegeben: Der Indikator/das Unterthema/das Thema ist *sehr unwichtig (1 Punkt)*, *eher unwichtig (2 Punkte)*, *eher wichtig (3 Punkte)*, *sehr wichtig (4 Punkte)* für die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie-Prozesskette.

Aus den Einzelwertungen wurde in Anlehnung an die SAW-Methode die mittlere Gewichtung aller Befragten berechnet und für die folgenden Darstellungen und Schlussfolgerungen verwendet.

#### 4.4.4.5.3 Ergebnisse der Multikriterienanalyse<sup>62</sup>

Aufgrund der nicht abgeschlossenen Auswertung der Indikatoren (vgl. 4.4.4.3) wurde davon abgesehen, eine globale Wertfunktion für die SAW-Methode zu berechnen. Stattdessen werden folgend die Gewichtungsergebnisse rein grafisch den RNE gegenübergestellt. Zunächst die RNE und Gewichtungen der Indikatoren, darauf folgend die Ergebnisse der Unterthemen und schließlich die der Themen (vgl. Basisnachhaltigkeitskonzept Abb. 341, S. 368).

Die Darstellungsweise gibt Anhaltspunkte für die Relationen der Nachhaltigkeitseffekte und wie die erzielten Nachhaltigkeitseffekte insgesamt einzuordnen sind. Quantitative Aussagen sind auf dieser Grundlage nur als Unterstützung zur Einordnung zu verstehen.

Abb. 346 zeigt auf der Primärachse die RNE der ausgewerteten Indikatoren in Prozent. Auf der Sekundärachse sind die Mittelwerte der Gewichtung als rote Punkte aufgetragen. Die rot gestrichelte Linie markiert den Median der Gewichtungen für die 21 Indikatoren.

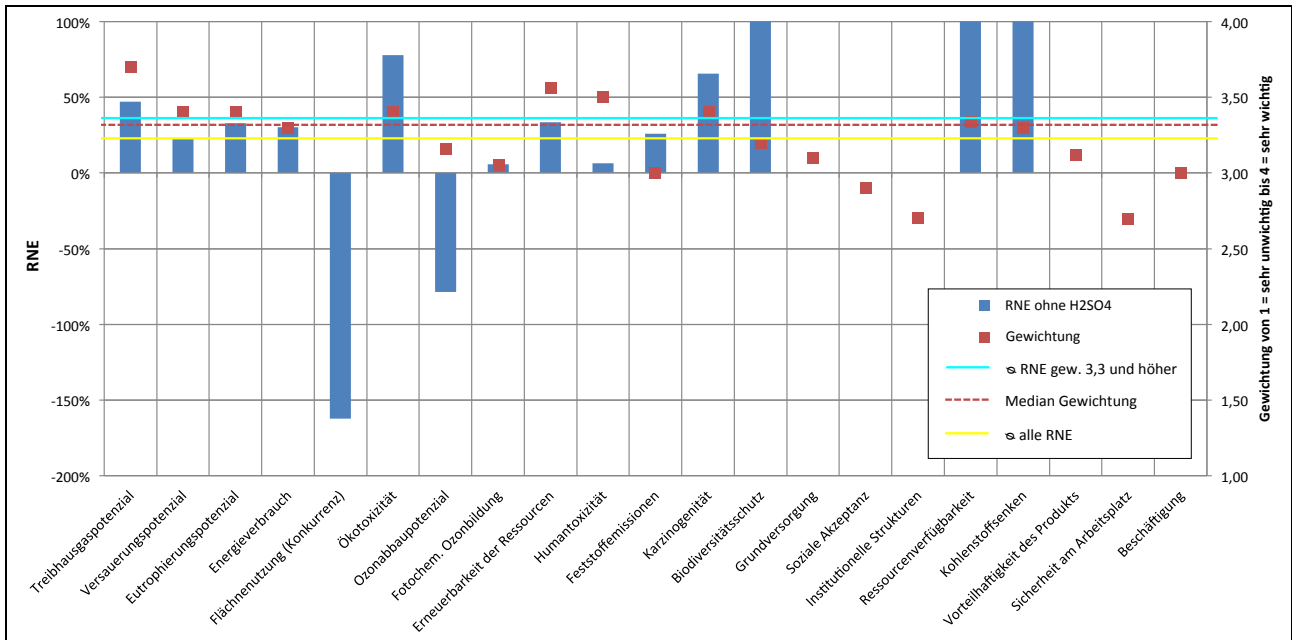
Der durchschnittliche RNE über aller 21 quantitativen und qualitativen Indikatoren ist durch die gelbe Linie in Abb. 346 gekennzeichnet. Er liegt bei 19 %. Im Vergleich dazu sind die RNE der Indikatoren, die mit 3,3 (=Median, rote Linie) und höher gewichtet wurden, im Schnitt mit 32 % deutlich höher (hellblaue Linie). Bei differenzierterer Quantifizierung der qualitativen Indikatoren würde sich dieser Wert verändern, auch wenn die Bioraffinerie bei Biodiversitätsschutz, Ressourcenverfügbarkeit und Kohlestoffsenke weiterhin „vorteilhaft“ gegenüber der Referenz ist. Werden nur die rein quantitativen Indikatoren betrachtet (von links gelesen bis Karzinogenität in Abb. 346), beträgt der mittlere RNE 9 %, das Mittel der hoch gewichteten (oberhalb des Medians) ist wieder um einiges höher bei 17 %.

Des Weiteren wird in Abb. 346 deutlich, dass die Indikatoren mit keinen oder geringen RNE größtenteils auch unterdurchschnittlich gewichtet wurden. Die „schlechten“ Ergebnisse dieser Indikatoren treten entsprechend gegenüber den „guten“ Ergebnissen der hoch gewichteten Indikatoren bei der Gesamtbetrachtung in den Hintergrund.

Sehr hoch gewichtet wurde der Indikator Flächennutzung. Bei der rein quantitativen Bewertung in Form von verbrauchter bzw. benötigter Fläche ist die Bioraffinerie der Referenz unterlegen. Die

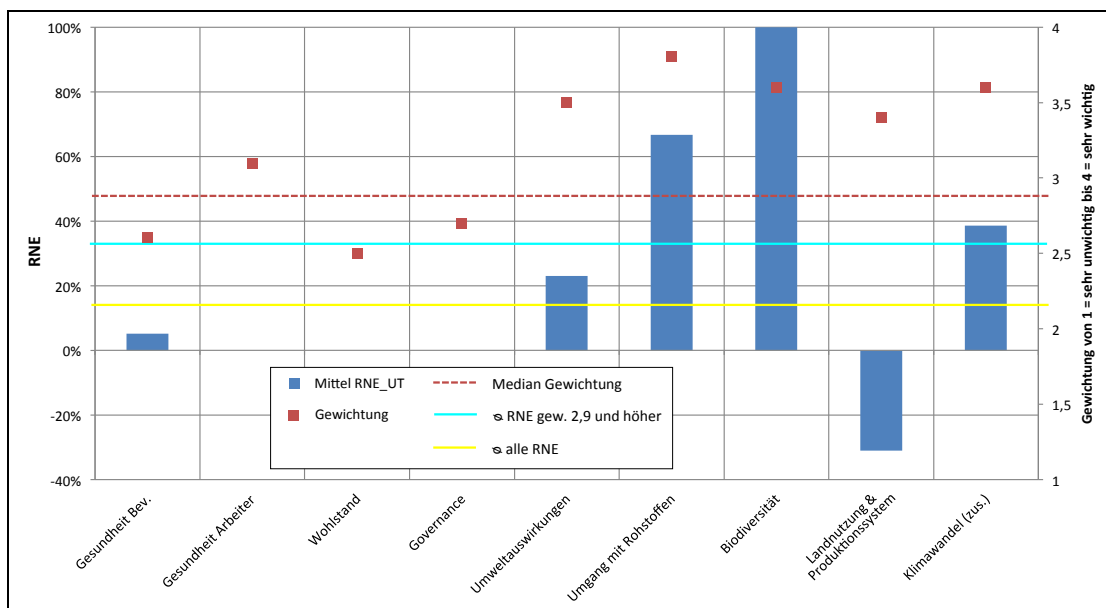
<sup>62</sup> In den Berechnungen nicht enthalten sind Gewichtungen des Themas Wirtschaftliche Leistungsfähigkeit und der dazugehörigen Unterthemen.

verwendete Wirkungskategorie „land use“ wird in Fachkreisen kontrovers diskutiert. Die Interpretationsmöglichkeiten des Indikators wurden bereits in Kap. 4.4.4.4 angesprochen.



**Abb. 346: Relative Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Indikatoren in % und deren Gewichtung** (Quelle: TI-WF)

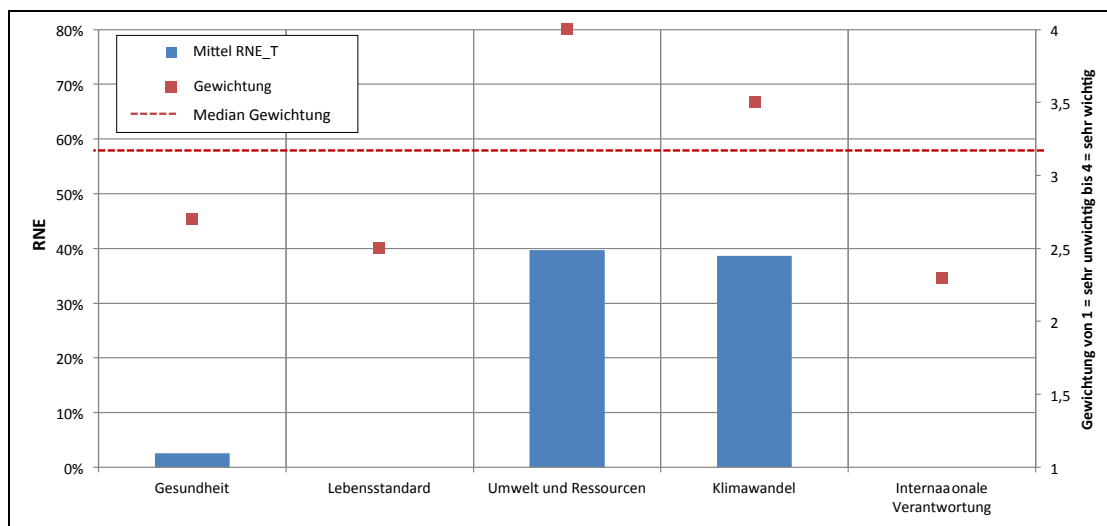
Für Unterthemen und Themen wurden mittlere RNE anhand der entsprechenden Indikatoren errechnet. Die Gewichtungen wurden von den Befragten direkt für Unterthemen und Themen vorgenommen. In Abb. 347 sind ebenfalls Median der Gewichtung (rot), mittlerer RNE aller (gelb) sowie mittlerer RNE der höher als Median gewichteten Unterthemen (blau) gekennzeichnet.



**Abb. 347: Relative Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Indikatoren in % und deren Gewichtung** (Quelle: TI-WF)

Die Interpretation der Ergebnisse gleicht der bereits erfolgten Interpretation auf Indikatorebene. Die RNE der vier höchst gewichteten Unterthemen Biodiversität, Umgang mit Rohstoffen, Klimawandel und Umweltauswirkungen sind überdurchschnittlich (gelbe Linie). Im Mittel betragen die RNE der Unterthemen die mit 2,9 (rote Linie, Median) und höher gewichtet wurden 33% (blaue Linie). Die Unterthemen in denen geringe bis keine RNE erzielt wurden, Governance, Wohlstand und Gesundheit, sind insgesamt als weniger wichtig eingeschätzt worden. Einzig die Unterthemen Gesundheit der Arbeiter sowie Landnutzung & Produktionssystem sind von den Stakeholdern hoch gewichtet worden und weisen keine bzw. sogar negative RNE auf. Dieses Ergebnis ist teilweise, aufgrund der geringen Anzahl individueller Indikatoren innerhalb der Unterthemen, systembedingt.

Abb. 348 zeigt die RNE in den übergeordneten Nachhaltigkeitsthemen (vgl. Abb. 341, S. 368) sowie die Gewichtungen dieser Themen durch die Mitglieder des Projektkonsortiums. Die Themen *Umwelt & Ressourcen* sowie *Klimawandel*, die als wichtig bis sehr wichtig für die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie-Prozesskette eingeschätzt wurden, generieren vergleichsweise hohe RNE. Die drei anderen Themen wurden als deutlich weniger relevant für die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie eingeschätzt (Anmerkung: Das sechste Thema „Wirtschaftliche Leistungsfähigkeit“ wurde nicht ausgewertet und wird deshalb hier nicht einbezogen, vgl. 4.4.3.4). Deren Bedeutung tritt entsprechend in der Gesamtbetrachtung zurück.



**Abb. 348: Relative Nachhaltigkeitseffekte (RNE) der Nachhaltigkeitsthemen in % und deren Gewichtung (Quelle: TI-WF)**

Fazit:

Anhand der Multikriterienanalyse konnte gezeigt werden, dass die Bioraffinerie für die aus Sicht der Stakeholder besonders wichtigen Nachhaltigkeitsthemen, mit großer Wahrscheinlichkeit auch positive Effekte haben wird.

**4.4.5 Diskussion der ganzheitlichen Nachhaltigkeitsbewertung**

Das Bewertungssystem:

Mit dem in der Projektlaufzeit entwickelten LOFASA-Ansatz können bewertungsrelevante Aspekte der Nachhaltigkeit einer Lignocellulose-Bioraffinerie aber auch jedes anderen Bewertungsobjekts hergeleitet werden. Ein Vorteil der Methode ist, dass unabhängig von der Datenverfügbarkeit das

gesamte Spektrum der gesellschaftlich diskutierten Nachhaltigkeitsaspekte aufgezeigt und im speziellen Kontext operationalisiert wird. Die Weiterentwicklung der Methode ist besonders im Bereich der Bewertungsparameter notwendig. Für die Bewertung der quantitativen Indikatoren war es weitestgehend möglich auf etablierte und reviewte Methoden und Berechnungsgrundlagen zurückzugreifen (z.B. Datenbank ecoinvent). Die Bewertung der qualitativen Indikatoren allerdings basiert auf der argumentativen Interpretation verfügbarer Informationen. Aufgrund unvollständiger Informationen kann die Interpretation fehlerhaft sein. Die Entwicklung eines zusätzlichen Validierungssystems wird darum vorgeschlagen.

Um Nachhaltigkeitseffekte besser abbilden zu können, soll die einfache undifferenzierte positiv/negativ-Wertung der Indikatorergebnisse durch die Festlegung von Benchmarks überarbeitet und verbessert werden. Die Ergänzung der Auswertungen durch eine erweiterte Multikriterienanalyse mit einem breiteren Stakeholderkreis steht noch aus.

An dieser Stelle sei noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass sich die Methode in einem Entwicklungsstadium befindet. Sowohl das Basisnachhaltigkeitskonzept, als auch die Ausführungen in den Arbeitsschritten bedürfen der Weiterentwicklung.

#### Die Systemgrenzen:

Einige Indikatoren sind innerhalb der Systemgrenzen nur unzureichend bewertbar. Besonders die globalen Rohstoffmärkte bedürfen einer erweiterten Betrachtung. In Verbindung damit stehen auch die gesetzlich reglementierten Bereiche des Arbeits- und Umweltschutzes, Beschäftigungseffekte und Fragen der Grundversorgung.

Neben den geografischen Systemgrenzen hat sich die Werkstorgrenze für die Bewertung der Nachhaltigkeit als ungeeignet erwiesen. Wesentliche Nachhaltigkeitsaspekte wie beispielsweise die Gesundheit der Konsumenten und die Vorteilhaftigkeit des Produktes spielen innerhalb der definierten Grenzen keine Rolle, sind aber für die umfassende Nachhaltigkeitsbewertung der Produkte unabdingbar.

#### Die nicht bewerteten Indikatoren:

Besonders die Verwertung der Abwässer der Anlage muss zukünftig geklärt werden. Erst dann sind fundierte Aussagen zu Ressourceneffizienz, Wasserverbrauch und nicht verwertbaren Stoffen zu treffen.

#### Fazit

- Es wurden bewertungsrelevante Nachhaltigkeitsindikatoren identifiziert und ausgewertet.
- Es besteht Forschungsbedarf zur Weiterentwicklung des Bewertungsansatzes.
- Die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie wird insgesamt positiv gegenüber der Referenz bewertet.

## **4.5 Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen der Nachhaltigkeitsbewertung (ökonomische, ökologische und soziale Aspekte) des Aufschlusses lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige Nutzung der Komponenten wurde die Wertschöpfungskette für ein großtechnisches Verfahrenskonzept der Lignocellulose-Bioraffinerie – von der Holzproduktion bis zu den Produkten – betrachtet. Als Grundlage für das Verfahrenskonzept dient das im Pilotprojekt entwickelte Konzept. Dieses wurde im Projektverlauf auf Basis von Labor- und Technikumsversuchen erweitert und angepasst. In einem Organosolv-Verfahren werden Buchenholz-Hackschnitzel aufgeschlossen und die erhaltenen Fraktionen weiterverarbeitet zu den Endprodukten gelöste Glucose und getrocknetes, schwefelfreies Lignin. Als Nebenprodukte entstehen eine C5-Zuckerfraktion und Lignin, das bei der Hydrolyse der Fasern anfällt.



Es werden zwei Aufschlussvarianten betrachtet, eine ohne und eine mit Schwefelsäure als Katalysator. Lignin wird im Gegensatz zu bisherigen Verwendungen (v.a. energetische Nutzung) dabei als (Werk-)Stoff betrachtet, der z.B. als Substituent für erdölbasiertes Phenol in die Phenolharzproduktion Eingang finden kann (dieser Fall wird als Referenz in der Bewertung angenommen, weitere Verwertungsmöglichkeiten vgl. AP 3).

Um die zukünftige Verfügbarkeit des Holzrohstoffs zu beurteilen wurden Laubrohholzpoteziale mit einem einfachen Bilanzierungsansatz auf europäischer Ebene abgeschätzt und bis zum Jahr 2030 prognostiziert. Die Grundlage der Potenzialabschätzungen sind Szenarien zur europäischen Waldflächenentwicklungen sowie Verbrauchsszenarien für verschiedene Holzsortimente. Die Ergebnisse zeigen, dass eine generelle Versorgungslücke innerhalb Europas im betrachteten Zeitraum unwahrscheinlich ist. Die erwartete Nachfragesteigerung wird durch die voraussichtlich zunehmenden Flächenanteile der wirtschaftlich nutzbaren Laubwälder ausgeglichen.

Die Nachhaltigkeitsbewertung basiert auf Stoff- und Energiebilanzen der einzelnen Prozessschritte der Lignocellulose-Bioraffinerie. Hierfür wurden die Stoff- und Energieströme entlang der gesamten Wertschöpfungskette mit Hilfe eines Prozessmodells in *ASPEN PLUS* sowie einem Stoffstromnetz mit *UMBERTO* modelliert. Ausgangspunkt für die Modellierungen waren detaillierte Massenbilanzen aus Labor- und Technikumsversuchen sowie weitere Annahmen, die mit den Projektpartnern abgestimmt wurden.

Die Anpassung der Massenbilanzen an aktuellere Technikumsdaten führte dazu, dass im Gegensatz zum Vorgängerprojekt weniger C5-Zucker und Furfural entstehen, d.h. geringere Konzentrationen vorliegen. Eine Abtrennung von Furfural (Pilotprojekt: Abwasserfraktion) aus der C5-Fraktion wird daher nicht mehr vorgenommen, sondern der gesamte Strom des Destillationsrückstandes als C5-Zuckerfraktion zusammengefasst. Erste Abschätzungen ergeben, dass eine Entsorgung dieses Stroms als Abwasser hohe Kosten verursachen würden und das Lignocellulose-Bioraffinerie-Konzept nicht mehr wirtschaftlich sinnvoll wäre. Daher sollten weitere Verwertungsmöglichkeiten für die C5-Zuckerfraktion, wie z.B. Verfahren zur Abtrennung der einzelnen Nebenprodukte oder als Nährstoff für eine Enzymproduktion, gefunden werden um Stoffströme zu schließen und den Bioraffineriegedanken zu vervollständigen. Erste Ansätze hierfür zeigten eine positive Verwertbarkeit an und sollte in weiteren Forschungsarbeiten in Zusammenhang mit der C5-Zuckerfraktion der Pilotanlage untersucht werden. In den weiteren Bewertungen wird die C5-Zuckerfraktion daher ausgeklammert (es werden keine Kosten und Emissionen angenommen), es gehen nur Erlöse für die C5-Zucker in die ökonomische Bewertung ein, da eine weitere Verwertung wünschenswert ist.

Für die ökonomische Bewertung eines großtechnischen Verfahrenskonzeptes wurden zunächst Investitionen für die benötigten Anlagenteile geschätzt und Kosten für Verbrauchsstoffe, Energie, Personal und Sonstiges sowie Erlöse für die Nebenprodukte Glucose, C5-Zucker und Hydrolyselignin als Gutschriften ermittelt. Die geschätzten Herstellkosten von Lignin ergeben ca. 247 €/t Lignin für den Aufschluss ohne Schwefelsäure und ca. 160 €/t Lignin für den Aufschluss mit Schwefelsäure. Beide Ergebnisse liegen 81 – 87 % unterhalb des Weltmarktpreises von Referenzwertes Phenol (Spotpreis) (78 – 86 % unter dem Kontraktpreis) und damit unterhalb des festgelegten Benchmarks von 50 % des Phenolpreises. Eine Sensitivitätsanalyse zeigte, dass die Herstellkosten stark vom Holzpreis und dem erzielbaren Preis für Glucose abhängig ist. Die derzeit für Reststoff-Lignin aus der Zellstoffindustrie zu zahlenden Preise, für z.B. thermoplastische Anwendungen, liegen weit über denen der hier berechneten Ligninherstellkosten (persönliche Information). Das speziell für Lignin- und C6/C5-Zuckerproduktion entwickelte Verfahrenskonzept kann somit zu einer erweiterten und zunehmenden stofflichen Nutzung von Lignin und der Entwicklung neuer Produkte beitragen, indem neue und günstigere Quellen für Lignin erschlossen werden. Die ökologische Bewertung erfolgt anhand der Umweltwirkungen der CML-Wirkungskategorien Klimawandel, Versauerung, Eutrophierung, Landnutzung („*competition*“) sowie der Wirkungskategorie

kumulierter fossiler Energieaufwand. Die Wertschöpfungskette der Lignocellulose-Bioraffinerie wird mit möglichen Referenzprozessen in den oben genannten Kategorien verglichen. In den Wirkungskategorien Klimawandel, Versauerung, Eutrophierung und dem kumulierten fossilen Energieaufwand können ca. 50 – 80 % an Emissionen gegenüber den Referenzprozessen eingespart werden. Bei der Landnutzung wird ca. die dreifache Größe benötigt. Da in Deutschland die Waldfläche nicht umgewandelt werden darf und es sich bei dieser Kategorie um die Nutzung der Fläche und nicht um eine Flächenumwandlung handelt, ist dies in Bezug auf Deutschland nicht als negativ einzuschätzen.

Mit einem für die ganzheitliche Nachhaltigkeitsbewertung neu entwickelten Bewertungsansatz konnten Themen und Indikatoren identifiziert werden, die eine Beurteilung der relativen Nachhaltigkeitseffekte der Lignocellulose-Bioraffinerie innerhalb der gesteckten Systemgrenzen ermöglichen. Die kontextbezogene Nachhaltigkeit der Bioraffinerie wurde dabei auf Grundlage gesellschaftlicher Nachhaltigkeitsstrategien erarbeitet und durch transparent hergeleitete Indikatoren unter Berücksichtigung der konkreten Untersuchungssituation operationalisiert.

Die Ergebnisse der Nachhaltigkeitsbewertung sind aufgrund des methodischen Forschungsbedarfs (neuer Bewertungsansatz) und der gutachterlichen Bewertungen qualitativer Indikatoren nicht unumstößlich. Dennoch kann anhand der Ergebnisse eine positive Bilanz für die Nachhaltigkeit der Lignocellulose-Bioraffineriekette gezogen werden. Im Vergleich zur definierten Referenz werden die Auswirkungen der Lignocellulose-Bioraffinerie überwiegend positiv bewertet. Deutlich positive Ergebnisse wurden für die Nachhaltigkeitsthemen ermittelt, die aus Stakeholdersicht besonders relevant für die Nachhaltigkeit der Bioraffinerie-Prozesskette sind: Umwelt und Ressourcen sowie Klimawandel.

Die konventionellen petrochemischen Prozesse mit denen sich das Organosolv-Verfahren und die Lignocellulose-Bioraffinerie vergleichen lassen müssen, sind Ergebnisse einer jahrzehntelangen Entwicklung. Hocheffiziente Produktlinien mit einem breiten Spektrum sind das Ergebnis dieser langen Forschungs- und Entwicklungszeit. Dennoch zeigen die ökonomischen und ökologischen Bewertungen sowie die Ergebnisse der Nachhaltigkeitsbewertung die Konkurrenzfähigkeit und in Teilbereichen auch die Überlegenheit der Bioraffinerie.

#### Ausblick/Forschungsbedarf

Für eine großtechnische Umsetzung ist die Schließung der Stoffkreisläufe (z.B. v.a. die Verwertung der C5-Zuckerfraktion) sowie die Betrachtung weiterer lignocellulosehaltiger Rohstoffe und Mischungen notwendig und sollte in Zusammenarbeit mit der Pilotanlage weitergehend erforscht und die Verwertungswege anhand von Stoff- und Energieflüssen ökonomisch und ökologisch bewertet sowie in die integrierte Nachhaltigkeitsbewertung aufgenommen werden. Für eine Erweiterung der Bioraffinerie um höherwertige Produkte aus Glucose, um den Gesamtprozess wirtschaftlicher zu gestalten und Unabhängigkeit vom Zuckerweltmarktpreis zu erlangen, müssen zunächst großtechnische Verfahrenskonzepte erarbeitet und geprüft werden. Für eine wirtschaftliche Umsetzbarkeit stehen dabei die Kosten für die Down-Stream-Prozesse den möglichen Verkaufserlösen der Produkte gegenüber. Eine Gesamtprozessintegration (z.B. eine Optimierung der Wärmerückgewinnung) kann die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessern. Um eine industrielle Umsetzung (Bau und Betrieb) des Verfahrenskonzeptes zu realisieren, sollten Geschäftsmodelle entwickelt werden, in denen Ziele der Anlagenbauer und -betreiber definiert und Lösungen erarbeitet werden.

#### 4.6 Literatur AP 4

- Bassen, A., A. Rentrop and Y. Zwick (2011). "Deutscher Nachhaltigkeitskodex (DNK) - Konzept, Inhalte und Entwicklungsschritte." Zeitschrift für Umweltpolitik und Umweltrecht **34** (3/2011): 359-375.
- Biokraft-NachV: Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von Biokraftstoffen (Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung - Biokraft - NachV) vom 30.09.2009, Stand 22. Juni 2010.
- BioST-NachV: Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von flüssiger Biomasse zur Stromerzeugung (Biomassestrom-Nachhaltigkeitsverordnung - BioSt-NachV) vom 23. Juli 2009.
- BMBF (2010). Nationale Forschungsstrategie BioÖkonomie 2030. Unser Weg zu einer bio-basierten Wirtschaft. Berlin [u.a.].
- BMVBS (2010) "Globale und regionale Verteilung von Biomassepotenzialen. Status-quo und Möglichkeiten der Präzisierung." BMVBS-Online-Publikationen **27/2010**, 128.
- Brundtland, G. H. and V. Hauff (1987). Unsere gemeinsame Zukunft. [der Brundtland-Bericht]. Greven, Eggenkamp.
- Bundesregierung. (2002). "Perspektiven für Deutschland - Unsere Strategie für eine nachhaltige Entwicklung." Retrieved 25.11.2011, from [http://www.bundesregierung.de/nsc\\_true/Content/DE/\\_\\_\\_Anlagen/2006-2007/perspektiven-fuer-deutschland-langfassung,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/perspektiven-fuer-deutschland-langfassung](http://www.bundesregierung.de/nsc_true/Content/DE/___Anlagen/2006-2007/perspektiven-fuer-deutschland-langfassung,templateId=raw,property=publicationFile.pdf/perspektiven-fuer-deutschland-langfassung).
- Bundesregierung (2012). Nationale Nachhaltigkeitsstrategie. Fortschrittsbericht. Berlin, Presse- und Informationsamt der Bundesregierung.
- Carle, J. and P. Holmgren (2008). "Wood from Planted Forests - A Global Outlook 2005-2030." Forest Products Journal **58**(12): 6-18.
- Diehl, K., B. König, K. Helming, D. Wascher and (eds.) (2009). Tools for Impact Assessment. Project Summary – IP SENSOR. Münchenberg, Leibniz Centre for Agricultural Landscape Research e.V.
- Dunger, K. and J. Rock (2009). "Projektionen zum potentiellen Rohholzaufkommen." AFZ-Der Wald **20/2009**: 1079-1081.
- Ecoinvent Centre (2010): Ecoinvent data v2.2. Final report ecoinvent v2.2 No.3. Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dübendorf.
- European-Commission (2009). Sustainable development in the European Union – 2009 monitoring report of the EU sustainable development strategy. Luxemburg, Office for Official Publications of the European Communities: 302.
- FAO (2005). Global Forest Resource Assessment 2005 - Progress towards sustainable forest management. Rome, FAO.
- FAO (2011). FAOSTAT, ForeSTAT. (Retrieved 25.11.2011, from <http://faostat.fao.org/site/626/default.aspx#ancor>)
- FAO (2012). SAFA Guidelines - Sustainability Assessment of Food and Agriculture systems (Test Version 1.0). N. R. M. a. E. Department. Rome.
- FAO (2014). FAOSTAT, ForeSTAT. (Retrieved 24.01.2014, from <http://faostat.fao.org/site/626/default.aspx#ancor>)
- Fenning, T. M. and J. Gershenzon (2002). "Where will the wood come from? Plantation forests and the role of biotechnology." Trends in Biotechnology **20**(7): 291-296.
- FNR (2011). Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Berlin, BMELV.
- Gupta, J. P. and D. W. Edwards (2003). "A simple graphical method for measuring inherent safety." Journal of Hazardous Materials **104**(1–3): 15-30.
- Haase, M. (2012): Entwicklung eines Energie- und Stoffstrommodells zur ökonomischen und ökologischen Bewertung der Herstellung chemischer Grundstoffe aus Lignocellulose, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie
- Hasenberg, V. (2009). Biokraftstoffe. Potenziale, Herausforderungen und Wege einer nachhaltigen Nutzung, Diplomica Verl.

- Hauff, M. v. and A. Kleine (2009). Nachhaltige Entwicklung: Grundlagen und Umsetzung. München, Oldenbourg.
- Heikkilä, A.-M. (1999). Inherent safety in process plant design. An index-based approach, Technical Research Centre of Finland.
- Heuer, E. (2009). "Studie bestätigt: Deutsche Wälder sind wichtige Kohlenstoffsенke." AFZ-Der Wald **20/2009**: 1068-1069.
- INRO (2014): <http://www.inro-biomasse.de/> (letzter Zugriff 11.03.2014)
- Kaltschmitt, M., H. Hartmann and H. Hofbauer (2009). Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Dordrecht; Heidelberg; London; New York, Springer: 1030.
- Kirilenko, A. P. and R. A. Sedjo (2007). "Climate change impacts on forestry." Proceedings of the National Academy of Sciences **104**(50): 19697-19702.
- Kraus, P. (2012). Ligninbasiertes Phenol: Anforderungen und Interesse an nachhaltige Technologien innerhalb der Wertschöpfungskette von Phenol - eine Potenzialanalyse. Master, BOKU.
- KTBL (2006). Betriebsplanung Landwirtschaft 2006/2007. Daten für die Betriebsplanung in der Landwirtschaft. Münster, Westf, Landwirtschaftsverl.
- Kurka, S. (2012). Biomasse-basierte Produkte aus Konsumentensicht - ausgewählte europäische Länder im Vergleich, Universitätsbibliothek der TU München.
- Lenzing AG, Sixta, H. (1986): Zellstoffherstellung und Recycling von Roh- und Hilfsstoffen nach dem Lenzinger Mg-Bisulfitverfahren, Lenzinger Berichte, 61, 5-11
- Lundie, S. (1999). Ökobilanzierung und Entscheidungstheorie. Praxisorientierte Produktbewertung auf der Basis gesellschaftlicher Werthaltungen, Berlin [u.a.], Springer.
- Mammal, A. S., Lee, J.-M., Kim, Y.-C., Hwang, I. T., Park N.-J., Hwang, Y. K., Chang, J.-S., Hwang, J.-S. (2008): Furfural: Hemicellulose/xylose-derived biochemical, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2, 438-454
- Mantau, U. (2012). Holzrohstoffbilanz Deutschland, Entwicklungen und Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung von 1987 bis 2015. Hamburg, Zentrum Holzwirtschaft, Arbeitsbereich Ökonomie der Holz- und Forstwirtschaft: 65.
- Mantau, U. e. a. (2010). EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report. Hamburg: 160.
- MCPFE (2007). State of Europe's forests 2007. The MCPFE report on sustainable forest management in Europe. Warsaw, Ministerial Conference on the Protection of Forests in Europe: XXII, 247.
- MCPFE (2011). State of Europe's forests 2011. Status & trends in sustainable forest management in Europe. Oslo, Ministerial Conference on the Protection of Forests in Europe: 337.
- Michels, J. (2009). Pilotprojekt "Lignocellulose-Bioraffinerie" gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben ; Projektzeitraum: 01.06.2007 bis 31.08.2009. DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie. Frankfurt [u.a.] Hannover, Technische Informationsbibliothek u. Universitätsbibliothek.
- Münch, J. (2008). Nachhaltig nutzbares Getreidestroh in Deutschland. Positionspapier. Heidelberg, IFEU: 8.
- Nielsen, P.; Oxenboll, K.; Wenzel, H. (2007): Cradle-to-Gate Environmental Assessment of Enzyme Products Produced Industrially in Denmark by Novozymes A/S. In: International Journal of Life Cycle Assessment, 12, 6.
- Nielsen, A. M. (2009): Persönliche Mitteilung von Anne Merete Nielsen, Senior Life Cycle Economist, Novozymes A/S, Denmark
- Novozymes (2011): Novozymes Targeting Biofuels, Pharma and Emerging Markets (DJ). Source: Dow Jones Newswires (dated 21/11/2011)
- Nutto, L. (2007). "Die Eukalyptus-Plantagenwirtschaft in Brasilien – nachhaltige Holzproduktion oder ökologisches Desaster?" Wald und Holz (CH)(06/2007): 49-53.

Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X., Saddler, J. (2005): Biorefining of Softwoods Using Ethanol Organosolv Pulping: Preliminary Evaluation of Process Streams for Manufacture of Fuel-Grade Ethanol and Co-Products, Wiley InterScience,

Patent DE 3941528

Piccolo, C., Bezzo, F. (2009): A techno-economic comparison between two technologies for bioethanol production from lignocellulose. In: Biomass and Bioenergy, 33, 3, S. 478 – 491

Qi, B., Luo, J., Chen, X., Hang, X., Wan, Y. (2011): Separation of furfural from monosaccharides by nanofiltration, Bioresource Technology, in press

Rahman, M., A.-M. Heikkilä and M. Hurme (2005). "Comparison of inherent safety indices in process concept evaluation." Journal of Loss Prevention in the Process Industries **18**(4–6): 327-334.

Rivard, C. J., Grohmann, K. (1991): Degradation of Furfural (2-Furaldehyde) to Methane and Carbon Dioxide by an Anaerobic Consortium, Applied Biochemistry and Biotechnology, 28/29, 285-295

Romano, R. T., Zhang, R. (2008): Co-digestion of onion juice and wastewater sludge using an anaerobic mixed biofilm reactor, Bioresource Technology, 99, 631-637

Rosenbaum, R., T. Bachmann, L. Gold, M. Huijbregts, O. Jolliet, R. Juraske, A. Koehler, H. Larsen, M. MacLeod, M. Margni, T. McKone, J. Payet, M. Schuhmacher, D. van de Meent and M. Hauschild (2008). "USEtox—the UNEP-SETAC toxicity model: recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment." The International Journal of Life Cycle Assessment **13**(7): 532-546.

Saling, P. (2007). Entwicklung der Nachhaltigkeitsbewertung SEEBalance® - im BMBF-Projekt "Nachhaltige Aromatenchemie". Karlsruhe, Inst. für Geographie und Geoökologie.

Schelhaas, M.-J., J. Van Brusselen, A. Pussinen, E. Pesonen, A. Schuck, G.-J. Nabuurs and V. Sasse (2006). Outlook for the Development of European Forest Resources (EFSOS). Geneva Timber and Forest Discussion Papers. Geneva, FAO/UNECE. **41**.

Schweinle, J. and H. Weimar (2010). Anhang IV - Globale forstwirtschaftliche Biomassepotenziale. Globale und regionale räumliche Verteilung von Biomassepotenzialen DBFZ, vTI: 56.

TBFRA (2000). Forest Resources of Europe, CIS, North America, Australia, Japan and New Zealand - Main Report. UN-ECE/FAO Contribution to the Global Forest Resources Assessment 2000. New York, Geneva, UNECE/FAO.

Tugnoli, A., V. Cozzani and G. Landucci (2007). "A consequence based approach to the quantitative assessment of inherent safety." AIChE Journal **53**(12): 3171-3182.

UNECE/FAO (2011). The European Forest Sector Outlook Study II 2010-2030.

VDI (2006). Nachhaltiges Wirtschaften in kleine und mittelstädtischen Unternehmen – Anleitung zum Nachhaltigen Wirtschaften. VDI 4070. V. D. Ingenieure. Düsseldorf, VDI. **4070**.

Veleva, V. and M. Ellenbecker (2001). "Indicators of sustainable production: framework and methodology." Journal of Cleaner Production **9**(6): 519-549.

Vila, C., Santos, V., Parajo, J. C. (2003): Recovery of lignin and furfural from acetic acid-water-HCL pulping liquors, Bioresource Technology, 90, 339-344

Win, D. T. (2005): Furfural – Gold from Garbage, Assumption University Bangkok Journal of Technology, 8, 185-190

Wirtz, R. A., Dague, R. R. (1993): Anaerobic Treatment of a Furfural-Production Wastewater, Waste Management, 13, 309-315