

Verfahrenstechnische Untersuchung des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses von Lignocellulose in einer integrierten Pilotanlage

Von der Fakultät IV: Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung
der Würde einer Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Marlen Verges
aus Sondershausen

Hauptberichter: Prof. Dr. Thomas Hirth
Mitberichter: Prof. Dr. Herbert Sixta
Mitberichter: Prof. Dr. Günter Tovar

Tag der mündlichen Prüfung: 24.10.2019

Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie
der Universität Stuttgart

2019

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Thomas Hirth für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik und Plasmatechnologie der Universität Stuttgart in Kooperation mit dem Fraunhofer CBP durchführen zu können, die umfangreiche Betreuung und viele wertvolle Impulse, die er eingebracht hat. Weiterhin möchte ich den Mitberichtern Herrn Prof. Herbert Sixta und Herrn Prof. Günter Tovar danken.

Des Weiteren gilt mein Dank insbesondere Dr. Moritz Leschinsky, der die Betreuung vor Ort am Fraunhofer CBP übernahm. Der intensive fachliche Austausch, sein persönliches Engagement sowie das entgegengebrachte Vertrauen haben die Arbeit maßgeblich geprägt. Auch Dr. Christine Rossberg und Dr. Peter Schulze möchte ich für fachliche Impulse und moralische Unterstützung danken.

Prof. Herbert Sixta und seiner Arbeitsgruppe an der Aalto University in Espoo, Finnland danke ich für die Möglichkeit eines wissenschaftlichen Gastaufenthaltes in meiner Promotionszeit. Hier gilt mein Dank insbesondere Herrn Dr. Quang Le Huy.

Bei meinen Kollegen am Fraunhofer CBP mit dem Zentrumsleiter Herrn Gerd Unkelbach bedanke ich mich, insbesondere den technischen Mitarbeitern Nicole Richter, Marcus Gimpel, Maik Holmig und Susann Haase für die Unterstützung bei der Bedienung der Pilotanlagen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre. Den Mitarbeiterinnen der Analytik Anett Schlichter, Evelyn Heine und Kerstin Zobel danke ich für die Durchführung zahlreicher Analysen.

Weiterhin möchte ich den Studenten Anne Bachmann, Simone Renz, Johannes Weinand und Manon Gachelin danken, die im Rahmen von Praktika oder Abschlussarbeiten zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend bedanke ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden, die durch ihre fortwährende Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst, lediglich unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst habe.

Marlen Verges

Kurzfassung

Die Fraktionierung von Lignocellulose in die Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin stellt eine wesentliche Voraussetzung für eine vollständige und hochwertige stoffliche Nutzung als nachwachsender Chemierohstoff dar. Der Ethanol-Wasser-Organosolvprozess wurde bereits von verschiedenen Gruppen im Labormaßstab untersucht und optimiert. Eine erste kommerzielle Umsetzung scheiterte, ohne dass wesentliche technische Daten und Hindernisse bekannt geworden sind. Auf dem weiteren Weg zur technischen Realisierung des Verfahrens ist es zweckmäßig, zunächst eine Übertragung in den Pilotmaßstab durchzuführen. In diesem können skalierbare Aggregate sowie industrielle Partikelgrößen und Flottenverhältnisse eingesetzt werden. Zudem lassen sich wesentliche Folgeprozesse, die maßgeblich für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind, mit abbilden. Damit können die verfahrenstechnischen und ökonomischen Risiken bei einer großtechnischen Umsetzung verringert werden. Zusätzlich können Produkte unter industrienahen Prozessbedingungen bereitgestellt und analysiert werden.

Die vorliegende Arbeit behandelt den Ethanol-Wasser-Organosolvaufschluss von Buchenholz im Pilotmaßstab. Es werden Prozessmodelle für die Delignifizierung und Hemicellulosesolubilisierung entwickelt, die den Einfluss der Aufschlussparameter Temperatur, Zeit und Einsatzmenge von Schwefelsäure als homogenen Katalysator berücksichtigen. Die Modelle ermöglichen die Vorhersage, Optimierung und Überwachung des Prozesses und können als Grundlage für eine Übertragung in den großtechnischen Maßstab dienen. Weiterhin erfolgt die Quantifizierung und Charakterisierung der Produkte in Abhängigkeit der Aufschlussparameter. Die Produkteigenschaften sind essenziell für die Entwicklung von Anwendungen und eines Marktes, der Voraussetzung für eine Kommerzialisierung des Verfahrens ist. Weiterhin wird die Organosolv-Fraktionierung weiterer Rohstoffe (Fichte, Eukalyptus, Weizenstroh und Miscanthus) erstmalig im 400 L-Pilotmaßstab umgesetzt. Der Vergleich der Ergebnisse ermöglicht rohstoffspezifische Empfehlungen. Zum Abschluss erfolgt die Bilanzierung aller Stoffströme eines Aufschlusses von Buchenholz unter optimierten Bedingungen sowie der Folgeprozesse. Dabei werden wichtige Aspekte identifiziert, die für eine wirtschaftliche Betriebsführung entscheidend sind.

Abstract

A fractionation of lignocellulosic feedstock into its main components cellulose, hemicellulose and lignin is a requirement to allow for a complete use and high valorization of this renewable material as a raw material for the chemical industry. The ethanol water organosolv process has been developed and optimised on laboratory scale by different groups. A first commercial implementation failed without having provided essential technical data and obstacles to the public. Scale up tasks are crucial in order to pave the way for a further commercial application of the process. It is beneficial to transfer the process to pilot scale. In so doing scalable units as well as industrial particle sizes and liquor-to-wood ratios can be applied. Furthermore, downstream processes that are decisive for the process economics can be implemented. Altogether this reduces technological and economic risks of an industrial implementation. The products obtained at pilot scale can be analysed and provided for application tests.

This work deals with the ethanol-water organosolv fractionation of beech wood on pilot scale. Process models for delignification as well as hemicelluloses solubilisation are developed taking into account the influence of the process parameters temperature, time and amount of sulphuric acid used as a homogeneous catalyst. These models allow for a monitoring, prediction and optimisation of the process. They potentially can be transferred to industrial scale. Furthermore, the products obtained at different pulping conditions are quantified and characterised. The product properties are essential for the development of applications and a market, which is a prerequisite for the commercialisation of the process. In addition to that, a fractionation of alternative raw materials (spruce, eucalyptus, wheat straw and miscanthus) is implemented for the first time on this 400 L pilot scale. As a result recommendations for a process implementation on industrial scale are given with respect to the used raw material. Finally material flow balances from an optimised process run using beech wood are presented including downstream processing. Important aspects which are decisive for the techno-economic feasibility of the process are deduced.

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	I
ABSTRACT	II
INHALTSVERZEICHNIS	III
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	IX
TABELLENVERZEICHNIS	XIII
1 MOTIVATION UND ZIELSTELLUNG	1
1.1 Hintergrund	1
1.2 Zielstellung	2
2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	4
2.1 Lignocellulose als Rohstoff für Bioraffinerien	4
2.1.1 Ausgewählte Arten von Lignocellulose und ihre wirtschaftlichen Nutzungspotenziale	4
2.1.2 Zusammensetzung, Struktur und Aufbau von Lignocellulose	6
2.1.2.1 Cellulose	7
2.1.2.2 Hemicellulose	9
2.1.2.3 Lignin	11
2.1.2.4 Anatomischer Aufbau	13
2.1.3 Verfahren zur Fraktionierung von Lignocellulose.....	15
2.1.4 Anwendungspotenziale für Produkte aus dem Lignocelluloseaufschluss	18
2.2 Das Organosolv-Verfahren und seine Einflussfaktoren	21
2.2.1 Mechanismus des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses	21
2.2.1.1 Reaktionen des Lignins	21
2.2.1.2 Reaktionen der Kohlenhydrate	23
2.2.2 Einflussparameter auf den Lignocelluloseaufschluss mittels Organosolvverfahren ...	25
2.2.2.1 Einfluss der Aufschlusstemperatur	25
2.2.2.2 Einfluss der Katalyse	27
2.2.2.3 Einfluss der Lösemittelkonzentration	30
2.2.2.4 Einfluss des eingesetzten Rohstoffes	31
2.2.2.5 Einfluss von Reaktortyp und Maßstabsgröße	31
2.2.2.6 Prozessvarianten	33
2.2.3 Kinetikmodelle für den Lignocelluloseaufschluss nach dem Organosolvverfahren	34
2.2.3.1 Kinetikmodelle für die Delignifizierung	35
2.2.3.2 Kinetik der Hemicellulosesolubilisierung.....	38
2.2.3.3 Kinetik des Celluloseabbaus	39

Inhaltsverzeichnis

2.2.4	Folgeprozesse des Organsolverfahrens	40
3	MATERIAL UND METHODEN	44
3.1	Eingesetzte Rohstoffe und Materialien	44
3.1.1	Buchenholz	44
3.1.2	Alternative Rohstoffe	44
3.1.3	Verwendete Chemikalien	45
3.2	Versuchsanlage und -durchführung	46
3.2.1	Beschreibung der Versuchsanlage	46
3.2.2	Wahl der Aufschlussparameter	50
3.2.2.1	Untersuchung der Prozesskinetik	50
3.2.2.2	Bereitstellung der Cellulosefraktionen	52
3.2.2.3	Aufschluss alternativer Rohstoffe	52
3.2.2.4	Massenbilanzierung des Gesamtprozesses	53
3.2.3	Versuchsdurchführung	53
3.3	Rohstoff- und Produktcharakterisierung	57
3.3.1	Trockensubstanz-Bestimmung	57
3.3.2	Bestimmung der strukturellen Bestandteile von Lignocellulose	57
3.3.3	Aschebestimmung	59
3.3.4	Charakterisierung der Aufschlusslösung	59
3.3.4.1	PH-Wert-Bestimmung	59
3.3.4.2	Bestimmung der Trockensubstanz	59
3.3.4.3	Bestimmung der Dichte	60
3.3.4.4	Bestimmung des Ligningehaltes in der Aufschlusslösung	60
3.3.4.5	Ethanolbestimmung mittels Gaschromatographie	61
3.3.5	Charakterisierung der Ligninfraktion	61
3.3.5.1	Molekulargewichtsverteilung des Lignins	61
3.3.5.2	Elementaranalyse	62
3.3.5.3	Methoxygruppenbestimmung	62
3.3.5.4	Ethoxygruppenbestimmung	62
3.3.5.5	Phenolische OH-Gruppen	62
3.3.5.6	NMR-Messungen	62
3.3.5.7	Thermogravimetrie	63
3.3.6	Charakterisierung der Cellulosefraktion	63
3.3.6.1	Bestimmung des Splittergehaltes des Faserrückstandes	64
3.3.6.2	Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosefraktion	64
3.3.6.3	Bestimmung der Hydrolysierbarkeit der Cellulosefraktion	66
3.3.6.4	Potenzial für eine ethanolische Wäsche	66

Inhaltsverzeichnis

3.3.7	Charakterisierung der Hemicellulosefraktion	67
3.4	Methoden der Auswertung der Prozesskinetik	68
3.4.1	Auswertung der Prozessverläufe	68
3.4.2	Modellbildung.....	71
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	73
4.1	Prozesskinetik des Organosolvaufschlusses von Buchenholz im Pilotmaßstab	73
4.1.1	Zeitlicher Verlauf der Einflussgrößen des Organosolvprozesses im Pilotmaßstab	74
4.1.1.1	PH-Wert in der Aufschlusslösung	75
4.1.1.2	Temperaturverlauf	76
4.1.1.3	Verlauf der Ethanolkonzentration	78
4.1.2	Modellierung des Verlaufs der Delignifizierung	79
4.1.2.1	Empirisches Modell aus der statistischen Versuchsauswertung	79
4.1.2.2	Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung	80
4.1.2.3	Bewertung der Prozessmodelle	87
4.1.2.4	Repräzipitation von Lignin am Faserrückstand	89
4.1.3	Modellierung der Hemicellulosesolubilisierung	91
4.1.3.1	Empirisches Modell aus der statistischen Versuchsplanung	91
4.1.3.2	Modellierung als Folgereaktion erster Ordnung	94
4.1.3.3	Bewertung der Prozessmodelle	100
4.2	Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte.....	101
4.2.1	Cellulosefraktion	102
4.2.1.1	Ausbeuten und Zusammensetzung der Cellulosefraktion	102
4.2.1.2	Molekulargewichtsverteilung und Polymerisationsgrad (DP) der Cellulose- fraktion	104
4.2.1.3	Enzymatische Hydrolysierbarkeit des Faserstoffes.....	106
4.2.2	Ligninfraktion	107
4.2.2.1	Zusammensetzung des Lignins	108
4.2.2.2	Molekulargewichtsverteilung des Lignins.....	110
4.2.2.3	Funktionelle Gruppen des Lignins	111
4.2.2.4	Thermogravimetrisches Verhalten	118
4.2.3	Hemicellulosefraktion	119
4.2.3.1	Anteil monomerer Xylose	119
4.2.3.2	Anteil von Nebenkomponenten.....	121
4.2.3.3	Ethoxylierung der Hemicellulose	121
4.2.3.4	Methoxygruppen	124
4.2.4	Zusammenfassung der Produktcharakterisierung	124

4.3 Vergleich der Organosolvfraktionierung verschiedener Rohstoffe im Pilotmaßstab.....	125
4.3.1 Vergleich des Delignifizierungsverlaufs alternativer Rohstoffe	126
4.3.2 Vergleich der Xylansolubilisierung alternativer Rohstoffe	128
4.3.3 Produktausbeuten und -zusammensetzung	130
4.3.3.1 Cellulose	130
4.3.3.2 Lignin	132
4.3.3.3 Hemicellulose.....	133
4.3.4 Verfahrenstechnische Besonderheiten.....	134
4.4 Bilanzierung und Optimierung des Gesamtverfahrens.....	135
4.4.1 Bilanz der Trockensubstanz	136
4.4.2 Cellulosebilanz.....	137
4.4.3 Ligninbilanz.....	138
4.4.4 Xylanbilanz	140
4.4.5 Ethanolbilanz	142
4.4.6 Prozesswasserbilanz	144
4.4.7 Optimierungspotenziale für den integrierten Prozess im Pilotmaßstab.....	146
4.4.7.1 Aufschluss.....	146
4.4.7.2 Faserstoffwäsche	146
4.4.7.3 Ligninfällung.....	147
4.4.7.4 Enzymatische Hydrolyse der Faserfraktion	147
4.4.7.5 Konditionierung der Kohlenhydratlösungen	149
4.4.7.6 Lösemittelrückgewinnung.....	150
5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	151
5.1 Zusammenfassung.....	151
5.2 Ausblick	153
6 LITERATURVERZEICHNIS	155
7 ANHANG.....	161
A. Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe.....	161
B. Analytische Methoden.....	162
C. Statistische Versuchsplanung.....	163
D. Ergebnisse der Modellierung.....	164
E. Ergebnisse der Produktcharakterisierung.....	168

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATEX	Explosionsschutz-Richtlinie der Europäischen Union (ATmosphères EXplosibles)
atro	absolut trocken
AIL	Acid Insoluble Lignin, säureunlösliches Lignin
AFEX	Ammonia Fiber Expansion
ASL	Acid Soluble Lignin, säurelösliches Lignin
BMEL	Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft (Deutschland)
bzw.	beziehungsweise
C5-Zucker	Kohlenhydrate auf Basis von 5 Kohlenstoffatomen
C6-Zucker	Kohlenhydrate auf Basis von 6 Kohlenstoffatomen
DMAc	Dimethylacetamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Degree of Polymerisation, Polymerisationsgrad
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FV	Flottenverhältnis
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
Ex-Zone	Explosionsschutz-Zone
IBC	Intermediate Bulk Container
irrev.	irreversibel
HPLC	High Performance Liquid Chromatography, Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HPAEC	High-Performance Anion-Exchange Chromatography
k.A.	keine Angabe
LCC	Lignin-Carbohydrate-Complex, Lignin-Kohlenhydrat-Komplex
LiCl	Lithiumchlorid
Ma.-%	Gewichtsanteil
MW	Mittelwert
MWL	Milled Wood Lignin, durch Mahlung und Extraktion gewonnenes Lignin

Abkürzungsverzeichnis

NaOH	Natronlauge
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanzspektroskopie
OH	Hydroxygruppe
Ord.	Ordnung
PAD	Pulsed Amperometric Detection
PLA	Poly Lactic Acid, Polymilchsäure
rel. STAW	relative Standardabweichung
rev.	reversibel
rpm	rotations per minute, Umdrehungen pro Minute
RT	Raumtemperatur
S/G-Verhältnis	Syringyl-/Guaiacyl-Verhältnis
Tab.	Tabelle
TS	Trockensubstanz
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
Vol.-%	Volumenanteil

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1:	Schematische Darstellung der Struktur der Arbeit.....	3
Abb. 2-1:	Botanische Einordnung der verwendeten Lignocellulose [3].	4
Abb. 2-2:	Struktur der Lignocellulose [2].	7
Abb. 2-3:	Struktur eines Glucosedimers (Cellobiose-Einheit) in der Sesselkonformation.	7
Abb. 2-4:	Struktur der Phenylpropangrundeinheiten aus denen Lignin gebildet wird [36].	11
Abb. 2-5:	Übersicht über Aufschlussverfahren für Lignocellulose (abgeleitet aus [56]).	16
Abb. 2-6:	Übersicht über potenzieller Anwendungen der Produkte einer Lignocellulose-Bioraffinerie (abgeleitet aus [1, 6, 80, 81]).	19
Abb. 2-7:	Mechnismen der Spaltung von α -O-4- (oben) und β -O-4-Ligninbindungen (unten) während des Ethanol-Wasser-Aufschlusses (nach [2]).	22
Abb. 2-8:	Schema des Abbaus von Pentosen und Hexosen und der Kondensation mit Ligninbruch- stücken unter sauren Bedingungen [22].	24
Abb. 2-9:	Reaktionsschema der Bildung von Ethylxylosiden aus Xylan [98].	25
Abb. 2-10:	Prozessschema des Lignocelluloseaufschlusses mittel Organosolvverfahren zur Ge- winnung der Hauptprodukte (eigene Darstellung in Anlehnung an [139]).	40
Abb. 3-1:	Eingesetzte Rohstoffe im Vergleich zum Standardrohstoff Buche.	45
Abb. 3-2:	Schema der Organosolv-Pilotanlage mit allen Teilanlagen.	48
Abb. 3-3:	Schema der Teilanlage zum Aufschluss von Lignocellulose.	49
Abb. 3-4:	Schema des Druckregelungssystems der Aufschlussteilanlage mit relevanten Druck- messstellen (P) und Ventilen (Y).	49
Abb. 3-5:	Gewählte Aufschlussbedingungen im zentral zusammengesetzten statistischen Ver- suchsplan.	50
Abb. 3-6:	Analyseschema der flüssigen Proben der Aufschlusslösung.	60
Abb. 3-7:	Analyseschema der Cellulosefraktion.	64
Abb. 4-1:	Untersuchte Prozessparameter des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses im Pilot- maßstab.	74
Abb. 4-2:	Verlauf des pH-Wertes (Messung bei ca. 50 °C) in der Aufschlusslösung bei ausge- wählten Versuchen.	75
Abb. 4-3:	Mittlerer pH-Wert (Messung bei ca. 50 °C) der Aufschlussversuche bei verschiedenen Schwefelsäureeinsatzmengen (Fehlerbalken entsprechen der maximalen Abweichung vom Mittelwert).	76
Abb. 4-4:	Temperaturverlauf im Aufschlussreaktor bei ausgewählten Versuchen.	77
Abb. 4-5:	Verlauf der Ethanolkonzentration bei ausgewählten Versuchen.	78
Abb. 4-6:	Anteil des solubilisierten Lignins in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäure- einsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 92,52$).	80
Abb. 4-7:	Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung an Delignifizierungsverläufe bei verschiedenen Aufschlussbedingungen.	81
Abb. 4-8:	Anlaufphase bis zum Beginn der Bulkdelignifizierung in Abhängigkeit des mittleren pH- Wertes der Versuche (Darstellung aller Versuche bei verschiedenen Bedingungen).	84

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-9:	Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Delignifizierung in der Bulkphase bei verschiedenen Schwefelsäureeinsatzmengen.....	86
Abb. 4-10:	Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie der Delignifizierung in der Bulkphase vom Schwefelsäureeinsatz.	87
Abb. 4-11:	Darstellung der Modellierung des Ligningehalts in der Aufschlusslösung mittels eines Kinetikansatzes erster Ordnung der autokatalysierten Versuche.....	88
Abb. 4-12:	Anteil der solubilisierten Xylose in der Aufschlusslösung als Xylanstoffmengenäquivalent in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 89,59\%$).	92
Abb. 4-13:	Anteil des solubiliisierten Xylans (Bestimmung nach Totalhydrolyse) in der Aufschlusslösung in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 80,72\%$).	93
Abb. 4-14:	Furfuralanteil in der Aufschlusslösung als Xylanstoffmengenäquivalent in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 89,36\%$).	93
Abb. 4-15:	Modellierung des Prozessverlaufes der solubilisierten Xylanmenge mittels homogener Folgereaktion erster Ordnung.	95
Abb. 4-16:	Anlaufphase bis zum Beginn der Xylansolubilierung in Abhängigkeit des mittleren pH-Wertes der Versuche.	98
Abb. 4-17:	Zusammenhang der Anlaufphasen t_{Lag} bei der Xylansolubilierung und Delignifizierung.	98
Abb. 4-18:	Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Xylansolubilierung.	99
Abb. 4-19:	Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Xylanabbaus.....	99
Abb. 4-20:	Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Schwefelsäureeinsatz.	100
Abb. 4-21:	Modell der Xylansolubilierung und des -abbaus nach einer Folgereaktion erster Ordnung (Versuch 170/1-1).	101
Abb. 4-22:	Ausbeute der Faserstofffraktion in Abhängigkeit des Schwefelsäureeinsatzes bei einer Aufschlusstemperatur von 170 °C.	103
Abb. 4-23:	Zusammensetzung des Faserrückstandes in Abhängigkeit des Schwefelsäureeinsatzes.	104
Abb. 4-24:	Molekulargewichtsverteilung (Massenmittel M_w) der Faserstofffraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen.....	105
Abb. 4-25:	Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und DP der Faserstofffraktion.	105
Abb. 4-26:	Celluloseumsatz der enzymatischen Hydrolyse des Faserstoffs und des Aufschlusses. ...	106
Abb. 4-27:	Celluloseumsatz nach enzymatischer Hydrolyse der Faserstofffraktion in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (Massenmittel).	107
Abb. 4-28:	Zusammensetzung des Lignins aus Buchenholz in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min/*220 min).	109
Abb. 4-29:	Kohlenhydratanteil des Lignins aus Buchenholz in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min/*220 min).	109
Abb. 4-30:	Molekulargewichtsverteilung des zu verschiedenen Versuchszeiten bei 170 °C und 1 % Schwefelsäurezusatz bez. des Rohstoffes atro (Versuch 170/1-1) gewonnen Organosolvignins (Flächennormiert).	110

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-31:	Ausgewählte Verläufe der Massenmittel M_w der Molekulargewichtsverteilung des Organsolv lignins unter verschiedenen Aufschlussbedingungen.	111
Abb. 4-32:	Anteil der phenolischen OH-Gruppen im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min).	112
Abb. 4-33:	Abhängigkeit des Anteils der phenolischen OH-Gruppen im Lignin vom Massenmittel der Molekulargewichtsverteilung.	113
Abb. 4-34:	Methoxygruppenanteil im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).	114
Abb. 4-35:	Ethoxygruppenanteil im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).	115
Abb. 4-36:	^1H -NMR-Spektrum dreier Ligninproben (Ausschlusstemperatur in °C/Schwefelsäureeinsatz in % des Rohstoffes atro/Versuchszeit in min).	116
Abb. 4-37:	^{13}C -NMR-Spektrum dreier Ligninproben (Ausschlusstemperatur in °C/Schwefelsäureeinsatz in % des Rohstoffes atro/Versuchszeit in min).	117
Abb. 4-38:	Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen ausgewählter Ligninproben.	119
Abb. 4-39:	Konzentration der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).	120
Abb. 4-40:	Monomeranteil der solubilisierten Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit.	120
Abb. 4-41:	Konzentration wichtiger Nebekomponenten der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit.	121
Abb. 4-42:	Bestimmung ausgewählter ethoxylierter Komponenten der Hemicelluloselösung.	122
Abb. 4-43:	Ethoxygruppengehalt der Hemicelluloselösungen nach 125 min Aufschlusszeit bei verschiedenen Aufschlussbedingungen, bezogen auf die Trockensubstanz in der Lösung. ...	123
Abb. 4-44:	Ethoxygruppengehalt der Hemicelluloselösungen nach 125 min Aufschlusszeit bei verschiedenen Aufschlussbedingungen, bezogen auf den Gesamtgehalt von Xylose (nach totaler Hydrolyse) in der Lösung.	123
Abb. 4-45:	Methoxygruppenanteil der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit von 125 min bezogen auf den Trockensubstanzgehalt der Lösung.	124
Abb. 4-46:	Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung an den Delignifizierungsverlauf verschiedener Rohstoffe.	127
Abb. 4-47:	Geschwindigkeitskonstanten der Delignifizierung alternativer Rohstoffe.	127
Abb. 4-48:	Zeitlicher Verlauf der Xylosekonzentration in der Aufschlusslösung bei verschiedenen Rohstoffen.	129
Abb. 4-49:	Verlauf der Furfuralkonzentration in der Aufschlusslösung bei verschiedenen Rohstoffen.	129
Abb. 4-50:	Zusammensetzung der verschiedenen Ausgangsstoffe.	130
Abb. 4-51:	Ausbeute und Zusammensetzung des Faserrückstandes der verschiedenen Rohstoffe. ...	131
Abb. 4-52:	Ausbeuten der enzymatischen Hydrolyse verschiedener angeschlossener Rohstoffe im Labormaßstab, bezogen auf den Celluloseanteil im Faserstoff (links) und auf die ursprüngliche Rohstoffmasse atro (rechts).	132

Abbildungsverzeichnis

Abb. 4-53:	Ligninausbeute bezüglich der eingesetzten Rohstoffmasse (links) und des Ligningehaltes (rechts) der verschiedenen Rohstoffe.....	132
Abb. 4-54:	Massenverteilung des Molekulargewichts von Lignin nach dem Aufschluss von verschiedenen Rohstoffen.....	133
Abb. 4-55:	Xyloseausbeute und Furfuralentstehung beim Organosolvaufschluss verschiedener Rohstoffe.....	134
Abb. 4-56:	Trockensubstanzbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 70 kg Rohstoffeinsatz atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).	136
Abb. 4-57:	Cellulosebilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 29,2 kg Cellulose im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).	137
Abb. 4-58:	Ligninbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 18,1 kg Lignin im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet). ...	139
Abb. 4-59:	Xylanbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 14,6 kg Xylan im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet). ...	140
Abb. 4-60:	Furfuralbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen der Umwandlung des Xylans im Rohstoff atro zu 10,6 kg Furfural; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).	141
Abb. 4-61:	Ethanolbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen dem Gesamtethanoleinsatz von 321,5 kg; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet; graue Werte zeigen den chemisch gebundenen Ethanolanteil).	143
Abb. 4-62:	Prozesswasserbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen dem Gesamtwassereinsatz von 3851 kg; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).	145
Abb. 4-63:	Potenzial der Ligninausbeutesteigerung durch eine ethanolische Wäsche (60°C, 60 min, 60% EtOH) in Abhängigkeit der Schwefelsäuremenge beim Aufschluss (170 °C, 125 min).	147
Abb. 4-64:	Vergleich der Glucoseausbeute bei der enzymatischen Hydrolyse im Pilotmaßstab und im Labormaßstab	148
Abb. 4-65:	Menge an Essigsäure im Destillat in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration im Sumpf bei verschiedenen pH-Werten.	149

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1: Anteil der strukturellen Bestandteile ausgewählter Arten von Lignocellulose in Ma.-%.	7
Tab. 2-2: Polymerisationsgrad der Cellulose der eingesetzten Rohstoffe aus [25], wenn nicht anders gekennzeichnet (Bestimmung über Viskometrie nach Nitrierung).	8
Tab. 2-3: Anteile der Nicht-Glucose-Monosaccharide der eingesetzten Rohstoffe.	10
Tab. 2-4: Anteile der Hauptligninbindungstypen verschiedener Rohstoffe.	12
Tab. 2-5: Molekulargewicht von Lignin (MWL) der verschiedenen Rohstoffe.	13
Tab. 2-6: Dichte und Porosität verschiedener Rohstoffe (*Werte aus der jeweiligen Quelle umgerechnet auf Trockensubstanz).	14
Tab. 2-7: Übersicht über großtechnische Implementierungen verschiedener Organosolvverfahren.	17
Tab. 2-8: Modelldaten der Kinetik der Organosolv-Delignifizierung.	37
Tab. 3-1: Verwendete alternative Rohstoffe.	44
Tab. 3-2: Liste der verwendeten Chemikalien.	45
Tab. 3-3: Aufschlussparameter des Versuchsprogramms zur Untersuchung der Prozesskinetik.	51
Tab. 3-4: Aufschlussparameter des Versuchsprogramms zur Cellulosebereitstellung.	52
Tab. 3-5: Versuchsbedingungen für den Aufschluss der alternativen Rohstoffe.	53
Tab. 3-6: Waschschritte während des Aufschlussprozesses.	55
Tab. 4-1: Bilanzierung einer möglichen Repräzipitation von Lignin aus der Aufschlusslösung im Porenvolumen.	90
Tab. 4-2: Faserstoffausbeute und -zusammensetzung (Analyse vor Sortierung).	102
Tab. 4-3: Ergebnisse der Elementaranalysen ausgewählter Ligninproben und Umrechnung in eine C9-Formel von Lignin nach der Korrektur des Asche- und Zuckergehaltes.	110
Tab. 4-4: Quantitative Ergebnisse der NMR-Spektroskopie.	118
Tab. 4-5: Severity-Faktoren für den Aufschluss der alternativen Rohstoffe.	126
Tab. 4-6: Ethanolverluste durch chemische Bindung an Produkte.	144
Tab. 7-1: Zusammensetzung der verwendeten Buchenholzchargen.	161
Tab. 7-2: Zusammensetzung der verwendeten alternativen Rohstoffe.	161
Tab. 7-3: Parameter der eingesetzten HPLC-Methode.	162
Tab. 7-4: Parameter der eingesetzten HPAEC-PAD-Methode an der Aalto University.	162
Tab. 7-5: Parameter der eingesetzten GC-HS Methode zur Ethanolbestimmung.	162
Tab. 7-6: Parameter der eingesetzten GPC-Methode.	162
Tab. 7-7: Zentral zusammengesetzter statistischer Versuchsplan.	163
Tab. 7-8: Parameter der Modellierung der Bulk-Delignifizierung von Buchenholz nach einem Kinetikmodell erster Ordnung.	164
Tab. 7-9: Aktivierungsenergien der Bulkphase der Delignifizierung von Buchenholz.	165
Tab. 7-10: Kinetikkonstanten der Modellierung der Xylansolubilisierung als Folgereaktion erster Ordnung.	166
Tab. 7-11: Aktivierungsenergien der Xylansolubilisierung als Folgereaktion erster Ordnung.	166
Tab. 7-12: Kinetikkonstanten der Delignifizierung alternativer Rohstoffe.	167
Tab. 7-13: Werte der Bestimmung der Methoxy- und Ethoxygruppenbestimmung im Lignin.	168

Tabellenverzeichnis

Tab. 7-14: Daten der Integration der ^1H -NMR-Spektren.....	168
Tab. 7-15: Daten der Integration der ^{13}C -NMR-Spektren.....	169

1 Motivation und Zielstellung

1.1 Hintergrund

Die intensive Nutzung fossiler Rohstoffe schädigt die Umwelt nachhaltig. So wird das Klima auf der Erde durch die immense Freisetzung treibhausrelevanter Gase, wie Kohlenstoffdioxid, beeinflusst. Zusätzlich macht die begrenzte Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe bei weltweit steigender Nachfrage den Übergang von einer erdölbasierten zu einer biobasierten Gesellschaft unabdingbar. Dies gehört zu den wichtigsten Herausforderungen unserer Zeit. Neben der in vielen Ländern bereits fortgeschrittenen Energiewende ist auch ein Umdenken bei der stofflichen Nutzung regenerativer Rohstoffe unausweichlich. Dazu können sogenannte Plattformchemikalien basierend auf nachwachsenden Rohstoffen bereitgestellt werden, die als Grundbausteine für verschiedene Industrieprodukte fungieren können. In diesem Zusammenhang wurde der Begriff „Bioraffinerie“ geprägt [1]. Die erfolgreiche Etablierung eines Bioraffineriekonzeptes setzt eine möglichst vollständige Umwandlung nachwachsender Rohstoffe zu Produkten mit hoher Wertschöpfung voraus. Diese können zum Beispiel zum Ersatz erdölbasierter Kraftstoffe, Kunststoffe, Klebstoffe und Feinchemikalien genutzt werden oder die Entwicklung neuer Materialien mit verbesserten Eigenschaften ermöglichen.

Zur Deckung des enormen Bedarfes an stofflichen Produkten müssen nachwachsende Rohstoffe in ihrer ganzen Vielfalt genutzt werden. Lignocellulose bietet dabei, als am häufigsten vorkommendes nachwachsendes Material, das größte Potenzial. Speziell die Nutzung von Produkten aus nachhaltiger Forstwirtschaft und von landwirtschaftlichen Reststoffen ist interessant. Eine vollständige Nutzung der Potenziale dieser Ströme erfordert ein Verfahren zur selektiven Fraktionierung in die Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Konventionelle Fraktionierungsverfahren für Lignocellulose aus der Zellstoffindustrie haben verschiedene Nachteile. Zum Beispiel führt der Einsatz der verwendeten Aufschlusschemikalien, wie Natronlauge, Natriumsulfid und Natriumsulfat bzw. Calciumhydrogensulfit, zu einem hohen Aufwand bei der Chemikalienrückgewinnung, bei der Lignin in der Regel lediglich thermisch verwertet wird. Die Erschließung neuer Separationsverfahren und Anwendungsfelder für Lignin aus dem Sulfatverfahren (Kraftprozess), der den am häufigsten vorkommenden Zellstoffprozess darstellt, wird durch seine chemischen Eigenschaften limitiert. Es weist hohe Kondensationsgrade und Schwefelgehalte auf. Ein alternatives Verfahren stellt der sogenannte Organosolvprozess dar, bei dem Lignin und Hemicellulose bei erhöhter Temperatur

mittels eines Gemisches aus einem organischen Lösemittel und Wasser extrahiert werden. Vorteile dieses Verfahrens sind die schonende Gewinnung einer sehr reinen Ligninfraktion, ein hoher Anteil der stofflichen Nutzung des Rohstoffes unter Erhaltung der chemischen Eigenschaften der Fraktionen sowie die einfache Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien. Zu den Nachteilen zählen hohe Sicherheits- und Materialanforderungen, geringe Prozesserfahrungen im großtechnischen Maßstab und ein unvollständiges Verständnis aller stattfindenden Vorgänge und Mechanismen. Demgegenüber können konventionelle Aufschlussverfahren wie das Kraft- und das Sulfitverfahren von einem Optimierungsvorsprung von über 100 Jahren profitieren. Zudem gestaltet sich die Etablierung eines Marktes für die neuen Produktqualitäten aus dem Organosolverfahren als aufwendig.

Zur erfolgreichen Umsetzung des Organosolverfahrens in den industriellen Maßstab ist eine Skalierung erforderlich. Dabei sind Prozessdaten aus dem Pilotmaßstab entscheidend, um die Verfahrensoptimierung unter im großtechnisch Maßstab limitierten Stofftransportbedingungen durchzuführen. Ausgehend davon können Prozessparameter bestimmt und technische Anlagen ausgelegt werden. Die Bereitstellung und Charakterisierung von Produktmustern ermöglicht die Entwicklung potenzieller Anwendungen. Ermittelte Stoffbilanzdaten können die Grundlage für eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Prozesses bilden.

1.2 Zielstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine grundlegende verfahrenstechnische Untersuchung und Bewertung des Ethanol-Wasser-Organosolvprozesses zum Aufschluss von Lignocellulose. Dabei wird der Aufschlussprozess integriert in ein Verfahrenskonzept mit wesentlichen Folgeprozessen zur Separation der Produkte in einem skalierbaren Pilotmaßstab betrachtet. Auf diese Weise werden die Grundlagen für eine technisch-ökonomische Bewertung der großtechnischen Umsetzung des Verfahrens geschaffen.

Basierend auf der Zielstellung wurden vier Schwerpunkte festgelegt, die in Abbildung 1-1 dargestellt sind und die Struktur des Ergebnisteils der Arbeit definieren. Zunächst wird anhand des Rohstoffes Buche der Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Aufschlusszeit und Schwefelsäureeinsatz auf den Verlauf der Delignifizierung sowie der Hemicelluloseextraktion untersucht. Aus den Verläufen sollen skalierbare Modelle entwickelt werden, anhand derer Vorhersagen für das Verhalten im industriellen Maßstab

getätigt werden können. Sie dienen als entscheidendes Instrument zur Verfahrensoptimierung und -überwachung. Die Ergebnisse erlauben einen Vergleich mit im Labormaßstab gewonnenen Daten. Dieser erlaubt Schlüsse auf maßstabsbedingte Besonderheiten wie eine Stofftransportlimitierung. Anschließend soll der Einfluss der untersuchten Prozessparameter auf wichtige Produkteigenschaften dargestellt werden. Die Ergebnisse ermöglichen die gezielte Einstellung der Aufschlussbedingungen zur Anpassung der Produkteigenschaften für potenzielle Anwendungen. Weiterhin sollen die alternativen Rohstoffe Fichte, Eukalyptus, Weizenstroh und Miscanthus bei ausgewählten Bedingungen erstmalig mit dem Organosolvverfahren im eingesetzten Pilotmaßstab aufgeschlossen werden und die Prozesskinetik sowie verfahrenstechnische Besonderheiten gegenübergestellt werden. Aus den Ergebnissen sollen Empfehlungen für die Umsetzung im technischen Maßstab abgeleitet werden. Zum Abschluss werden der Gesamtprozess inklusive der Folgeprozesse Ligninfällung, Lösemittelrückgewinnung, enzymatische Hydrolyse der Cellulosefraktion und Konditionierung der Kohlenhydratlösungen im Pilotmaßstab bilanziert und Optimierungspotenziale aufgezeigt. Als Basis soll die Massenbilanz eines Aufschlusses unter optimierten Bedingungen dienen. Die gewonnenen Daten stellen ein wichtiges Instrument für die Bewertung der technischen Umsetzung des Verfahrens dar.

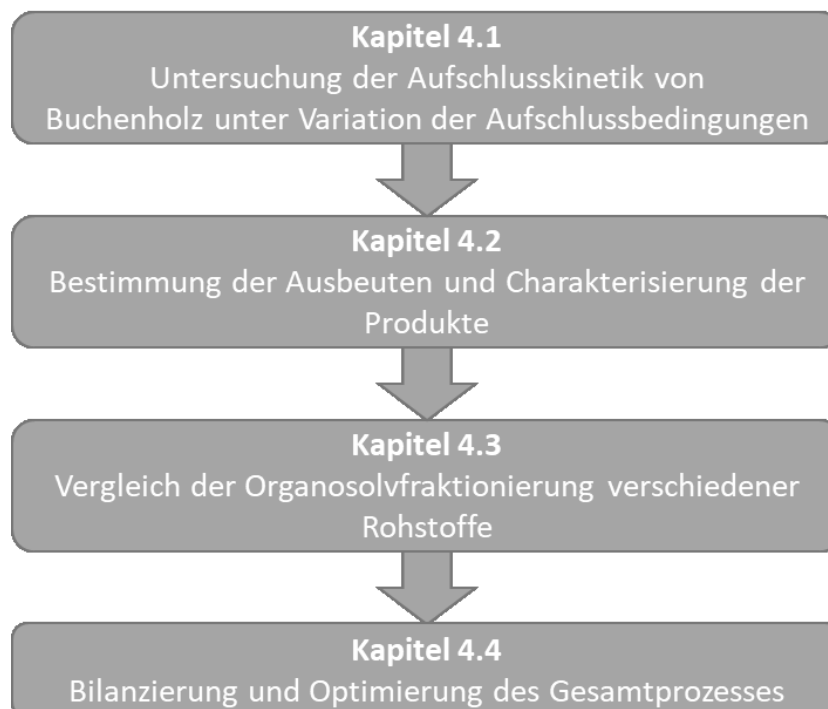


Abb. 1-1: Schematische Darstellung der Struktur der Arbeit.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Im diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen zum strukturellen Aufbau von Lignocellulose sowie möglichen Aufschlussverfahren dargestellt. Weiterhin werden das Organosolvverfahren, seine Einflussfaktoren und Prozesskinetik näher beschrieben und diskutiert.

2.1 Lignocellulose als Rohstoff für Bioraffinerien

2.1.1 Ausgewählte Arten von Lignocellulose und ihre wirtschaftlichen Nutzungspotenziale

Der Begriff Lignocellulose umfasst pflanzliche Biomasse, deren Zellwandstruktur verholzt ist. Sie stellt mit 80 bis 164 Millionen Tonnen Biomasseproduktion pro Jahr den auf der Erde am häufigsten vorkommenden nachwachsenden Rohstoff dar [2]. Damit birgt sie das größte Potenzial zum Ersatz fossiler Rohstoffe. In dieser Arbeit werden fünf Arten von Lignocellulose betrachtet, die sich nach ihrer Art in das Übersichtsfließbild Abbildung 2-1 einordnen lassen. Man kann forstwirtschaftliche (holzartige) und agrarwirtschaftliche (halmgutartige) Rohstoffe unterscheiden.

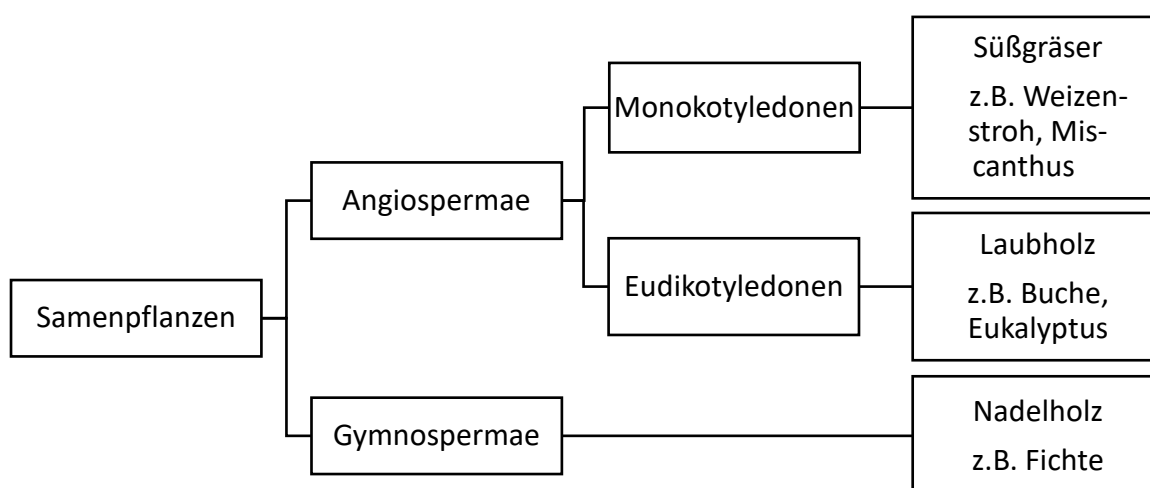


Abb. 2-1: Botanische Einordnung der verwendeten Lignocellulose [3].

Als Hauptrohstoff wurde Buchenholz (*Fagus sylvatica*) gewählt. Neben der im Labormaßstab gezeigten guten technischen Eignung des Rohstoffes für das Verfahren [4], zeichnet es sich durch eine hohe Verfügbarkeit in Mitteleuropa aus. Die hohe Rohdichte von Buchenholz ermöglicht einen effizienten Transport und eine gute Reaktorauslastung bei Aufschlussprozessen. Mit den im Vergleich zum Nadelholz

kürzeren Faserlängen eignet sich das Laubholz vor allem als Rohstoff zur Chemiezellstoffherstellung [5]. Potenzielle Nutzungskonkurrenzen bestehen für Buche vor allem im Bereich der thermischen Nutzung mit geringer Wertschöpfung in privaten Haushalten oder Biomassekraftwerken sowie der Möbelindustrie, deren Nachfrage vergleichsweise gering ist [3]. Langfristig wird in Deutschland eine weitere Erhöhung des Anteiles von Laubholz in der Forstwirtschaft angestrebt, um eine höhere Diversifizierung des Waldes und damit eine höhere Stabilität gegenüber Klimaeinflüssen zu erzielen [6, 7]. Im Rahmen des BMEL-Forschungsprojektes Lignocellulose-Bioraffinerie - Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2) wurde ein Preis von 100 €/t atro frei Werk für Buchenhackschnitzel abgeschätzt [8].

Zum Vergleich wurde mit Eukalyptus (*Eucalyptus globulus*) ein weiterer Laubholztyp betrachtet. In Australien beheimatet, wurde diese schnellwachsende Art in Asien, Südamerika, Afrika und Südwesteuropa etabliert. Dabei wurden sie durch Züchtung für die Bedürfnisse des Plantagenanbaus und der Zellstoffgewinnung optimiert. Aufgrund seiner hohen Zellstoffausbeuten und guten Zellstoffeigenschaften stellt Eukalyptus den primären Rohstoff der Zellstoffindustrie in Portugal und Spanien dar. Er zeichnet sich durch ein schnelles Wachstum und eine hohe Rohdichte aus, was sich in verhältnismäßig niedrigen Kosten niederschlägt [9]. Aufgrund seiner Anatomie stellt er die wichtigste Quelle für Kurzfaseranwendungen dar [3]. Untersuchungen im Labormaßstab zeigten ebenfalls eine sehr gute technische Eignung von Eukalyptus für den Organosolvaufschluss [10-12].

Nadelhölzer wie die gemeine Fichte (*Picea abies*) stellen das mengenmäßig größte Rohholzaufkommen in Deutschland dar. Jedoch ist die potenzielle Nachfrage aufgrund einer stofflichen und energetischen Nutzungskonkurrenz mit der Zellstoff- und Holzwerkstoffindustrie im Vergleich zu Buchenholz deutlich größer. Zusätzlich soll der Anteil von Fichte in deutschen Wäldern zukünftig reduziert werden, um Monokulturen abzubauen und Baumkrankheiten sowie Sturmschäden vorzubeugen [7]. In der Literatur wird eine im Vergleich zu Laubholz schlechtere technische Eignung von Nadelholz für den Aufschluss mittels Organosolvverfahren beschrieben [13-15].

Als landwirtschaftlicher Reststoff stellt Weizenstroh (*Triticum L.*) einen interessanten Rohstoff für Bioraffinerieaktivitäten dar. Nachteilig wirken sich sein hoher Aschegehalt,

seine eingeschränkte Lagerfähigkeit sowie die geringe Transportwürdigkeit aufgrund einer geringen Roh- und Schüttdichte aus. Aufgrund dieser Faktoren ist Weizenstroh ein mit ca. 100 €/t atro verhältnismäßig preisintensiver Rohstoff [16]. Eine dezentrale Verwertung ist daher anzustreben. Dafür kommen vor allem Prozesse in Frage, die im kleinen Maßstab wirtschaftlich arbeiten können.

Miscanthus zeichnet sich als C4-Pflanze durch einen hohen Flächenertrag bei geringem Wasser- und Nährstoffbedarf und hoher CO₂-Fixierungsrate aus. Damit stellt er einen interessanten landwirtschaftlichen Rohstoff für den Organosolvaufschluss dar [17]. Der ertragreiche natürliche Hybrid *Miscanthus x giganteus* weist vor allem im Vergleich zum Getreidestroh Vorteile in seiner Zusammensetzung auf. Bei höherer Roh- und Schüttdichte ist sein Mineralienanteil in der Regel deutlich geringer. Da die Pflanze keine fertilen Samen hervorbringen kann, ist sie nichtinvasiv [18]. Nachteilig ist die Nutzung von Flächen als Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion zu betrachten. Der Anbau von Miscanthus bietet jedoch auf weniger fruchtbaren Flächen, wie ehemaligen Bergbauflächen, ein großes Potenzial [19].

2.1.2 Zusammensetzung, Struktur und Aufbau von Lignocellulose

Lignocellulose besteht im Wesentlichen aus den Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Diese sind in der molekularen Struktur des Rohstoffes chemisch verknüpft, um das Material stabil und beständig gegen einen biologischen Abbau zu machen. Weiterhin sind geringe Anteile von Extrakt- und Mineralstoffen enthalten. Da es sich um einen natürlichen Rohstoff handelt, sind der strukturelle Aufbau und die Zusammensetzung nicht konstant. Sie werden von der Spezies, dem Alter sowie den Wachstumsbedingungen wie Nährstoffangebot, Standort und Klima beeinflusst [20]. Die durchschnittliche Zusammensetzung der betrachteten Rohstoffe ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

Die holzartigen Spezies Buche, Fichte und Eukalyptus weisen im Vergleich zu Weizenstroh und Miscanthus einen höheren Ligningehalt auf. Die halmgutartigen Stoffe verfügen hingegen über einen höheren Mineralstoffgehalt, der jedoch beim Miscanthus im Vergleich zu Weizenstroh deutlich geringer ist. Abbildung 2-2 zeigt schematisch die Verknüpfung der Komponenten, die anschließend beschrieben werden. Ergänzende Informationen werden in der Fachliteratur dargestellt [3, 5, 21].

Tab. 2-1: Anteil der strukturellen Bestandteile ausgewählter Arten von Lignocellulose in Ma.-%.

Spezies [Quelle]	Cellulose	Hemi-cellulose	Lignin	Extraktstoffe	Asche
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>) [22]	39,4	33,3	24,8	1,2	0,5 [5]
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>) [22]	51,3	25,2	21,9	1,3	0,5 [23]
Fichte (<i>Picea abies</i>) [22]	41,7	28,3	27,4	1,7	0,5 [5]
Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>) [24]	38	29	15	4	6
Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>) [24]	43	24	19	3	2

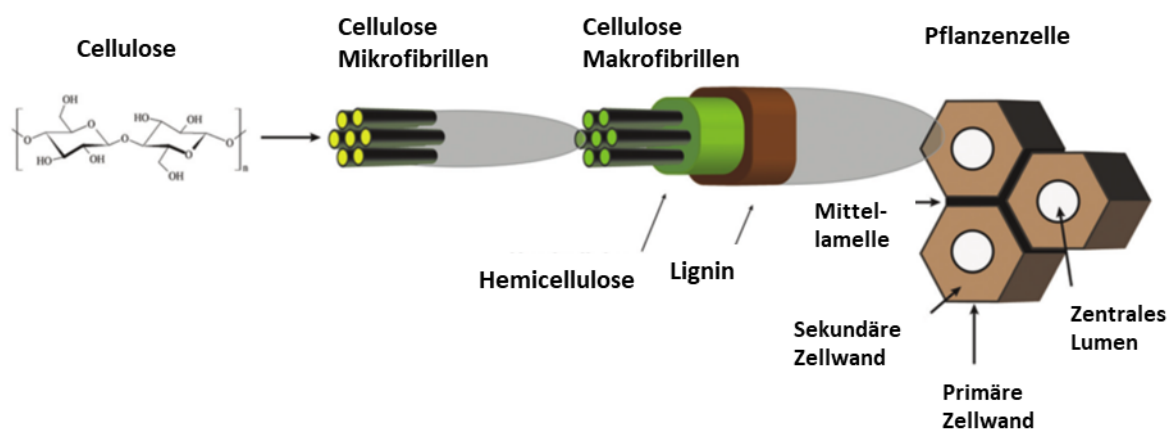


Abb. 2-2: Struktur der Lignocellulose [2].

2.1.2.1 Cellulose

Cellulose bildet das Grundgerüst des Lignocelluloseverbundes. Es handelt es sich um ein lineares Polymer, welches aus β -D-Glucopyranose-Einheiten besteht, die kovalent über 1-4-glykosidische Bindungen gekoppelt sind. Cellobiose stellt die sich wiederholende Einheit dar (Abbildung 2-3).

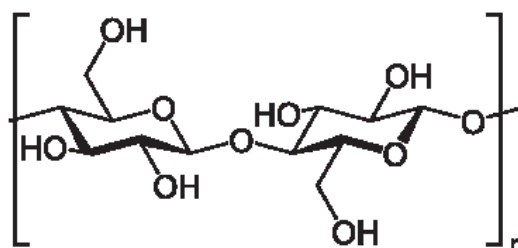


Abb. 2-3: Struktur eines Glucosedimers (Cellobiose-Einheit) in der Sesselkonformation.

Der Polymerisationsgrad (DP) variiert abhängig von der Spezies und der Position der Cellulose im Zellwandverbund (z.B. in der primären oder sekundären Zellwand). Die Bestimmung des DP's im unbehandelten Rohstoff wird durch zur Analyse erforderliche

Vorbehandlungs- und Fraktionierungsverfahren beeinflusst. Tabelle 2-2 zeigt für die betrachteten Rohstoffe oder verwandte Arten bestimmte mittlere DP-Werte. Es fällt auf, dass Cellulose in Weizenstroh und Eukalyptus im Vergleich zu Buche und Fichte deutlich geringere Polymerisationsgrade aufweist.

Tab. 2-2: Polymerisationsgrad der Cellulose der eingesetzten Rohstoffe aus [25], wenn nicht anders gekennzeichnet (Bestimmung über Viskometrie nach Nitrierung).

Spezies	DP Cellulose
Buche	4.050
Eukalyptus (hier E. regnans)	1.510
Fichte (hier Weiß-Fichte)	4.000
Weizenstroh	1.045
Miscanthus x giganteus	2.100 [26]

Die Hydroxylgruppen des Cellulose-Polymers formen intra- und extramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, die zur Ausbildung von 3-5 nm starken Mikrofibrillen führen. Diese können teilweise geordnete, kristalline Strukturen ausbilden. Teilweise liegen sie amorph vor. Sie bedingen eine hohe chemische Beständigkeit der Cellulose. Das führt dazu, dass die Fraktion bei Aufschlussprozessen in der Regel als Rückstand verbleibt. Die Mikrofibrillen werden durch Wasserstoffbindungen mit Hemicellulose zu Makrofibrillen mit einem Durchmesser von 50 - 250 nm verbunden, die sich in einer nichtkristallinen Matrix aus Hemicellulose, Lignin oder Pektin befinden [2, 25].

Je nach Bioraffineriekonzept und potenziellen Anwendungen ist der Abbau des Cellulosepolymers zu monomeren Glucoseeinheiten notwendig. Dies geschieht mittels eines Hydrolyseprozesses, meist auf enzymatischem Wege, durch das Zusammenwirken von Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen [2]. Die enzymatische Hydrolysierbarkeit der Cellulosefraktion stellt ein wichtiges Kriterium für das Aufschlussverfahren dar. Sie ist von folgenden physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cellulosefraktion abhängig [27]:

- Kristallinität und Polymerisationsgrad
- Partikelgröße
- Ligninanteil und -verteilung
- Hemicelluloseanteil
- Zellwanddicke

- Porosität und Porenvolumen

Ein niedriger DP und eine geringe Kristallinität der Cellulose erhöhen die Anzahl zugänglicher Kettenenden für das Wirken der hydrolytischen Enzyme [25, 28]. Neben einer geringen Kristallinität ist der Effekt eines geringeren Restligningehaltes auf die Ausbeute der enzymatischen Hydrolyse der Cellulosefraktion am größten [20, 29]. Studien mit reiner Cellulose unter Zugabe von ungebundenem Lignin offenbarten, dass Enzyme an der Oberfläche von Lignin irreversibel adsorbieren können und dabei inaktiviert werden [30]. Andere Autoren zeigten, dass der Einfluss des DP, der Faserlänge und der Porosität des Materials entscheidend ist [2]. Im Vergleich zu Laubholz zeigte der Einsatz von Nadelholz als Rohstoff eine inhibierende Wirkung bei der enzymatischen Hydrolyse [31]. Dies wurde auf größere Faserlängen zurückgeführt.

Der DP der Cellulose wird während eines Aufschlussprozesses verändert. Neben dem Einfluss auf die Hydrolysierbarkeit sind der DP und seine Verteilung entscheidende Qualitätsparameter für Chemiezellstoffanwendungen, die ein Lösen der Cellulose erfordern. Für Papierzellstoffanwendungen sollte der DP hingegen möglichst hoch sein.

Abhängig von Aufschlussverfahren und Aufschlussintensität enthält die Cellulosefraktion von Lignocellulose unaufgeschlossene Bestandteile, die als Splitter bezeichnet werden. Sie beeinflussen die Faserstoffqualität bei Zellstoffanwendungen und haben einen negativen Effekt auf die enzymatische Hydrolysierbarkeit des Faserstoffes. Für Faserstoffanwendungen ist es zweckmäßig, den Anteil mittels Sortieranlagen zu separieren.

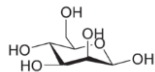
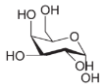
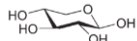
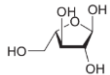
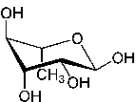
2.1.2.2 Hemicellulose

Unter dem Begriff Hemicellulose werden die Nichtcellulose-Kohlenhydrat-Bestandteile von Lignocellulose zusammengefasst. Es handelt sich in der Regel um Heteropolysaccharide auf der Basis von Pentosen, wie D-Xylose oder L-Arabinose, sowie Hexosen, wie D-Glucose, D-Galactose und D-Mannose, mit einem DP von bis zu 220. Sie liegen teilweise acetyliert vor, als Verbund (z.B. Glucomannan) oder kombiniert mit Uronsäuren (z.B. 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure) [3]. Aufgrund variabler Verbindungen, Kettenenden und Substituenten bilden sie amorphe Strukturen aus [2]. Diese sind im Vergleich zu Cellulose hydrophiler und besser für chemische Reaktionen zugänglich. Die Zusammensetzung variiert unter anderem in Abhängigkeit der Spezies (s. Tab. 2-3). Laubholz, wie Buche, enthält im Wesentlichen O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucuronoxylan. Der Anteil von

Acetylgruppen ist mit ca. 3 - 4 % im Vergleich zu Nadelholz (ca. 1 %) deutlich höher [22]. Bei *Eucalyptus globulus* werden zusätzlich α -D-Galactose-Seitengruppen beobachtet. Die monokotyledonen Gräser Miscanthus und Weizenstroh weisen dem Laubholz ähnliche Hemicellulosestrukturen auf, bei denen Xylose den Hauptbestandteil darstellt. Sie beinhalten jedoch eine größere Variabilität an kurzen Seitengruppen aus Arabinose, Galactose und Xylose sowie veresterte Ferulasäure oder p-Cumarsäure. Die Ferulasäure kann Quervernetzungen zu anderen Zellwand-Polymeren ausbilden. Dagegen enthält Nadelholz vor allem Glucomannan, Galactoglucomannan und Arabino-Glucoronoxylan, wobei Mannose den Hauptbestandteil der Hemicellulose darstellt [3, 9].

In der Literatur wird beschrieben, dass Hemicellulose im Lignocelluloseverbund als Bindeglied zwischen Lignin und Cellulose wirkt und damit zu den mechanischen Eigenschaften des Materials beiträgt. Es wird vermutet, dass die Hemicellulose-Fraktion auch Funktionen beim Wassertransport und der Wasserspeicherung inne hat [3].

Tab. 2-3: Anteile der Nicht-Glucose-Monosaccharide der eingesetzten Rohstoffe.

Monomer	Struktur Monomer	Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	Fichte (<i>Picea abies</i>)	Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>)	Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>)
Quelle		[5]	[32]	[5]	[33]	[34]
D-Mannose		0,9	1,1	13,6	0,2	0,0
D-Galactose		1,4	1,5	2,8	0,5	0,3
D-Xylose		19,0	14,2	5,6	21,5	14,9
L-Arabinose		0,7	0,4	1,2	2,1	1,1
L-Rhamnose		0,5	0,3	0,3	k.A.	0,0
Uronsäuren		4,8*	k.A.	1,8*	k.A.	1,2

*4-O-Methylglucuronsäure

2.1.2.3 Lignin

Bei Lignin handelt es sich um das einzige, in großen Mengen vorkommende, aromatische Biopolymer. Durch seine amorphe, quervernetzte räumliche Struktur, trägt es wesentlich zur mechanischen Festigkeit von Lignocellulose bei. Hydrophobe und antioxidative [35] Eigenschaften von Lignin führen zu einer hohen Widerstandsfähigkeit von Lignocellulose gegenüber einem biochemischen Abbau. Lignin besteht aus drei verschiedenen Phenylpropangrundeinheiten, die aus den Monolignol-Precursern P-Coumaryl-Alkohol, Coniferyl-Alkohol und Sinapyl-Alkohol gebildet werden (s. Abbildung 2-4). Ihr jeweiliger Anteil ist vor allem abhängig von der Spezies.

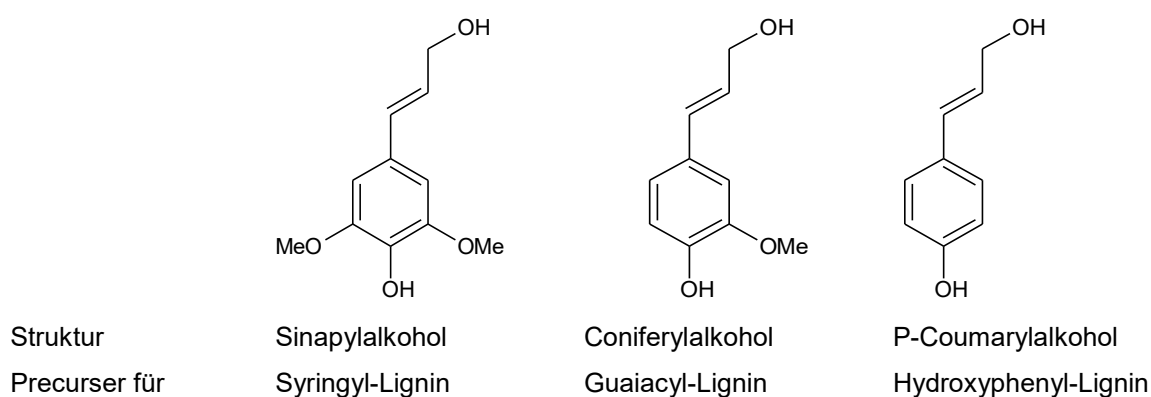
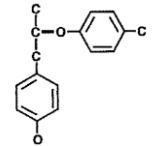
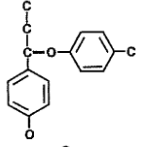
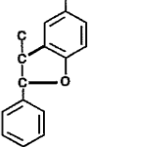
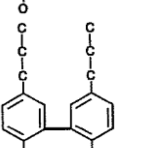
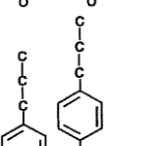
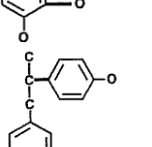
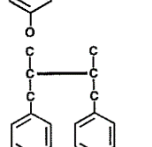


Abb. 2-4: Struktur der Phenylpropangrundeinheiten aus denen Lignin gebildet wird [36].

Während Nadelholzlignin fast ausschließlich aus Guaiacyl-Einheiten besteht, enthält Laubholz zusätzlich einen bedeutenden Anteil an Syringyl-Lignin. Halmgutartige Lignocellulose enthält außerdem signifikante Mengen Hydroxyphenyl-Lignin [20]. Es wird angenommen, dass die Monolignol-Precursor durch eine enzyminitiierte Dehydrogenation der phenolischen OH-Gruppen Radikale ausbilden, die dann in zufälliger Anordnung polymerisieren [37, 38]. Dabei entstehen verschiedene Bindungstypen, deren Anteil unter anderem abhängig von der Spezies variiert (Tab. 2-4). Guaiacyl-Lignin wird bei Aufschlussprozessen im Vergleich zu Syringyl-Lignin als stabiler betrachtet, da die C5-Position für Quervernetzungen bereitsteht. Diese ist bei Syringyl-Lignin sterisch blockiert [9]. Dies äußert sich in einer besseren Eignung von Laubholz für den Organosolvaufschluss als Nadelholz [14, 15]. Folglich wäre Hydroxyphenyl-Lignin am stabilsten, weil es über die meisten Quervernetzungs-möglichkeiten verfügt. In der Literatur wird jedoch ein positives Aufschlussverhalten halmgutartiger Rohstoffe beschrieben [39, 40].

Etherbindungen, vor allem β -O-4-Bindungen, stellen den Hauptanteil der Ligninbindungen dar. Lediglich im Nadelholz ist ihr Anteil etwas geringer. Dieses enthält dagegen einen größeren Anteil von C-C-Bindungen, die resistenter gegen einen chemischen Abbau sind [9]. Moderne 2D-NMR-Verfahren trugen maßgeblich zur Strukturaufklärung von Lignin bei [41-44]. So wurden unter anderen Spirodienon-Verbindungen identifiziert [45]. Die Ligninstruktur ist jedoch weiterhin Gegenstand der Forschung.

Tab. 2-4: Anteile der Hauptligninbindungstypen verschiedener Rohstoffe.

Bindungstyp	Beispiel Dimerstruktur	Buche (<i>Fagus sylvatica</i>) [46]	Eukalyptus (<i>E. globulus</i>) [47]	Fichte (<i>Picea abies</i>) [42]	Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>) [48]	Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>) [49]
β -O-4	Arylglycerol- β -Arylether 	65 %*	82,7 %	45 %	77 %	93 %
α -O-4	Phenylpropan- α -Arylether 		n.n.	16 %	n.n.	n.n.
β -5	Phenylcoumaran 	6 %	3,4 %	9 %	11 %	3 %
5-5	Biphenyl und Dibenzo-dioxocin 	2,3 %	n.n.	24 – 27 %	3 %	n.n.
4-O-5	Diarylether-Phenylpropan 	1,5 %	n.n.	n.n.	2 %	n.n.
β -1	1,2-Diarylpropan + Spirodienone 	15 %	3,3 %	n.n.	3 %	< 0,5 %
β - β	β - β -Strukturen + Resinol 	7,5 %	10,6 %	6 %	4 %	4 %

*Angabe als Summe der α - und β -O-4-Bindungen

Lignin bildet kovalente Bindungen und Quervernetzungen zu den Kohlenhydratbestandteilen im Lignocellulosekomplex aus [2, 50]. Diese Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe (LCC) erschweren die Separation der einzelnen Bestandteile. Abhängig von der Spezies und angewendeten Fraktionierungsmethode weist Lignin verschiedene funktionelle Gruppen auf, die seine Eigenschaften und Reaktivität maßgeblich beeinflussen.

Das Molekulargewicht von nativem Lignin kann nur nach Separation von den anderen Lignocellulose-Bestandteilen bestimmt werden. Dazu werden meist mechanische Verfahren in Verbindung mit einer Extraktion angewendet. Das Molekulargewicht dieses Milled Wood Lignins (MWL) ist abhängig vom Separationsverfahren und der GPC-Methode. Dabei fällt auf, dass Fichtenlignin ein vergleichsweise hohes Molekulargewicht aufweist. Auch für Miscanthuslignin wurde ein im Vergleich zu den Laubhölzern höherer Wert bestimmt.

Tabelle 2-5 zeigt ausgewählte Literaturwerte der betrachteten Rohstoffe. Dabei fällt auf, dass Fichtenlignin ein vergleichsweise hohes Molekulargewicht aufweist. Auch für Miscanthuslignin wurde ein im Vergleich zu den Laubhölzern höherer Wert bestimmt. Für das Molekulargewicht von nativem Weizenstrohlignin konnte keine Literaturquelle identifiziert werden.

Tab. 2-5: Molekulargewicht von Lignin (MWL) der verschiedenen Rohstoffe.

Spezies	M _w	M _n	PD	Quelle
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	5510	3690	1,49	[51]
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	6700	2600	2,6	[37]
Fichte (<i>Picea abies</i>)	23500	6400	3,7	[52]
Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>)	13700	8300	1,65	[18, 52]

2.1.2.4 Anatomischer Aufbau

Neben der chemischen Zusammensetzung und der Nanostruktur beeinflusst der anatomische Aufbau die physikalischen Eigenschaften von Lignocellulose und ihr Aufschlussverhalten. So werden vor allem Transportmechanismen der Aufschlusschemikalien und die physikalische Zugänglichkeit des Rohstoffes beeinflusst.

Holz besteht aus einem System von axial und radial angeordneten Zellen in verschiedenen Schichten und enthält Poren und Kapillaren. Sie gewährleisten die

Versorgung mit Wasser und Nährstoffen. Bei Nadelholz stellen Tracheiden den Hauptanteil der Zellen dar, die axial in Reihen ausgerichtet sind. Bei der gemeinen Fichte weisen diese Zellen eine Länge von durchschnittlich 3,4 mm auf. Laubholz ist komplexer aufgebaut, da es neben kürzeren Fasern noch Gefäße und eine größere Anzahl kürzerer Parenchym-Zellen enthält. Deshalb wird es im Gegensatz zu Nadelholz auch als poröses Holz bezeichnet. Die durchschnittliche Faserlänge von Buchenholz beträgt 1,2 mm. Eukalyptus zeichnet sich durch sehr homogene, kurze Fasern aus und stellt daher die wichtigste Quelle für Zellstoff bei Kurzfaseranwendungen dar [3].

Stroh und Miscanthus weisen als monokotyloide Pflanzen kein sekundäres Dickenwachstum in Form eines Kambiums auf. Leitbündel zum Stofftransport sind über den gesamten Querschnitt des Sprosses verteilt. Statt der Rinde beim Holz, verfügen sie über eine unporöse äußere Epidermis, die den Zugang von Aufschlusschemikalien erschweren kann. Das Mark im Inneren kann luftgefüllte Hohlräume enthalten, was zu einer geringen Rohdichte führt. Diese kann unter Umständen so gering sein, dass es zu einem Aufschwimmen des Materials in der Aufschlusslösung kommt.

Die Reindichte von Lignocellulose ohne Poren- und Gefäßvolumen kann in einer Näherung für Lignocellulose aus der Reindichte von Lignin und Kohlenhydraten mit 1.530 kg/m³ bestimmt werden [53]. Die Roh- und Schüttdichte hängt dagegen von der Partikelgröße und Porosität des Rohstoffes ab (s. Tab. 2-6). Buche verfügt über die höchste Rohdichte der eingesetzten Rohstoffe, vor allem aufgrund dickerer Zellwände. Der Einsatz dieses Rohstoffes ermöglicht damit die beste Reaktorauslastung. Die Schüttdichte der halmgutartigen Rohstoffe ist um ein Vielfaches geringer und in hohem Maße abhängig von Pressvorgängen bei der Rohstoffaufarbeitung.

Tab. 2-6: Dichte und Porosität verschiedener Rohstoffe (*Werte aus der jeweiligen Quelle umgerechnet auf Trockensubstanz).

Spezies	Rohdichte [kg/L atro]	Porenvolumen [L/kg]	Schüttdichte Hackschnitzel bzw. Hächsel [kg/m ³ atro]
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	0,68 [22]	0,82 [22]	280 [24]
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	0,52 [54]	k.A.	k.A.
Fichte (<i>Picea abies</i>)	0,43 [22]	1,67 [22]	177 [24]
Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>)	k.A.	k.A.	94 [24]
Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>)	k.A.	k.A.	42 – 167* [55]

Das Porenvolumen ist in der lebenden Lignocellulose in der Regel mit Wasser gefüllt. Dieses ist teilweise chemisch mittels Wasserstoffbrückenbindungen an die Bestandteile gebunden. Der Wassergehalt beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und die Effizienz der Imprägnierung bei chemischen Aufschlussverfahren. Für Aufschlussverfahren ist es in der Regel wünschenswert, möglichst frische Biomasse zu fraktionieren.

2.1.3 Verfahren zur Fraktionierung von Lignocellulose

Um die individuellen Eigenschaften der Komponenten im Lignocellulose-Biopolymerverbund bestmöglich nutzen zu können, sind Fraktionierungsverfahren erforderlich. Sie können in physikalische, chemische, physikalisch-chemische und biologische Verfahren unterteilt werden oder eine Kombination der einzelnen Verfahren darstellen. Abbildung 2-5 zeigt eine Übersicht über wichtige Aufschlussverfahren sortiert nach ihrem Grundprinzip. Die Funktionsprinzipien der Verfahren sowie deren Vor- und Nachteile sind in der Literatur ausführlich beschrieben [2, 27, 56-60].

Die Verfahren unterscheiden sich maßgeblich in Energieeintrag und Effizienz. Während der Energieaufwand für mechanische Verfahren enorm ist, sind enzymatische Verfahren durch eine lange Prozessdauer gekennzeichnet. Die Fraktionierung ist in beiden Fällen unvollständig. Nur der Einsatz chemischer Verfahren ermöglicht die Separation der einzelnen Fraktionen in hoher Reinheit.

Chemische Aufschlussverfahren der Zellstoffindustrie, mit dem Ziel eine Cellulosefraktion mit hoher Festigkeit zu erzeugen, sind langjährig etabliert und haben daher einen Entwicklungsvorsprung. Das Kraft- und das Sulfitverfahren sind dabei führend. Zunehmend werden Anstrengungen unternommen, die Nebenstoffströme aus den Verfahren zu nutzen. Lignosulfonate, die beim Sulfitverfahren entstehen, werden zum Beispiel seit langem als Dispergiermittel in Beton eingesetzt und können als Rohstoff für die Herstellung chemischer Substanzen dienen [61]. Beim Kraft-Verfahren wird Lignin strukturell so verändert, dass eine hochwertige stoffliche Nutzung erschwert wird. Aufgrund der unerwünschten Peeling-Reaktion werden auch Kohlenhydrate abgebaut. Das Lignin weist einen hohen Kondensationsgrad und Schwefelgehalt auf. Zudem ist die Chemikalienrückgewinnung des Verfahrens an die Verbrennung der ligninhaltigen Ablaugen geknüpft. Es gibt jedoch Ansätze, die Lignin-Fraktion teilweise zu separieren und zu nutzen [62]. Das LignoBoost-Verfahren wurde in den kommerziellen Maßstab

umgesetzt [63]. Dennoch ist die hohe Schwefelbelastung des Lignins beider Verfahren problematisch. Hinzu kommen Umweltbedenken beim Einsatz und ein enormer Aufwand bei der Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien.

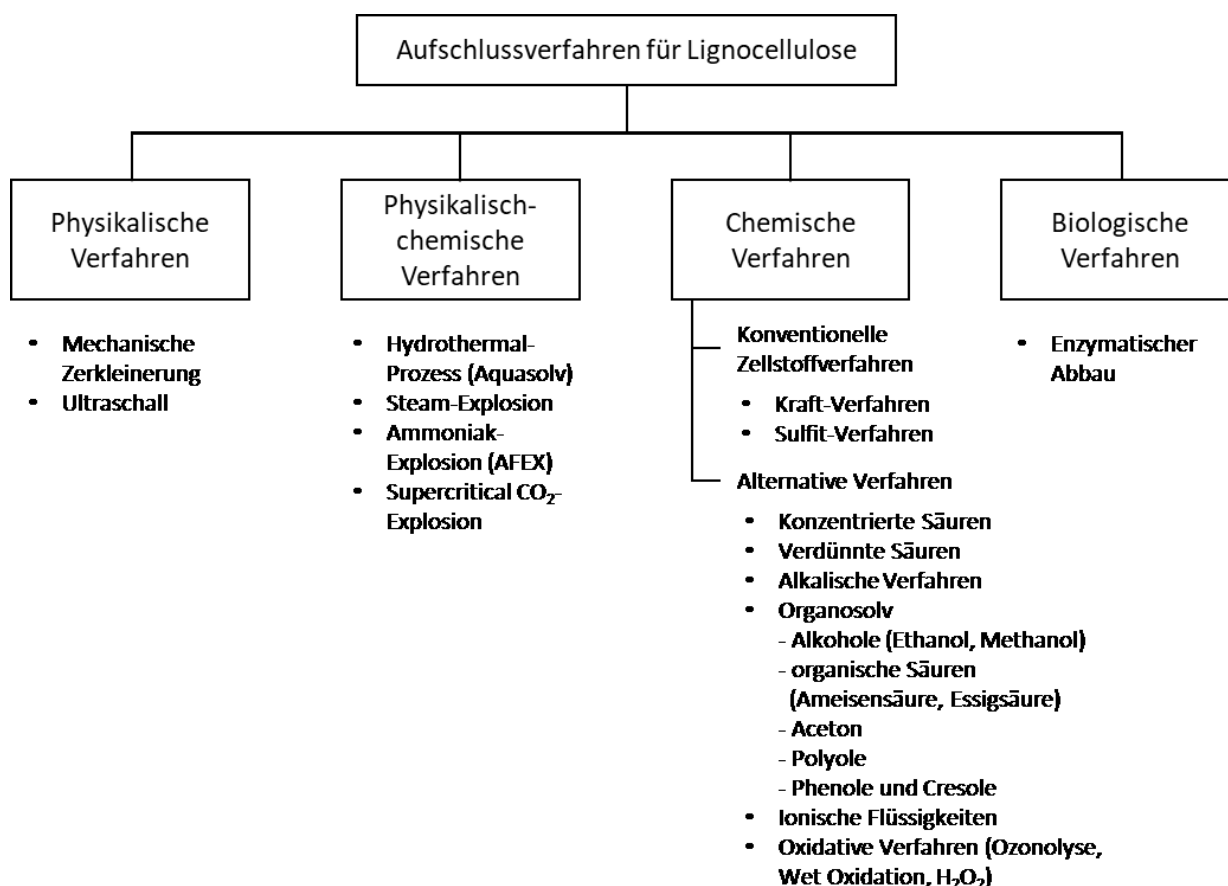


Abb. 2-5: Übersicht über Aufschlussverfahren für Lignocellulose (abgeleitet aus [56]).

Der Fokus der in den letzten Jahrzehnten entwickelten umweltschonenden Bioraffinerieverfahren liegt dagegen auf einer vollständigen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, um daraus stoffliche Zwischen- und Endprodukte mit hoher Wertschöpfung zu gewinnen, welche Produkte aus fossilen Rohstoffen ersetzen können. In dieser Arbeit wird der Organosolvprozess mit Ethanol als Lösungsmittel betrachtet. Bei erhöhter Temperatur werden dabei Lignin und Hemicellulose aus dem Lignocelluloseverbund extrahiert. Das Verfahren zeichnet sich vor allem durch eine einfache Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien und die Bereitstellung einer hochreinen Organosolvigninfraktion aus. Sie ist im Vergleich zu konventionellen Zellstoffprozessen schwefelfrei und weist ein relativ geringes Molekulargewicht bei einer geringen chemischen Veränderung und Kondensation auf [18, 64]. Das Verfahrensprinzip wurde in den 1930er Jahren von Kleinert et al.

erstmals untersucht und beschrieben [65]. Erste Kommerzialisierungsbestrebungen von Organosolvverfahren begannen in den 1980er Jahren mit dem ALCELL-Prozess [66, 67]. Tabelle 2-7 zeigt eine Übersicht über wichtige kommerzielle oder teilkommerzielle Anlagen. In Deutschland wurden das Organocell- und das ASAM-Verfahren großtechnisch umgesetzt [68]. Alle diese Vorhaben bewiesen die technische Machbarkeit des Organosolvprozesses. Die ALCELL-Anlage wurde jedoch aufgrund der wirtschaftlichen Lage des Betreibers 1997 geschlossen. Die Machbarkeit einer vollständigen Ethanolrückgewinnung aus dem Prozess konnte nicht demonstriert werden [69]. Beim ASAM- und Organocellverfahren erwiesen sich unter anderen die Kombination mit traditionellen Aufschlusschemikalien und die damit verbundene aufwendige Chemikalienrückgewinnung als nachteilig. Auch der Betrieb dieser Anlage wurde eingestellt.

Tab. 2-7: Übersicht über großtechnische Implementierungen verschiedener Organosolvverfahren.

Prozess	Rohstoff	Lösemittel/Chemikalien	Maßstab	Quelle
ALCELL	Nadelholz	Ethanol	15 t/d Batchreaktor, Newcastle, Kanada, 1989	[67]
Organocell	Fichte, Kiefer	Methanol, Natriumhydroxid, Anthraquinone	450 t/d Kelheim, Deutschland, 1992	[70]
ASAM	Fichte	Natriumhydroxid, Sulfit, Methanol, Anthraquinon (Katalysator)	5 t/d, 10 m ³ , Baienfurt, Deutschland, 1990	[71]
MILOX	Birke	Ameisensäure, Wasserstoffperoxid	Ca. 1 t/d, Finnland, 1991	[72]
CIMV	Weizen- und Maisstroh, Zuckerrohr- bagasse	Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure	100 kg/h, Pomacle, Frankreich, 2006	[73]

Vor allem hohe Investitionskosten, die sich aus dem hohen Prozessdruck und dem aufwendigem Explosionsschutz ergeben, sind ein Hemmnis bei der großtechnischen Umsetzung von Organosolvverfahren. Eine wirtschaftliche Prozessführung ist erst bei einer sehr großen Anlagendimension möglich. Außerdem ist der Markt zum Absatz der Prozessprodukte noch unzulänglich entwickelt und bietet wenig Sicherheit für Investoren. Dennoch handelt es sich um vielversprechende Verfahren, die im Hinblick auf Ressourcenknappheit und umwelttechnische Relevanz in Zukunft eine große Bedeutung erlangen können.

2.1.4 Anwendungspotenziale für Produkte aus dem Lignocelluloseaufschluss

Die Fraktionierung von Lignocellulose in die Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin erschließt neue Anwendungspotenziale für jede der Fraktionen. Abbildung 2-6 zeigt eine Übersicht möglicher Anwendungsgebiete, die anschließend erläutert werden. Viele der Anwendungsbeispiele befinden sich noch in der Entwicklung. Um diese zu ermöglichen, ist es entscheidend, dass Anwendern Produktmuster in repräsentativer Qualität und ausreichender Quantität zur Verfügung gestellt werden. Dazu können Pilotprozesse genutzt werden. Sie stellen die Voraussetzung dafür, dass der Absatzmarkt für die Produkte entwickelt wird und Abnahmegarantien für eine großtechnische Umsetzung sichergestellt werden können.

Ligninbasierte Produkte

Bei Lignin handelt es sich um die einzige im großtechnischen Maßstab verfügbare nachwachsende Quelle für aromatische Grundstoffe. Damit ist es ein potenzieller Ausgangsstoff für die Synthese von hochwertigen Aromastoffen wie Vanillin oder Dihydroeugenol, die allerdings ein relativ geringes Marktvolumen aufweisen [6, 74]. Ein mengenmäßig höheres Anwendungspotenzial stellen dagegen Polymere dar, die als Materialien in der Bau-, Automobil- und Verpackungsindustrie zum Einsatz kommen. Aufgrund seiner thermoplastischen Eigenschaften eignet sich Lignin für die Entwicklung von biobasierten Werkstoffen und Kompositen. Ein Beispiel ist das spritzgießbare Arboform® [75]. Es gibt auch Bestrebungen, etablierte Polymere für Schäume, Harze [76] und Klebstoffe, wie Phenol-Formaldehyd [77, 78], Polyurethan [79] oder polymere Polyole teilweise oder vollständig auf Ligninbasis herzustellen. Weiterhin können gesundheitsschädliche Grundstoffe der Polymerindustrie, wie Bisphenol A, durch Ligninprodukte ersetzt werden. Auch die Herstellung von Carbonfasern für Leichtbauanwendungen wird auf Ligninbasis entwickelt. Weitere Forschungs- und Anwendungsbestreben zielen darauf ab, die speziellen antioxidativen und antimikrobiellen Eigenschaften von Lignin zu nutzen. Dies kann im Bereich von Nahrungsmittelergänzungsmitteln, Pflanzenschutzmitteln oder Stabilisatoren für Düngemittel erfolgen. Auch biologisch abbaubare Nanopartikel stellen ein interessantes Anwendungsfeld dar. In letztgenannten Bereichen ist Lignin aufgrund seiner Eigenschaften fossilen Grundstoffen überlegen. Minderwertigere Lignine aus konventionellen Aufschluss-

prozessen eignen sich vor allem als Dispergierungsmittel in Bitumen mit hohem Marktvolumen aber geringer Wertschöpfung [6].

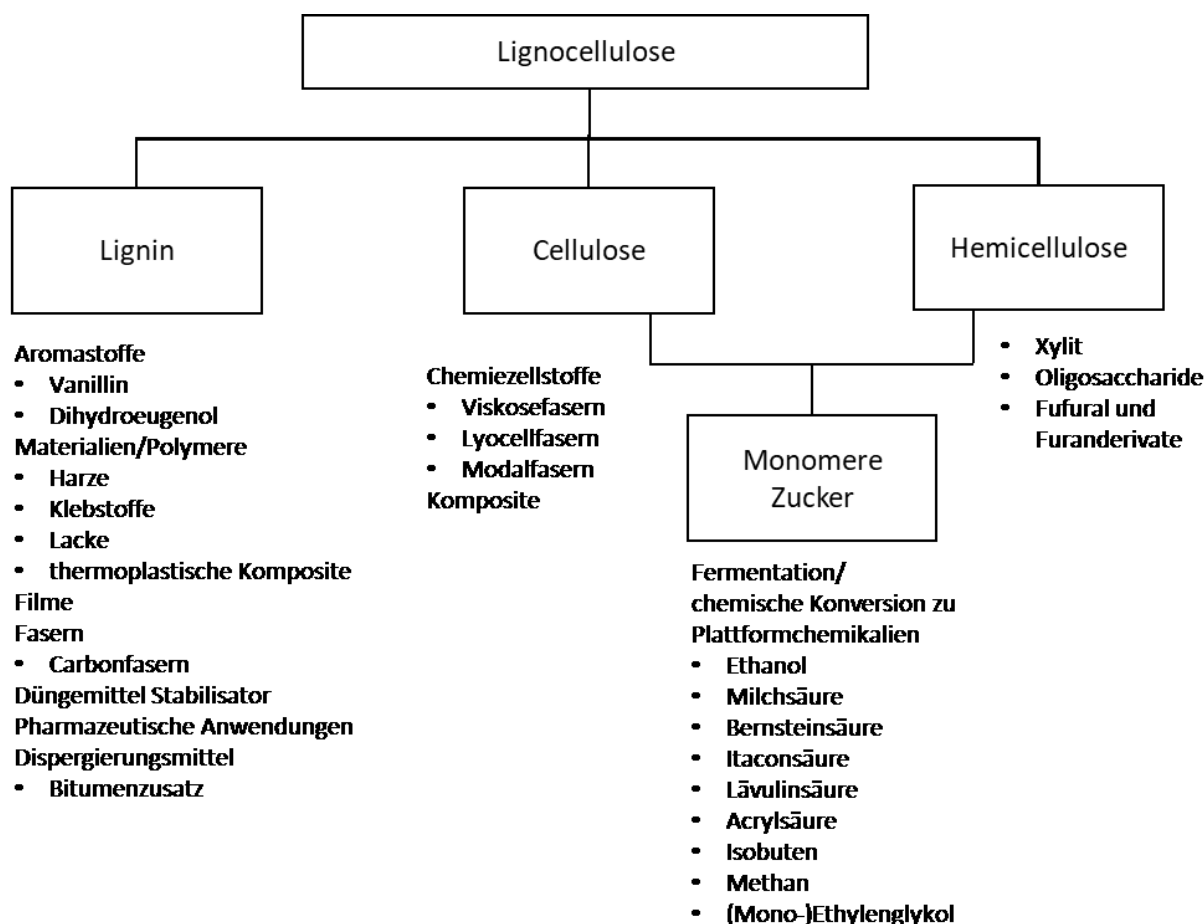


Abb. 2-6: Übersicht über potenzieller Anwendungen der Produkte einer Lignocellulose-Bioraffinerie (abgeleitet aus [1, 6, 80, 81]).

Die potenziellen Ligninanwendungen unterscheiden sich stark in der Wertschöpfung, dem vorhandenen Marktpotenzial und der benötigten Ligninqualität. Diese variiert in Abhängigkeit vom verwendeten Aufschlussverfahren, den Prozessbedingungen sowie dem Rohstoff. Lignin aus dem Organosolvprozess zeichnet sich durch eine hohe Reinheit aus. Hochwertiges Lignin sollte bevorzugt in Anwendungsfeldern eingesetzt werden, in denen seine Funktionalität genutzt wird.

Cellulosebasierte Produkte

Trotz eines leichten Rückganges der Nachfrage nach Printpapier steigt die Nachfrage nach Zellstoffprodukten weltweit an. In Europa stieg die Produktion von Papier, Kartonagen und Tissuepapier zwischen 1991 und 2017 von 65 auf 92 Millionen Tonnen

pro Jahr [82]. Zudem wächst die Nachfrage nach holzbasierten Chemiefaserstoffen, wie Viskose-, Lyocell- und Acetatfasern für den Einsatz im Textil-, Pharma- und Kosmetikbereich. 2011 wurden 407 Tausend Tonnen Chemiezellstoff nach Deutschland importiert [83]. In diesem Segment liegt demnach ein hohes Potenzial für eine hochwertige Nutzung der Cellulosefraktion aus dem Organosolvprozess. Wie Lignin können auch Cellulosefasern zur Herstellung von Biokompositen als Konstruktions- und Produktwerkstoffe verwendet werden. Auch die Erzeugung biologisch abbaubarer Mikropartikel ist möglich [6].

Kohlenhydratbasierte Produkte

Die Kohlenhydrat-Produktströme einer Lignocellulose-Bioraffinerie beinhalten zum einen die Lösung der Hemicellulose, die hauptsächlich aus C5-Zuckern in mono- und oligomerer Form bestehen. Zum anderen können Cellulosefasern mittels enzymatischer Hydrolyse zu monomeren Kohlenhydraten abgebaut werden. Die Lösung enthält dann vorwiegend Glucose.

Beide Lösungen eignen sich als Ausgangsstoffe für die fermentative Umsetzung zu wertvollen Plattformchemikalien und Treibstoffen. Ethanol stellt dabei ein Produkt mit potenziell hohem Marktvolumen, jedoch vergleichsweise geringer Wertschöpfung dar. In Deutschland lag die Produktionsrate von technischem Bioethanol in den letzten Jahren relativ konstant bei 70 - 80.000 Tonnen pro Jahr, wovon ca. 30 % aus Zuckern hergestellt wurden [83]. Auch Milchsäure weist ein hohes Marktvolumen auf, dessen Steigerung von 800 kt in 2014 auf 3.700 kt bis 2020 prognostiziert wird. Bisher wird der größte Anteil davon in Asien produziert. Es wird jedoch eine wesentliche Erhöhung der Produktionskapazität zur fermentativen Milchsäureproduktion in Europa angestrebt [6]. Milchsäure dient als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polymilchsäure (PLA), deren Nachfrage als biobasiertes Polymer potenziell in den nächsten Jahren steigen wird. Die Polymerisation ist bereits großtechnisch etabliert und technologisch ausgereift [6]. Weitere vielversprechende Fermentationsprodukte sind Bernsteinsäure, Itaconsäure, Lävulinsäure und Acrylsäure, die zur Herstellung weiterer biobasierter Wertstoffe genutzt werden können [84]. Als Beispiel sei Gamma-Valerolacton genannt, welches als Plattformchemikalie, Treibstoff und Lösungsmittel eingesetzt werden kann [85, 86]. Auch die fermentative Herstellung von Isobuten und Umesterung zu Isooktan ist möglich [6, 87]. Der anaerobe Abbau zu Methan in Biogasprozessen ermöglicht vor allem eine energetische Nutzung mit geringer Wertschöpfung [88].

Die Abtrennung und Aufreinigung von Xylo-Oligosacchariden der Hemicellulosefraktion für den Lebensmittel- oder pharmazeutischen Bereich setzt aufwendige Zulassungsverfahren und Qualitätssicherungsprüfungen des Herstellungsprozesses voraus. Aus C5-Zuckern können Furanderivate, wie Furfural, hergestellt werden. Dies gelingt jedoch im Moment nur mit verhältnismäßig geringer Selektivität. Die Separation von Neben- und Abbauprodukten wie Essigsäure, Furfural und 5-HMF in hoher Reinheit kann die Wertschöpfung des Gesamtverfahrens erhöhen. Viele Anwendungen der Hemicellulosefraktion setzen zunächst einen Schritt zur Spaltung der oligomeren Bestandteile zu Monomeren voraus. Dies kann auf enzymatischem oder thermochemischem Weg erfolgen. Eine Fermentation der Lösung setzt in der Regel einen Schritt der Aufreinigung zur Entfernung der Inhibitoren voraus [88].

2.2 Das Organosolv-Verfahren und seine Einflussfaktoren

In diesem Kapitel werden die Grundlagen des Organosolvprozesses erläutert. Der Fokus liegt dabei auf der Prozessführung mit Ethanol als Lösungsmittel in einem sauren Milieu. Für weitere zusammenfassende Informationen sei auf die Fachliteratur sowie Review-Artikel verwiesen [2, 60, 89, 90].

2.2.1 Mechanismus des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses

Um ein besseres Verständnis des Organosolvprozesses und seiner Prozesskinetik zu erlangen, ist es notwendig, die Mechanismen der in dem System auftretenden Hauptreaktionen zu identifizieren. Diese führen dazu, dass die Biopolymere Lignin und Hemicellulose zu niedermolekulareren Bestandteilen abgebaut werden, die im eingesetzten Lösemittel-Wassergemisch löslich sind. Der Fraktionierungsprozess kann als Solvolyse bezeichnet werden [30].

2.2.1.1 Reaktionen des Lignins

Wie in Kapitel 2.1.2.3 dargestellt, stellen Ether-Bindungen (β -O-4- und α -O-4-Bindungen) den größten Anteil der Bindungen im Lignin dar. Die homolytische Spaltung dieser Etherbindungen wird als dominierende Reaktion des Lignins während des Organosolvaufschlusses betrachtet [14, 21, 91]. Sie wird durch den Einfluss von Säuren katalysiert.

Lundquist beschrieb den Mechanismus der Spaltung von β -O-4-Bindungen als monomolekulare nukleophile Substitution erster Ordnung (SN1-Mechanismus) [20, 91]. Dabei tritt ein para-Chinonmethid als Intermediat auf, das homolytisch gespalten wird [14,

92]. Es kann zur Reaktion von Nucleophilen (z.B. OH^-) mit Elektronen-defizienten Zentren des Ligninmoleküls kommen [22]. Zhang stellt mögliche Reaktionsmechanismen in Abbildung 2-7 dar.

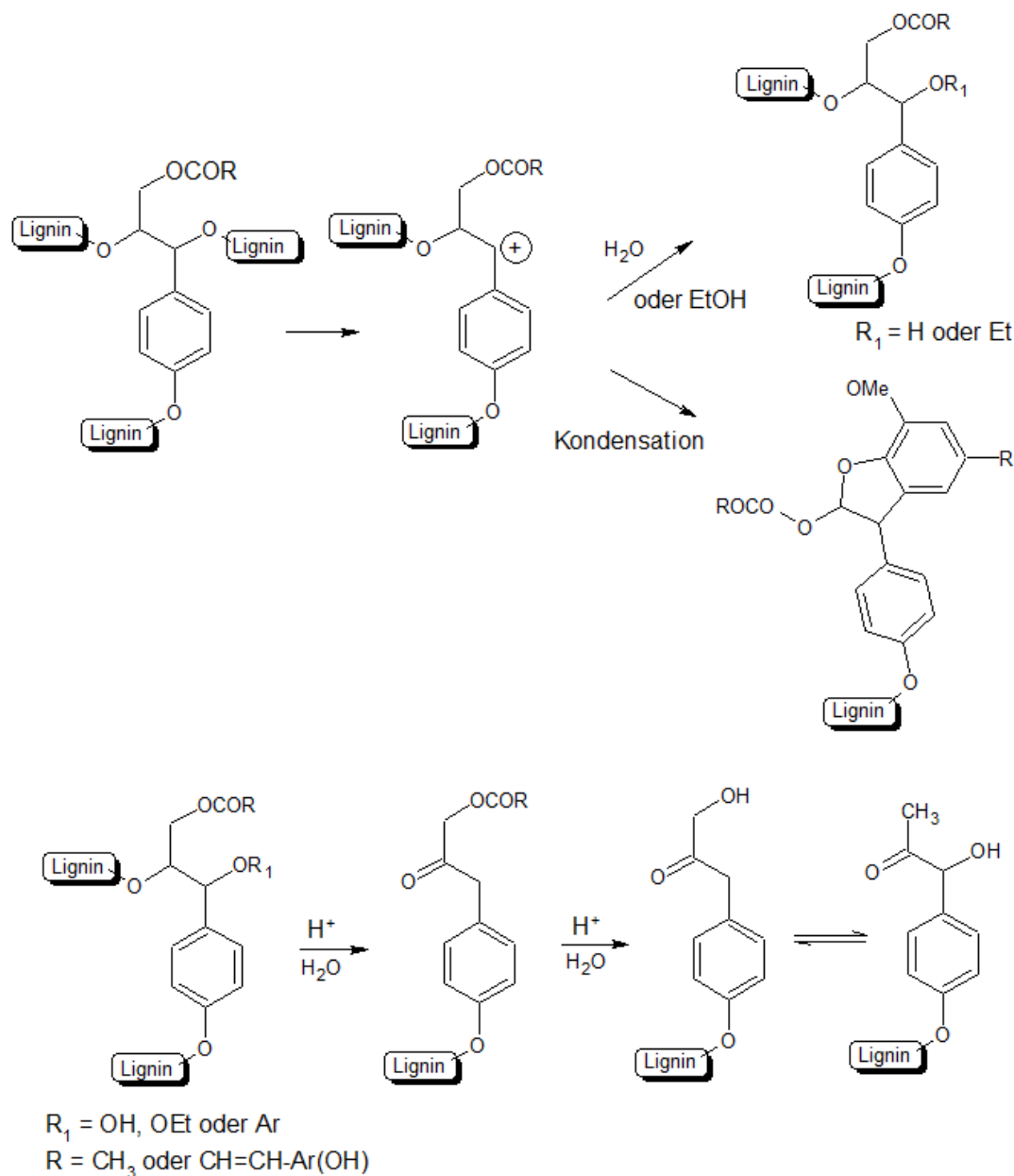


Abb. 2-7: Mechanismen der Spaltung von α -O-4- (oben) und β -O-4-Ligninbindungen (unten) während des Ethanol-Wasser-Aufschlusses (nach [2]).

Auf Basis der Arbeit mit Modellsubstanzen fand Sarkanen mit 79,5 kJ/mol für die Spaltung von α -O-4-Bindungen eine geringere Aktivierungsenergie als für die Spaltung von β -O-4-Bindungen (150,6 kJ/mol) [93]. Daher wurde die Spaltung von α -O-4-Bindungen als vorherrschender Mechanismus betrachtet [15]. Diese These wurde später von verschiedenen Autoren widerlegt, die eine direkte Abhängigkeit der Delignifizierung

von dem Gehalt an β -O-4-Bindungen beobachtet [94, 95]. Die Aussagen der Ergebnisse mit Modellsubstanzen sind kritisch zu betrachten, da die stereochemische Einbindung der Komponenten nicht berücksichtigt werden kann. Neben dem Bindungstyp hat auch seine chemische Einbindung in die Zellwandstruktur einen Einfluss auf die Reaktivität der einzelnen Bindungen [96].

El Hage identifizierte die Spaltung von β -O-4-Bindungen und Ester-Bindungen zu Acetyl- und Coumaryl-Rückständen als Hauptmechanismus beim Ethanol-Organosolvaufschluss von Miscanthus. Dies wurde anhand einer strukturellen Untersuchung des Lignins mittels NMR, FTIR und GPC festgestellt [18].

Bei der Spaltung der Etherbindungen im Lignin entstehen freie phenolische OH-Gruppen. Diese tragen maßgeblich zur Reaktivität des Lignins bei, die für eine anschließende chemische Modifizierung wichtig ist, die für verschiedene Anwendungen Voraussetzung ist. Die aliphatischen Anteile sind dagegen weniger reaktiv [22].

Spaltungen der stabilen C-C-Bindungen (β - β , β -1, β -5) während des Aufschlussprozesses wurden nicht beobachtet. Parallel zu den Spaltungsreaktionen treten auch Kondensationsreaktionen auf, bei denen sich neue stabile C-C-Bindungen bilden [22]. Dabei kommt es zu Reaktionen zwischen den Ligninbruchstücken sowie mit den Produkten des Kohlenhydratabbaus. Laut Li reagieren die bei der homolytischen Spaltung des Intermediates Chinonmethid entstehenden Radikale zufällig, z.B. mit den freien phenolischen OH-Gruppen oder Kohlenhydratbestandteilen. Es finden Additionsreaktionen sowie Radikalaustauschreaktionen statt [92].

In einem Medium aus Alkohol kann es zu Reaktionen kommen, bei denen Alkoxygruppen in die Ligninstruktur eingebaut werden [36]. Die Untersuchung dieses in der Literatur bislang wenig beschriebenen Phänomens soll unter anderem Gegenstand dieser Arbeit sein. In Abb. 2-7 wird die alpha-Ethoxylierung elektronendefizitärer Ligninzentren dargestellt.

2.2.1.2 Reaktionen der Kohlenhydrate

Die als Polymer vorliegenden Kohlenhydrate in der Lignocellulose werden während des sauren Organosolvaufschlusses durch Hydrolyseprozesse zu geringeren Kettenlängen gespalten. Aufgrund des in Kapitel 2.1.2.1 beschriebenen Aufbaus ist Cellulose dabei im Vergleich zu Hemicellulose deutlich beständiger.

Der Abbau der Hemicellulose erfolgt hauptsächlich durch die säurekatalysierte hydrolytische Spaltung von glycosidischen Bindungen, zu wasserlöslichen Oligomeren und weiter zu den jeweiligen Monosacchariden. Diese können unter Abspaltung von Wasser weiter zu Furanderivaten und deren Folgeprodukten abgebaut werden. Die Abbaureaktionen werden von Sixta in Abbildung 2-8 dargestellt. Im Fall der Pentosen kommt es vor allem zur Bildung von Furfural. Hexosen werden zu 5-HMF umgesetzt, welches als Intermediat zur Entstehung von Lävulinsäure und Ameisensäure fungiert. Die Abbau- und Zwischenprodukte können mit Ligninfragmenten zu huminartigen Strukturen kondensieren. Es bilden sich Kondensationsprodukte, die sich analytisch von Lignin in der Regel nicht unterscheiden lassen. Sie werden daher auch als Pseudolignin bezeichnet [97].

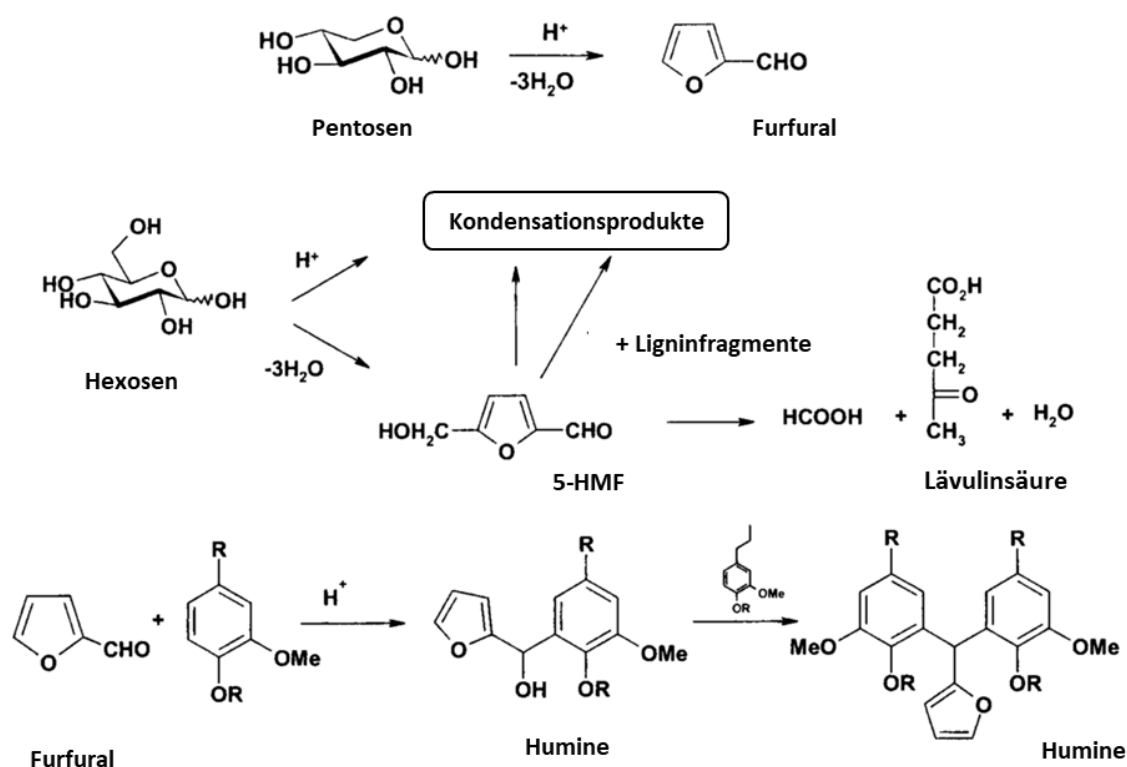


Abb. 2-8: Schema des Abbaus von Pentosen und Hexosen und der Kondensation mit Ligninbruchstücken unter sauren Bedingungen [22].

Unter harschen Bedingungen kann auch Cellulose abgebaut werden, was sich in einem sinkendem Polymerisationsgrad (DP) äußert. Der Abbau ist in der Zellstoffindustrie unerwünscht, kann aber Vorteile für die Effektivität einer anschließenden enzymatischen Hydrolyse haben. Es ist jedoch zu beachten, dass die GlucanAusbeute des Gesamtprozesses reduziert werden kann [67, 90].

Auch bei den Kohlenhydraten kann es zu Reaktionen mit dem eingesetzten Lösemittel kommen. Kürzlich wurde die Bildung von Ethyl-Xylosiden beim Einsatz von Ethanol als Lösemittel beschrieben [2, 98, 99]. Das Reaktionsschema, das von Bouxin vorgeschlagen wird, ist in Abbildung 2-9 dargestellt.

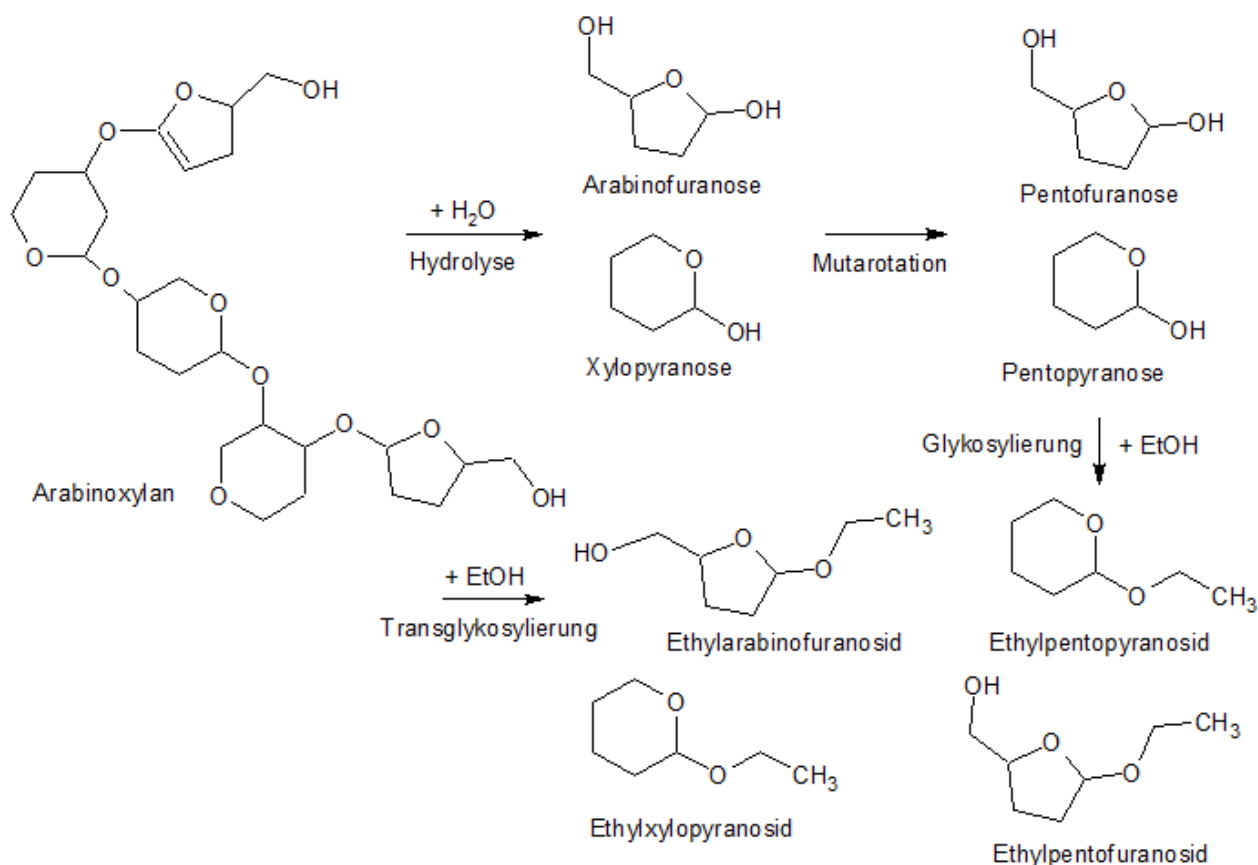


Abb. 2-9: Reaktionsschema der Bildung von Ethylxylosiden aus Xylan [98].

2.2.2 Einflussparameter auf den Lignocelluloseaufschluss mittels Organosolvverfahren

Das Organosolvverfahren zum Aufschluss von Biomasse wird durch verschiedene Prozessparameter beeinflusst. Dazu zählen die Art und Konzentration des eingesetzten Lösemittels, die Temperatur und der pH-Wert. Die verschiedenen Effekte werden im Folgenden erläutert.

2.2.2.1 Einfluss der Aufschlusstemperatur

Die Prozesstemperatur ist ein wichtiger Einflussfaktor auf den Organosolvprozess. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Beschleunigung der Hydrolyseprozesse der Kohlenhydrate sowie der Spaltung von Lignin. Beide Prozesse laufen endotherm ab. Zusätzlich werden Extraktions- und Diffusionsprozesse, die den Transport der Produkte

beeinflussen, durch höhere Temperaturen begünstigt. Jedoch werden auch unerwünschte Folgereaktionen, wie der Kohlenhydratabbau und Kondensationsreaktionen durch hohe Reaktionstemperaturen gefördert [11, 100, 101].

Tirtowidjojo zeigte, dass die Geschwindigkeitskonstante der Delignifizierung mit zunehmender Temperatur im Bereich von 130 – 200 °C steigt [102]. Weitere Autoren untersuchten den Organosolvprozess bei verschiedenen Aufschlusstemperaturen, um den Prozess zu optimieren. In Kapitel 2.2.3.1 (S. 35) wird ein Überblick über ausgewählte Versuchsbedingungen gegeben.

Die Modellierung des Einflusses der Prozesstemperatur auf die Geschwindigkeitskonstante kann bei idealen Systemen über die Aktivierungsenergie mittels der Arrhenius-Gleichung erfolgen (Gleichung 2.1). Bei komplexen Prozessen wird die Aktivierungsenergie dabei durch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt definiert. Wenn der Reaktionsmechanismus oder der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sich im betrachteten Temperaturbereich ändern, ist die Anwendung des Arrhenius-Zusammenhangs nur begrenzt möglich [103].

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad \text{Gl. 2.1}$$

k ... Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion

A ... Frequenzfaktor

E_A ... Aktivierungsenergie [J/mol]

R ... Allgemeine Gaskonstante [J/(K mol)]

T ... Temperatur [K]

Die Prozesstemperatur bestimmt den Partialdruck des eingesetzten Lösemittels. Beim Einsatz von Lösemitteln mit hohem Dampfdruck, wie Ethanol, bestimmt dieser maßgeblich die Investitionskosten für die Umsetzung des Prozesses im großtechnischen Maßstab. Eine Reduktion der Temperatur ist außerdem aufgrund von Energieeinsparungen bei der Prozessführung anzustreben. Untersuchungen von Aravamuthan et al. zeigten, dass auch beim Einsatz verschiedener Lösemittel für den autokatalysierten Organosolvprozess die Temperatur der Haupteinflussfaktor bleibt [104].

Bei der Übertragung von Organosolvprozessen auf andere Systeme und Maßstäbe haben Aufheizvorgänge und Haltezeiten der Solltemperatur einen Einfluss. Sie

erschweren die Vergleichbarkeit. In der traditionellen Zellstoffindustrie wurde ein Parameter entwickelt, der die Prozessintensität unter Einbeziehung von Temperaturänderungen beschreibt. Der sogenannte H-Faktor ergibt sich aus dem Temperatur- und Zeitverlauf durch Integration [105]. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 2.3 auf Basis der Aktivierungsenergie des Prozesses. Ist diese für einen neuen Prozess unbekannt, muss zunächst eine Annahme getroffen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde für den Organosolvprozess ein Literaturwert für die Solubilisierung von schnell reagierendem Xylan während der wässrigen Vorhydrolyse von 125,6 kJ/mol zugrunde gelegt [22].

$$H = \int_{t_0}^t e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{T(t)} \right)} dt \quad \text{Gl. 2.2}$$

$$H_{t+\Delta t} = H_t + \Delta t \cdot e^{\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{T} \right)} \quad \text{Gl. 2.3}$$

H ...	H-Faktor [h]
E_A ...	Aktivierungsenergie [J/mol]
R ...	Allgemeine Gaskonstante J/(kmol K)
T ...	Temperatur [K]
t ...	Zeit [h]

2.2.2.2 Einfluss der Katalyse

Ein weiterer Parameter zur Beeinflussung der Prozesskinetik des Organosolvaufschlusses ist der pH-Wert. Verschiedene Autoren zeigten, dass der Prozess durch den Einsatz von Säuren homogen katalysiert wird [15, 102, 106]. Dies kann auf das Absenken der Aktivierungsenergie von hydrolytischen Spaltreaktionen, z.B. von glycosidischen Bindungen oder Etherbindungen, im sauren Milieu zurückgeführt werden. Dabei werden die Kohlenhydratsolubilisierung und der Kohlenhydratabbau im Vergleich zur Delignifizierung stärker beeinflusst [107]. Der Zusatz von Säure ermöglicht ein Herabsetzen der Aufschlusstemperatur und -zeit. Jedoch wird auch das Auftreten unerwünschter Reaktionen, wie der Kondensation der Produkte, beschleunigt. Die einzusetzende Säurekonzentration ist daher eine Optimierungsfragestellung.

Auch wenn keine aktive Beeinflussung des pH-Wertes durch die Zugabe einer Säure erfolgt, wird der Organosolvprozess durch die Freisetzung von organischen Säuren katalysiert. Das Verhalten wird als Autokatalyse bezeichnet. Vor allem Essigsäure wird

aus Lignocellulose, z.B. bei der Depolymerisation von Hemicellulosebestandteilen, wie O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucoronxytan oder Glucomannan-Acetat, abgespalten.

Im Allgemeinen ist die Reaktionsgeschwindigkeit säurekatalysierter Reaktionen direkt proportional zu der Konzentration der Hydroniumionen. Die Untersuchung des Gesamtsystems des Organosolvprozesses ist jedoch komplexer. Zum einen laufen verschiedene Reaktionen parallel und konsekutiv ab, welche individuell katalytisch beeinflusst werden. Zum anderen wird der pH-Wert durch die Freisetzung von Essigsäure und neutralisierender Komponenten, wie Mineralstoffen und Proteinen, fortwährend beeinflusst. Zusätzlich ist die Messung des pH-Wertes unter Prozessbedingungen in der Regel nicht möglich und es können Konzentrationsunterschiede der Hydroniumionen zwischen der Bulkphase des Fluids und der direkt mit dem Feststoff in Kontakt stehenden Phase bestehen [101].

Der Einsatz von Puffersystemen ermöglicht eine Untersuchung des pH-Wert-Effektes auf den Organosolvprozess im Labormaßstab [108]. Zusätzlich verfolgten Tirtowidjojo und Macfarlane den Ansatz, den Rohstoff durch Einlegen in Essigsäure so vorzubehandeln, dass die Neutralisationskapazität der mineralischen Bestandteile ausgeschöpft war. Daraufhin fand Tirtowidjojo eine nahezu lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Delignifizierung von der Konzentration von Schwefelsäure bis zu einem Wert von 0,02 mol/L. Bei einer weiteren Konzentrationssteigerung war ein Abflachen des Verlaufes erkennbar, was auf die Kondensationsneigung unter harschen Bedingungen zurückgeführt wurde [102]. Auch MacFarlane fand beim Einsatz von erhöhten Säurekonzentrationen Indikatoren für eine Kondensation. So wurde ein erhöhter Abbau von Ligninseitenketten und eine gesteigerte Kohlenstoffzahl in den Wiederholungseinheiten beobachtet. Weiterhin wurden Abbauprodukte der Kohlenhydrate detektiert und eine Reduktion der Faserstoffausbeute beobachtet. Das Lignin neigte zum Ausfallen und einer Wiederanlagerung am Faserrückstand [100]. Ein solches Verhalten wurde ebenfalls für Nadelholz beschrieben [109]. Verschiedene Level von kritischen Säurekonzentrationen wurden veröffentlicht. Kleinert empfahl weniger als 0,002 molare Schwefelsäure. Aziz beobachtete einen signifikanten Celluloseabbau bei mehr als 0,01 mol/L Schwefelsäure [13]. Wildshut verwendete 0,03 molare Schwefelsäure zum Aufschluss von Weizenstroh [110]. Die tatsächlich Hydroniumionenkonzentration ist abhängig von der Dissoziation in der eingesetzten Aufschlusslösung. Eine Übertragung der Menge des Katalysators auf andere Systeme gestaltet sich als anspruchsvoll, da in der Regel die

Flottenverhältnisse und damit die Neutralisationskapazität des Rohstoffes angepasst werden müssen. Eine Optimierung jedes Systems, vor allem beim Einsatz verschiedener Rohstoffe, muss erfolgen. Goyal fand eine exponentielle Abnahme der Viskosität der Cellulose mit zunehmendem Produkt aus Säureaktivität und Versuchszeit beim Ethanol-Wasser-Aufschluss eines Laubholzgemisches [111].

Bei der Bildung von Kinetikmodellen kann der Einfluss der Katalysatormenge berücksichtigt werden. Gilarranz et al. wählten dafür das Power-Law-Modell (Gleichung 2.4) [11, 101].

$$k' = k_0 \cdot a(H^+)^m \quad \text{Gl. 2.4}$$

- k' ... modifizierte Geschwindigkeitskonstante
- k_0 ... Geschwindigkeitskonstante
- $a(H^+)$... Aktivität der Hydroniumionen
- m ... Prozessabhängiger Koeffizient

Eine weitere Möglichkeit ist die Einführung von sogenannten Severity-Parametern. Auf Basis der Arrhenius-Beziehung ermöglichen sie die Kombination des Effektes verschiedener Prozessparameter, wie der Säurekonzentration, Prozesstemperatur und Zeit, in einem Faktor. Damit können auch verschiedene Systeme verglichen werden. Abatzoglou übertrug den Ansatz auf den Aufschluss von Lignocellulose (Gleichungen 2.5 und 2.6) [103, 112]. Basierend auf dem H-Faktormodell wird dabei ein Faktor R_0 gebildet, welcher um den Einfluss der Säurekonzentration zu einem Extended Severity Faktor R' ergänzt werden kann.

$$R_0 = e^{\left(\frac{T-100}{14,75}\right)} \cdot t \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$R' = R_0 \cdot c_{H^+} \quad \text{Gl. 2.6}$$

- R_0 ... Severity-Parameter
- R' ... Extended Severity-Parameter
- c_{H^+} ... Konzentration Hydronium-Ionen
- T ... Temperatur
- t ... Zeit

Auch der Einsatz von heterogenen Katalysatoren wurde für das Organosolvverfahren untersucht [2, 113]. Die Anwendung ist jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.2.2.3 Einfluss der Lösemittelkonzentration

Die Konzentration des eingesetzten Lösemittels beeinflusst den Organosolvprozess. Schon in den ersten Studien von Kleinert et. al. wurde gezeigt, dass der Einsatz von Gemischen aus organischen Lösemitteln und Wasser zu einer effektiveren Delignifizierung von Lignocellulose führt als der der reinen Komponenten [65]. Der Einsatz von Wasser führt lediglich zu einer Extraktion von Hemicellulose, wobei der Ligninanteil im Holz verbleibt. Aufgrund der höheren Dissoziation von Säuren im Vergleich zu organischen Lösemitteln fördert das aquatische Medium die Hydrolyse von Hemicellulosebindungen. Diese Charakteristik wird beim Vorhydrolyseprozess genutzt, der beispielsweise vor dem Kraftprozess durchgeführt werden kann. Der Einsatz von reinem Alkohol hingegen führt zu einer geringfügigen Delignifizierung, während nahezu keine Kohlenhydrate extrahiert werden. Organische Lösungsmittel bieten den Vorteil einer im Vergleich zu Wasser geringeren Viskosität und niedrigeren Oberflächenspannung. Das hat einen positiven Effekt auf Diffusionsprozesse und die Penetration der Holzfasern. Jedoch fehlen Hydroniumionen für hydrolytische Spaltprozesse. Damit werden die Abbaureaktionen des Lignins weniger stark katalysiert und es ist schwerer zugänglich, da weniger Hemicellulose aus dem Holz gelöst wird. Erst der Zusatz organischer Lösungsmittel ermöglicht das Lösen von Lignin [100, 104].

Die Mischung aus einem organischen Lösemittel und Wasser kombiniert die Vorteile beider Komponenten. So können Lignin und Hemicellulose selektiv aus dem Lignocelluloseverbund gelöst werden, während die Cellulosefraktion zurückbleibt. Ein positiver Nebeneffekt des Einsatzes von Wasser ist eine Reduktion des Dampfdruckes beim Einsatz leichtflüchtiger Lösemittel. Dies verringert die Prozesskosten maßgeblich. Außerdem zeigte Ni, dass die Löslichkeit von Lignin in Ethanol-Wassermischungen höher ist als in reinem Ethanol. Es wurde eine maximale Löslichkeit von ALCELL-Lignin in 70 Ma.-%iger Ethanol-Wasser-Mischung dokumentiert [114]. Eine gute Löslichkeit unterstützt die Ligninsolvolyse und führt zu einer Reduktion von Kondensationsreaktionen des Lignins [115]. Schulze beobachtete eine steigende Ligninlöslichkeit mit steigender Temperatur (10 – 70 °C) und steigendem Ethanolgehalt (0 – 40 Ma.-%) [116]. Um die optimale Lösemittelkonzentration zu bestimmen, ist eine experimentelle Optimierung erforderlich. Goyal zeigte im Bereich von 43 bis 63 Ma.-% Ethanol, dass die

autokatalysierte Delignifizierung aufgrund einer höheren Hydroniumionen-konzentration mit sinkenden Ethanolkonzentrationen anstieg [111]. Macfarlane zeigte unter Verwendung eines Puffersystems, dass unter Eliminierung der Dissoziationsunterschiede in einem Konzentrationsbereich von 25 bis 43 Ma.% die Ethanolkonzentration keinen direkten Effekt auf die Delignifizierungskinetik hat. Die Veränderung des pH-Wertes wurde damit als wesentlicher Grund für den Effekt der Lösemittelkonzentration identifiziert [100]. Bei konstanter Säurekonzentration führt eine geringere Ethanolkonzentration zur Erzeugung kleinerer Ligninbruchstücke infolge der säurekatalysierten Spaltung. Höhere Ethanolkonzentration führen zum Erhalt höhermolekularer Ligninbestandteile und oligomerer Kohlenhydrate [2].

2.2.2.4 Einfluss des eingesetzten Rohstoffes

Seine universelle Eignung zum Aufschluss verschiedener Rohstoffe ist ein wesentlicher Vorteil des Organosolvprozesses. Jedoch müssen die Prozessparameter in der Regel individuell angepasst werden und die Produkteigenschaften werden vom Rohstoff beeinflusst. Eine Übersicht über die Prozessbedingungen, die zum Aufschluss von Laubholz, Nadelholz und halmgutartigen Rohstoffen verwendet wurden, zeigt Tabelle 2-8. In der Literatur wird beschrieben, dass Laubholz im Vergleich zu Nadelholz besser für den Organosolv-Aufschluss geeignet ist. Als Grund dafür wird von Sarkanen und McDonough ein größerer Anteil von Syringyl-Einheiten angeführt. Das Lignin enthält einen höheren Anteil leicht spaltbarer Etherbindungen [14, 15]. Für den Aufschluss von Nadelholz müssen harschere Bedingungen angewendet werden. Ohne den Zusatz einer Säure als Katalysator kann nur Laubholz so weit delignifiziert werden, dass eine akzeptable Faserstoffqualität erreicht werden kann [13, 115].

2.2.2.5 Einfluss von Reaktortyp und Maßstabsgröße

Die Ergebnisse einer Fraktionierung von Lignocellulose mittels Organosolvverfahren sind wesentlich von dem verwendeten Aufschlusssystem abhängig. Dazu zählen:

- die Geometrie und Größe des Aufschlussreaktors,
- das Prinzip der Durchmischung (gerührt oder durchströmt),
- die Partikeldimensionen des Rohstoffes,
- das Verhältnis von Lösemittelmenge zum Rohstoffeinsatz (Flottenverhältnis),
- der Aufheiz- bzw. Abkühlmodus und
- die Betriebsweise (kontinuierlich oder batchweise).

Bei der Übertragung des Prozesses auf einen größeren Maßstab sollten der Einfluss dieser Parameter, soweit möglich, konstant gehalten werden. Dies kann durch die Übertragung und Optimierung vom Labormaßstab in einen zur industriellen Umsetzung physikalisch ähnlichen Pilotmaßstab erfolgen. Ausgehend von diesem kann ein Scale-up mittels Kennzahlen erfolgen. Der Vergleich von Prozessdaten aus verschiedenen Systemen und Maßstäben ist nur mit Einschränkungen möglich. Daher sind in Kapitel 2.2.4 die verschiedenen Prozesssysteme zur Gewinnung von Kinetikdaten aufgezeigt. Reaktoren im Labormaßstab sind hauptsächlich als Rührreaktoren im Batchbetrieb ausgeführt, während industrielle Anlagen als durchströmte Reaktorsysteme meist kontinuierlich arbeiten. Die Nutzung hoher Flottenverhältnisse und kleiner Partikelgrößen bis hin zu Holzmehl ermöglicht eine Untersuchung der Prozessmechanismen unter Minimierung des Einflusses von Stofftransportlimitierungen. Ein durchströmtes Reaktorsystem ermöglicht hingegen eine effektivere Durchmischung bei Produktionsläufen mit hohem Durchsatz.

Beim Vergleich eines ungerührten Batchreaktors mit einem Durchflussreaktor wurde von Tirtowidjojo eine 1,8-fach effektivere Delignifizierung beim Organosolvaufschluss vorbehandelter Pappel-Hackschnitzel erzielt. Der Übergang zur Residualphase des Kinetikmodells erfolgte beim Batchreaktor eher, was auf eine höhere Kondensationsneigung hindeutet. Dies wurde ebenfalls von Pan und Kleinert beobachtet [107, 117]. Die eingesetzte Flussrate im durchströmten System beeinflusst den Restligningehalt und die Qualität der Faserfraktion maßgeblich [102]. Borrega fand keine wesentlichen Unterschiede bei der Hemicelluloseextraktion während der Vorhydrolyse von Birkenholz in einem durchströmten System im Vergleich zu einem Rührreaktor. Jedoch wurde bei dem Rührreaktor ein höherer Abbau der Kohlenhydrate beobachtet. Eine Erhöhung der Flussrate führte zu weniger Kondensationsreaktionen [118].

Das Flottenverhältnis beeinflusst den Massen- und Wärmetransport des Aufschlusssystems. Bei geringerer Flüssigkeitsmenge stellen sich höhere Konzentrationen der extrahierten Bestandteile ein. Die Triebkraft der Diffusion der Bestandteile in die fluide Phase ist damit geringer. Daher führt eine Reduktion des Flottenverhältnisses zu höheren Restligningehalten des Faserrückstandes [111].

Ein Scale-Up des Ethanol-Wasser-Organosolvprozess von Buchenholz vom 1 L-Maßstab in den 10 L-Maßstab im Rahmen des BMEL-Projektes „Lignocellulose-

Bioraffinerie“ zeigte eine effektivere Delignifizierung im größeren Maßstab bei der Verwendung eines Umwälzsystems mit höherer Umwälzrate. Während eine Reduzierung des Flottenverhältnisses von 12:1 auf 6:1 noch keinen maßgeblichen Einfluss auf das Ergebnis zeigte, wurden bei einer weiteren Verringerung auf 3:1 höhere Restligningehalte des Faserstoffs beobachtet [4]. Offenbar treten dann limitierende Effekte aufgrund einer höheren Ligninkonzentration in der Lösung auf.

Um den Energiebedarf für die Vorzerkleinerung des Materials in einem vertretbaren Rahmen zu halten, sollte der Organosolvprozess großtechnisch mit kommerziellen Hackschnitzelgrößen durchgeführt werden [119]. Bei konventionellen Zellstoffverfahren werden Hackschnitzelgrößen von ca. 20 x 15-25 x 3-5 mm verwendet [22]. Die Partikelgröße beeinflusst die Schüttdichte und den Druckverlust bei durchströmten Systemen. Beim Vergleich von Experimenten mit zwei verschiedenen Holzpartikelgrößen (Gewichtsmittel 8,2 mm und 2,7 mm) fand Macfarlane keinen wesentlichen Einfluss auf die Delignifizierung. Bei der Untersuchung der Vorhydrolyse von Birke durch Borrega wurde eine effektivere Delignifizierung dokumentiert, wenn Holzmehl zum Einsatz kam [118]. Der Wassergehalt des eingesetzten Rohstoffes beeinflusst den Prozess, da die Morphologie des Holzes beim Trocknen verändert werden kann und sich dabei die Zugänglichkeit für die Aufschlusschemikalien verschlechtert [120].

Während im Labormaßstab die Aufschlusslösung häufig in Anwesenheit von Lignocellulose aufgeheizt und abgekühlt wird, erfolgt in großtechnischen Anlagen eine Vorerhitzung der Lösung und eine Verdrängungswäsche. Die Abkühlung der Lösung erfolgt dann getrennt vom Faserrückstand. Neben der Möglichkeit einer energetischen Optimierung vermindert dies Kondensationsreaktionen und ein Repräzipitieren von Lignin am Faserrückstand.

2.2.2.6 Prozessvarianten

Der Organosolvaufschluss von Lignocellulose kann durch Verfahrenserweiterungen verbessert werden. Eine Möglichkeit ist das Einfügen eines Vorhydrolyseschrittes in einem aquatischen System. Dieser ermöglicht ein vorzeitiges Ausschleusen eines Teils der Hemicellulose. Das ist vor allem von Vorteil, wenn anschließend harschere Bedingungen angewendet werden [100]. Auch die Ligninfraktion wird während des Vorhydrolyseschrittes bereits zu kleineren Molekülgrößen gespalten [121]. Durch die Vorhydrolyse können die Prozesseffizienz sowie die Hemicellulose- und Ligninausbeute

erhöht werden [122]. Eine weitere Motivation kann das Verlegen des Hochtemperaturteils des Prozesses in ein aquatisches System sein. Dies führt zu einer Absenkung der eigentlichen Aufschlussstemperatur sowie des Prozessdruckes und damit enormen Einsparungen bei den Investitionskosten einer Anlage.

Ein Vorerhitzen und Imprägnieren des Hackschnitzelbettes mit Dampf erhöht die Effizienz des Prozesses [4]. Eine Verbesserung der Ligninausbeute kann auch durch den Zusatz von Natriumhydroxid in der Prozess- oder Waschlösung erzielt werden [68, 70, 123]. Auch die Verbindung eines Ethanol-Wasser-Oranosolvaufschlusses mit dem SO₂-Prozess ist vielversprechend [124, 125]. Nachteile dieser Variationen sind jedoch die Notwendigkeit der Implementierung einer Rückgewinnung der eingesetzten Chemikalien. Auch die Verbindung mit einer enzymatischen Behandlung vor dem Prozess kann zu einem geringeren Aufwand beim Aufschluss der Rohstoffe führen [2].

2.2.3 Kinetikmodelle für den Lignocelluloseaufschluss nach dem Organosolvverfahren

Die Kinetik komplexer Prozesse, wie des Organosolvaufschlusses von Lignocellulose, kann nicht auf der Basis des Reaktionsmechanismus einer einzelnen, homogenen Reaktion beschrieben werden. Zum einen treten verschiedene elementare Schritte parallel oder konsekutiv auf, die zum Abbau der Biopolymere in lösliche Formen führen. Zum anderen spielen Stoff- und Wärmetransportmechanismen zwischen den Phasengrenzen und innerhalb der Phasen eine wichtige Rolle. Diese gewinnen vor allem im Pilotmaßstab an Bedeutung, da mit größeren Partikeldimensionen und geringeren Flottenverhältnissen gearbeitet wird. Dennoch stellt die Kenntnis einer Globalkinetik des Prozesses im Pilotmaßstab ein entscheidendes Instrument zur Prozessentwicklung, -optimierung und -kontrolle dar. Beim Einsatz industriell relevanter Partikelgrößen und Flottenverhältnisse können die Daten eine Skalierung auf einen großtechnischen Maßstab ermöglichen. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Modelle nicht zwangsläufig Aussagen über den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Dazu sollten Modelle im Labormaßstab mit möglichst kleinen Partikelgrößen in nicht stofftransportlimitierten Systemen ermittelt werden. Die Kinetik komplexer Prozesse kann auf empirischer Basis beschrieben werden. Dabei kann die Verwendung statistischer Versuchspläne den Versuchsaufwand reduzieren. Oftmals zeigt eine Analyse aber auch eine Globalkinetik, die mit einfachen essenziell phänomenologischen Kinetikmodellen

beschrieben werden kann [103, 126]. Im Bereich des Aufschlusses von Holz haben sich diese auch zur Beschreibung der konventionellen Verfahren, wie dem Kraft-Prozess, bewährt [127].

2.2.3.1 Kinetikmodelle für die Delignifizierung

Verschiedene Autoren beschrieben, dass die Delignifizierung von Lignocellulose einen Zeitverlauf zeigt, der mit einem Globalkinetikansatz erster Ordnung beschrieben werden kann [22, 102]. Bei diesem Ansatz verhält sich die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zum Restligninanteil im Rohstoff (Gleichung 2.7) [128].

$$L_{Rj} \xrightarrow{k_{L,j}} L_{Sol}$$

$$r_L = -\frac{d[L_{R,j}]}{dt} = k_{L,j}[L_{R,j}] \quad \text{Gl. 2.7}$$

- L_R ... Lignin im Rohstoff, bezogen auf die Ausgangsrohstoffmasse
- L_{Sol} ... Lignin solubilisiert, bezogen auf die Ausgangsrohstoffmasse
- k_L ... Geschwindigkeitskonstante der Delignifizierung
- r_L ... Reaktionsgeschwindigkeit der Delignifizierung
- t ... Zeit
- j ... Phase Initial (i), Bulk (b), Residual (r)

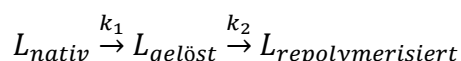
Im Zusammenhang mit traditionellen Zellstoffverfahren werden drei Phasen beschrieben, die Initial-, Bulk- und Residual-Phase, die sich in ihrer Geschwindigkeitskonstante k unterscheiden [21, 36, 127]. Für den Kraftprozess gibt es verschiedene Ansätze, um das Modell weiter zu präzisieren [129].

Auch beim Organosolvprozess wurden verschiedene Phasen der Delignifizierung beobachtet. Die Initialphase weist eine verhältnismäßig geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf. Sie wird nur unter verhältnismäßig milden Aufschlussbedingungen beobachtet und fällt oftmals mit der Aufheizzeit zusammen. Dadurch wird ihre Auswertung erschwert [101, 108, 130]. Die Bulkphase stellt den Hauptanteil der Delignifizierung mit der höchsten Geschwindigkeitskonstante dar. Oliekt bestimmte die Phase im Bereich von 9 – 84 % Delignifizierung beim Ethanol-Wasser-Aufschluss von *Eucalyptus globulus* [11]. Die anschließende Residualphase ist durch eine langsamere Delignifizierung, einen Kohlenhydratabbau und Kondensationsreaktionen gekennzeichnet [100]. Der Zeitpunkt des Übergangs der Phasen hängt maßgeblich von den Aufschlussbedingungen ab. Er

kann auf das Vorhandensein von schlechter zugänglichem oder weniger reaktivem Lignin oder eine Änderung des geschwindigkeits-bestimmenden Reaktionsmechanismus der Delignifizierung zurückgeführt werden [11, 101, 102, 131]. Lora et al. vermuteten einen Übergang von einem extraktionslimitierten zu einem diffusionslimitierten System als Ursache [66]. Dabei ist die erste Phase durch den verhältnismäßig langsamen Abbau von Lignin in lösliche Formen gekennzeichnet. In der zweiten Phase überlagern sich zwei Effekte. Zum einen erfolgt der Ligninabbau schneller, zum anderen verringert sich die Triebkraft der Diffusion, da die Ligninkonzentration in der Lösung höher ist. Dann kann mehr lösliches Lignin an der Phasengrenze vorliegen, als in die Bulkphase transportiert wird. Die Ligninkonzentration in der Lösung zeigt die Kinetik des Stofftransports und nicht die Ligninreaktionen.

Tabelle 2-8 zeigt einen Vergleich der Kinetikdaten, die von verschiedenen Autoren für den Organosolvaufschluss bestimmt wurden. Beim Aufschluss verschiedener Rohstoffe mit verschiedenen Lösungsmitteln wurden für die Bulkphase der Delignifizierung Aktivierungsenergien zwischen 80 - 124 kJ/mol bestimmt. Es wurden verschiedene Prozessmodelle zugrunde gelegt, die jedoch im Wesentlichen auf einem Ansatz erster Ordnung basieren. In einigen wurde die Kondensation des Lignins berücksichtigt.

Parajo modellierte die Delignifizierung als irreversible Folgereaktion erster Ordnung nach folgendem Schema:



unter der Annahme, dass Nichtligninbestandteile nicht an der Repolymerisation bzw. Kondensation beteiligt sind [131].

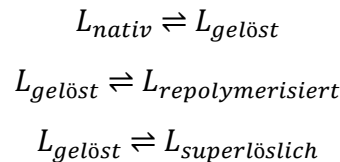
Gilarranz verglich acht verschiedene Kinetikmodelle, um die Delignifizierung von *Eucalyptus globulus* in Methanol-Wasser nachzubilden. Teilweise erfolgte dabei die Zugabe von Schwefelsäure. Ein Modell mit konsekutiver Delignifizierung in der Initial-, Bulk- und Residualphase zeigte die beste Anpassung der Daten. Die Bulkphase wurde als reversibel modelliert [101]. Oliet übertrug den Ansatz auf das System Ethanol-Wasser. Dabei erwies sich ein irreversibles Modell erster Ordnung (analog Gleichung 2.7) als am besten geeignet [11].

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Tab. 2-8: Modelldaten der Kinetik der Organosolv-Delignifizierung.

Rohstoff	Lösungs- mittel	Katalysator/ Zusatz	Tempera- tur [°C]	Modell T	Modell H ⁺	k _{Lb} (Bulk) [min ⁻¹]	E _A (Bulk) [kJ/mol]	Reaktor- volumen [L]	Partikel- größe [mm]	Flotten- verhält- nis	Quelle
Schwarz-Pappel (<i>Populus nigra</i>)	Methanol (70 Vol.-%)	H ₂ SO ₄ (0 - 0,05 M)	130 - 200	1. Ord. bis 80 % Delignifizierung	$k \sim a(H^+)$	0,006 - 0,15	80,4	0,04	3	10 L/kg	[102]
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	Methanol (50 Ma.-%)	H ₂ SO ₄	110 - 180	1. Ord., rev. und irrev., 3 Phasen konsekutiv	$k = k_0 \cdot a[H^+]^m$	0,0006 - 0,012	98,4	4	3	50 L/kg	[101]
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	Ethanol (50 Ma.-%)	H ₂ SO ₄	110 - 180	1. Ord., irrev., 3 Phasen konsekutiv	$k = k_0 \cdot a[H^+]^m$	0,005 - 0,02	98,5	4	3	50 L/kg	[11]
Laubholz gemischt (Birke, Ahorn, Pappel)	Ethanol (50 - 70 Vol.-%)	auto- katalysiert	195	1. Ord.	$a[H^+] \cdot t \sim L_R$	k.A.	82,9	0,35	indu-striell	4,5 - 8 L/kg	[111]
Weide (<i>Salix schwerinii</i>)	Ethanol (35 Vol.-%)	auto- katalysiert	170 - 185	1. Ord.	-	0,003 - 0,008	84	3	0,063 - 4	9,6 g/g	[100]
Kiefer (<i>Pinus pinaster</i>)	Essigsäure	HCl (0,15 - 0,45 %)	115 - 130	1. Ord., Folgerkt., irreversibel	-	0,017 - 0,166	49 - 124	k.A.	0,25 - 1	8 g/g	[131]
Pfahlrohr (<i>Arundo donax</i> L.)	Ethanol (40 Vol.-%)	NaOH (25 % bez. Rohstoff atro)	130 - 150	1. Ord., irrev., parallel	-	0,003 - 0,010	89	0,1	2 - 3	6 L/kg	[130]
Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>)	Ethanol (50 % Ma./Vol.)	H ₂ SO ₄ (0,01- 1 M)	83 - 196	1. Ord., irrev., Folgerkt., Kondensation	$k = k_0 \cdot a[H^+]^m$	k.A.	89,3	0,120	0,1 - 1	20 L/kg	[132]

Macfarlane entwickelte einen alternativen Modellansatz. Es wurde ein Teil des Lignins in die Modellbildung integriert, der nicht zu Kondensation neigt. Das eingeführte „superlösliche“ Lignin ist nicht an Kondensationsreaktionen (Repolymerisation) beteiligt [100]:

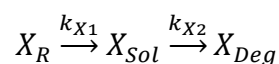


Das Modell erzielte eine bessere Anpassung seiner experimentellen Daten als konventionelle Ansätze.

2.2.3.2 Kinetik der Hemicellulosesolubilisierung

Der komplexe Prozess der Solubilisierung, Hydrolyse und Zersetzung von Hemicellulose während des Aufschlussprozesses von Lignocellulose wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Dabei sind wenige Daten über die Kinetik während des Organosolvaufschlusses veröffentlicht. Jedoch kann ein Vergleich zu wässrigen Systemen (Vorhydrolyse, Autohydrolyse, Vorbehandlung mit verdünnter Säure) gezogen werden. Als Hauptbestandteil der Hemicellulose wird im Wesentlichen Xylan betrachtet.

Der einfachste Ansatz zur Beschreibung des Systems ist der einer pseudohomogenen Folgereaktion erster Ordnung:



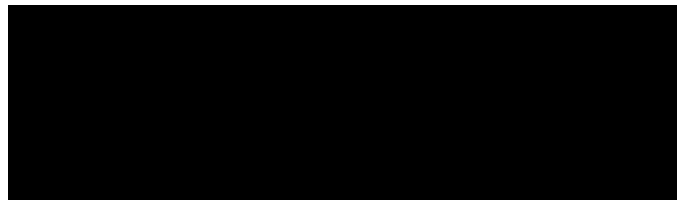
Die Hydrolyse von glycosidischen Bindungen der Xylosefraktion im Rohstoff X_R wird analog zur Delignifizierung durch ein Kinetikmodell erster Ordnung beschrieben. Der parallel stattfindende hydrolytische Abbau der entstehenden solubilisierten Monomere X_{Sol} zu Abbauprodukten X_{Deg} wird ebenfalls mit einer Abbaukinetik erster Ordnung beschrieben. Der Zwischenschritt der Bildung oligomerer Bestandteile wird nichtberücksichtigt. Auch die Kondensation von Abbau- und Zwischenprodukten wird nicht quantifiziert. Parajo nutzte diesen Ansatz zur Beschreibung der Hemicellulosekonzentration beim Acetosolvaufschluss von Kiefernholz [131].

Weitere Ansätze basieren auf der Annahme, dass zwei Arten von Xylan in der Lignocellulose vorhanden sind, schnell und langsam reagierendes Xylan [133, 134]:



Die zwei Typen werden aufgrund ihres Aufbaus als verschieden gut hydrolysierbar oder, aufgrund ihrer Einbindung in die Zellwandstruktur, unterschiedlich gut zugänglich beschrieben.

Verschiedene Untersuchungen der Kinetik des Abbaus von gelöster Xylose zu Furfural wurden von Danon zusammengefasst [135]. Bei den verschiedenen Modellen werden Abbauprodukte, Intermediate und Kondensationsprodukte berücksichtigt [136]. Root schlug unter anderen folgendes Schema vor [137]:



Aufgrund der verschiedenen Ansätze ist ein Vergleich der Aktivierungsenergien nur bedingt möglich. Der Furfuralabbau wird als Reaktion erster Ordnung mit Aktivierungsenergien zwischen 59 und 135 kJ/mol beschrieben.

Root fand eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k von der Säurekonzentration beim Xyloseabbau und dem Furfuralabbau in Wasser nach einem Kinetikansatz erster Ordnung. Es wurde auch die Kondensation als Bildung einer dunklen, harzartigen Substanz beschrieben. Für den Xyloseabbau zu Furfural wurde eine Aktivierungsenergie von 134 kJ/mol bestimmt. Der Furfuralabbau wies eine Aktivierungsenergie von 92 kJ/mol auf [137]. Daraus kann gefolgert werden, dass bei Erhöhung der Prozesstemperatur der Abbau von Furfural stärker gefördert wird als seine Entstehung. Dies führt zu einer Verringerung der Selektivität der Furfuralerzeugung [138].

Die Solubilisierung der Hemicellulose ist an die Delignifizierung gekoppelt, da die Komponenten direkt miteinander verbunden sind [10, 101].

2.2.3.3 Kinetik des Celluloseabbaus

Vor allem unter harschen Bedingungen kann es während des Organosolvprozesses zu einem Abbau von Cellulose kommen. Dieser zeigt in der Regel keine Abhängigkeit von

der Ausgangskonzentration der Cellulose und kann mit einem Kinetikansatz nullter Ordnung beschreiben werden. In der Regel erfolgt zunächst der Abbau der amorphen Bereiche der Cellulosestruktur, während die kristallinen Bereiche bestehen bleiben [59].

2.2.4 Folgeprozesse des Organosolvverfahrens

Neben dem eigentlichen Aufschluss beinhaltet die Organosolvfraktionierung bis hin zu den Produkten noch verschiedene Folgeprozesse. Ein mögliches Prozessschema ist in Abbildung 2-10 dargestellt. Im Folgenden wird auf verfahrenstechnische Besonderheiten der einzelnen Schritte eingegangen.

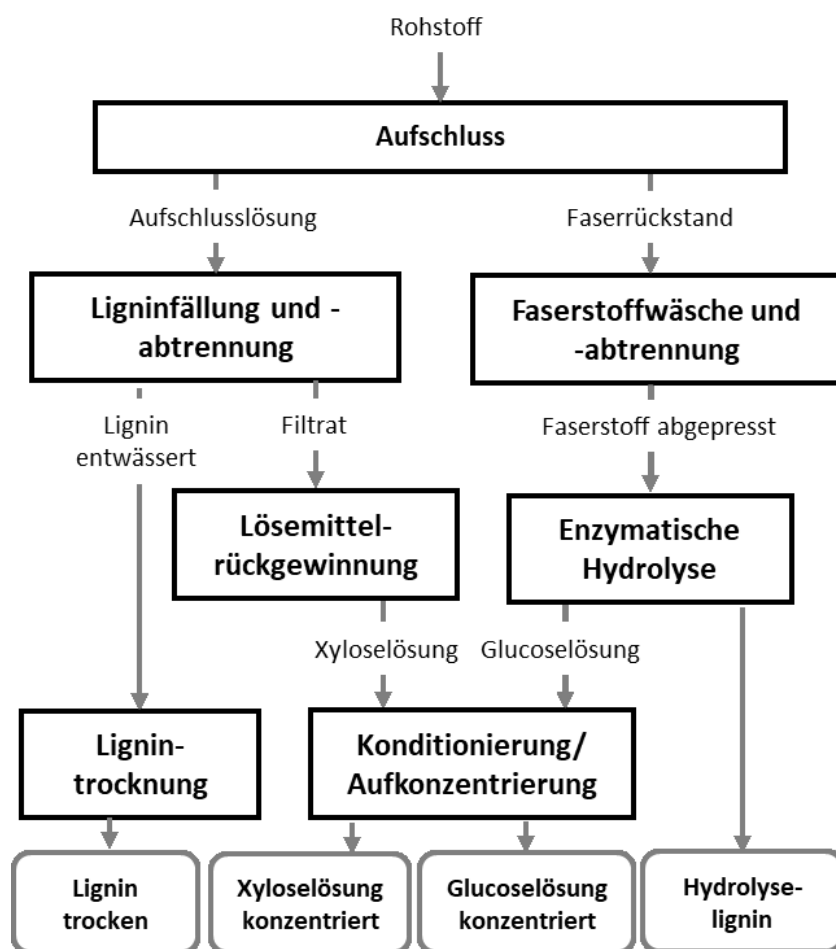


Abb. 2-10: Prozessschema des Lignocelluloseaufschlusses mittel Organosolvverfahren zur Gewinnung der Hauptprodukte (eigene Darstellung in Anlehnung an [139]).

Ligninfällung und -filtration

Die technische Umsetzung der Fällung und Abtrennung von Lignin aus der Aufschlusslösung des Ethanol-Wasser-Organosolvprozesses ist verfahrenstechnisch anspruchsvoll. Sie erfolgt in der Regel durch das Herabsetzen der Ethanolkonzentration

unter die Löslichkeitsgrenze von Lignin. Während dies im Labormaßstab oftmals durch Verdünnung mit Wasser erfolgt, ist es im technischen Maßstab erstrebenswert, die Menge des in den Prozess eingebrachten Wassers möglichst gering zu halten. Daher ist eine destillative Abtrennung des Ethanol vorzuziehen. Bei dem thermischen Prozess neigt Lignin jedoch zur Agglomeration bis hin zur Bildung von Verkrustungen. Es ist entscheidend, die Prozessführung so zu gestalten, dass gut abtrennbare Partikel des ausfallenden Lignins gebildet werden. Die Parameter Temperatur und Ethanolkonzentration sind dabei die entscheidenden Größen. Ein Kontakt der Suspension zu heißen Oberflächen ist nach Möglichkeit zu vermeiden. Die erzielte Partikelgröße beeinflusst neben der Filtrierbarkeit auch die Weiterverarbeitung des Lignins. Schulze et al. entwickelten ein Verfahrenskonzept für die kontinuierliche Ligninfällung von Ethanol-Wasser-Organosolvaufschluslösungen [140]. Das patentierte Verfahren [141] konnte erfolgreich in den Pilotmaßstab übertragen werden [142].

Es gibt Ansätze, Lignin vor der Abtrennung in der Aufschluslösung mittels Membranverfahren zu fraktionieren bzw. die Lösung einzuengen [143, 144]. Dies kann das Fällverhalten positiv beeinflussen und den Aufwand sowie die Anlagendimensionierung für den Fällschritt deutlich reduzieren.

Lösemittelrückgewinnung

Die Lösemittelrückgewinnung des azeotropen Stoffgemisches Ethanol-Wasser kann über klassische Destillationsverfahren erfolgen. Eine Anreicherung von Prozessnebenprodukten, wie Furfural, die ebenfalls zum Teil Azeotrope mit Wasser ausbilden, muss untersucht werden. Idealerweise sollte eine Abtrennung wertvoller Nebenprodukte in diesen Schritt integriert werden.

Lignintrocknung

Die Trocknung der Ligninfraktion sollte unterhalb von 50 °C erfolgen, um die Eigenschaften des thermoplastischen Materials nicht zu verändern. Die Anwendung eines Prozessvakuums kann dabei die Effizienz erhöhen. Temperaturspitzen an Kontaktflächen sollten vermieden werden. Wenn keine vollständige Abtrennung des Lösemittels in einem vorherigen Waschschrift erfolgt, muss die Trocknungsanlage ATEX-fähig ausgelegt werden. Dann sollte auch eine Rückgewinnung des Lösemittels aus der Abluft angestrebt werden.

Faserstoffwäsche und -abtrennung

Eine effektive Wäsche des verbleibenden Faserrückstandes mit dem jeweiligen Lösemittelgemisch aus dem Aufschluss ermöglicht eine Steigerung der Ligninausbeute und eine Verbesserung der Qualität der Cellulosefraktion. Effiziente Aggregate aus der Zellstoffindustrie, wie Druckdiffusere, können dabei zum Einsatz kommen [22]. Im großtechnischen Maßstab sollte das Waschwasser nach Möglichkeit im Aufschlussprozess wiedereingesetzt werden, um eine effektive Aufarbeitung zu ermöglichen.

Enzymatische Hydrolyse der Faserfraktion

Neben der direkten Anwendung der Faserstoffe im Werkstoff- oder Chemiezellstoffbereich stellt eine enzymatische Hydrolyse zu fermentierbaren Kohlenhydraten eine Möglichkeit zur Verwertung der Cellulosefraktion dar. Wie in 2.1.2.1 beschrieben, hängt die Effizienz des Verfahrens dabei maßgeblich von den Eigenschaften der Cellulosefraktion ab. Weiterhin sind die Einsatzmenge der Enzymlösung, die eingestellte Feststoffkonzentration, der pH-Wert sowie die Prozess-temperatur und -dauer wichtige Einflussparameter [4]. Eine homogene Vermischung der Suspension sollte konstruktiv gewährleistet werden. Eine geschlossene Prozessführung und die Möglichkeit zur Sterilisation kann eine Kontamination des Prozesses durch Mikroorganismen verhindern [145].

Konditionierung der Kohlenhydratlösungen

Beim Organosolvprozess können zwei verschiedene Kohlenhydratlösungen als Produktströme anfallen. Zum einen fällt die Hemicellulosefraktion nach der Ligninabtrennung und anschließenden Ethanolrückgewinnung aus der Aufschlusslösung an. Zum anderen kann die Produktlösung aus der enzymatischen Hydrolyse des Faserstoffes anfallen, deren Hauptbestandteil Glucose ist. Abhängig von ihrer Anwendung können diese Ströme konditioniert werden. Dazu zählt vor allem die Aufkonzentrierung zur Stabilisierung und der Einstellung der prozesstechnisch benötigten Konzentrationen für die Anwendung. Es kann auch zweckmäßig sein, den pH-Wert der Lösungen einzustellen und diese weiter aufzureinigen. Vor allem bei anschließenden Fermentationsprozessen können in den Lösungen enthaltenes Furfural, 5-HMF, Essigsäure und weitere Abbauprodukte von Lignocellulose inhibierend auf den Prozess wirken. Sie stellen außerdem Wertstoffe dar, deren Separation anzustreben ist.

Der Prozess der thermischen Aufkonzentrierung kann über technische Aggregate, wie Fallfilmverdampfer, erfolgen. Diese werden üblicherweise mit einem Prozessvakuum betrieben, um die Arbeitstemperatur beim Umgang mit den thermisch instabilen Lösungen gering zu halten. Durch Einstellung der Prozessparameter kann die Produktzusammensetzung beeinflusst werden. So kann der eingestellte pH-Wert beeinflussen, in welchem Maße Komponenten in den Brüdenstrom übergehen. Bei Essigsäure beeinflusst der pH-Wert die Dissoziation und dementsprechend die im Destillationssumpf verbleibende Konzentration des Teils, der ionisch vorliegt. Obwohl Komponenten wie Furfural und Essigsäure im Vergleich zu Wasser als Reinstoffe höhere Siedepunkte von 162 °C und 118 °C aufweisen, sind sie oftmals im Brüdenstrom zu finden, da sie Azeotrope mit Wasser bilden. In diesem Fall tritt eine Wasserdampf-trägerdestillation auf.

3 Material und Methoden

3.1 Eingesetzte Rohstoffe und Materialien

3.1.1 Buchenholz

Als Rohstoff zur Optimierung der Organosolv-Aufschlussbedingungen wurde Rotbuche (*Fagus sylvatica*) in großtechnisch kommerziell verfügbaren Hackschnitzeldimensionen und -qualitäten verwendet. Die Buchenholzhackschnitzel wurden von der Firma ABALON (Schwalmstadt) bezogen. Es handelt sich um ein Nebenprodukt der Schnittholzproduktion. Die Hackschnitzeldimensionierung wird durch die Verarbeitungsmaschine definiert und war verhältnismäßig inhomogen. Ihre Dicke betrug durchschnittlich 7,3 mm¹. Über den Zeitraum der Durchführung der Versuche wurden verschiedene Chargen bezogen und bezüglich ihrer Zusammensetzung charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Anhang A (Tab. 7-1) dargestellt. Die Hackschnitzel wurden frisch, ohne Trocknung bezogen und unter Umgebungsbedingungen im Außenbereich gelagert. Der Wassergehalt variierte dabei über die Lagerzeit und wurde vor jedem Versuch bestimmt.

3.1.2 Alternative Rohstoffe

Zum Vergleich der Aufschlusskinetik und Produktcharakteristik wurden alternative Rohstoffe eingesetzt. Diese wurden im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte oder Kooperationen bereitgestellt. Tabelle 3-1 zeigt einen Überblick der verwendeten Rohstoffe. In Abbildung 3-1 sind die verwendeten, kommerziell verfügbaren Partikelgrößen der Rohstoffe im Vergleich zum Buchenholz dargestellt. Die Ergebnisse der Analytik der Zusammensetzung sind im Anhang A (Tab. 7-2) zusammengestellt.

Tab. 3-1: Verwendete alternative Rohstoffe

Rohstoff	Bereitsteller	Herkunft
Fichte (<i>Picea abies</i>)	VTT (Espoo, Finnland)	Finnland
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	The Navigator Company (Setúbal, Portugal)	Portugal
Miscanthus (<i>M. x giganteus</i>)	Herbasch (Hohendubrau)	Deutschland
Weizenstroh (<i>Triticum L.</i>)	TNO (Den Haag, Niederlande)	Niederlande

¹ Mittelwert aus der Messung von 10 Hackschnitzeln



Abb. 3-1: Eingesetzte Rohstoffe im Vergleich zum Standardrohstoff Buche.

3.1.3 Verwendete Chemikalien

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien und jeweiligen Bezugsquellen ist in Tabelle 3-2 dargestellt.

Tab. 3-2: Liste der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Lieferant
Avicell® PH101	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
Calciumcarbonat Ph Eur	Merck KGaA
Citronensäure Monohydrat ≥99,5% p.a.	Carl Roth GmbH
Cellic® CTec3	Novozymes A/S
Cellic® HTec3	Novozymes A/S
D-(+)-Glucose ≥99,5%	Sigma-Aldrich Chemie GmbH
D-(+)-Xylose ≥ 98%	Alfa Aesar
Di-Natriumhydrogenphosphat wasserfrei	VWR Chemicals

Fortsetzung Tab 3-2.

Chemikalie	Lieferant
Ethanol 641 (96%), 1 Vol% MEK	Stockmeier Chemie
Kanamycin sulphate ≥ 750 I.U./mg	Carl Roth GmbH
L-(+)-Arabinose $\geq 98\%$	Alfa Aesar
L+(-)Rhamnose $\geq 99,4\%$	AppliChem GmbH
Quarz $>99\%$ pul., <125 μm	Carl Roth GmbH
Schwefelsäure (72%ig)	Bernd Kraft GmbH
Schwefelsäure (96%ig)	Merck KGaA
Schwefelsäure (98%ig)	Carl Roth GmbH

3.2 Versuchsanlage und -durchführung

3.2.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die experimentellen Arbeiten erfolgten an der Pilotanlage für den Aufschluss von Lignocellulose am Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP in Leuna. Sie ermöglicht die Abbildung des Organosolvprozesses im Batchbetrieb, einschließlich der relevanten Folgeprozesse zur Bereitstellung der Produkte. Abbildung 3-2 zeigt eine schematisch vereinfachte Darstellung der modularen Anlagenteile. Die einzelnen Teilanlagen werden nachfolgend beschrieben.

Aufschluss

Das Herzstück der Anlage stellt ein Aufschlussreaktor (C100) mit 400 L Nutzvolumen dar (s. Abb. 3-3). Er kann mit einem beheizbaren Fluidstrom durchströmt werden, während das Festbett des aufzuschließenden Rohstoffs mittels eines Siebes im Reaktor fixiert bleibt. Zwei weitere Druckbehälter (B300, B400), mit je 580 L Volumen, dienen dem Vorheizen und Abkühlen der Aufschlusslösung. Damit werden Verdrängungswaschprozesse ermöglicht. Ein atmosphärischer Behälter (B200) wird zum Ansatz der Aufschlusslösung genutzt. Die Einsatzmengen können gravimetrisch bestimmt werden. Zwei Rohrbündelwärmeübertrager im Kreislauf dienen dem Erhitzen der Aufschlusslösung im Vorlagetank und im Aufschlussreaktor. Ein weiterer Wärmeübertrager wird zur Kühlung der Aufschlusslösung bei Entladung in einen Intermediate Bulk Container (IBC) nach Prozessende verwendet. Die Anlage ist für einen Maximaldruck von 36 bar und eine Temperatur von 200 °C ausgelegt. Sie ist für den Einsatz von Lösemitteln mit hohem

Dampfdruck konzipiert und befindet sich in einer ATEX-Explosionsschutzzone. Das System verfügt über eine automatische Druckregelung, mit der der gewünschte Arbeitsdruck durch Beaufschlagung mit Stickstoff eingestellt wird. Zur Druckentspannung erfolgt eine Gaspendelung zwischen den Behältern oder das Entlassen in das Abluftsystem (s. Abb. 3-4). Der Anschluss von 3 bar Prozessdampf (134 °C) an den Behälter C100 ermöglicht das Einleiten von Dampf in das Festbett. Verschiedene Füllstands-, Temperatur- und Druckmessstellen sowie Probenahmestellen sind integriert.

Cellulosewäsche und -entwässerung

Zur Gewinnung des festen Aufschlussproduktes, der Cellulosefraktion, steht ein Wasch- und Entladetank zur Verfügung. Der lösemittelfrei gewaschene Faserstoff kann mittels eines Druckstoßes entladen werden. Der Tank ist mit einem Segmentwendelrührer und einem Aggregat zur In-Line-Dispergierung ausgestattet, um die Wäsche und Zerfaserung des Materials zu ermöglichen. Die Entwässerung der Faserstoffpulpe erfolgt mittels eines Schneckenseparators.

Ligninfällung und -trocknung

Die Fällung von Lignin aus der Aufschlusslösung kann durch Absenken der Lösemittelkonzentration mittels Zugabe von Wasser erfolgen. Dazu steht ein Rührreaktor mit 1425 L Volumen zur Verfügung. Er verfügt über eine Mantelkühlung auf 6 °C. Die präzipitierten Ligninpartikel können über eine Membrankammerfilterpresse abgetrennt werden. Durch eine Beaufschlagung mit Druckluft wird der Filterkuchen verdichtet. Für die Trocknung der Ligninfraktion steht ein Trockenofen zur Verfügung, der unter Vakuum betrieben werden kann.

Lösemittelrückgewinnung

Zur Rückgewinnung des eingesetzten Lösemittels steht eine im Batch-Betrieb betreibbare Füllkörper-Destillationskolonne zur Verfügung. Sie kann bei Unterdruckbedingungen betrieben werden. Die Beheizung erfolgt über einen Fallfilmverdampfer.

Enzymatische Hydrolyse

Die Einheit für die enzymatische Hydrolyse des Faserrückstandes aus dem Aufschlussprozess besteht aus zwei baugleichen Behältern mit je 1 m³ Fassungsvermögen. Diese sind mit speziellen Segmentwendelrührern zur Durchmischung von Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt ausgestattet.

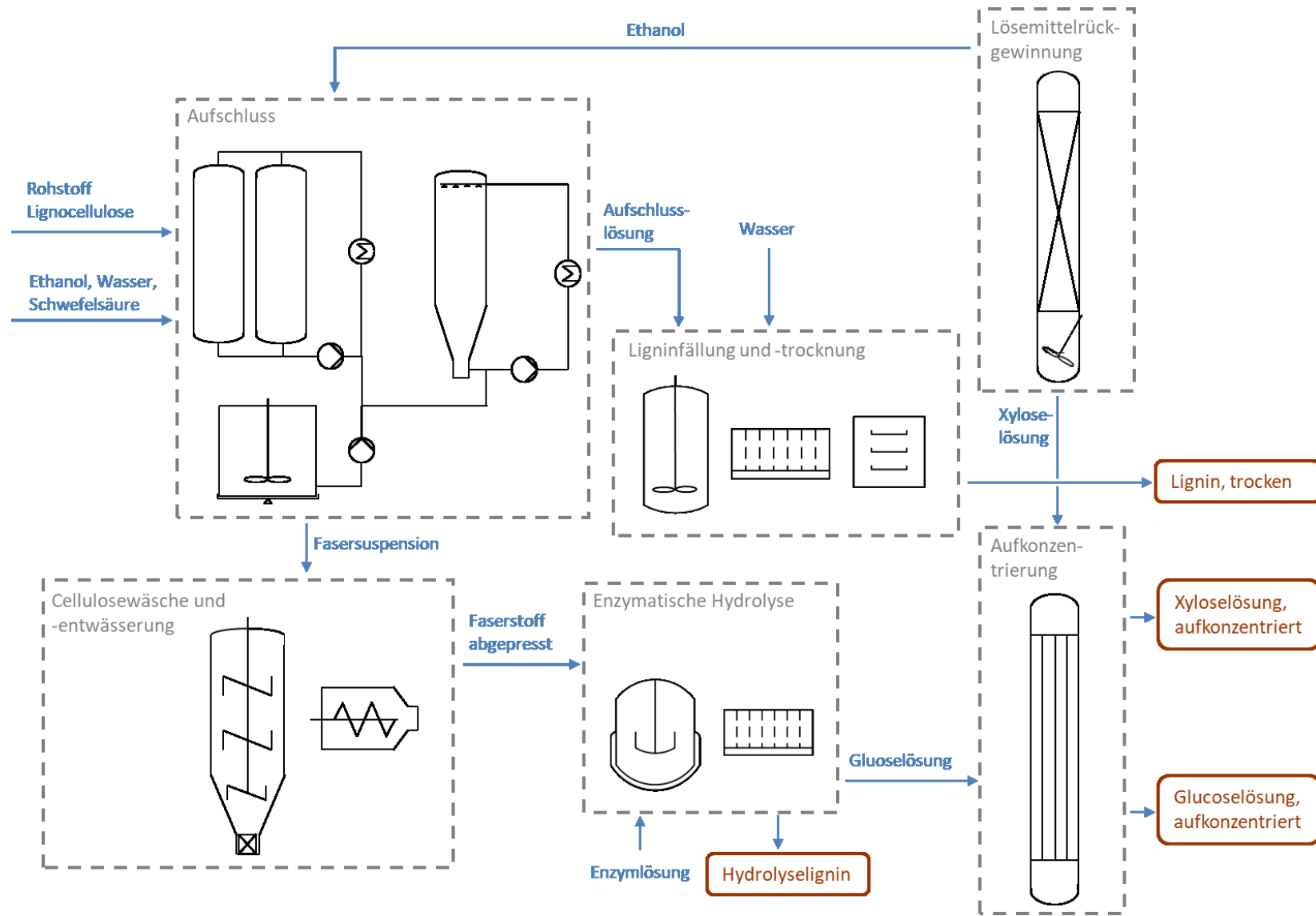


Abb. 3-2: Schema der Organosolv-Pilotanlage mit allen Teilanlagen.

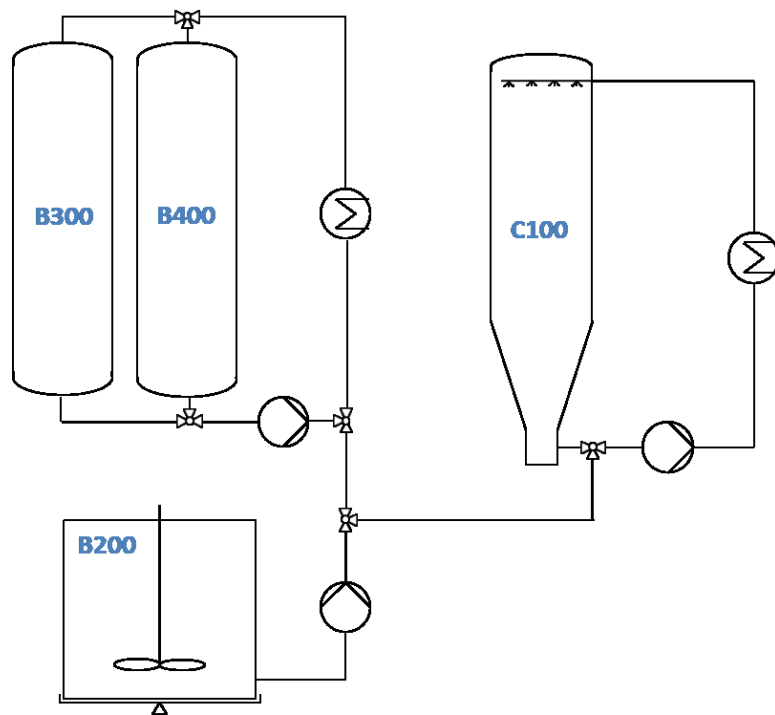


Abb. 3-3: Schema der Teilanlage zum Aufschluss von Lignocellulose.

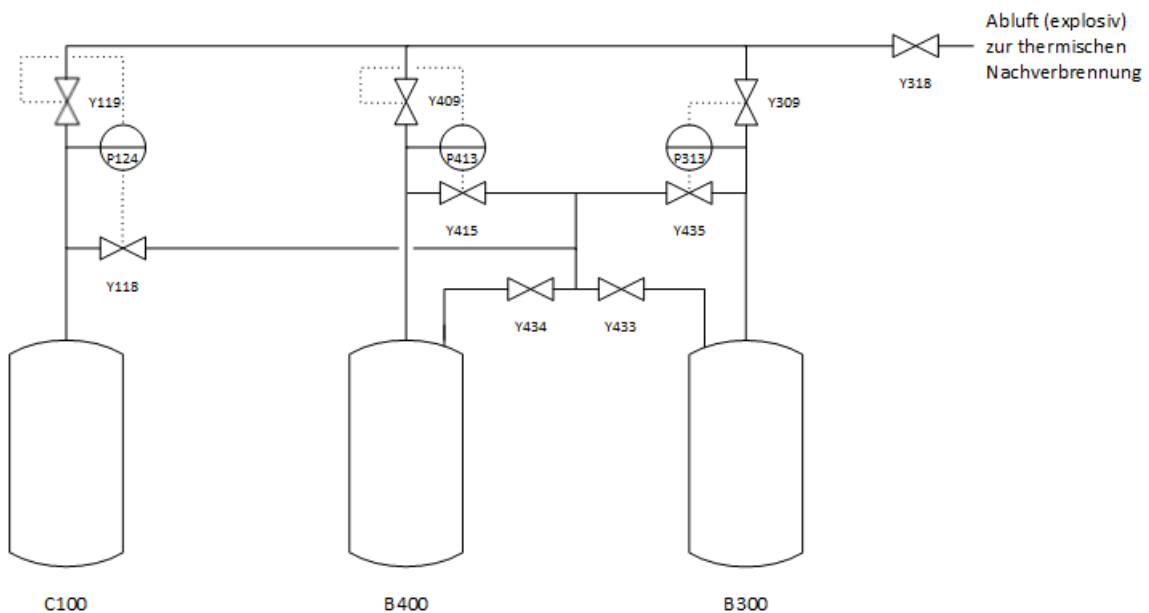


Abb. 3-4: Schema des Druckregelungssystems der Aufschlussteilanlage mit relevanten Druckmessstellen (P) und Ventilen (Y).

Sie können über einen Mantelkreislauf temperiert werden. Eine Messung und Regelung des pH-Wertes ist integriert. Für die Separation der Produkte wird eine Kammerfilterpresse genutzt.

Aufkonzentrierung und Konditionierung der Zuckerlösungen

Zur Aufkonzentrierung der Kohlenhydratlösungen, sowohl dem Produkt der enzymatischen Hydrolyse, als auch der Hemicelluloselösung nach Ligninfällung und Lösemittelrückgewinnung, steht eine Fallfilmverdampfungsanlage zur Verfügung. Sie ermöglicht eine effektive Verdampfung des Wassers unter Unterdruckbedingungen und damit die Aufkonzentrierung der Produktlösungen. Der Brüdenstrom wird kondensiert und getrennt aufgefangen.

3.2.2 Wahl der Aufschlussparameter

3.2.2.1 Untersuchung der Prozesskinetik

Zur Untersuchung der Prozesskinetik des Organosolvaufschlusses von Buchenholz im Pilotmaßstab wurden die Aufschlusstemperatur und der Schwefelsäureeinsatz variiert. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass ein statistischer Versuchsplan mit dem Zentrumspunkt 180 °C, 0,5 Ma.-% Schwefelsäure bezogen auf den Rohstoff (atro) und 125 min erfüllt wird (s. Abb. 3-5). Die Parameterübersicht ist im Anhang C (Tab. 7-7) dargestellt.

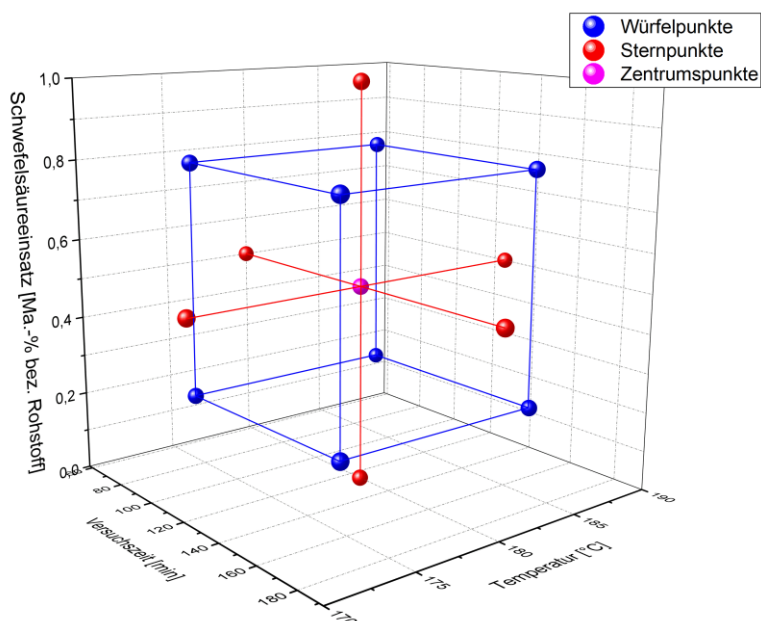


Abb. 3-5: Gewählte Aufschlussbedingungen im zentral zusammengesetzten statistischen Versuchsplan.

3 Material und Methoden

Der Versuchsplan ermöglicht die empirische Modellierung des Systems unter Minimierung der Versuchsanzahl. Der Mittelpunkt sowie weitere ausgewählte Bedingungen wurden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wiederholt.

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche ist in Tabelle 3-3 dargestellt.

Tab. 3-3: Aufschlussparameter des Versuchsprogramms zur Untersuchung der Prozesskinetik.

Bezeichnung	Temperatur [°C]	X _{H₂SO₄} [Ma.-%] bez. Rohstoff atro	FV [kg/kg]	Rohstoff-charge	TS Rohstoff [%]
170/0	170	0	3,4	B2	66
180/0	180	0	3,4	B2	68
190/0	190	0	3,4	B2	64
174/0,2	174	0,2	3,4	B5	62
186/0,2	186	0,2	3,2	B5	60
170/0,5	170	0,5	3,4	B2	70
180/0,5-1	180	0,5	3,3	B2	72
180/0,5-2	180	0,5	3,3	B3	68
180/0,5-3	180	0,5	3,2	B5	63
180/0,5-4	180	0,5	3,2	B5	59
190/0,5-1	190	0,5	3,1	B2	59
190/0,5-2	190	0,5	3,4	B6	68
174/0,8	174	0,8	3,2	B5	56
186/0,8	186	0,8	3,2	B5	57
170/1-1	170	1	3,3	B2	60
170/1-2	170	1	3,4	B3	69
180/1-1	180	1	3,2	B2	64
180/1-2	180	1	3,4	B3	71
190/1-1	190	1	3,3	B2	77
190/1-2	190	1	3,4	B3	73

Es wurde eine lange Versuchsdauer von mindestens 180 min nach dem Erreichen der Maximaltemperatur gewählt, um den Prozessverlauf möglichst umfassend abbilden zu können. Dies geschah mittels der Analyse der Proben der Aufschlusslösung, die über den Versuchszeitverlauf regelmäßig entnommen wurden. Die Versuche wurden in vier

verschiedenen Versuchssets durchgeführt, die durch unterschiedliche Rohstoffchargen gekennzeichnet sind. Es wurden jeweils 70 kg (atro) Buchenholzhackschnitzel eingesetzt. Die Ethanolkonzentration wich aufgrund von maßstabsbedingten Annahmen, z.B. des Wassereintrages, bei einigen Versuchen leicht von der Zielkonzentration von 50 Ma.-% ab.

3.2.2.2 Bereitstellung der Cellulosefraktionen

Da die im ersten Versuchsprogramm erzeugten Faserstoffe aufgrund langer Aufschlusszeiten nicht repräsentativ für den Prozess waren, wurde ein zweites Versuchsprogramm angeschlossen (s. Tabelle 3-4). Hierbei war das Ziel, unter verschiedenen Versuchsbedingungen Chargen der Cellulosefraktion zur weiteren Charakterisierung zu gewinnen.

Tab. 3-4: Aufschlussparameter des Versuchsprogramms zur Cellulosebereitstellung.

Bezeichnung	Temperatur [°C]	X _{H₂SO₄} [Ma.-%] bez. Rohstoff atro	Versuchszeit [min]	H-Faktor [h]	Rohstoff
C170/0,5	170	0,5	82	1000	B1
C170/0,75	170	0,75	84	1000	B3
C170/1	170	1	85	1000	B5
C170/1,1	170	1,1	82	1000	B4
C170/1,25	170	1,25	82	1000	B1
C170/1,5	170	1,5	84	1000	B1
C180/0,5	180	0,5	85	2200	B1
C180/1	180	1	85	2200	B1

3.2.2.3 Aufschluss alternativer Rohstoffe

Der Aufschluss der alternativen Rohstoffe erforderte eine Anpassung der Versuchsbedingungen. Als Basis dienten in der Literatur veröffentlichte, optimierte Parameter aus dem Labormaßstab. Diese wurden mit den beim Betrieb der Pilotanlage gewonnenen Erfahrungen angepasst. Tabelle 3-5 zeigt die gewählten Bedingungen. Aufgrund der verschiedenen Schüttdichten der Rohstoffe musste die eingesetzte Rohstoffmasse angepasst werden. Um dennoch eine ausreichende Lösemittelzirkulation zu gewährleisten, wurde das Flottenverhältnis bei Rohstoffen mit geringerer Schüttdichte entsprechend erhöht.

Tab. 3-5: Versuchsbedingungen für den Aufschluss der alternativen Rohstoffe.

Rohstoff	Temperatur [°C]	X _{H₂SO₄} [Ma.-%]	X _{Ethanol} [Ma.-%]	Zeit [min]	H-Faktor [h]	Masse Rohstoff	FV [kg/kg]	Quelle
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	170	1	50	120	1000	70	3,2	Eigene Optimierung
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	170	0,6	50	211*	1500*	65	3,2	[11]
Fichte (<i>Picea abies</i>)	170	1,1	65	150	1000	50	4,5	[146]
Miscanthus (<i>M. giganteus</i>)	180	1,2	58	85	1200	25	6,5	[18]
Weizenstroh (<i>Triticale L.</i>)	190	2,9	60	155	3500	15	9	[110]

*Aufschlusslösung auf 100 °C vorgeheizt

3.2.2.4 Massenbilanzierung des Gesamtprozesses

Zur Erstellung einer Massenbilanz des Gesamtverfahrens wurde ein Versuch bei 170 °C mit 1 % Schwefelsäure (bezogen auf die Rohstoffmasse atro) durchgeführt. Dabei wurden alle Ein- und Ausgangströme des Prozesses quantifiziert.

3.2.3 Versuchsdurchführung

Aufschluss

Zu Beginn eines Aufschlussversuches wurde der Reaktor mit dem aufzuschließenden Rohstoff befüllt. Die Menge ergab sich aus der anhand der Schüttdichte vordefinierten trockenen Einsatzmasse und der bestimmten Trockensubstanz nach Gleichung 3.1:

$$m_{R,feucht} = \frac{m_{R,atro}}{TS} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 3.1}$$

$m_{R,feucht}$... Einsatzmasse Rohstoff mit realem Wassergehalt [kg]

$m_{R,atro}$... Einsatzmasse Rohstoff absolut trocken [kg]

TS ... Trockensubstanz [Ma.-%]

Anschließend erfolgte ein Bedämpfungsschritt, bei dem Wasserdampf durch das Festbett geleitet wurde. Dies geschah für eine Dauer von 15 min nach dem Erreichen von 100 °C. Der eingesetzte Dampfmassenstrom wurde gemessen, anfallendes Kondensat aufgefangen und gravimetrisch bestimmt. Der Schritt dient dem Inertisieren der Anlage

durch Verdrängung des Sauerstoffvolumens, dem Vorheizen des Rohstoffes sowie der Verbesserung der Zugänglichkeit der Poren des Rohstoffes für die Aufschlusslösung. Diese wurde im Behälter B200 vorbereitet. Bei der Mengenermittlung wurden der Wassergehalt des Rohstoffes und eine Annahme für den Wassereintrag durch das Bedämpfen sowie die zu erwartenden Transferverluste in den Rohrleitungen berücksichtigt:

$$m_{AL,B200} = m_{R,atro} \cdot FV - m_{WE,Dampf} - m_{WE,R} + m_{TV} \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$m_{EtOH,B200} = \frac{m_{AL,B200} \cdot c_{EtOH,soll}}{c_{EtOH,Einsatz}} \quad \text{Gl. 3.3}$$

$$m_{H2O,B200} = m_{AL,B200} \cdot (1 - c_{EtOH,soll}) - m_{W,Dampf} - m_{WE,R} - m_{EtOH,B200} \cdot (1 - c_{EtOH,Einsatz}) \quad \text{Gl. 3.4}$$

$$m_{H2SO4,B200} = \frac{x_{H2SO4} \cdot m_{R,atro} \cdot m_{AL,B200}}{(m_{AL,B200} - m_{TV}) \cdot c_{H2SO4}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

$m_{AL,B200}$...	Masse Ansatz Aufschlusslösung in B200 vor Transfer [kg]
$m_{R,atro}$...	Einsatzmasse Rohstoff absolut trocken [kg]
FV ...	Flottenverhältnis [kg Lösung/kg Rohstoff atro]
$m_{WE,Dampf}$...	Masse Wassereintrag durch Bedämpfen [kg]
$m_{WE,R}$...	Masse Wassereintrag durch Rohstoff [kg]
m_{TV} ...	Masse Transferverluste bei Überführung in den Aufschlussreaktor C100 [kg]
$m_{EtOH,B200}$...	Masse Frischethanol für Ansatz B200 [kg]
$c_{EtOH,soll}$...	Zielkonzentration Ethanol im C100 [Ma.-%]
$c_{EtOH,Einsatz}$...	Einsatzkonzentration Frischethanol [Ma.-%]
$m_{H2O,B200}$...	Masse Wasser für Ansatz B200 [kg]
$m_{H2SO4,B200}$...	Masse Schwefelsäure für Ansatz B200 [kg]
x_{H2SO4} ...	Einsatzmenge Schwefelsäure bez. Rohstoff atro [%]
c_{H2SO4} ...	Einsatzkonzentration Schwefelsäure [Ma.-%]

Anschließend erfolgte der Transfer der Aufschlusslösung in den Behälter B400. Dort wurde die Lösung vorgeheizt. In der Regel erfolgte die Aufheizung auf Aufschluss-temperatur. In einigen Fällen wurde eine höhere Aufheiztemperatur gewählt, um die Aufheizzeit zu verkürzen. Schonendere Versuchsbedingungen konnten durch eine geringere Vorheiztemperatur erzielt werden. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurde

die Lösung in den Reaktor gefördert. Die Inbetriebnahme der Zirkulation und Temperierung der Aufschlusslösung im Reaktor wurde als Beginn der Versuchszeit festgelegt. Während des Aufschlussprozesses erfolgte eine regelmäßige Probenahme der Aufschlusslösung. Zeitgleich wurde die erste Waschlösung angesetzt und im Behälter B400 vorgeheizt. Nach Ende der Aufschlusszeit erfolgte eine Verdrängung der Aufschlusslösung mit der ersten Waschlösung von unten nach oben in den Behälter B300. Die Waschlösung wurde für ca. 40 min zirkuliert. Währenddessen wurde die Aufschlusslösung gekühlt und in einen IBC abgelassen. Zwei weitere Wäschen mit Wasser wurden angeschlossen, um Ethanol aus dem Hackschnitzelbett zu entfernen und eine Entladung außerhalb der Ex-Zone zu ermöglichen. Die Waschwassermengen und -zusammensetzungen sind in Tabelle 3-6 dargestellt. Beim Aufschluss der alternativen Rohstoffe wurde teilweise Anpassungen dieser Waschschrirte vorgenommen.

Tab. 3-6: Waschschrirte während des Aufschlussprozesses.

	Masse	Zusammensetzung	Temperatur
1. Wäsche	380 kg	50 Ma.% Ethanol-Wasser	100 °C
2. Wäsche	450 kg	Wasser	Raumtemperatur
3. Wäsche	500 kg	Wasser	Raumtemperatur

Cellulosewäsche und -entwässerung

Der Faserrückstand des Verfahrens, die Cellulosefraktion, wurde in den Wasch- und Entladetank entladen. Dort erfolgte eine Zerfaserung mittels In-Line-Dispergierung für mindestens 30 min und anschließend das Entwässern des Produktes bis zu einer Trockensubstanz von ca. 30 Ma.-%.

Ligninfällung und -trocknung

Die Ligninfällung erfolgte durch Zugabe von zwei Massenanteilen Wasser zur Aufschlusslösung. Aufgrund des begrenzten Behältervolumens erfolgte der Schritt in zwei Chargen. Die Suspension verblieb unter langsamen Rühren über Nacht im Fällbehälter, um eine weitere Partikelbildung und -agglomeration zu ermöglichen. Anschließend erfolgte die Abtrennung der präzipitierten Ligninpartikel über die Membrankammerfilterpresse. Der Filterkuchen wurde auf der Presse mit Wasser

nachgewaschen. Die Trocknung der Ligninfraktion erfolgte schonend bei 50 °C und 30 mbar.

Lösemittelrückgewinnung

Die Lösemittelrückgewinnung wurde bei 500 mbar betrieben. Das Rücklaufverhältnis wurde dabei in Abhängigkeit der Temperatur in der Kolonnenmitte schrittweise bis auf 25 Anteile Rücklauf/Durchfluss erhöht. Die Heizleistung wurde über die dem Fallfilmverdampfer zugeführte Dampfmenge dosiert. Als Abbruchkriterium für den Prozess wurde das Erreichen von einer Temperatur von 73 °C am Kolonnenkopf gewählt, was einer Restkonzentration von Ethanol im Destillationssumpf von ca. einem Ma.-% entsprach.

Enzymatische Hydrolyse

Die enzymatische Hydrolyse der Cellulosefraktion im Pilotmaßstab erfolgte in der Regel bei 10 Ma.-% Feststoffkonzentration unter Zugabe von 6 Ma.-% Cellic® CTec3 und 0,25 Ma.-% Cellic® HTec3 bezogen auf die Trockensubstanz. Der pH-Wert wurde durch die Zudosierung von 10 %iger NaOH-Lösung auf pH 5 geregelt. Vor allem bei Prozessbeginn unterlag er jedoch, aufgrund einer mangelnden Durchmischbarkeit der Suspension, starken Schwankungen. Die Temperatur wurde auf 50 °C geregelt. Es wurde eine Rührgeschwindigkeit von 24 rpm eingestellt. Nach 24 h Versuchszeit wurde der Hydrolyserückstand mittels einer Kammerfilterpresse abgetrennt. Dabei erfolgte keine Wäsche des Filterkuchens. Zur Auswertung des Prozessverlaufs wurden regelmäßig Proben der Suspension genommen.

Aufkonzentrierung und Konditionierung der Zuckerlösungen

Die Aufkonzentrierung der Kohlenhydratlösungen erfolgte bei 300 mbar und einer Heiztemperatur von 90 °C bis zu einer Trockensubstanz der Lösung von ca. 50 Ma.-%.

Massenbilanzierung des Gesamtprozesses

Zur Bilanzierung aller Massenströme eines Aufschlusses wurden alle eingehenden flüssigen Stoffströme mithilfe von Massen- oder Volumenzählern quantifiziert. Der feste Rohstoff wurde eingewogen und die Trockensubstanz bestimmt. Die Konzentration des eingesetzten Ethanol wurde analysiert. Alle ausgehenden Prozessströme, auch die Abwasserströme, wurden in IBCs aufgefangen und die Gesamtmasse bestimmt. Anschließend erfolgte eine Charakterisierung repräsentativer Proben. Vor allem im

Bereich des Aufschlusses wurden auch die Restentleerungsströme von sämtlichen Rohrleitungen der Anlage aufgefangen und analysiert.

3.3 Rohstoff- und Produktcharakterisierung

3.3.1 Trockensubstanz-Bestimmung

Die Bestimmung der Trockensubstanz (TS) der festen Rohstoffe und Produkte erfolgte in Anlehnung an NREL/TP-510-42621 [147]. Der Feststoff wurde bei 105 °C über Nacht bis zur Massenkonstanz getrocknet. Die TS ergab sich aus Gleichung 3.6. Die Differenz zu 100 % entspricht dem Wassergehalt. Um der inhomogenen Verteilung des Wassergehaltes in den vergleichsweise inhomogenen Chargen Rechnung zu tragen, wurden mindestens Vierfachbestimmungen durchgeführt.

$$TS = \frac{m_{p,t}}{m_p} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 3.6}$$

TS ...	Trockensubstanz [%]
m_p ...	Masse Probe vor der Trocknung [g]
$m_{p,t}$...	Masse Probe nach der Trocknung [g]

3.3.2 Bestimmung der strukturellen Bestandteile von Lignocellulose

Der Anteil der strukturellen Hauptbestandteile, Cellulose, Hemicellulose und Lignin, des Ausgangsmaterials und der Produkte wurde nach totaler Hydrolyse der Kohlenhydrate in Anlehnung an NREL/TP-510-42618 [148] bestimmt. Die Analyse der Rohstoffe und der Cellulosefraktionen erfolgte am Fraunhofer CBP. Die Analyse der Ligninfraktion wurde aufgrund höherer Anforderungen an die Empfindlichkeit der Kohlenhydratquantifizierung an der Aalto University (Espoo, Finnland) durchgeführt. Die Untersuchung des Extraktstoffgehaltes der Rohstoffe war nicht Gegenstand der Arbeit.

Bestimmung der strukturellen Bestandteile von Lignocellulose am Fraunhofer CBP

Die zu analysierenden Feststoffe wurden zunächst ggf. vorzerkleinert und mit einer Schwingmühle MM 400 der Firma Retsch (Haan) gemahlen. Dann wurden 150 mg des zu analysierenden Feststoffes mit 1,5 ml 72 %iger Schwefelsäure versetzt. Es erfolgte ein erster Hydrolyseschritt unter regelmäßigem Rühren bei 30 °C im Wasserbad für eine Dauer von 60 min. In diesem Schritt erfolgt die Hydrolyse der polymeren Kohlenhydratbestandteile zu löslichen Oligomeren. Anschließend erfolgte die Verdünnung der

Säurekonzentration auf 4 %ige Schwefelsäure durch Zugabe von 42 mL VE-Wasser. Der zweite Hydrolyseschritt erfolgte bei 121 °C für 100 min in einem überkoprotierenden Metallblockthermostat der Firma Liebisch (Bielefeld). Dabei werden die Oligomere zu quantifizierbaren monomeren Zuckern hydrolysiert. Bei einer anschließenden Filtration über Glasfritten POR 4 (10 - 16 µm Porengröße) wurde der verbleibende Feststoff abgetrennt und bei 105 °C über Nacht getrocknet. Dann erfolgte die gravimetrische Bestimmung als säureunlösliches Lignin (AIL). Das Filtrat wurde aufgefangen und enthaltende Bestandteile per Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC - High Performance Liquid Chromatography) analysiert. Die Methode ist im Anhang B (Tab. 7-3) beschrieben. Aufgrund der eingeschränkten Empfindlichkeit der HPLC-Methode war die Bestimmung einzelner Komponenten limitiert. Hemicellulosebestandteile (z. B. Rhamnose und Arabinose) unterhalb von 2,7 Ma.-% sowie Essigsäure unter 3,1 Ma.-% des Rohstoffes lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Mannose konnte nicht von der Glucose getrennt erfasst werden. Zur Berücksichtigung des Zuckerabbaus während des Verfahrens wurde ein Sugar Recovery Standard SRS mit den Hauptkomponenten Glucose, Xylose, Rhamnose und Arabinose eingesetzt. Zusätzlich erfolgte eine Überprüfung der Methode durch die Analyse der reinen Cellulose Avicell PH101.

Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung jedes Rohstoffes durchgeführt. Parallel erfolgte die Bestimmung der Trockensubstanz der analysierten Substanzen. Im Filtrat erfolgte eine photometrische Bestimmung des Anteils des säurelöslichen Lignins (ASL) bei 205 nm als Dreifachbestimmung. Die Methode ist jedoch als kritisch zu betrachten, da auch die enthaltenen Kohlenhydrate im geringen Maße bei der Wellenlänge absorbieren [125].

Bestimmung der strukturellen Bestandteile von Lignocellulose an der Aalto University

Im Vergleich zur CBP-Methode wurde zur Analyse ausgewählter Ligninproben die doppelte Probemasse eingesetzt. Der zweite Hydrolyseschritt erfolgte für eine Stunde in einem Autoklav, ohne definierte Durchmischung der Proben. Ein wesentlicher Vorteil war die Bestimmung der Monosaccharide im Filtrat mittels High-Performance-Anion-Exchange-Chromatographie mit gepulster amperometrischer Detektion (HPAEC-PAD). Mit der Methode (Anhang B, Tab. 7-4) wurde eine um ein Vielfaches höhere Empfindlichkeit bei der Kohlenhydratanalyse erzielt, so dass die geringen Verunreinigungen im Lignin quantifiziert werden konnten.

3.3.3 Aschebestimmung

Der Aschegehalt von Ligninproben wurde gravimetrisch nach Verbrennung bei 575 °C über 6 h, in Anlehnung an NREL/TP-510-42622 bestimmt (Gleichung 3.7) [149]. Die Proben wurden kontrolliert mittels eines Bunsenbrenners vorverascht.

$$AG = \frac{m_{p,t}}{m_p} \cdot 100 \% \quad \text{Gl. 3.7}$$

AG ...	Aschegehalt [%]
$m_{p,t}$...	Masse Probe atro [g]
m_A ...	Masse Asche nach der Verbrennung [g]

3.3.4 Charakterisierung der Aufschlusslösung

Die Pilotanlage ermöglichte eine Probenahme aus dem Kreislauf der Aufschlusslösung. Dabei wird ein Teil der Lösung ausgeschleust und abgekühlt. Anschließend erfolgte die Analyse der flüssigen Proben nach einem Analyseschema, welches in Abbildung 3-6 dargestellt ist. Die Methoden werden anschließend erläutert. Die finalen Prozesslösungen, die nach dem Entleeren der Anlagen entstanden, wurden analog analysiert.

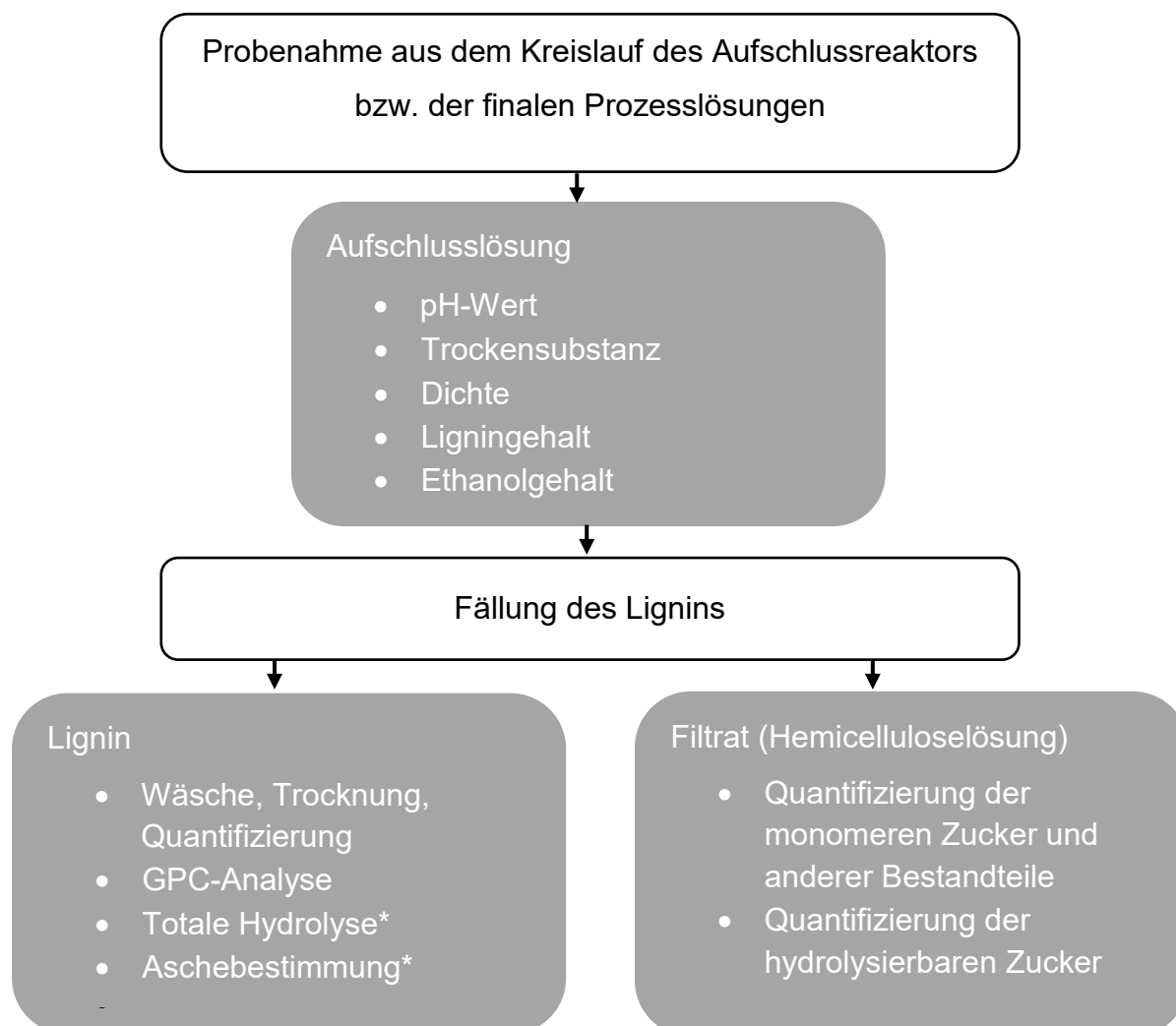
3.3.4.1 PH-Wert-Bestimmung

Die Messung des pH-Wertes der Lösungen erfolgte über ein Five-Easy-FE20-Gerät der Firma Mettler Toledo (USA), welches mit einer InLab-Expert-Pro-ISM-Sonde desselben Herstellers ausgestattet war. Die Temperatur der Lösung wurde bei der Messung aufgenommen. Sie lag in der Regel zwischen 40 und 60 °C.

3.3.4.2 Bestimmung der Trockensubstanz

Die Bestimmung der Trockensubstanz (TS) der Aufschlusslösung erfolgte über zwei Methoden in Anlehnung an NREL/TP-510-42621 [147]. Eine Schnellbestimmung lieferte ein Infrarot-Moisture-Analyzer MA35 der Firma Sartorius (Göttingen). Dabei wurde ca. 1 g der Probe auf einer Waage bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Für ein präziseres Ergebnis wurden jeweils ca. 4 g der Probe in Doppelbestimmung in Aluminiumschalen gefüllt, deren Boden mit Quarzsand bedeckt war. Der Einsatz des inerten Sandes führte zur Vermeidung einer Oberflächenbildung während der Trocknung. Diese erfolgte schonend in einem Vakuumtrockenschrank bei unter 200 mbar und 45 °C

über Nacht bis zur Massenkonstanz. Anschließend wurden die Schalen ausgewogen und die Trockensubstanz nach Gleichung Gl. 3.6 bestimmt.



* Nur bei ausgewählten Proben

Abb. 3-6: Analyseschema der flüssigen Proben der Aufschlusslösung.

3.3.4.3 Bestimmung der Dichte

Eine Dichtemessung der Aufschlusslösung sowie aller Prozesslösungen erfolgte mittels eines Dichtemessgerätes DM40 Density Meter der Firma Mettler Toledo (USA) bei einer Temperatur von 20 °C. Das Messprinzip basiert auf der Abhängigkeit der Eigenfrequenz von der Masse eines Stoffes während einer Feder-Masse-Biegeschwingung.

3.3.4.4 Bestimmung des Ligningehaltes in der Aufschlusslösung

Die Bestimmung des Ligningehaltes der Aufschlusslösung erfolgte gravimetrisch nach quantitativer Fällung des Lignins. Dazu wurden ca. 15 ml der Aufschlusslösung in 50 ml-Zentrifugenröhrchen gefüllt und eingewogen. Anschließend wurden die Röhrchen durch

Zugabe von auf pH 2,1 angesäuertem VE-Wasser auf 45 ml aufgefüllt. Nach einer Präzipitations- und Agglomerationszeit von mindestens 16 h bei 8 °C wurden sie für 30 min bei 9000 rpm zentrifugiert. Anschließend konnte der klare Überstand dekantiert werden. Der fällbare Anteil wurde im Vakuumtrockenschrank bei 45 °C unterhalb von 200 mbar getrocknet und quantifiziert.

Zur Überprüfung der Methode wurden alternative photometrische Methoden zur Ligninbestimmung entwickelt. Eine Kalibrierung mit einem hergestellten Buchenholz-Organosolvlignin ergab bei Lösungen von 50 Ma.-%igem Ethanol-Wasser einen Extinktionskoeffizienten von $73,2 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 205 nm. Für 0,1 molare Natronlauge wurde ein Extinktionskoeffizient von $20,9 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermittelt. Die Ergebnisse der quantitativen Fällung wurden im Wesentlichen bestätigt.

3.3.4.5 Ethanolbestimmung mittels Gaschromatographie

Die Bestimmung der Ethanolkonzentration flüssiger Lösungen erfolgte mittels Headspace-Gaschromatographie (GC-HS). Die Detektion erfolgte mittels Flammenionisationsdetektor (FID). Bei der Methode wurden die Lösungen zunächst auf Konzentrationen im Kalibrierbereich von unter 13 Ma.-% verdünnt. Es wurde eine Acetonitrillösung als interner Standard zugesetzt. Tabelle 7-5 im Anhang B zeigt die eingestellten Parameter.

3.3.5 Charakterisierung der Ligninfraktion

Zur Gewinnung von Ligninproben aus der Aufschlusslösung erfolgte eine Fällung der Fraktion im Labormaßstab. Dazu wurden ca. 300 g der Aufschlusslösung in einer Flasche vorgelegt. Anschließend erfolgte unter regelmäßigem Schütteln die Zugabe von zwei Massenanteilen VE-Wasser. Die Suspensionen wurden über Nacht bei 8 °C stehen gelassen, um eine Präzipitations- und Agglomerationszeit zu gewährleisten. Anschließend erfolgte eine Filtration über Whatman (UK) 589/2-Filterpapier mit 4 bis 12 µm Porenweite. Das Filtrat wurde zur Analyse der Hemicellulosefraktion aufgefangen. Anschließend wurde der Filterkuchen mit 500 mL Wasser gewaschen und über Nacht schonend bei 45 °C und unter 200 mbar getrocknet. Er stand für Analysen zur Verfügung.

3.3.5.1 Molekulargewichtsverteilung des Lignins

Die Analyse der Molekulargewichtsverteilung des Lignins erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) mit

0,075 mol/L NaNO₃ als Eluent. Dazu wurde eine HPLC-Einheit der 1260er Serie der Firma Agilent mit RID Detektor verwendet. Diese war mit zwei Trennsäulen ausgestattet (Methode s. Anhang B, Tabelle 7-6). Die Ligninproben wurden im Eluenten gelöst (ca. 2 mg/L). Sie zeigten eine sehr gute Löslichkeit.

3.3.5.2 Elementaranalyse

Eine Analyse des Gehaltes der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff erfolgte an der Aalto University mittels eines FlashEA 1112 Elementaranalysator Serie CHNS/O von Thermo Fisher Scientific (Bremen). Er war mit einem Autosampler MAS200R ausgestattet.

3.3.5.3 Methoxygruppenbestimmung

Die Messung des Methoxygruppengehaltes ausgewählter Proben erfolgte extern an der Universität für Bodenkultur (BOKU) in Wien. Dort wurde eine Methode entwickelt [150], bei der, analog zur Zeisel-Viehböck-Schwappach-Methode [151], die Spaltung der Etherbindung mittels Iodwasserstoffsäure erfolgt. Die Quantifizierung des freigesetzten Methyljodids erfolgt durch Headspace GC-MS unter Verwendung eines in-situ gebildeten, isotopisch markierten internen Standards. Dies verbessert die Robustheit der Methode sowie den Aufwand für die Messungen maßgeblich.

3.3.5.4 Ethoxygruppenbestimmung

Die Messung des Ethoxygruppengehaltes ausgewählter Ligninproben erfolgte ebenfalls extern an der Universität für Bodenkultur (BOKU) in Wien, durch Anpassung der in Kapitel 3.3.5.3 beschriebenen Methode mit einer Ethyljodidquantifizierung.

3.3.5.5 Phenolische OH-Gruppen

Der Anteil freier phenolischer Hydroxid-Gruppen im Lignin wurde spektrophotometrisch unter Verwendung des Folin Cioaltea Reagenz analysiert. Das Verfahren aus der Lebensmittelanalytik wurde von de Sousa et al. auf die Analyse von Lignin übertragen [152]. Das Lösen der Ligninproben erfolgte in einer 50 Vol.-%igen Aceton-Wassermischung. Eine Kalibrierung erfolgte unter Verwendung von Vanillin.

3.3.5.6 NMR-Messungen

Kernspinresonanzspektroskopie(NMR)-Messungen des strukturellen Aufbaus von drei ausgewählten Ligninproben erfolgten an einem Varian Unity Inova 600 NMR-Spektrometer an der University of Helsinki. Dazu wurden die Ligninproben zunächst über

Nacht in einer 50 Vol.-%igen Mischung aus Essigsäureanhydrid und Pyridin acetyliert [153]. Die Entfernung der Acetylierungsreagenzien erfolgte durch mehrfache Zugabe und Verdampfung von Ethanol. Anschließend wurden 150 mg/mL-Lösungen des Lignins in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) mit 0,03 Vol.-% Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard hergestellt und in 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt.

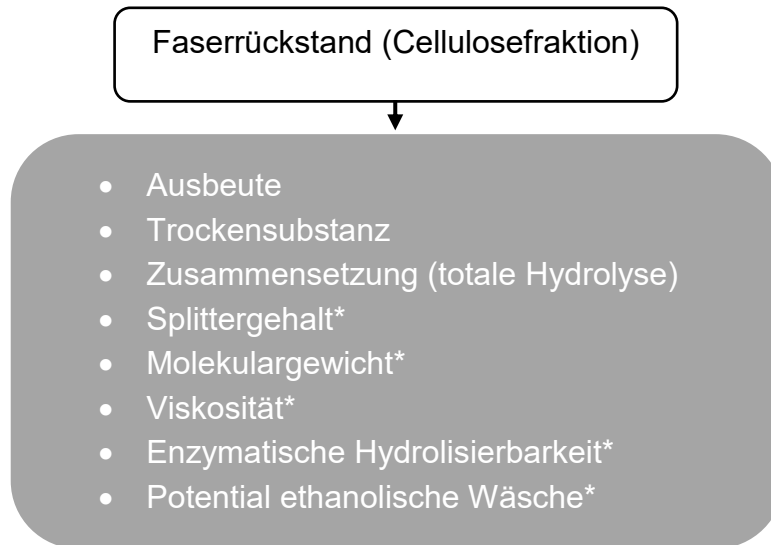
Die Aufnahme der ^1H -Spektren erfolgte bei 600 MHz mit einem 5 mm Breitband-Probenkopf bei 27° . Zur Aufnahme der quantitativen ^{13}C -Spektren kam eine inverse ^1H -Entkopplung zum Einsatz. Chrom(III)-Acetylacetonat ($\text{Cr}(\text{acac})_3$) wurde als Relaxionsmittel in einer Konzentration von 10 mmol/L zugegeben. Der Anregungspulsflipwinkel betrug 30° . Weitere Einstellungen und Berechnungen erfolgten analog zu Alekhina et al. sowie Heikiinen et al. [43, 62].

3.3.5.7 Thermogravimetrie

Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) ausgewählter Ligninproben erfolgte unter Verwendung eines TGA7-Analysators von PerkinElmer (Waltham, USA) an der Aalto University in Espoo (Finnland). Ca. 7 mg der Probe wurden in einen Tiegel, welcher an einer Feinwaage hing, eingewogen. Zunächst erfolgte eine Temperierung bei 105°C über eine Haltezeit von 20 min, bevor die Probe mit einer Heizrate von 15 K min^{-1} auf 1000°C erhitzt wurde. Dabei erfolgte die Registrierung der Massenabnahme durch eine thermische Zersetzung. Stickstoff wurde eingesetzt, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten.

3.3.6 Charakterisierung der Cellulosefraktion

Die Ausbeute des abgepressten Faserrückstandes der einzelnen Versuche wurde gravimetrisch ermittelt und anhand der parallel bestimmten Trockensubstanz um den Wassergehalt korrigiert. Da der Stoff nach dem Abpressen teilweise inhomogen vorlag, wurde die Trockensubstanzbestimmung als Achtfachbestimmung bei 105°C über Nacht durchgeführt. Analog zu den Rohstoffen erfolgte die Ermittlung der strukturellen Bestandteile Lignin, Cellulose und Hemicellulose mittels zweistufiger totaler Hydrolyse. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich hinsichtlich ihres Splittergehaltes, Polymerisationsgrades und ihrer enzymatischen Hydrolysierbarkeit analysiert. Außerdem wurde eine ethanolische Wäsche im Labormaßstab durchgeführt, um das Potenzial zur weiteren Entfernung von Restlignin zu bewerten. Abbildung 3-7 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Analysen.



* Nur bei ausgewählten Proben

Abb. 3-7: Analyseschema der Cellulosefraktion.

3.3.6.1 Bestimmung des Splittergehaltes des Faserrückstandes

Der Anteil unaufgeschlossener Bestandteile in der Cellulosefraktion wird auch als Splittergehalt bezeichnet. Er kann analytisch durch die Sortierung einer repräsentativen Faserstoffmenge bestimmt werden. Dies geschah in Anlehnung an die TAPPI-Norm T 275 sp-98 [154] mit einem Splittergehaltanalysator nach dem Somerville-Prinzip der Firma Frank-PTI (Birkenau). Eine Faserstoffmenge, die 30 g trockenem Faserstoff entspricht, wurde dazu zunächst mit einem Aufschlaggerät der Firma Frank PTI (Birkenau) bei 3000 rpm für 75.000 Umdrehungen in Wasser aufgeschlagen. Anschließend wurde die Probe in den Splittergehaltanalysator gegeben und unter kontinuierlicher Zudosierung von Wasser durch eine exzentrische Bewegung über eine Schlitzplatte für 20 min sortiert. Der Anteil der, auf der Schlitzplatte mit 0,15 mm Schlitzweite zurückbleibenden, Rejekte wurde nach Trocknung gravimetrisch bestimmt. Die Analysen erfolgten als Doppelbestimmung.

3.3.6.2 Bestimmung des Polymerisationsgrades der Cellulosefraktion

Der Polymerisationsgrad (DP) der Cellulosefraktion wurde über die Molekulargewichtsverteilung mittels GPC bestimmt. Zudem erfolgten Messungen der spezifischen Grenzviskosität ausgewählter Proben.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung der Cellulosefraktion erfolgten GPC-Messungen ausgewählter Faserstoffe an der Aalto University, Espoo (Finnland). Dazu

wurde die Fraktion in einem Lösemittelsystem aus Lithiumchlorid und Dimethylacetamid (LiCl/DMAc) aufgelöst. Eine zu 50 mg trockenem Faserstoff äquivalente Menge feuchten Faserstoffs wurde eingewogen. Parallel erfolgte eine Doppelbestimmung der Trockensubstanz der Probe. Zur Vorbereitung wurden die Proben zunächst über Nacht in Wasser stehen gelassen, um eine gute Zugänglichkeit der Lösungsmittel zu erzielen. Anschließend wurde das Wasser abgezogen und vollständig durch Aceton ersetzt. Nach einer Einwirkzeit von zwei Stunden erfolgte dann ein Lösungsmittelaustausch mit DMAc. Das Lösemittel wurde nach 12 Stunden erneut abgezogen und der Faserstoff mit 5 mL einer 90 g/L LiCl/DMAc-Lösung versetzt. Unter Rühren erfolgte das Lösen bei Raumtemperatur. Anschließend wurden 0,5 mL der entstandenen Lösung mit 4,5 mL DMAc versetzt, um eine Konzentration von 1 mg/mL Cellulose und 9 g/L LiCl zu erzielen. Die Lösungen wurden über 0,2 µm Spritzenfilter in GC-Vials überführt. Die Analyse erfolgte in einem Dionex Ultimate 3000 System, welches mit vier PLgel MIXED-A-Säulen (7,5 × 300 mm) der Firma Agilent (Santa Clara, USA) ausgestattet war. Eine LiCl/DMAc Lösung diente als Eluent. Die Detektion erfolgte über einen Brechungsindexdetektor (RID) Shodex RI-101. Als Standards zur Kalibrierung der Methode kamen Pullulane zwischen 343 Da und 708 kDa von der Polymer Standard Service GmbH (Mainz) zum Einsatz.

Es ist zu beachten, dass bei Proben mit hohen Restlignin- oder Splittergehalten ein unvollständiges Lösungsverhalten beobachtet werden konnte. Der Restgehalt von Lignin und Hemicellulose kann den Wert beeinflussen. Das Molekulargewicht wurde als Massenmittel und Zahlenmittel ausgegeben. Der mittlere DP kann nach Gleichung 3.8 abgeschätzt werden [5, 25].

$$DP = \frac{M_{w,Cellulose}}{M_{Anhydroglucose}} = \frac{M_{w,Cellulose}}{162,14 \text{ g mol}^{-1}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$DP \dots$	Polymerisationsgrad [-]
$M_{w,Cellulose} \dots$	Molekulargewicht Gewichtsmittel [g/mol]
$M_{Anhydroglucose} \dots$	Molekulargewicht Anhydroglucose [g/mol]

Bestimmung der Grenzviskositätszahl

Die Grenzviskositätszahl ausgewählter Faserstoffe wurde in Kupfer(II)-Ethyldiamin-(CUEN)-Lösung nach SCAN-CM 15:99 an der Aalto University, Espoo (Finnland) bestimmt [155, 156]. Dazu wurde eine definierte Probe unter Luftausschluss vollständig

in CUEN-Lösung gelöst. Die relative Viskosität ergab sich dann aus der Zeit, die die Lösung benötigt, um das Viskosimeter zu passieren. Die Grenzviskositätszahl konnte unter Verwendung eines viskosimeterspezifischen Faktors einer Tabelle entnommen werden.

3.3.6.3 Bestimmung der Hydrolysierbarkeit der Cellulosefraktion

Die enzymatische Hydrolysierbarkeit verschiedener Faserstoffe wurde unter standardisierten Bedingungen im Labormaßstab analysiert. Dazu wurden Schüttelkolben mit 250 mL Volumen verwendet. Die Versuche erfolgten bei einer Feststoffkonzentration von 10 Ma.-% unter Zugabe von 6 Ma.-% CTeC3 und 0,25 Ma.-% HTeC3 bezüglich der Feststoffmasse. Weiterhin wurden 10 mg Kanamycin A als Antibiotikum zugegeben, um einen Abbau von Zuckern aufgrund einer Kontamination mit Mikroorganismen zu vermeiden. Die Kolben wurden durch Zugabe eines Zitronensäure-Acetatpuffer bei pH 5 bis auf eine Gesamtansatzmasse von 100 g aufgefüllt. Anschließend wurden sie für 24 h in einem Orbitalschüttler bei 60°C und 120 rpm platziert. Zum Vergleich wurde ein Blank-Versuch ohne den Zusatz von Faserstoff ergänzt. Nach Ablauf der Hydrolysezeit erfolgte eine Abtrennung des festen Rückstandes durch Filtration. Die im Filtrat freigesetzten Monosaccharide wurden anschließend mittels HPLC quantifiziert (Methode s. Anhang B, Tab. 7-3). Alle Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt. Die Bedingungen wurden zuvor aufgrund von Optimierungsreihen unter Berücksichtigung technisch umsetzbarer Enzymkonzentrationen festgelegt [157].

Der Vergleich mit dem, aus der Faserstoffzusammensetzung bekannten, theoretischen Maximalumsatz ermöglichte die Berechnung des Umsatzes bezüglich des Faserstoffes oder der verschiedenen Komponenten (im Wesentlichen Glucose und Xylose).

3.3.6.4 Potenzial für eine ethanolische Wäsche

Erste Ergebnisse aus der Pilotanlage wiesen darauf hin, dass es Einschränkungen bei der Effizienz der ethanolischen Wäsche nach dem Prozess gab. Deshalb wurde eine Methode entwickelt, die das Potenzial zur Steigerung der Ligninausbeute und Erhöhung der Reinheit der Cellulosefraktion durch eine effiziente Ethanol-Wasser-Wäsche abschätzen lässt. Es erfolgten Extraktionsversuche des Faserstoffes bei verschiedenen Temperaturen, Lösemittelkonzentrationen, Feststoffkonzentrationen und Zeiten. Als Resultat wurde ein Versuchs-Setup ausgewählt, bei dem eine ca. 15 g trockenem Faserstoff äquivalente Probenmenge in eine Flasche eingefüllt wurde. Diese wurde durch

Zugabe einer 60 Ma.-%igen Ethanol-Wasser-Mischung auf eine Feststoffkonzentration von ca. 8 % eingestellt. Anschließend wurde, unter regelmäßigem Schütteln, eine Extraktionszeit im 60 °C heißen Wasserbad von 60 min gewährleistet. Die Quantifizierung des herausgelösten Lignins erfolgte nach der Filtration der Waschlösung photometrisch [158].

3.3.7 Charakterisierung der Hemicellulosefraktion

Eine Untersuchung der Zusammensetzung der Hemicellulosefraktion, die als Filtrat der Ligninfällung (vgl. Kapitel 3.3.5) anfiel, erfolgte per HPLC-Analyse. Die Methode ist in Tab. 7-3 (Anhang B) hinterlegt. Sie erlaubt die Bestimmung der Komponenten Xylose, Glucose, Rhamnose, Arabinose, Essigsäure, Furfural und 5-HMF in der Lösung. Die Bestimmung der Dichte der verdünnten Lösungen, analog Kapitel 3.3.4.3, ermöglicht die Berechnung der Konzentration der Komponenten in der Aufschlusslösung nach Gleichung 3.9.

$$c_{x,AL} = \frac{c_{x,F} \cdot V_F}{V_{AL}} = \frac{c_{x,F} \cdot m_F \cdot \rho_{AL}}{\rho_F \cdot m_{AL}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

- c ... Konzentration einer Komponente x , in der Aufschlusslösung (AL) bzw. im Filtrat (F) [g/L]
- V ... Volumen der Aufschlusslösung (AL) bzw. des Filtrates (F) [mL]
- m ... Masse der Aufschlusslösung (AL) bzw. des Filtrates (F) [g]
- ρ ... Dichte der Aufschlusslösung (AL) bzw. des Filtrates (F) [g/mL]

Die Bestimmung des Anteils hydrolysierbarer Kohlenhydrate, die zunächst als oligomere Bestandteile nicht erfasst werden, erfolgte nach einem Hydrolyseschritt in Anlehnung an NREL/TP-510-42623 [159]. Dazu wurden 42 mL der Lösung mit 1,5 mL 72 %iger Schwefelsäure versetzt. Anschließend erfolgte eine Hydrolyse bei 121 °C für 40 min in einem überkopftrotierenden Metallblockthermostat. Das Produkt wurde durch Zugabe von Calciumcarbonat neutralisiert und ebenfalls per HPLC-Methode analysiert. Eine Korrektur für den bei der Methode abgebauten Zuckeranteil erfolgte durch den Einsatz eines Sugar Recovery Standards (SRS) unter denselben Bedingungen. Aus der Differenz des Gehaltes der Kohlenhydrate nach und vor der Hydrolyse der flüssigen Proben ergab sich der Anteil oligomerer, hydrolysierbarer Zucker.

Die Bestimmung des Ethoxygruppenanteils der Hemicellulosefraktion erfolgte an der Universität für Bodenkultur (BOKU) in Wien, nach derselben Methode wie in Kapitel 3.3.5.4. Dazu wurden die Lösungen gefriergetrocknet. Zusätzlich erfolgte eine Bestimmung wichtiger, aufgrund der Reaktion des Lösemittels Ethanol mit den Hemicellulosebestandteilen erwarteter, Verbindungen mittels Anionenaustauschchromatographie bei ECN (Petten, Niederlande). Dort kam eine HPAEC-PAD in einem ICS3000-System von Dionex (Sunnyvale, USA) zum Einsatz, die mit einer CarboPac PA1-Säule ausgestattet war. Die Methode kann der Veröffentlichung von Huijgen et al. [33] entnommen werden. Die Konzentration von Ethyl-b-D-Xylopyranosid und Ethyl-a-D-Glucopyranose wurde bestimmt. Außerdem konnte die Summe von Ethyl-b-Glucosid und Ethyl-a-Xylosid, die auf der Säule nicht eindeutig trennbar waren, abgeschätzt werden.

3.4 Methoden der Auswertung der Prozesskinetik

3.4.1 Auswertung der Prozessverläufe

Ermittlung der korrigierten Versuchszeit

Eine Möglichkeit zur Eliminierung des Einflusses der Aufheizphase ist die Korrektur der Versuchszeit. Auf Basis des H-Faktor-Modells wurde eine Äquivalenzzeit nach Gleichung 3.10 ermittelt, die dieselbe Versuchsintensität bei gleichbleibender Aufschlusstemperatur darstellt [120]. Sie wurde in ausgewählten Fällen zur Korrektur der Versuchszeit genutzt.

$$t_{eq} = \frac{\int_0^t \exp\left(\left(\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_S}\right)\right) dt - \int_0^t \exp\left(\left(\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T(t)}\right)\right) dt}{\exp\left(\left(\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T_c}\right)\right)} \quad \text{Gl. 3.10}$$

t_{eq} ... Äquivalenzzeit zur Korrektur der Aufheizphase [min]

E_A ... Aktivierungsenergie [J/mol]

R ... Allgemeine Gaskonstante [J/(kmol K)]

T_S ... Solltemperatur beim Aufschluss [K]

Ermittlung der Masse der Aufschlusslösung

Die Masse der Aufschlusslösung ändert sich im Verlauf eines Organosolversuches. Es werden Inhaltsstoffe der Lignocellulose gelöst und teilweise zu flüchtigen Stoffen abgebaut. Weiterhin kann es zu Lösungsmittelverlusten in die Gasphase kommen. Auch

die Entnahme von Proben aus dem Prozess verringert die Masse. Die jeweils aktuelle Masse der Aufschlusslösung in der Pilotanlage war nicht direkt messbar. Eine näherungsweise Kalkulation erfolgte auf Basis von Gleichung 3.11. Ausgehend von der Ausgangsmasse der eingesetzten Lösung bei Versuchsbeginn wurden jeweils der aktuelle Trockengehalt der Lösung und die Masse der bestimmten flüchtigen Bestandteile Essigsäure, Furfural und 5-HMF addiert. Die bei den Probenahmen entnommene Masse wurde subtrahiert.

$$m_{AL,\tau} = m_{AL,\tau_0} + m_{AL,\tau-1} \cdot \frac{TS_\tau}{100\%} + \frac{m_{AL,\tau-1}}{\rho_{AL,\tau-1}} \cdot c_{fB,\tau} - m_{\text{Probenahme}} \quad \text{Gl. 3.11}$$

$$\text{mit } c_{fB,\tau} = c_{\text{Essigsäure},\tau} + c_{\text{Furfural},\tau} \cdot \frac{132}{96} + c_{\text{HMF},\tau} \cdot \frac{162}{126} \quad \text{Gl. 3.12}$$

m_{AL} ...	Masse der Aufschlusslösung [kg]
TS ...	Trockensubstanz der Aufschlusslösung [Ma.-%]
ρ ...	Dichte [kg/L]
$c_{fB,\tau}$...	Konzentration der flüchtigen Bestandteile [g/L]
τ ...	Probenahmezeitpunkt
$\tau - 1$...	vorangegangener Probenahmezeitpunkt
τ_0 ...	Zeitpunkt bei Reaktorbefüllung

Ermittlung des Delignifizierungsverlaufs

Aus dem Ligningehalt in der Aufschlusslösung $x_{L,Sol}$ wurde anhand von Gleichung 3.13 die solubilisierete Ligninmenge L_{Sol} auf Basis des Rohstoffeinsatzes R_0 ermittelt. Sie konnte auch auf die Ausgangsligninmasse $L_{R,0}$ im Rohstoff bezogen werden (Gleichung 3.14). Die Differenz aus Rohstoffligninmenge und solubilisierter Ligninmenge ergibt die Residualligninmenge L_R im Faserrückstand. Diese kann auf die Rohstoffausgangsmasse bezogen werden (Gleichung 3.15). Dabei wird vernachlässigt, dass das in Lösung bestimmte Lignin auch Kondensate aus anderen Fraktionen enthalten kann.

$$\frac{L_{Sol}}{R_0} = \frac{x_{L,Sol} \cdot m_{AL}}{m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$\frac{L_{Sol}}{L_{R,0}} = \frac{x_{L,Sol} \cdot m_{AL}}{x_{L,R0} \cdot m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.14}$$

$$\frac{L_R}{L_{R,0}} = 1 - \frac{x_{L,Sol} \cdot m_{AL}}{x_{L,R0} \cdot m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.15}$$

$\frac{L_{Sol}}{R_0} \dots$	Lignin gelöst bezogen auf die Ausgangsrohstoffmasse atro [kg/kg]
$x_{L,Sol} \dots$	Anteil Lignin gelöst in kg Lignin/kg Aufschlusslösung
$m_{AL} \dots$	Masse Aufschlusslösung [kg]
$\frac{L_{Sol}}{L_{R,0}} \dots$	Lignin gelöst bezogen auf die Ausgangsligninmasse [kg/kg]
$m_{R,0} \dots$	Ausgangsmasse Rohstoff atro [kg]
$x_{L,R0} \dots$	Anteil Lignin im Rohstoff kg Lignin/kg Rohstoff
$\frac{L_R}{L_{R,0}} \dots$	Lignin verbleibend im Rohstoff bezogen auf die Ausgangsligninmasse [kg/kg]

Ermittlung des Xyloseverlaufs

Analog zur Delignifizierung wurde der Anteil des solubilisierendem Xylans bezogen auf die Ausgangsxylanmenge im Rohstoff berechnet. Dabei erfolgte jeweils eine Anhydro-Korrektur der gemessenen Xylosekonzentration, um einen äquimolaren Umsatz abzubilden. Die Gleichungen 3.16 bis Gl. 3.18 zeigen die Berechnungen.

$$\frac{X_{Sol}}{R_0} = \frac{x_{X,Sol} \cdot m_{AL}}{m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.16}$$

$$\frac{X_{Sol}}{X_{R,0}} = \frac{x_{X,Sol} \cdot m_{AL}}{x_{X,R0} \cdot m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.17}$$

$$\frac{X_R}{X_{R,0}} = 1 - \frac{x_{X,Sol} \cdot m_{AL}}{x_{X,R0} \cdot m_{R,0}} \quad \text{Gl. 3.18}$$

$\frac{X_{Sol}}{R_0} \dots$	Xylan gelöst bezogen auf die Ausgangsrohstoffmasse atro [kg/kg]
$\frac{X_{Sol}}{X_{R,0}} \dots$	Xylan gelöst bezogen auf die Ausgangsxylanmasse [kg/kg]
$\frac{X_R}{X_{R,0}} \dots$	Xylan verbleibend im Rohstoff bezogen auf die Ausgangsxylanmasse [kg/kg]
$x_{X,Sol} \dots$	Anteil Xylan gelöst in kg Xylan/kg Aufschlusslösung
$m_{AL} \dots$	Masse Aufschlusslösung [kg]
$m_{R,0} \dots$	Ausgangsmasse Rohstoff atro [kg]
$x_{X,R0} \dots$	Anteil Xylan im Rohstoff kg Xylan/kg Rohstoff

PH-Wert

Für jeden Aufschlussversuch erfolgte die Berechnung eines mittleren pH-Wertes. Dazu wurde die Wasserstoffionen-Aktivität nach Gleichung 3.19 berechnet und ein Mittelwert über den Versuchszeitraum gebildet.

$$a(H^+) = 10^{-pH} \quad \text{Gl. 3.19}$$

pH ... pH-Wert
a(H⁺) ... Wasserstoffionen-Aktivität in mol/L

Als Referenz wurden Datenpunkte aufgenommen, die den pH-Wertverlauf ohne den Einfluss des Rohstoffes darstellen. Dazu wurden im Labormaßstab Lösungen mit 50 Ma.-% Ethanol hergestellt. Diesen wurde Schwefelsäure in einer Menge zugesetzt, die den Pilotmaßstabsversuchen entsprach. Anschließend wurde der pH-Wert gemessen.

Eine Darstellung des theoretischen pH-Wertes erfolgte in Abhängigkeit der Schwefelsäurekonzentration nach Gleichung 3.20 und Gleichung 3.21. Dabei wurde eine vollständige Dissoziation der Schwefelsäure ohne den Einfluss des Rohstoffes angenommen.

$$pH = -\log_{10} \left(\frac{c(H_3O^+)}{\text{mol} \cdot L^{-1}} \right) \quad \text{Gl. 3.20}$$

$$c(H_3O^+) = \frac{x_{H_2SO_4} \cdot \rho \cdot 1000}{FV \cdot M_{H_2SO_4}} \quad \text{Gl. 3.21}$$

pH ... pH-Wert berechnet in der Aufschlusslösung
c(H₃O⁺) ... Konzentration der Oximoniumionen bei vollständiger Dissoziation [mol/L]
x_{H₂SO₄} ... Schwefelsäureeinsatz bezüglich Rohstoff atro [Ma.-%]
ρ ... Dichte der Aufschlusslösung [kg/L]
FV ... Flottenverhältnis [kg/kg]
M_{H₂SO₄} ... Molare Masse Schwefelsäure [g/mol]

3.4.2 Modellbildung

Die Erstellung und graphische Darstellung von Regressionsmodellen auf Basis des statistischen Versuchsplans erfolgte mit der Software STATGRAPHICS Centurion XVII

Version 17.1.12. Es wurde zunächst ein quadratisches Regressionsmodell zugrunde gelegt:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1x_{1,i} + b_2x_{2,i} + b_{11}x_{1,i}^2 + b_{12}x_{1,i}x_{2,i} + b_{22}x_{2,i}^2 \quad \text{Gl. 3.22}$$

$$Q_{Residual} = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i) \quad \text{Gl. 3.23}$$

\hat{y}_i ... Schätzwert der Zielgröße

b ... Modellparameter

x ... Einflussgrößen

Nicht signifikante Faktoren (Konfidenzintervall 95 %) wurden aus dem Regressionsmodell eliminiert. Die Anpassung aller weiteren Regressionsmodelle erfolgte mittels der Software Origin® 2017.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Darstellung und Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Delignifizierung und der Xylosesolubilisierung beim Ethanol-Wasser-Organosolvaufschluss von Buchenholz im Pilotmaßstab und in Abhängigkeit der Aufschlussparameter Temperatur und Schwefelsäureeinsatz (Kapitel 4.1). Die Modelle ermöglichen eine Optimierung des Prozesses für den Einsatz von Buchenholz. Anschließend erfolgt eine Analyse und Charakterisierung der Produkte des Fraktionierungsprozesses bezüglich ihrer Ausbeute, Zusammensetzung, molaren Massen und Funktionalitäten in Abschnitt 4.2. In Kapitel 4.3 werden die Prozesskinetik und die Produktausbeute beim Aufschluss alternativer Rohstoffe unter ausgewählten Bedingungen untersucht und verglichen. Zum Abschluss werden Stoffbilanzen eines Organosolvaufschlusses von Buchenholz im Pilotmaßstab inklusive der Folgeprozesse dargestellt und Empfehlungen für die eine großtechnische Umsetzung abgeleitet.

4.1 Prozesskinetik des Organosolvaufschlusses von Buchenholz im Pilotmaßstab

Wie im Versuchsplan (Kap. 3.2.2) dargestellt, wurden zur Untersuchung des Prozessverlaufs des Organosolvaufschlusses von Buchenholz Versuche bei verschiedenen Temperaturen (170 °C, 174 °C, 180 °C, 186 °C und 190 °C) sowie Schwefelsäurekonzentrationen (0 %, 0,2 %, 0,5 %, 0,8 % und 1 % bezogen auf die Rohstoffmasse) durchgeführt. Dabei wurden die Konzentrationen der Komponenten in der Aufschlusslösung über den Versuchszeitraum bestimmt. Die zeitlichen Verläufe werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert. Es folgt die Anpassung empirischer und mechanistischer Modelle, anhand derer die Verläufe für weitere Versuchsbedingungen in einem ähnlichen Aufschlussintensitätsbereich vorausgesagt und die Optima der Ausbeuten der verschiedenen Produkte bestimmt werden können. Es ist zu beachten, dass es sich bei den Kinetikmodellen in diesem Maßstab um formelle Globalkinetikmodelle handelt, die von Stofftransportmechanismen beeinflusst werden. Sie müssen entsprechend interpretiert werden und lassen nur bedingt Aussagen über vorherrschende Reaktionsmechanismen zu. Zunächst werden die zeitlichen Verläufe wichtiger Einflussgrößen auf den Prozess im Pilotmaßstab dargestellt und diskutiert. Anschließend erfolgt die Auswertung und Modellierung der Prozessverläufe der Produktkonzentrationen.

4.1.1 Zeitlicher Verlauf der Einflussgrößen des Organosolvprozesses im Pilotmaßstab

Da die Versuchsanzahl aufgrund eines hohen Aufwandes im Pilotmaßstab begrenzt war, wurden zur Untersuchung der Prozesskinetik zunächst die entscheidenden Einflussgrößen identifiziert. Aufgrund der Literaturdaten wurde entschieden, den Einfluss der Aufschlussparameter Temperatur und Schwefelsäureeinsatz zu untersuchen. Verschiedene Literaturquellen zeigten, dass bei einer ausreichenden Ligninlöslichkeit der Einfluss der Ethanolkonzentration im Wesentlichen auf Änderungen des pH-Wertes beruht (vgl. Kapitel 2.2.2.3) [100, 111]. Diese wird durch die Variation des Schwefelsäureeinsatzes mit abgebildet. Änderungen weiterer Parameter wirken als Störgrößen (s. Abbildung 4-1). Aufgrund der hohen Komplexität des Prozesses im Pilotmaßstab war es nur mit Einschränkungen möglich, die Prozessparameter während eines Versuches und zwischen verschiedenen Versuchen konstant zu halten. Die Werte wurden jedoch aufgenommen und zur Erklärung von Abweichungen herangezogen. Nachfolgend wird auf den Verlauf einzelner Einflussgrößen eingegangen.

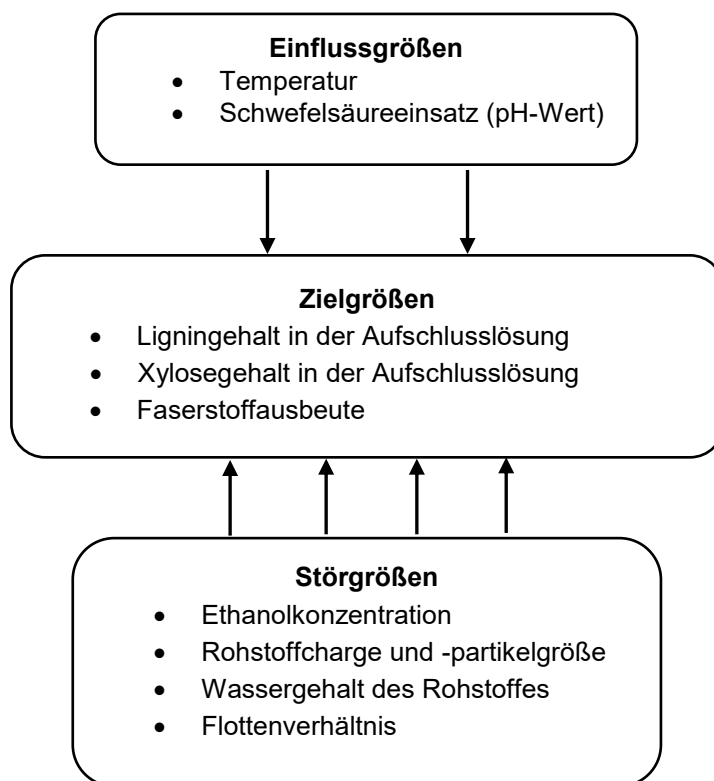


Abb. 4-1: Untersuchte Prozessparameter des Ethanol-Wasser-Organosolvaufschlusses im Pilotmaßstab.

4.1.1.1 PH-Wert in der Aufschlusslösung

Der pH-Wert der Aufschlusslösung wurde im Wesentlichen durch die Zugabe von Schwefelsäure beeinflusst. Jedoch treten während des Organosolvaufschlusses Effekte auf, die den pH-Wert über die Versuchszeit verändern. Dazu zählen Neutralisationsprozesse, vor allem durch mineralische Inhaltsstoffe von Lignocellulose, und die Freisetzung von Essigsäure sowie anderen Abbauprodukten des Holzes. Abbildung 4-2 zeigt exemplarische den pH-Wert-Verlauf bei ausgewählten Versuchen.

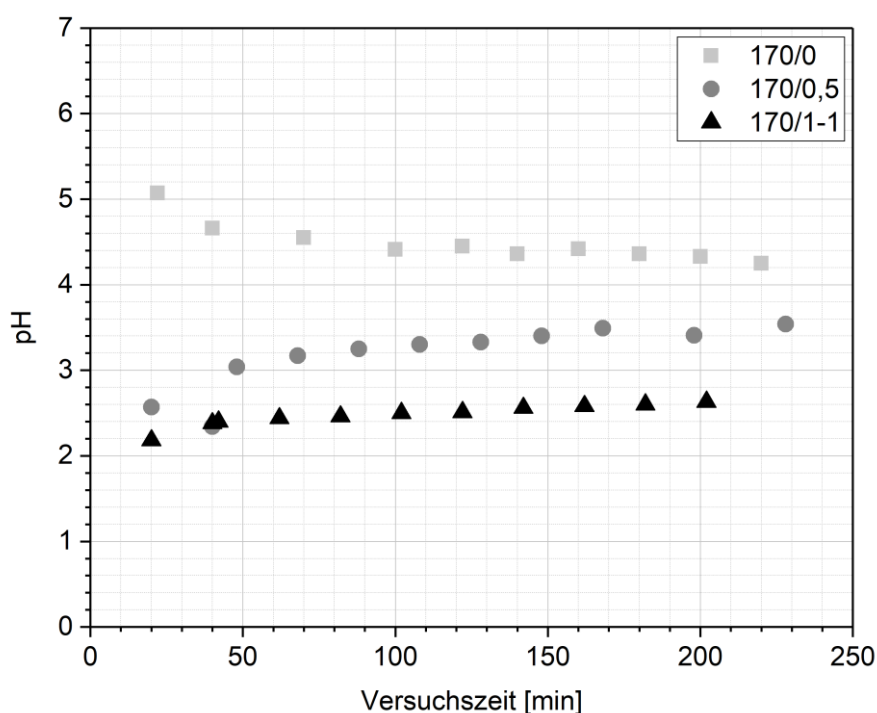


Abb. 4-2: Verlauf des pH-Wertes (Messung bei ca. 50 °C) in der Aufschlusslösung bei ausgewählten Versuchen.

Bei den autokatalysierten Versuchen ohne Schwefelsäurezusatz sinkt der pH-Wert über die Versuchszeit auf Werte um den pK_s -Wert von Essigsäure (4,76). Dies ist im Wesentlichen eine Folge der zunehmenden Essigsäureabspaltung. Wird Schwefelsäure zugesetzt, ist der pH-Wert zu Versuchsbeginn deutlich niedriger. Er steigt jedoch über die Versuchszeit aufgrund von Neutralisationsprozessen und der Pufferwirkung, zum Beispiel von dem System Essigsäure/Acetat. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die größten pH-Wertänderungen in den ersten 50 min der Versuchszeit stattfinden. Für alle Versuche wurde ein über die Versuchszeit gemittelter pH-Wert bestimmt. Es ist zu beachten, dass der pH-Wert jeweils bei einer Temperatur von ca. 50 °C gemessen wurde. Eine Messung unter Aufschlussbedingungen war nicht möglich.

Die Darstellung der mittleren pH-Werte, die im Prozesssystem bei verschiedenen Schwefelsäureeinsatzmengen erzielt wurden, erfolgt in Abbildung 4-3. Es ergab sich in guter Näherung eine lineare Abhängigkeit des pH-Wertes vom Schwefelsäureeinsatz. Diese gilt jedoch nur für das verwendete Prozesssystem, mit dem eingesetzten Rohstoff, Flottenverhältnis und der Ethanolkonzentration. Der Zusammenhang kann in die Prozessmodelle integriert werden. Zum Vergleich ist der pH-Wert aufgetragen, der sich aus der Schwefelsäurekonzentration bei angenommener vollständiger Dissoziation ergeben würde. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung des pH-Wertes in reiner Ethanol-Wasser-Lösung ohne Lignocellulose. Die Abweichung der Realwerte vom logarithmischen Zusammenhang der Verläufe ohne Lignocellulose lässt sich durch die Neutralisation der Schwefelsäure durch die Holzbestandteile erklären. Weiterhin spielt die Freisetzung von Essigsäure und ihre Pufferwirkung eine wichtige Rolle. Die pH-Werte in reinem Ethanol-Wasser-Gemisch sind im Vergleich zur berechneten vollständigen Dissoziation etwas höher. Der Effekt lässt sich durch eine unvollständige Dissoziation der Säure im Lösungsmittel erklären.

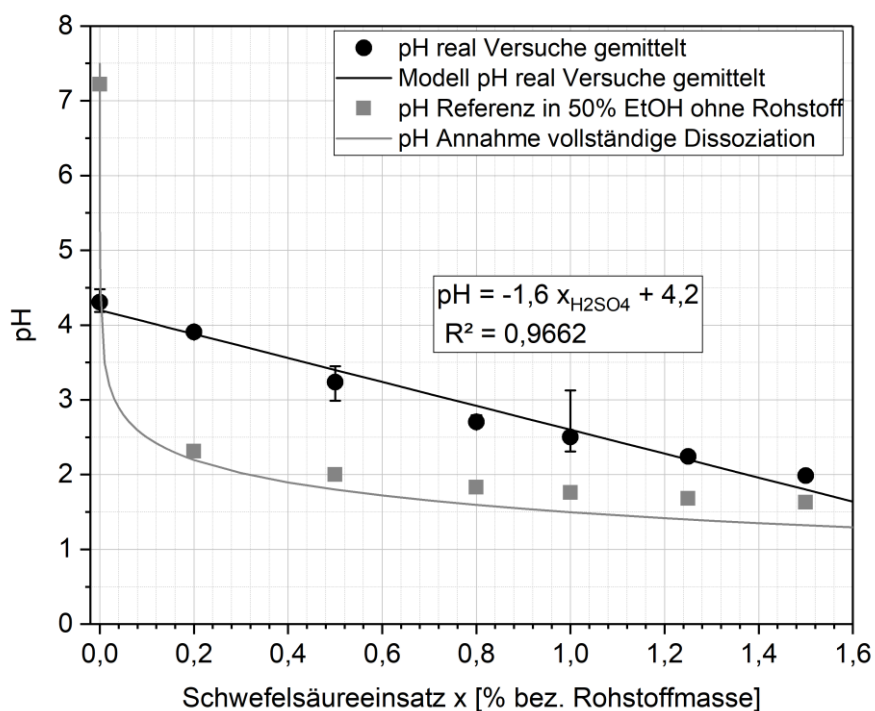


Abb. 4-3: Mittlerer pH-Wert (Messung bei ca. 50 °C) der Aufschlussversuche bei verschiedenen Schwefelsäureeinsatzmengen (Fehlerbalken entsprechen der maximalen Abweichung vom Mittelwert).

4.1.1.2 Temperaturverlauf

Der Temperaturverlauf der Aufschlüsse (Abb. 4-4) ist durch eine Aufheizphase gekennzeichnet. Die nach dem Bedämpfungsschritt auf 100 °C vorgeheizten Hack-

schnitzel werden bei Zugabe der vorgeheizten Aufschlusslösung weiter erhitzt. Der Beginn der Versuchszeit wurde auf die Inbetriebnahme der Zirkulation der Aufschlusslösung festgelegt. Dabei wird die Dauer von ca. 10 min vernachlässigt, in der der Transfer der Aufschlusslösung erfolgt. Danach erfolgt die Regelung der Temperatur auf Solltemperatur, zunächst mit einer Aufheizrate von ca. $1,1 \text{ K min}^{-1}$. Die Dauer der Aufheizphase variiert abhängig von Maximaltemperatur und Temperatur der vorgeheizten Aufschlusslösung. Nach 50 min ist der Aufheizvorgang bei allen Versuchen im Wesentlichen abgeschlossen.

Nach Ablauf der Versuchszeit wird das Hackschnitzelbett bei der ersten Verdrängungswäsche mit 100 °C warmer Ethanol-Wasser-Lösung gewaschen. Nach der erneuten Inbetriebnahme des Flüssigkeitskreislaufs wird eine Temperatur von unter 130 °C erreicht. Zwei weitere kalte Wäschen mit Wasser führen zur Abkühlung des Hackschnitzelbettes auf unter 40 °C , sodass eine Entladung des Faserrückstandes in den drucklosen Entladetank möglich ist.

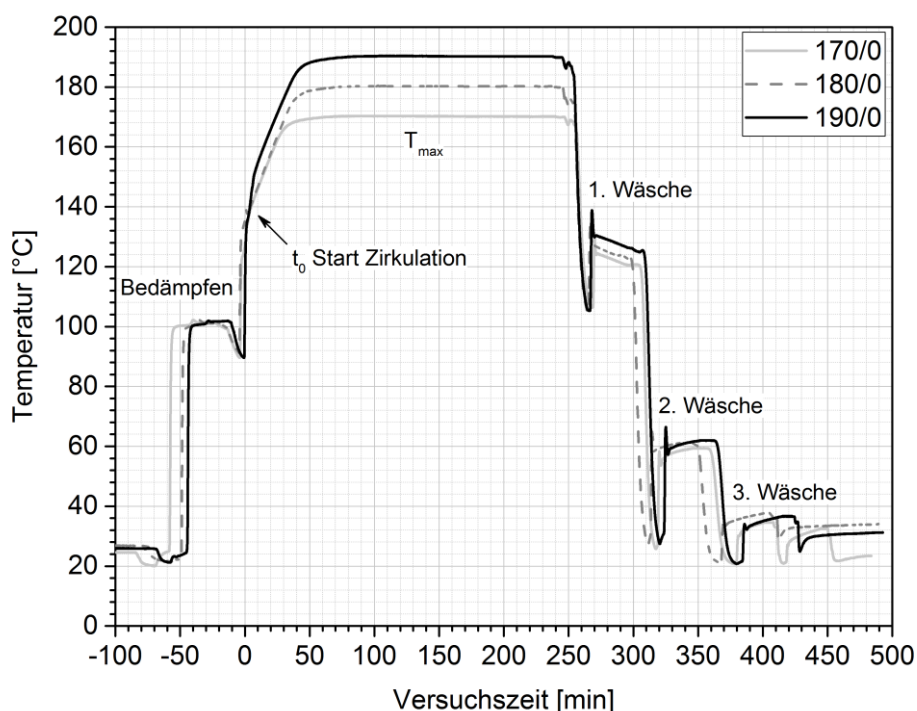


Abb. 4-4: Temperaturverlauf im Aufschlussreaktor bei ausgewählten Versuchen.

Bei der Auswertung wurde teilweise die um die Aufheizphase korrigierte Versuchszeit t_{kor} zugrunde gelegt. Auf Basis des H-Faktor-Modells stellt sie eine Äquivalenzzeit dar, die dieselbe Versuchsintensität bei gleichbleibender Aufschlusstemperatur darstellt [120].

4.1.1.3 Verlauf der Ethanolkonzentration

Basierend auf Optimierungsergebnissen aus der Literatur (s. Kapitel 2.2.2.3) und vorangegangener Projekte [4] wurde für die vorliegende Arbeit entschieden, mit einer konstanten Ethanolkonzentration von 50 Ma.-% zu arbeiten. Der Einfluss der Änderung dieses Aufschlussparameters wird nicht direkt untersucht. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Ethanolkonzentration geringen Schwankungen im Versuchsverlauf und zwischen den einzelnen Versuchen unterliegt. Dies ist zum einen den auf Prozesserfahrung basierenden Annahmen geschuldet, die für den Wassereintrag beim Bedämpfen getroffen werden. Zum anderen können Analyseungenauigkeiten des Wassergehaltes im Holz und der Ethanolkonzentration des eingesetzten Frischethanols einen Einfluss haben. Abbildung 4-5 zeigt beispielhaft den Verlauf der Ethanolkonzentration bei ausgewählten Versuchen.

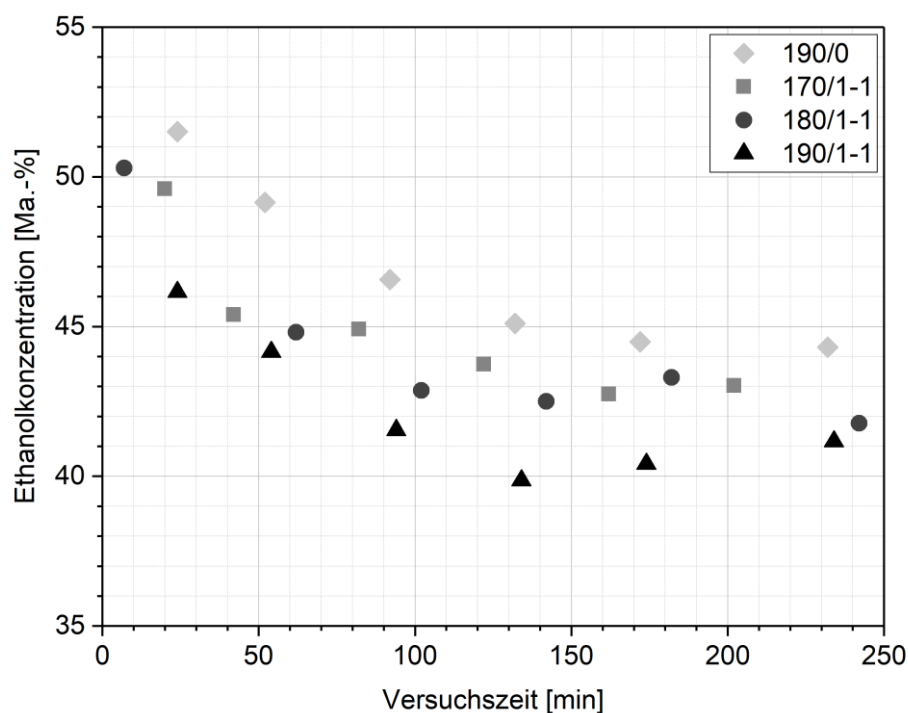


Abb. 4-5: Verlauf der Ethanolkonzentration bei ausgewählten Versuchen.

Die Ethanolkonzentration sinkt im Versuchsverlauf um durchschnittlich 9 Ma.-%, was ca. zur Hälfte durch die Änderung der Gesamtmasse als Bezugsgrundlage aufgrund gelöster Holzbestandteile erklärbar ist. Weiterhin kann es beim Betrieb der Anlage zu Ethanolverlusten über die Gasphase kommen, wenn zur Druckregelung beim Transferieren der Lösungen zwischen den Behältern oder bei Aufheizvorgängen Gas entlassen wird. Es ist zudem möglich, dass während der Probenahme und beim Umgang mit den warmen

Proben ein Teil des Ethanols verdampft und der Ethanolgehalt damit unterbestimmt wird. Ein geringer Anteil des Ethanols reagiert zudem mit Holzbestandteilen und steht nicht mehr für den Prozess zur Verfügung.

4.1.2 Modellierung des Verlaufs der Delignifizierung

Zur Untersuchung der Delignifizierung wurde die Ligninkonzentration in der Aufschlusslösung über die einzelnen Versuchsverläufe bestimmt. Die Modellierung dieser Verläufe ist Gegenstand des Kapitels.

4.1.2.1 Empirisches Modell aus der statistischen Versuchsauswertung

Basierend auf dem statistischen Versuchsplan (Anhang C) erfolgte die Bildung eines empirischen Regressionsmodells. Abbildung 4-6 zeigt die vorhergesagte solubilisierbare Ligninmenge im untersuchten Parameterraum aus Temperatur und Schwefelsäureeinsatz. Die Delignifizierung ist demnach höher, je härtere Aufschlussbedingungen gewählt werden. Die Ligninausbeute wird durch eine Erhöhung der Temperatur, des Schwefelsäureeinsatzes sowie der Versuchszeit erhöht. Um eine hohe Ligninausbeute zu gewährleisten, sollte ein Parameterset aus dem dunkelblauen Bereich gewählt werden. Es ist jedoch zu beachten, dass bei der Quantifizierung auch durch Kondensation gebildetes „Pseudolignin“ erfasst wird. Dies führt dazu, dass die bestimmte Ligninkonzentration teilweise den Ligninanteil im Rohstoff übersteigt und nicht mit dem im Faserrückstand gemessenen Restligningehalt korrespondiert. Es wäre daher empfehlenswert, die Daten aus dem Restligningehalt des Faserstoffes darzustellen. Die Entnahme von Faserstoffproben ist jedoch in der Pilotanlage im Prozessverlauf anlagentechnisch nicht umsetzbar.

Die Gleichung zur Vorhersage der Ligninmenge in der Aufschlusslösung in Abhängigkeit der Einflussfaktoren Temperatur, Zeit und Schwefelsäureeinsatz ist in Anhang D (Gleichung 7.1) dargestellt. Dabei wurden Faktoren eliminiert, die zum Konfidenzintervall von 95 % nicht signifikant waren. Der Korrelationskoeffizient des empirischen Modells ist mit 85 % verhältnismäßig gering, sodass mit Abweichungen von der Funktion gerechnet werden muss. Als Ursache für die Abweichungen werden die im vorausgegangenen Kapitel beschriebenen weiteren Einflussparameter betrachtet, die im Modell nicht erfasst wurden. Um eine bessere Vorhersagbarkeit zu erzielen, ist es zweckmäßig, auch mechanistische Modellansätze zu untersuchen.

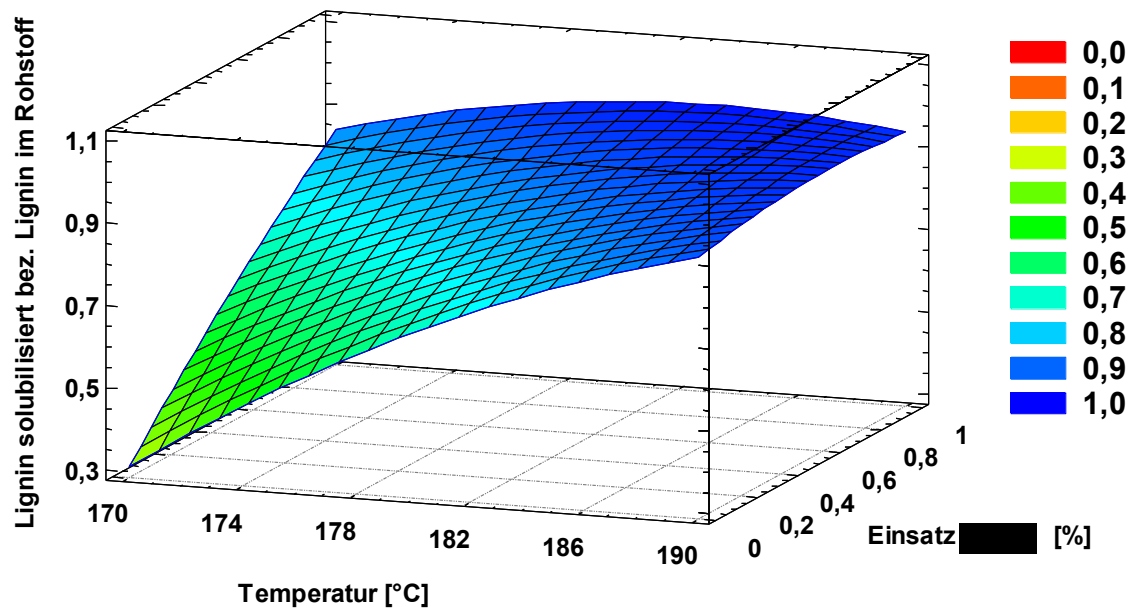


Abb. 4-6: Anteil des solubilisierten Lignins in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 92,52$).

4.1.2.2 Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung

Wie in Kapitel 2.2.3.1 beschrieben, kann der Prozess der Delignifizierung in der Regel durch eine homogene Reaktion erster Ordnung in drei Phasen beschrieben werden. Aus der Integration der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit der Delignifizierung ergibt sich das Modell als linearer Zusammenhang:

$$L_R \xrightarrow{k_L} L_{Sol}$$

$$r_L = -\frac{d[L_R]}{dt} = k_L[L_R] \quad \text{Gl. 4.1}$$

$$\int \frac{d[L_R]}{[L_R]} = -k_L \int dt \quad \text{Gl. 4.2}$$

$$\ln\left(\frac{L_R}{L_{R,0}}\right) = -k_L t + C \quad \text{Gl. 4.3}$$

- L_R ... Lignin im Rohstoff
- L_{Sol} ... Lignin solubilisiert
- r_L ... Reaktionsgeschwindigkeit Delignifizierung
- k_L ... Geschwindigkeitskonstante Delignifizierung
- t ... Zeit
- $L_{R,0}$... Ausgangsmenge Lignin im Rohstoff

4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 4-7 zeigt die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten der Delignifizierung. Der jeweilige Restligningehalt im Rohstoff ergab sich dabei als Differenz der Ligninmenge in der Aufschlusslösung. Für die Modellierung der Bulkphase wurde aufgrund des Verlaufs der experimentellen Daten ein Restligningehalt von 88 bis 16 % (entsprechend -0,13 bis -1,83 in logarithmischer Darstellung) gewählt. Diese Werte waren im Vergleich zu den von Oliet et al. im Labormaßstab durchgeführten Ethanol-Wasser-Aufschlüssen von *Eucalyptus globulus* etwas höher (84 bis 9 %, Vgl. Kapitel 2.2.3.1) [11]. Das könnte zum einen auf den anderen Rohstoff zurückgeführt werden. Zum anderen könnte der Stofftransport im größeren Maßstab limitierend wirken. Die ermittelten Modellparameter sind in Anhang D (Tab. 7-8) dargestellt.

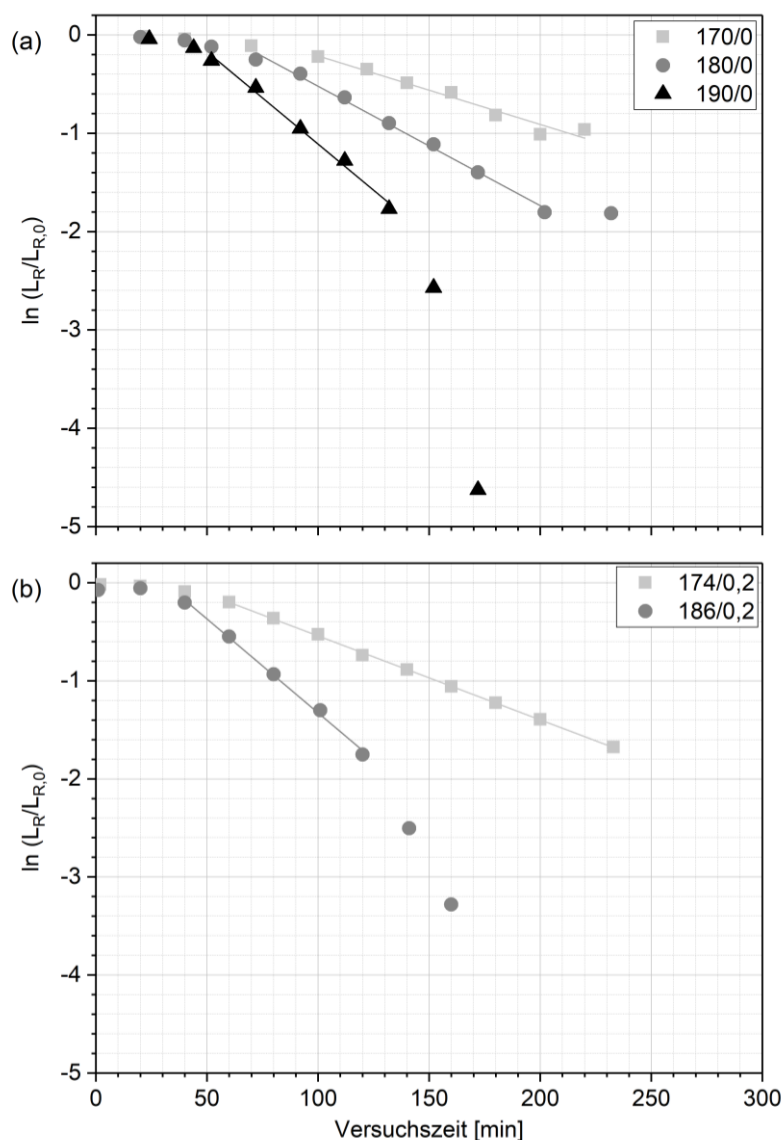


Abb. 4-7(I): Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung an Delignifizierungsverläufe bei verschiedenen Aufschlussbedingungen.

4 Ergebnisse und Diskussion

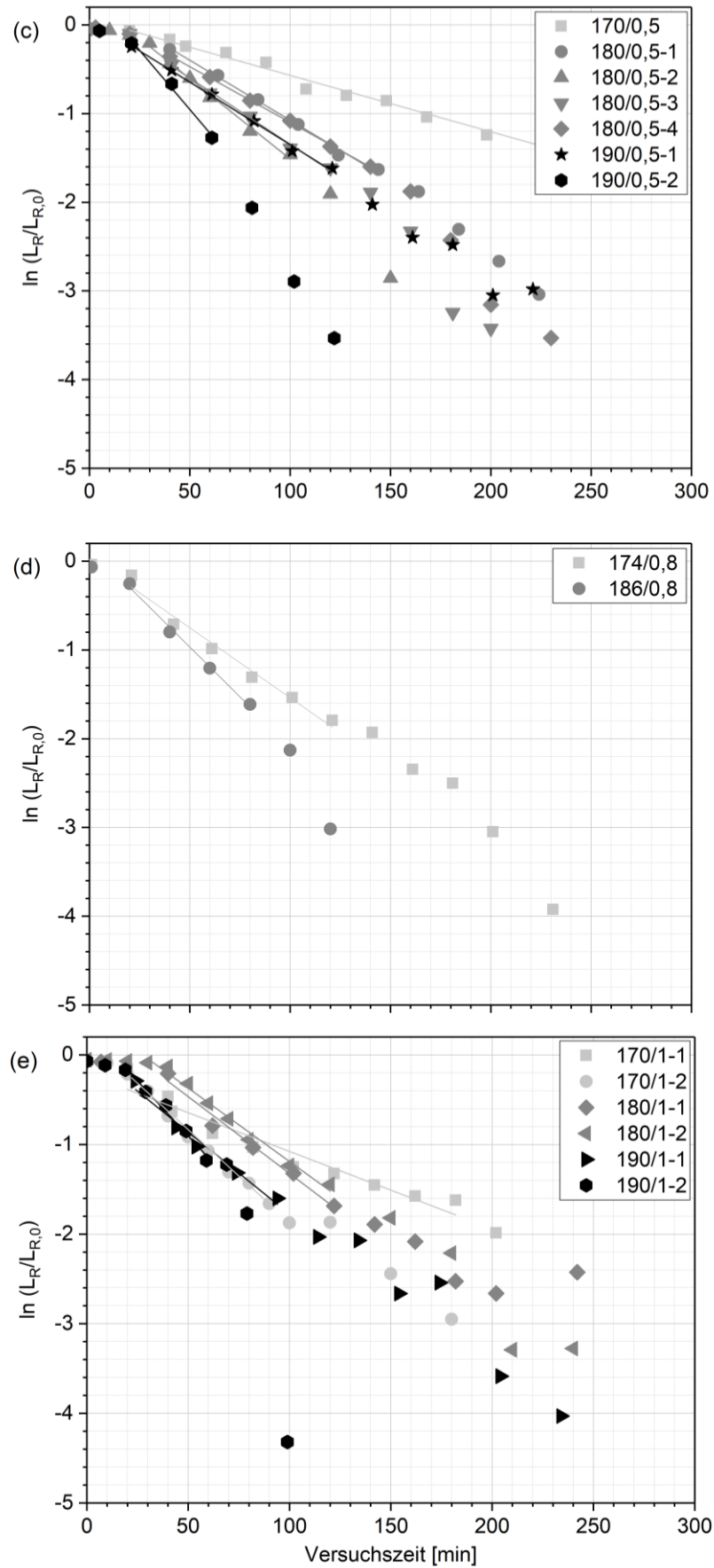


Abb. 4-7(II): Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung an Delignifizierungsverläufe bei verschiedenen Aufschlussbedingungen.

Neben der Geschwindigkeitskonstante $k_{L,b}$ wurde auch der Schnittpunkt des Modells mit der x-Achse (Gleichung 4.4) als Kenngröße bestimmt. Sie kann als Anlaufphase bzw. Lag-Phase t_{Lag} bis zum Beginn der Bulkphase betrachtet werden:

$$\ln\left(\frac{L_R}{L_{R,0}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 4.4}$$

$$t_{Lag} = \frac{C}{k_L} \quad \text{Gl. 4.5}$$

$\frac{L_R}{L_{R,0}}$...	Restligninmenge im Rohstoffe bezogen auf Ausgangsligninmenge [g/g]
t_{Lag} ...	Anlaufphase/Lag-Phase [min]
C ...	Integrationskonstante Modell Delignifizierung [-]
k_L ...	Geschwindigkeitskonstante Delignifizierung [min^{-1}]

Die Modellanpassung zeigte sehr gute Regressionen von oftmals über 99 % im betrachteten Bereich. Abhängig von den Aufschlussbedingungen wurden Werte für $k_{L,b}$ zwischen 0,0064 und 0,0245 min^{-1} erzielt. Der Bereich wird in verschiedenen Laborstudien mit abgedeckt (s. Tab. 2-8). Oftmals wurden im Labormaßstab jedoch auch kleinere Werte bei milderer Bedingungen erzielt. Diese werden jedoch nicht als großtechnisch relevant eingestuft, da die Reaktionszeiten sehr lang und Kondensationsneigung des Lignins durch seiner Bruchstücke sehr groß ist. Vor allem Oliekt bildete einen vergleichbaren Bereich ab [11].

Analog zu Literaturdaten sind in der Regel drei Phasen zu beobachten, die durch verschiedene Anstiege gekennzeichnet sind. Zunächst tritt vor allem bei den autokatalysierten Versuchen (Abb. 4-7a) ein verzögerter Beginn auf. Er zeigt die Initialphase mit einer geringeren Geschwindigkeitskonstante der Delignifizierung im Vergleich zur sich anschließenden Bulkphase. Die Anlaufzeit, die den Übergang zu der Bulkphase darstellt, zeigte eine Abhängigkeit von dem mittleren pH-Wert der Versuche. Diese konnte in Abbildung 4-8 erstmalig dargestellt werden und stellt eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung der Delignifizierung im verwendeten System dar.

Ab einem pH-Wert von ca. 2,7 ist demnach die Anlaufzeit bis zum Erreichen der Bulkphasendelignifizierung so klein, dass die Initialphase praktisch keine Rolle mehr spielt. Der Einfluss der Temperaturänderung auf die Lag-Phase ist dagegen geringer.

Versuche unter milden Versuchsbedingungen, vor allem unter autokatalysierten Bedingungen (Abbildung 4-7a), zeigten nach der modellierten Bulkphase ein Abflachen der Delignifizierungskurve. Dies stellt den Übergang zu einer Residualphase dar, in welcher Lignin langsamer gelöst oder rekondensiert wird. Versuche mit höheren Aufschlussintensitäten, bei Temperaturen von über 186 °C, zeigten jedoch einen scheinbaren Anstieg der Delignifizierung nach der Bulkphase, bis über die Gesamtligninmenge im Holz hinaus. Dieses Verhalten ist auf eine Bildung von Kondensationsprodukten zurückzuführen, welche als „Pseudolignin“ im Ligningehalt der Aufschlusslösung mitbestimmt werden. Es entspricht nicht der tatsächlich aus dem Rohstoff herausgelösten Menge.

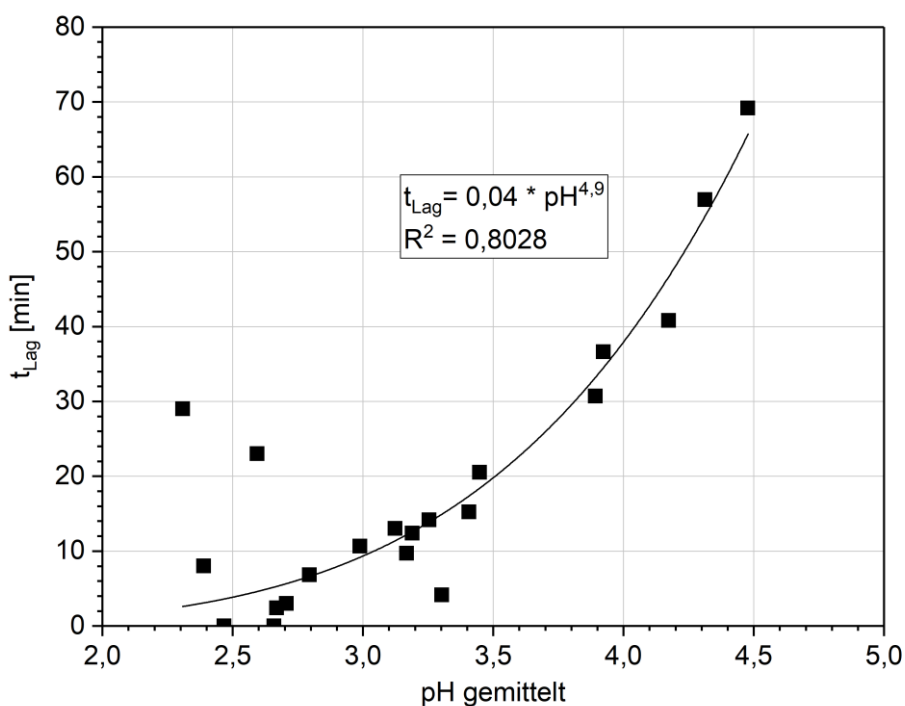


Abb. 4-8: Anlaufphase bis zum Beginn der Bulkdelignifizierung in Abhängigkeit des mittleren pH-Wertes der Versuche (Darstellung aller Versuche bei verschiedenen Bedingungen).

Während sich die Delignifizierungsverläufe bei den Versuchen mit niedrigem oder keinem Schwefelsäureeinsatz bei verschiedenen Temperaturen deutlich voneinander unterscheiden, verringert sich der Temperatureinfluss beim Einsatz von 1 % Schwefelsäure bezogen auf den trockenen Rohstoff (Abb. 4-7e). Dies kann auf den Übergang von einem reaktionslimitierten System auf ein stofftransportlimitiertes System hindeuten. Die Vorgänge werden dann in einem so hohen Maße katalysiert, dass der Effekt einer Temperaturänderung nur noch gering ist. Möglicherweise ist er dann nur noch auf den Einfluss der Temperatur auf den Stofftransport durch Diffusion zurückzuführen. Die

vierfache Wiederholung des Versuchs bei 180 °C und 0,5 % Schwefelsäure belegt eine gute Reproduzierbarkeit der Einzelversuche.

Ermittlung der Aktivierungsenergie

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Delignifizierung in der Bulkphase $k_{l,b}$ von der Aufschlusstemperatur kann mithilfe der Arrhenius-Gleichung als Aktivierungsenergie ausgedrückt werden (s. 2.2.3.2). Im betrachteten technischen Maßstab ist diese als scheinbare Aktivierungsenergie zu bewerten, die nicht als Energiebarriere einer spezifischen Reaktion gewertet werden kann. Es treten verschiedene Reaktionen auf und der Stofftransport kann das System beeinflussen. Entscheidend für die beobachteten Versuchsergebnisse ist jeweils der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der sich während eines Versuches ändern kann. Im Arrhenius-Diagramm wird $\ln k_{L,B}$ über $1/T$ dargestellt. Die Aktivierungsenergie ergibt sich dann als Anstieg der Geraden, der Frequenzfaktor aus dem Y-Achsenabschnitt:

$$m = -\frac{E_A}{R} \quad \text{Gl. 4.6}$$

$$n = \ln A \quad \text{Gl. 4.7}$$

- m ... Anstieg der Geraden
- E_A ... Aktivierungsenergie
- R ... Universelle Gaskonstante
- n ... Y-Achsenabschnitt der Geraden
- A ... Frequenzfaktor

Abbildung 4-9 stellt das Arrhenius-Diagramm der gewonnenen Versuchsdaten dar. Die Zahlenwerte können dem Anhang D (Tab. 7-9) entnommen werden. Die autokatalysierten Versuche zeigten mit einem Regressionskoeffizienten von über 99 % einen linearen Zusammenhang. Die ermittelte Aktivierungsenergie von 85 kJ mol^{-1} ist trotz der Systemunterschiede gut mit Literaturdaten aus dem Labormaßstab vergleichbar, die weitestgehend zwischen 80 und 99 kJ mol^{-1} liegen (s. Tab. 2-8). Dies kann darauf hindeuten, dass das System in diesem Bereich nicht stofftransportlimitiert ist. Die Reaktionen laufen analog zum Labormaßstab ab und der Stofftransport ist im Vergleich dazu schneller.

Die Werte für 0,5 % Schwefelsäure zeigen in Abbildung 4-9 eine Abweichung vom linearen Verlauf. Offenbar kommt es bei den verschiedenen Temperaturen zu einer

Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus. Dies kann durch Kondensationsreaktionen, die unter härteren Bedingungen maßgeblich den Verlauf der solubilisierten Ligninmenge kennzeichnen, begründet werden. Es wurden für die zwei Bereiche verschiedene Aktivierungsenergien bestimmt. Der Übergang ist durch die gewählten Bedingungen bestimmt und müsste durch die Ergänzung weiterer Versuche genauer gekennzeichnet werden. Auch die Modellverläufe für 0,2 und 0,8 % Schwefelsäure basieren lediglich auf zwei Messwerten und sollten durch die Ergänzung weiterer Versuche abgesichert werden. Im Rahmen dieser Arbeit war das Versuchskontingent aufgrund des hohen Aufwandes im Pilotmaßstab beschränkt.

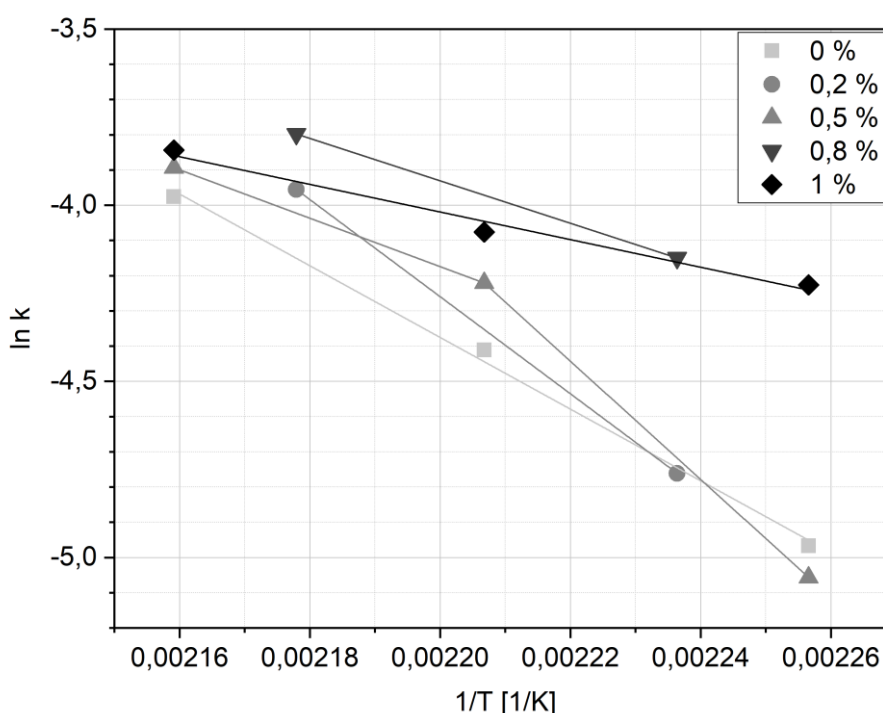


Abb. 4-9: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Delignifizierung in der Bulkphase bei verschiedenen Schwefelsäureeinsatzmengen.

Abbildung 4-10 zeigt die bestimmten scheinbaren Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Einsatzmenge von Schwefelsäure. Dabei sind zwei Abschnitte erkennbar. Im Bereich der milderen Versuchsbedingungen bis zu einem Schwefelsäurezusatz von 0,5 % und 180 °C steigt die scheinbare Aktivierungsenergie mit dem Schwefelsäureeinsatz an. Das bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zunimmt. Dies kann durch einen schrittweisen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin zum Auftreten von Kondensationsreaktionen begründet werden. Diese Kondensationsreaktionen zeigen im Allgemeinen eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zur Spaltung der Ligninbindungen.

Im höheren Aufschlussintensitätsbereich, ab einem Schwefelsäureeinsatz von 0,5 % und einer Temperatur von 180 °C, liegt die scheinbare Aktivierungsenergie relativ konstant bei einem Wert um 60 kJ mol⁻¹. Eine These dazu ist, dass die Reaktionen dann in einem so hohen Maße katalysiert werden, dass der Stofftransport durch Diffusion zu dem geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus wird. Dieser ist weniger stark temperaturabhängig als die stattfindenden Reaktionen und unabhängig von der Säuremenge. Dies würde erklären, warum die scheinbare Aktivierungsenergie bei Erhöhung der Säuremenge nahezu konstant ist. Eine Temperaturerhöhung über 170 °C hinaus hätte demnach bei einem Schwefelsäurezusatz von 0,5 % (bezogen auf den Rohstoff atro) keinen positiven Effekt auf die Delignifizierung.

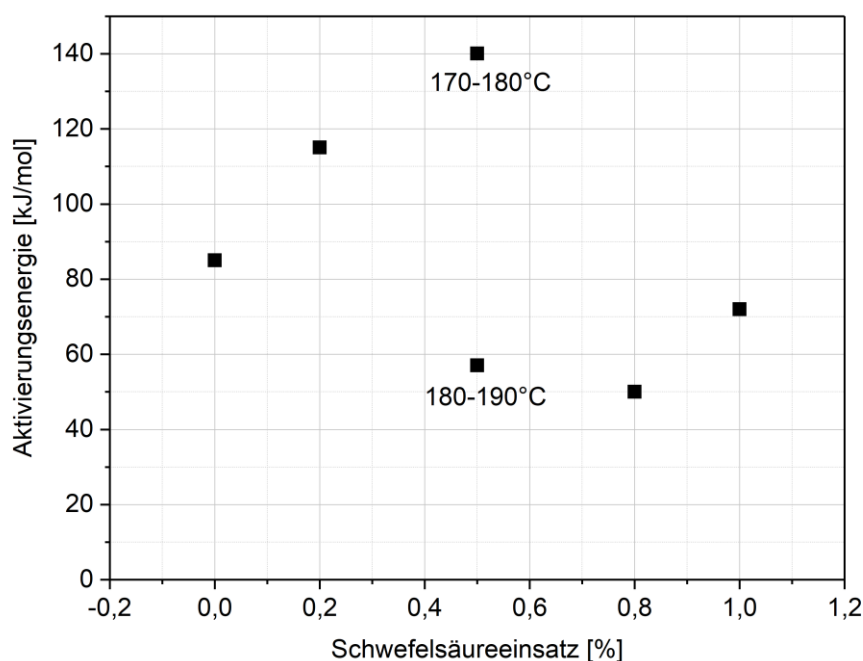


Abb. 4-10: Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie der Delignifizierung in der Bulkphase vom Schwefelsäureeinsatz.

4.1.2.3 Bewertung der Prozessmodelle

Das gewonnene empirische Prozessmodell liefert mit geringem Versuchsaufwand Schätzwerte der Ligninsolubilisierung über einen großen Parameterbereich. Aufgrund verschiedener Störgrößen im Pilotmaßstab ist die Genauigkeit des Modells jedoch begrenzt. Die Einführung eines einfachen mechanistischen Modells einer Reaktion erster Ordnung lieferte hingegen eine gute Anpassung des technisch relevanten Bereiches der Delignifizierung mit sehr hohen Regressionen. Um zuverlässig den gesamten Parameterbereich durch die gewonnenen Modelle darstellen zu können, wäre jedoch die Ergänzung weiterer Versuche sinnvoll.

Abbildung 4-11 zeigt exemplarisch die Anpassung des in Kapitel 4.1.2.2 ermittelten mechanistischen Kinetikmodells an den Prozessverlauf der autokatalysierten Delignifizierung. Bis zu einer solubilisierten Ligninmenge von ca. 20 % wird dieser sehr gut wiedergegeben. Auch der aufgrund von Aufheizeffekten und der Initialphase verzögerte Beginn der Bulkphase wird durch die Einführung eines Parameters für die Anlaufphase gut abgebildet. Vor allem bei höherer Aufschlusstemperatur kommt es im Anschluss zu Abweichungen. Diese sind jedoch nicht auf eine höhere Ligninsolubilisierung zurückzuführen. Wahrscheinlicher ist, dass die Bildung von Kondensationsprodukten, die analytisch nicht von Lignin trennbar sind, zu einer Überbestimmung des Ligningehaltes in der Lösung führt. Dies erklärt, dass die solubilierte Menge teilweise über den Ligninanteil im Rohstoff von ca. 25 % hinausgeht. Da eine Kondensation im großtechnischen Maßstab aufgrund von Einbußen in Produktqualität und -quantität unerwünscht ist, ist dieser Parameterbereich für eine großtechnische Prozessumsetzung nicht relevant.

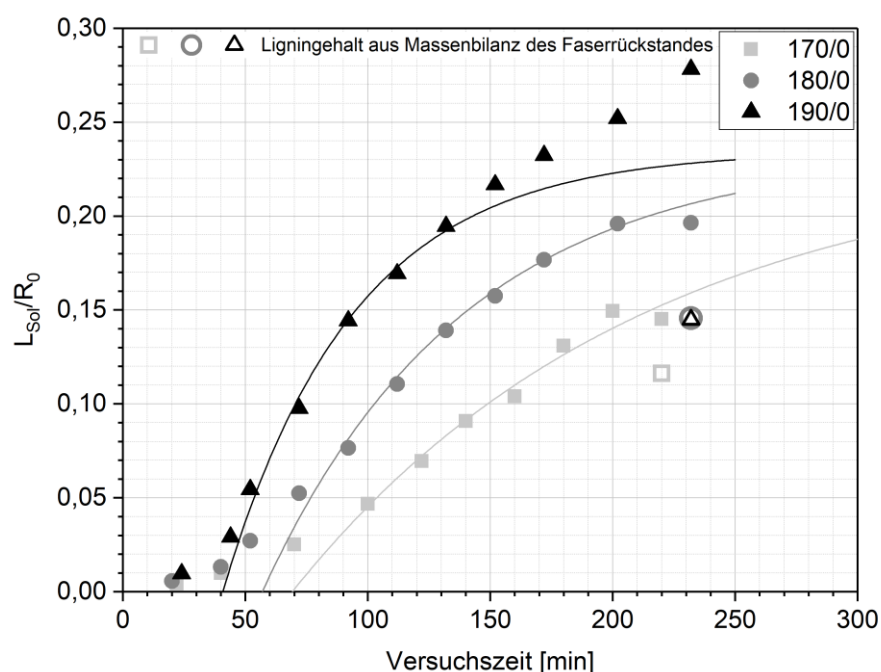


Abb. 4-11: Darstellung der Modellierung des Ligningehalts in der Aufschluslösung mittels eines Kinetikansatzes erster Ordnung der autokatalysierten Versuche.

In Abbildung 4-11 erfolgt weiterhin ein Vergleich mit der theoretischen Endkonzentration von Lignin in der Aufschluslösung, die sich aus der Massenbilanz mit dem Restligningehalt des Faserstoffes ergab. Dabei wird ersichtlich, dass die Werte vom Verlauf der Ligninkonzentration während des Prozesses abweichen. Die Abweichung ist umso größer, je höher die Aufschlusstemperatur war. Auch die Ligninmenge in den nach

Versuchsende ausgeschleusten Prozesslösungen war entsprechend geringer (s. Ligninbilanz Kap. 4.4.3). Folglich liegt im Prozessverlauf mehr Lignin gelöst vor, als in die finalen Produktströme gelangt. Der Vergleich mit den Produktlösungen zeigt, dass die Analysemethode zur Ligninbestimmung in Lösung nicht die Ursache für das Verhalten ist. Vielmehr scheint es zu einer Abscheidung bzw. Repräzipitation des Lignins am Faserrückstand zu kommen. Im folgenden Kapitel wird das Verhalten weiter untersucht.

4.1.2.4 Repräzipitation von Lignin am Faserrückstand

Die solubilierte Ligninmenge, die auf verschiedene Weisen bestimmt wurde, ist in Tabelle 4-1 dargestellt. Die Abweichung der im Prozess gelösten Ligninmenge von der in den ausgeschleusten Produktlösungen und dem Faserstoff zeigt, dass es im untersuchten Pilotmaßstab zu einer Abscheidung von Lignin am Faserrückstand kommt. Das Phänomen wurde auch im Labormaßstab von MacFarlane beobachtet [100]. Es erfolgte jedoch keine quantitative Auswertung.

Die Repräzipitation kann aufgrund einer Reduktion der Ethanolkonzentration oder der Abkühlung der Lösung erfolgen. Beide Voraussetzungen treten vor allem bei den Waschschritten mit Wasser auf. Im Idealfall sollte eine stempelartige Verdrängung der Aufschlusslösung mit der Waschlösung erfolgen. In der Praxis kommt es jedoch zu Strömungs- und Rückvermischungseffekten. Vor allem das Porenvolumen ist in seiner Zugänglichkeit für die Waschlösung limitiert. Es ist naheliegend, dass die Aufschlusslösung darin von der laminaren bzw. turbulenten Strömung nicht vollständig erfasst wird und der Stofftransport über die deutlich langsamere Diffusion erfolgt.

Zur Untersuchung des Phänomens erfolgte die Bilanzierung der Mengen des Lignins in der Aufschlusslösung, die auf das Porenvolumen entfällt. Die Berechnung wird am Beispiel des autokatalysierten Aufschlusses bei 170 °C dargestellt. Zunächst wurde das Porenvolumen von Buchenholz im Rohzustand (s. Kapitel 2.1.2.4) zugrunde gelegt (Gleichung 4.8). Während des Prozessverlaufs kommt es zu einem Zuwachs des Porenvolumens aufgrund der Extraktion der Holzinhaltsstoffe. Diese wurde in Näherung nach Gleichung 4.9 aus dem Massenverlust des Feststoffes über den Gesamtprozess sowie der Reindichte von Lignocellulose bestimmt. Aus dem bestimmten neuen Porenvolumen und der Ligninkonzentration in der Aufschlusslösung ergab sich dann ein Zahlenwert für die Ligninmenge im Porenvolumen (Gleichung 4.10). Die weiteren Ergebnisse sind in Tabelle 4-1 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

$$PV_0 = m_{R,0} \cdot PV_{Buche} = 70 \text{ kg} \cdot 0,82 \frac{\text{L}}{\text{kg}} = 57,4 \text{ L} \quad \text{Gl. 4.8}$$

$$PV_{Zuwachs} = \frac{m_{R,0} - m_{FS}}{\rho_{Rein}} = \frac{70 \text{ kg} - 41,5 \text{ kg}}{1,53 \text{ kg L}^{-1}} = 18,6 \text{ L} \quad \text{Gl. 4.9}$$

$$m_{L,PV} = (PV_0 + PV_{Zuwachs}) \cdot c_L = (57,4 + 18,6) \text{ L} \cdot 0,037 \frac{\text{kg}}{\text{L}} = 2,8 \text{ kg} \quad \text{Gl. 4.10}$$

PV_0 ...	Porenvolumen Rohstoff [L]
$m_{R,0}$...	Ausgangsmasse Rohstoff atro [kg]
PV_{Buche} ...	Porenvolumen Buche [L/kg]
$PV_{Zuwachs}$...	Zuwachs Porenvolumen während des Ausschlussprozesses [L]
m_{FS} ...	Masse Faserrückstand atro [kg]
ρ_{Rein} ...	Reindichte Lignocellulose [kg/L]
$m_{L,PV}$...	Masse Lignin im Porenvolumen [kg]
c_L ...	Ligninkonzentration in der Aufschlusslösung [kg/L]

Tab. 4-1: Bilanzierung einer möglichen Repräzipitation von Lignin aus der Aufschlusslösung im Porenvolumen.

Versuch Nr.	170/0	180/0	190/0
Lignin in Lösung während des Aufschlussprozesses [kg]	10,2	13,7	19,5
Lignin in ausgeschleusten Produktlösungen [kg]	7,6	11,8	10,1
Lignin in Lösung als Differenz Restlignin im Faserstoff [kg]	8,1	11,0	11,2
Lignindifferenz (Aufschluss – Produktlösungen) [kg]	2,6	1,9	8,2
Lignindifferenz (Aufschluss – Faserstoffbilanz) [kg]	2,1	2,8	9,4
Porenvolumen Rohstoff [L]	57,4	57,4	57,4
Zuwachs Porenvolumen Aufschluss [L]	18,6	19,6	21,2
Ligninkonzentration während des Aufschlussprozesses [kg/L]	0,037	0,05	0,07
Ligninmasse im Porenvolumen [kg]	2,8	3,9	5,5
Lignindifferenz (Aufschluss – Produktlösungen) [kg]	2,6	1,9	8,2
Lignindifferenz (Aufschluss – Faserstoffbilanz) [kg]	2,1	2,8	9,4

Die Bilanzierung ergab für die Versuche bei 170 °C und 180 °C eine gute Übereinstimmung der gelösten Ligninmenge im Porenvolumen mit der Lignindifferenz des Anteils im Prozessverlauf und den Endprodukten. Die Lignindifferenz war etwas niedriger. Dies deutet darauf hin, dass das Lignin im Porenvolumen nicht vollständig präzipitiert, sondern teilweise bei den Waschschrritten herausgetragen wird. Bei 190 °C ist die Abweichung der Werte deutlich höher. Hier ist die Differenz aus der Ligninbilanz höher als der im Porenvolumen befindliche Ligninanteil. Unter den Bedingungen kommt es scheinbar in hohem Maße zu einer Abscheidung von Lignin und von durch Kondensationsprozesse aus den Kohlenhydratbestandteilen entstandenem Pseudolignin in der Pilotanlage. Diese war auch in den Proben als Bildung einer klebrigen, teerartigen Substanz zu beobachten, die am Glasboden der Probeflaschen abgeschieden wurde. Infolgedessen wird die Ligninbilanz verfälscht. Handlungsempfehlungen zur Vermeidung der Repräzipitation für den Umsatz im großtechnischen Maßstab werden in Kapitel 4.4.7.2 gegeben.

4.1.3 Modellierung der Hemicellulosesolubilisierung

Die Verläufe der Konzentrationen der Hauptkomponenten der Hemicellulosefraktion (Xylose, Arabinose, Rhamnose) und des Hauptabbauproduktes Furfural wurden in der Aufschlusslösung analysiert. Da Xylan im Buchenholz den größten Anteil der Hemicellulosefraktion darstellt, liegt der Fokus dieser Arbeit auf dessen Betrachtung. In der Literatur werden verschiedene Modelle der Solubilisierung und des Abbaus von Xylan im sauren Milieu beschrieben (s. Kapitel 2.2.3.2, S. 38). In diesem Kapitel erfolgt die Anpassung eines empirischen und eines mechanistischen Modells an die Prozessverläufe des Organosolvaufschlusses im Pilotmaßstab.

4.1.3.1 Empirisches Modell aus der statistischen Versuchsplanung

Die Auswertung des zentral zusammengesetzten statistischen Versuchsplanes (Anhang C) ergab die graphische Darstellung der Zielgrößen in Abhängigkeit der Aufschlussparameter Temperatur, Schwefelsäureeinsatz und der mittels des H-Faktormodells um die Aufheizzeit korrigierten Versuchszeit. Das Wirkungsflächendiagramm der solubilierten Xylosemenge, die in Monomerform in der Aufschlusslösung vorlag, ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Die höchste Ausbeute monomerer Xylose ergibt sich im betrachteten Parameterraum bei hoher Schwefelsäurekonzentration und einer Temperatur von 170 °C mit ca. 18 % der Xylanmenge aus dem Rohstoff. Die Bedingungen ergeben sich aus der katalytischen Wirkung der Schwefelsäure auf die Hydrolyse

des Xylans. Wenn die Produktanwendung Monomere erfordert, werden diese Parameter empfohlen. Ein Temperaturanstieg führt bei erhöhtem Schwefelsäureeinsatz aufgrund von Abbau- und Kondensationsreaktionen zur Verringerung des Xylosegehaltes in der Aufschlusslösung.

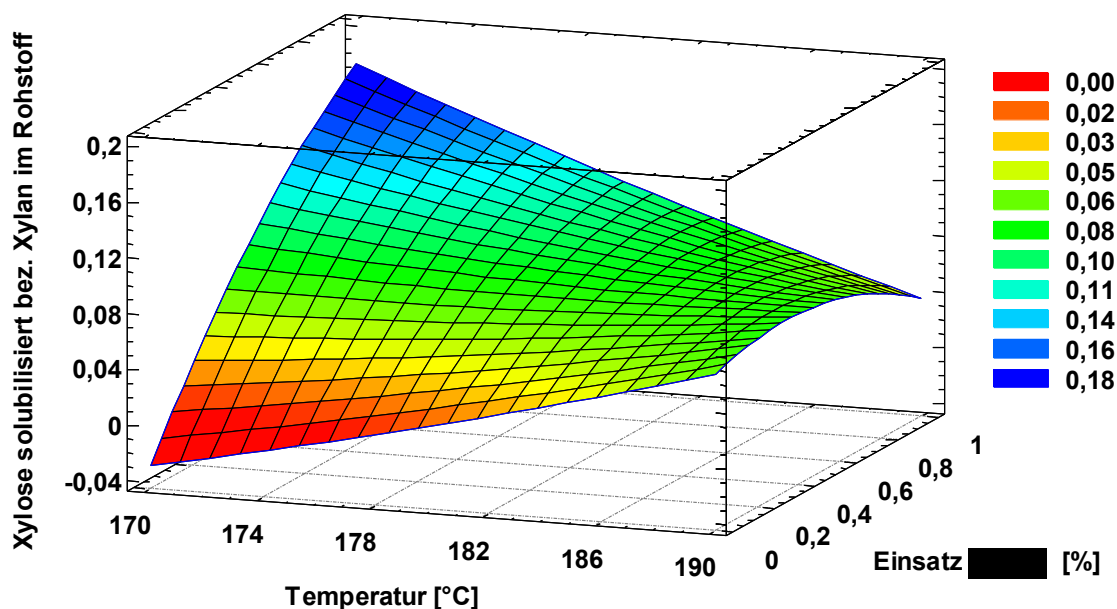


Abb. 4-12: Anteil der solubilisierten Xylose in der Aufschlusslösung als Xylanstoffmengen-äquivalent in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 89,59\%$).

Der Gesamtanteil des solubilisierten Xylans, inklusive dem Oligomeranteil, ist in Abbildung 4-13 dargestellt. Er ergibt sich nach der Totalhydrolyse der Aufschlusslösung. Hier wird ersichtlich, dass im betrachteten Parameterraum maximal ca. 38 % des Xylans in der Aufschlusslösung zu finden sind. Die größte Ausbeute wird bei den milderen Versuchsbedingungen erzielt. Vor allem der Zusatz von Schwefelsäure führt zu einer Abnahme der Ausbeute aufgrund der katalytischen Wirkung auf Abbau- und Kondensationsprozesse. Dies spiegelt sich auch in einem Anstieg der Furfuralkonzentration wieder.

In Abbildung 4-14 ist die Furfuralbildung bei verschiedenen Aufschlussbedingungen dargestellt. Hier zeigt sich im betrachteten Parameterfeld eine große Variation der Werte. Während unter milden Versuchsbedingungen ca. 6 % des Xylans im Rohstoff in Furfural umgewandelt wird, steigt der Anteil unter Schwefelsäurezusatz und bei Temperaturerhöhung auf 42 % an. Im Prozessverlauf weiter abgebautes Furfural wird dabei nicht

erfasst. Auch die Bildung von Furfural aus den anderen Hemicellulosebestandteilen wird nicht berücksichtigt.

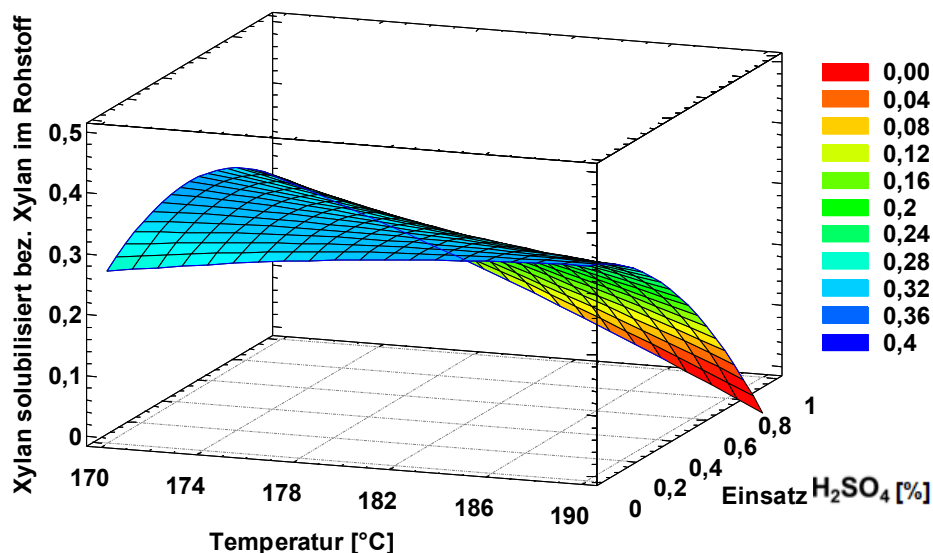


Abb. 4-13: Anteil des solubilierten Xylans (Bestimmung nach Totalhydrolyse) in der Aufschlusslösung in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 80,72\%$).

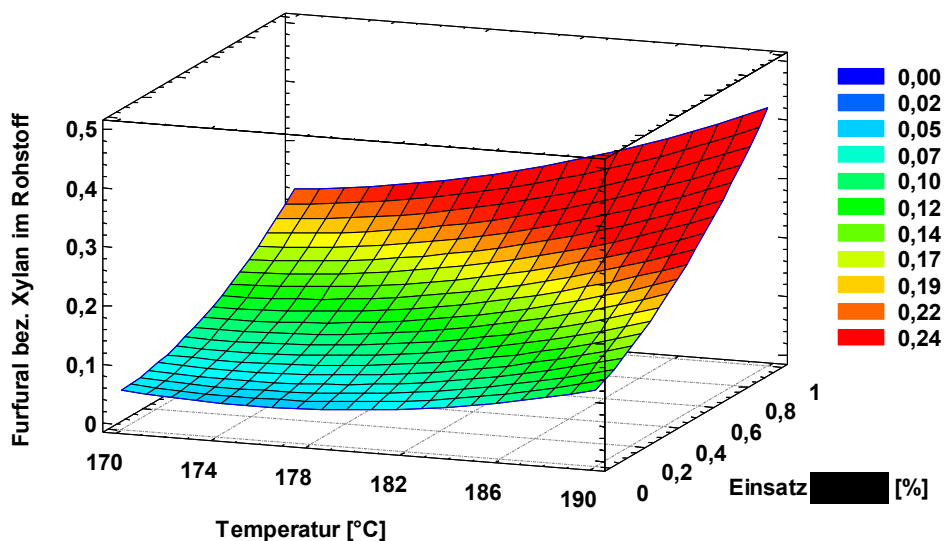


Abb. 4-14: Furfuralanteil in der Aufschlusslösung als Xylanstoffmengenäquivalent in Abhängigkeit der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes bei einer korrigierten Versuchszeit von 125 min ($R^2 = 89,36\%$).

Die Modellgleichungen sind im Anhang D dargestellt. Dabei wurden die Faktoren unter einem Signifikanzniveau von 5 % eliminiert. Dies führt zu einer Verringerung des Korrelationskoeffizienten R^2 . Dieser ist wie bei dem Modell der Ligninkonzentration als verhältnismäßig gering einzustufen. Dies wird auf die in Kapitel 4.1.1 beschriebenen

Störgrößen zurückgeführt. Dennoch erlauben die Modelle auf Basis eines geringen Versuchs- und Probenaufwandes eine Schätzung der Zielgrößen im gewählten Parameterraum und einen Überblick über die Auswirkungen bei Änderung der Parameter.

4.1.3.2 Modellierung als Folgereaktion erster Ordnung

Ermittlung der Kinetikkonstanten der Xylansolubilisierung

Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Globalkinetik der Xylosesolubilisierung und des -abbaus bzw. der Reaktion zu Kondensationsprodukten stellt eine Betrachtung beider Vorgänge als Folgereaktion erster Ordnung dar (vgl. Kapitel 2.2.3.2). Parajo gelang eine gute Abbildung des Prozessverlaufes mit diesem Ansatz [131]. Im Folgenden wird die Anpassung des Modells (Gleichung 4.11) an die Prozessverläufe aus dem Pilotmaßstab vorgenommen.

$$X_R \xrightarrow{k_{X1}} X_{Sol} \xrightarrow{k_{X2}} X_{Deg}$$

$$X_{Sol} = \frac{k_{X1} \cdot [X_R]_0}{k_{X2} - k_{X1}} \cdot (e^{-k_{X1}t} - e^{-k_{X2}t}) \quad \text{Gl. 4.11}$$

X_R ...	Xylan im Rohstoff
X_{Sol} ...	Xylan solubilisiert
X_{Deg} ...	Xylan abgebaut
$X_{R,0}$...	Ausgangsmenge Xylan im Rohstoff
k_{X1} ...	Geschwindigkeitskonstante Xylansolubilisierung
k_{X2} ...	Geschwindigkeitskonstante Xylanabbau
t ...	Zeit

Die solubilisierete Xylanmenge ergab sich aus der Xylosekonzentration in der Aufschlusslösung nach Totalhydrolyse. Die Korrektur der Versuchszeit in der Aufheizphase über das H-Faktormodell führte zu keiner Verbesserung bei der Modellanpassung. Stattdessen wurde ein verzögerter Prozessbeginn durch das Einführen einer Anlaufphase t_{lag} abgebildet. Diese wurde so gewählt, dass die Modell-anpassung den höchsten Regressionskoeffizienten ergab. Die Ergebnisse der Modellierung der durchgeführten Versuche sind in den Diagrammen in Abbildung 4-15 dargestellt. Die Zahlenwerte können dem Anhang D (Tab. 7-10) entnommen werden. Die Modellierung zeigt hohe Regressionen, mehrheitlich von über 99 %.

4 Ergebnisse und Diskussion

Mit Ausnahme der mildesten Bedingungen ist nach dem Erreichen eines Maximums eine Abnahme der Xylankonzentration im Versuchsverlauf erkennbar. An diesem Punkt übersteigt der Xyloseabbau die Zunahme durch eine weitere Solubilisierung. Eine maximale Xylankonzentration wird beim Einsatz von 0,5 % Schwefelsäure und 170 °C Aufschlusstemperatur erzielt. Dann liegen 40 % des im Buchenholz enthaltenen Xylans in Lösung vor. Diese Aufschlussbedingungen wurden auch im Rahmen des BMEL-Forschungsprojektes „Lignocellulose-Bioraffinerie: Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2)“ beim Scale-up in den 10 L Maßstab gewählt [8]. Der Einsatz einer höheren Schwefelsäurekonzentration führt zum schnelleren Abbau von Xylan aufgrund der katalytischen Wirkung der Schwefelsäure auf die Kondensations- und Abbauprozesse.

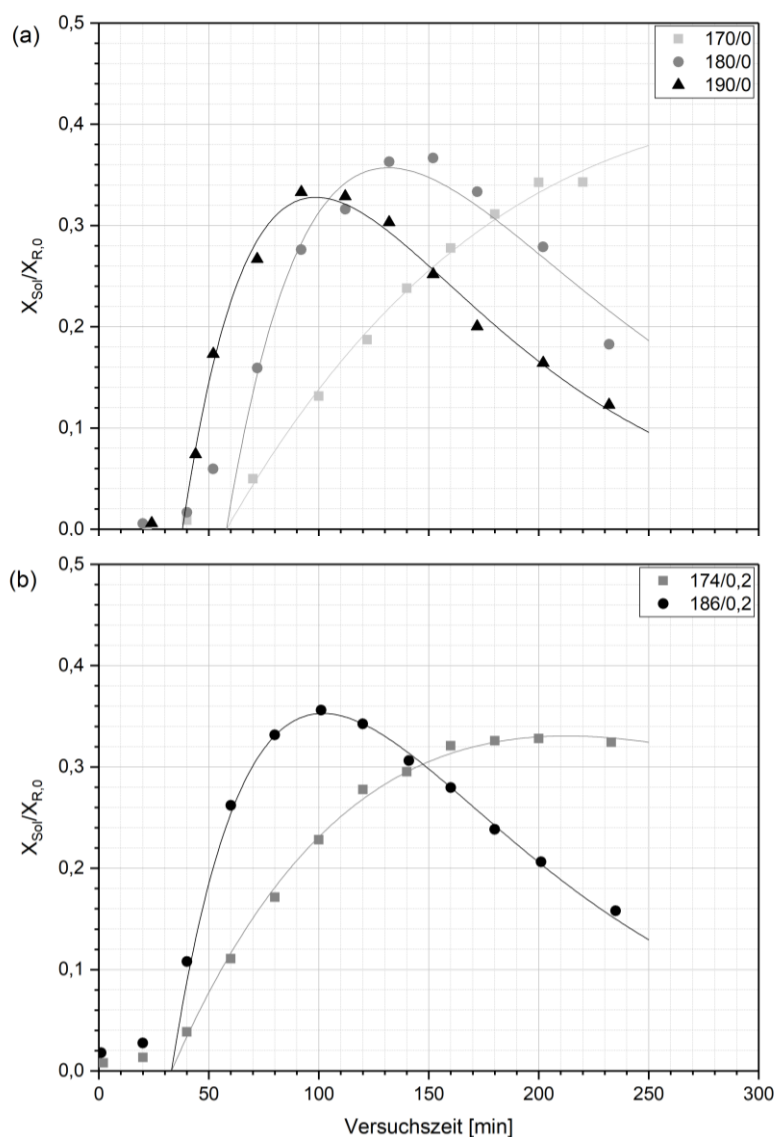


Abb. 4-15(I): Modellierung des Prozessverlaufes der solubilisierten Xylanmenge mittels homogener Folgereaktion erster Ordnung.

4 Ergebnisse und Diskussion

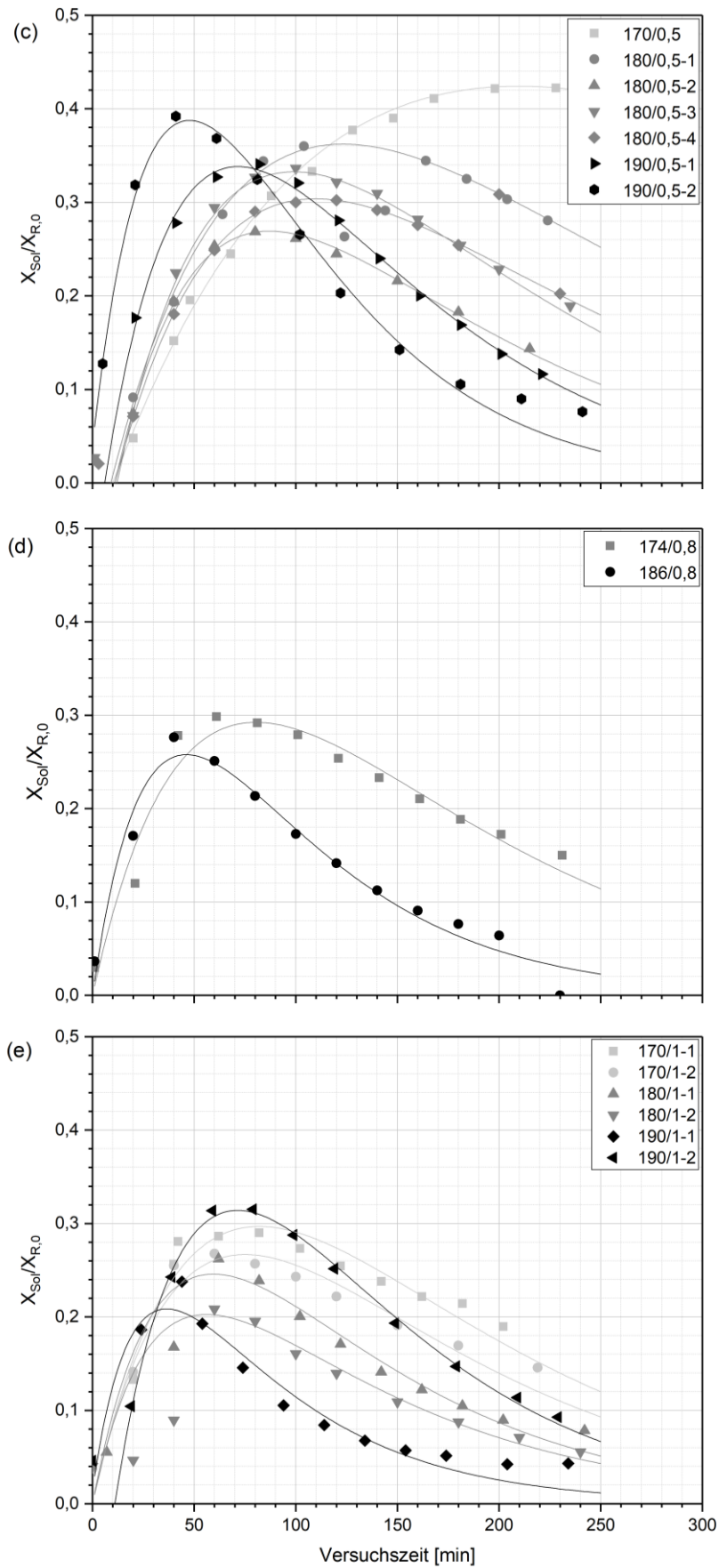


Abb. 4-15(II): Modellierung des Prozessverlaufes der solubilisierten Xylanmenge mittels homogener Folgereaktion erster Ordnung.

Die Abweichungen der Verläufe zwischen den Reproduktionsversuchen bei 180 °C und 0,5 % Schwefelsäure (bezogen auf den trockenen Rohstoff) sind höher als bei der Delignifizierung. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass der Prozess sensitiver auf Änderungen des pH-Wertes reagiert. Auch bei den weiteren Wiederholungsversuchen offenbarten sich Unterschiede in der Reproduzierbarkeit. Vor allem bei 190°C und 1 % Schwefelsäure (bezogen auf den trockenen Rohstoff) ist der Unterschied maßgeblich. Hier fiel bei der Analyse auf, dass der pH-Wert beim abweichenden Versuch 190/1-2 mit 3,1 deutlich höher als bei den Bedingungen zu erwarten war (2,7 bei 190/1-1). Dies könnte auf den höheren Ethanolgehalt bei diesem Versuch zurückgeführt werden, bei dem Schwefelsäure weniger stark dissoziiert wird.

Wie bei der Delignifizierung zeigt die Anlaufphase t_{Lag} bis zum Beginn der Xylansolubilisierung eine Abhängigkeit vom mittleren pH-Wert der Versuche (s. Abbildung 4-16). Die Zeit beschreibt die Verzögerung, mit der die ersten Produkte detektiert werden können. Sie steigt mit zunehmendem pH-Wert. Der Zusatz von Schwefelsäure verringert die Zeit aufgrund der katalytischen Wirkung. Wie bei der Delignifizierung ergibt sich die Verzögerung aus der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit in der Initialphase. Die langsame Delignifizierung beeinflusst auch die Xylansolubilisierung, da Xylan an das Lignin gebunden ist und die Zugänglichkeit der Xylanketten durch das Vorhandensein von Lignin erschwert wird. Dies wird durch Abbildung 4-17 belegt, in der die Werte der Anlaufphasen bei vielen Versuchen nahezu übereinstimmen.

Ermittlung der Aktivierungsenergie

Die Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergien der beiden Teilreaktionen, die die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Temperatur darstellt, erfolgt in den Arrheniusdiagrammen Abbildung 4-18 und Abbildung 4-19. Die Zahlenwerte sind im Anhang D (Tab. 7-11) dargestellt. Vor allem bei den autokatalysierten Versuchen sind Abweichungen von dem linearen Verlauf zu erkennen. Diese führen zu geringeren Regressionskoeffizienten von 81 – 87 %. Der Verlauf kann auf eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus innerhalb des betrachteten Temperaturbereichs hinweisen. Bei höheren Temperaturen kann das reaktionslimitierte System zu einer Stofftransportlimitierung übergehen. Um den Verlauf zu bestätigen, sollten weitere Versuche ergänzt werden. Im Rahmen der Arbeit war die Versuchsanzahl aufgrund der hohen Auslastung der Pilotanlage begrenzt. In Abhängigkeit des Schwefelsäureeinsatzes wurden Werte von 36 bis 145 kJ/mol für die Xylansolubilisierung und 54 bis 156 kJ/mol

für den Xyloseabbau bestimmt. Die Werte liegen im Bereich der gewonnenen Daten der Delignifizierung. Dies kann auch den direkten Zusammenhang beider Prozesse zeigen. Ein direkter Vergleich mit Literaturdaten war aufgrund verschiedener gewählter Modelle nur begrenzt möglich.

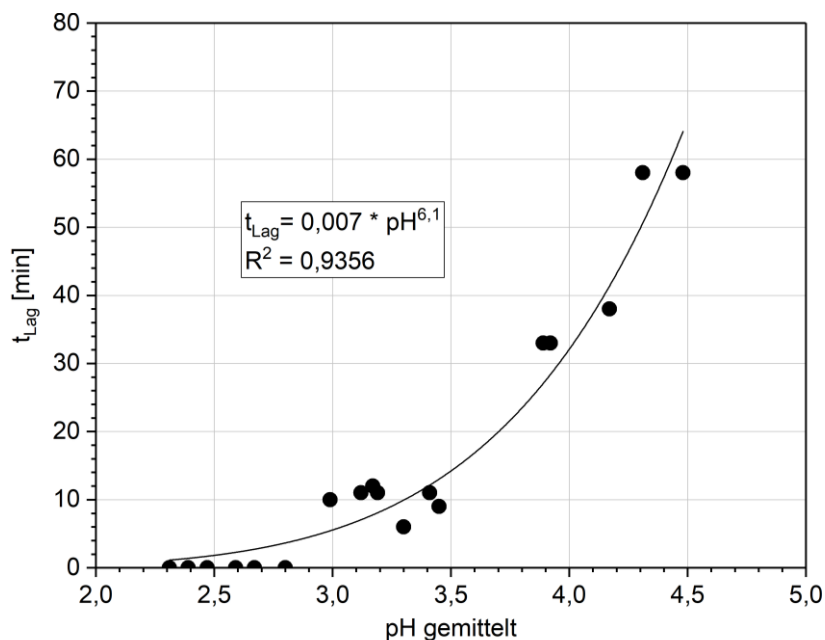


Abb. 4-16: Anlaufphase bis zum Beginn der Xylansolubilisierung in Abhängigkeit des mittleren pH-Wertes der Versuche.

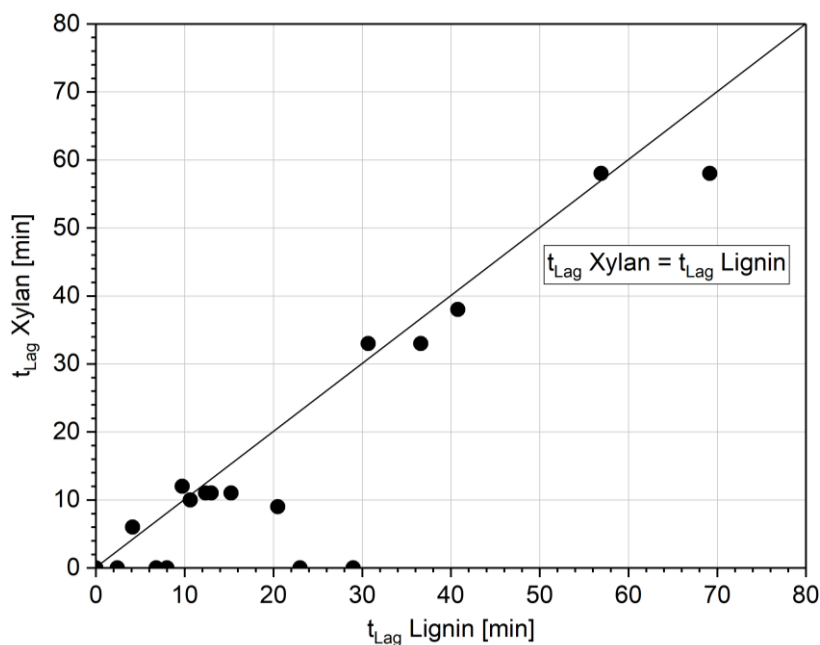


Abb. 4-17: Zusammenhang der Anlaufphasen t_{Lag} bei der Xylansolubilisierung und Delignifizierung.

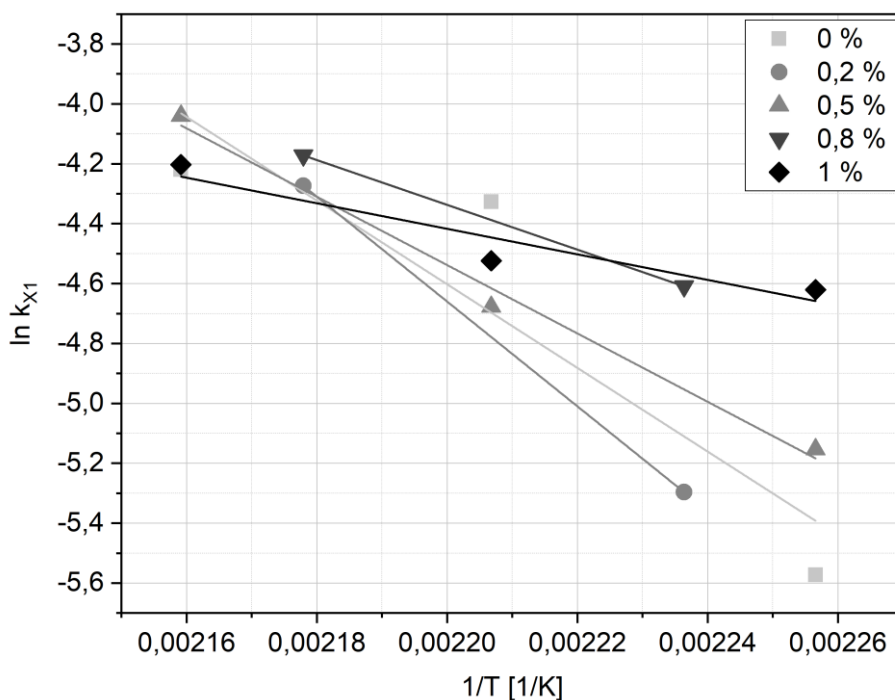


Abb. 4-18: Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Xylansolubilisierung.

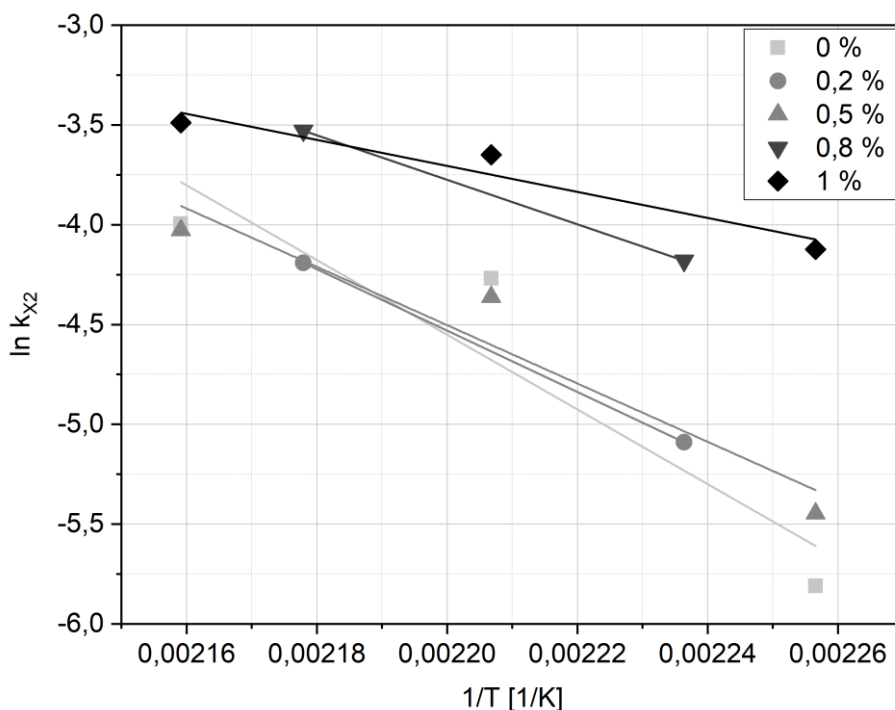


Abb. 4-19: Arrheniusdiagramm zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Xylanabbaus.

Es konnte in Abbildung 4-20 eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Schwefelsäureeinsatz gefunden werden. Diese macht deutlich, dass der Temperatureinfluss auf die Reaktion umso kleiner ist, je mehr Schwefelsäure eingesetzt wird. Im katalysierten System wirken sich also Temperaturänderungen weniger stark aus.

Möglicherweise erfolgt hier eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes von der Reaktion zum Stofftransport. In Anbetracht des Energiebedarfes, der mit einer Erhöhung der Aufschlussstemperatur einhergeht, ist es ratsam, bei Schwefelsäurezusatz niedrigere Temperaturen von 170 °C einzusetzen.

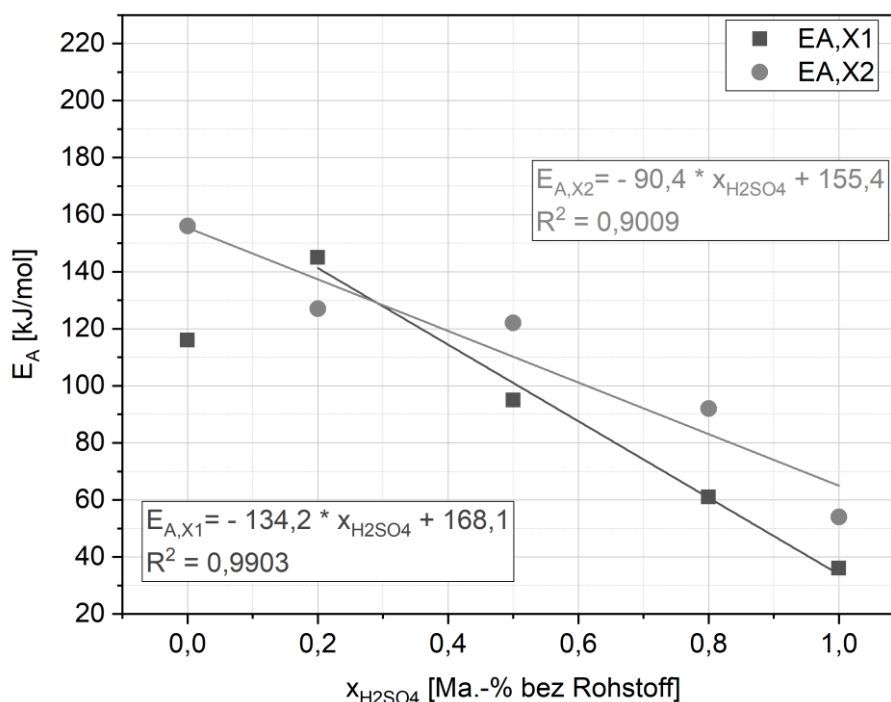


Abb. 4-20: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Schwefelsäureeinsatz.

4.1.3.3 Bewertung der Prozessmodelle

Das unter geringem Versuchsaufwand gewonnene empirische Modell erlaubt eine Abschätzung der Produktausbeuten im gesamten untersuchten Parameterraum. Die Genauigkeit der Vorhersage ist jedoch aufgrund einer Vielzahl von Einflussgrößen auf den Prozess begrenzt. Dagegen konnte der Prozessverlauf ausgewählter Versuche sehr gut mit dem Globalkinetikmodell einer Folgereaktion erster Ordnung beschrieben werden. Über die scheinbare Aktivierungsenergie gelang es auch, eine Temperaturabhängigkeit bei den verschiedenen untersuchten Schwefelsäureeinsatzmengen zu finden. Ein Maximum der solubilisierten Xylanmenge wurde mit beiden Modellen bei moderatem Schwefelsäureeinsatz von 0,5 % (bezogen auf den Rohstoff) und einer vergleichsweise geringen Prozesstemperatur von 170 °C, mit ca. 40 % des Xylan-gehaltes im Buchenholz bestimmt. Diese Ausbeute ist als gering einzustufen. Um eine vollständige Verwertung der Hemicellulosefraktion anzustreben, sollte auch der im Faserstoff verbleibende Anteil, sowie die Abbauprodukte (vor allem Furfural) verwertet werden. Die Bilanzierung erfolgt für einen Versuch in Kapitel 4.4.4.

Das mechanistische Modell der solubilisierten Xylanmenge erlaubt zusätzlich die Darstellung der abgebauten Xylanmenge. Damit kann neben dem bestimmten Anteil des Furfuralgehaltes auch der analytisch nicht bestimmbare Anteil der Kondensationsprodukte und weiteren Abbauprodukte abgeschätzt werden. Ein Beispielverlauf ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Um den in der Regel nicht nutzbaren Anteil dieser Komponenten gering zu halten, sollte bei möglichst milden Bedingungen gearbeitet werden.

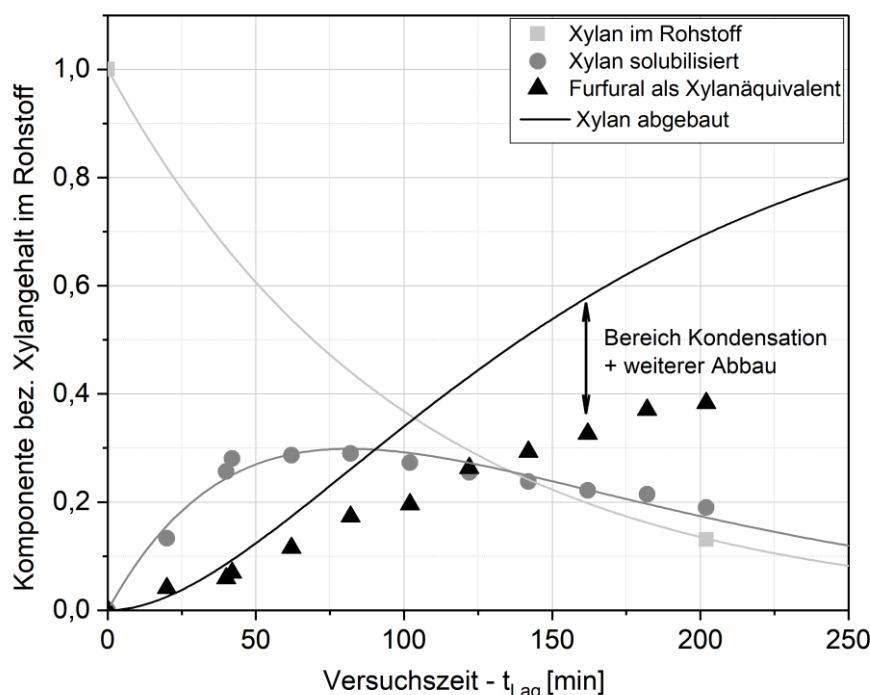


Abb. 4-21: Modell der Xylansolubilisierung und des -abbaus nach einer Folgereaktion erster Ordnung (Versuch 170/1-1).

4.2 Ausbeuten und Charakterisierung der Produkte

Neben den Ausbeuten der einzelnen Produktfraktionen des Organosolvprozesses sind ihre Eigenschaften entscheidend für potenzielle Anwendungen. Beide Faktoren bestimmen die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Außerdem gibt die Produktcharakterisierung Hinweise auf während des Prozesses stattfindende Reaktionen. Um einen Eindruck der Bandbreite der Produkteigenschaften in Abhängigkeit der Aufschlussparameter zu bekommen, wurden ausgewählte Proben analysiert. Nach Möglichkeit wurden Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeiten entwickelt. Es wurden ausgewählte Ligninproben aus dem Versuchsprogramm (Tabelle 3-3) charakterisiert. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der zugehörigen Hemicelluloselösungen

untersucht. Zur Analyse der Faserstofffraktion wurden die Produkte des Versuchsprogrammes zur Faserbereitstellung (Tabelle 3-4) ausgewählt.

4.2.1 Cellulosefraktion

Zur Analyse der Cellulosefraktion wurden Faserstoffrückstände aus dem in Tabelle 3-4 dargestellten Versuchsprogramm analysiert. Bei den Versuchen bei 170 °C und 0,5 bzw. 1 % Schwefelsäurezusatz (bezogen auf den Rohstoff atro) waren weitere Versuchsdaten aus dem Betrieb der Pilotanlage verfügbar. Diese wurden genutzt, um die Standardabweichung der Ergebnisse darzustellen. Es sind keine Ergebnisse für einen Schwefelsäureeinsatz von weniger als 0,5 % verfügbar, da die Delignifizierung in diesen Fällen im gewählten Intensitätsbereich (H-Faktor 1000) zu gering wäre, um eine Entladung des Faserrückstandes zu ermöglichen.

4.2.1.1 Ausbeuten und Zusammensetzung der Cellulosefraktion

Die Ergebnisse der Faserstoffausbeuten und -zusammensetzung sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tab. 4-2: Faserstoffausbeute und -zusammensetzung (Analyse vor Sortierung).

Bezeichnung	Faserstoffausbeute, unsortiert (±STABW; n)	Splitteranteil	Faserstoffausbeute sortiert	Anteil Restlignin	Anteil Cellulose	Anteil Xylan
170/0,5	61,7% (± 5,2%; 22)	15,9%	51,9%	17,2%	55,2%	14,2%
170/0,75	55,2%	11,2%	49,0%	15,8%	62,6%	11,5%
170/1	52,2% (± 4,2%; 36)	5,9%	49,1%	15,1%	69,3%	13,6%
170/1,1	49,3%	3,7%	47,5%	16,4%	75,6%	7,0%
170/1,25	44,5%	2,3%	43,4%	14,9%	68,0%	5,5%
170/1,5	34,2%	1,8%	33,6%	14,0%	73,4%	2,8%
180/0,5	55,8%	3,6%	53,8%	10,4%	64,5%	13,6%
180/1	49,8%	1,0%	49,3%	15,3%	74,8%	6,0%

Die Faserstoffausbeute zeigte eine Abhängigkeit vom Schwefelsäureeinsatz, die mit einem linearen Zusammenhang beschrieben werden kann (s. Abb. 4-22). Mit steigendem Schwefelsäureeinsatz kommt es zur Abnahme der Faserstoffausbeute. Bis zu einem Schwefelsäureeinsatz von 1,1 % ist dies im Wesentlichen durch einen hohen Anteil unaufgeschlossener Holzsplitter zu erklären. Der Splitteranteil nimmt bis zum Einsatz von 1,1 % Schwefelsäure deutlich ab und stagniert anschließend bei ca. 3 % des Rohstoffeinsatzes. Die Modellgleichungen können dem Anhang D entnommen werden.

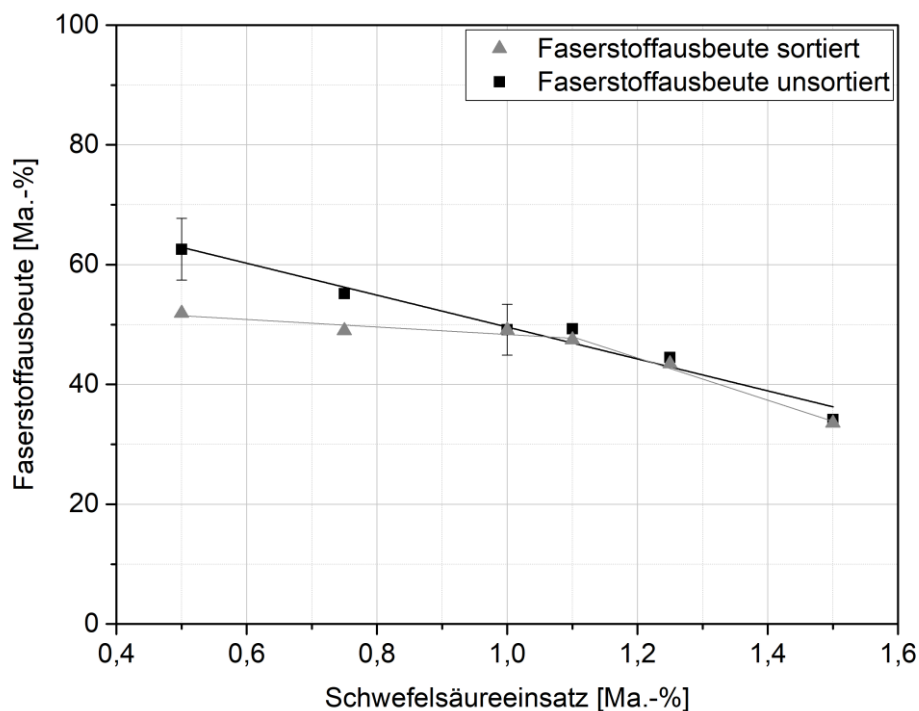


Abb. 4-22: Ausbeute der Faserstofffraktion in Abhängigkeit des Schwefelsäureeinsatzes bei einer Aufschlusstemperatur von 170 °C.

Der Anteil der extrahierbaren Komponenten, hauptsächlich Lignin und Xylose an der Zusammensetzung sinkt linear mit zunehmendem Schwefelsäureeinsatz (Abb. 4-23). Außerdem kann es bei höheren Säurekonzentrationen zunehmend zum Abbau von Cellulose kommen. Wenn dabei die Faserstruktur aufgelöst wird, kann ein Teil des Faserstoffes das Sieb der Schneckenpresse bei der Separation passieren und nicht quantifiziert werden.

Auch bei höheren Schwefelsäureeinsatzmengen ist der Restligningehalt des Faserstoffes mit mindestens 14 % der Faserstofftrockenmasse als relativ hoch zu bewerten. Dies kann mit dem Repräzipitieren des Lignins und einer ungenügenden Wascheffizienz begründet werden. Auf das Phänomen und Optimierungsmöglichkeiten wird in Kapitel 4.4.7.2 eingegangen. Durch eine nachgeschaltete ethanolische Wäsche nach der Desintegration des Faserstoffes konnte der Restligningehalt um ca. 5 % gesenkt werden. Danach werden vergleichbare Restligningehalte zum Forschungsprojekt „Lignocellulose-Bioraffinerie - Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2)“ erzielt [8]. Darin wurde beim Aufschluss von 6 kg Buchenholz im 30 L-Maßstab bei 170 °C und 0,7 % Schwefelsäureeinsatz über 90 min ein Restligningehalt von 12,2 % erzielt.

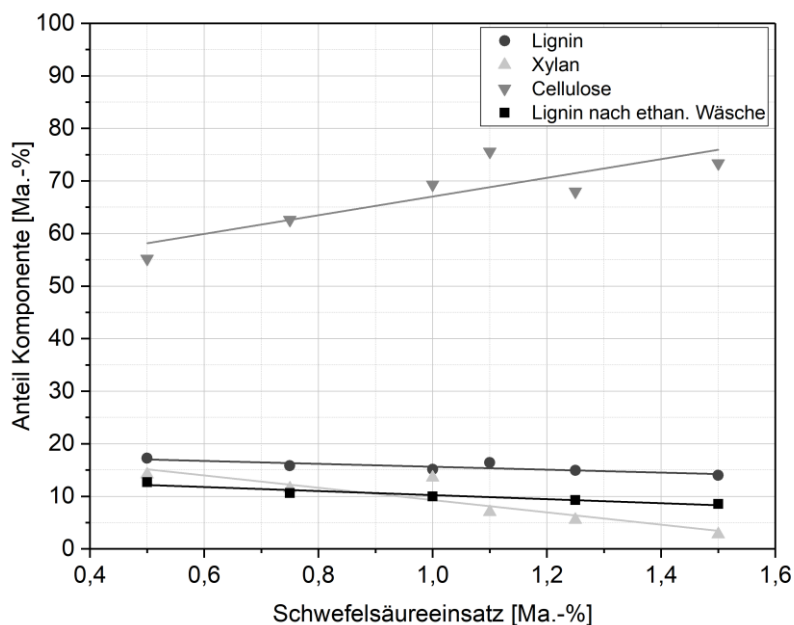


Abb. 4-23: Zusammensetzung des Faserrückstandes in Abhängigkeit des Schwefelsäureeinsatzes.

4.2.1.2 Molekulargewichtsverteilung und Polymerisationsgrad (DP) der Cellulosefraktion

Das Molekulargewicht der Cellulosefraktionen zeigte im Massenmittel Werte zwischen 150.000 und 900.000 g/mol (Abb. 4-24). Es wurde vom unsortierten Faserstoff bestimmt. Mit einem hohen Bestimmtheitsmaß konnte eine lineare Abhängigkeit vom Schwefelsäureeinsatz gefunden werden. Für die Werte bei 180 °C sollte der Verlauf mit weiteren Punkten bestätigt werden. Aus den Werten ergibt sich ein mittlerer DP zwischen 950 und 5.550. Der Vergleich zu nativem Werten (Tab. 2-2, ca. 4.000 für Buche) zeigt, dass die Cellulose unter milden Bedingungen nahezu unverändert ist, während die Ketten bei Schwefelsäurezusatz teilweise gespalten werden. Der DP kann mithilfe der gewonnenen Daten durch die Auswahl der Aufschlussbedingungen eingestellt werden. Dies ist vor allem für Anwendungen im Chemiezellstoffbereich relevant, die das Auflösen der Cellulose erfordern.

Der Zusammenhang des DP's und der spezifischen Grenzviskosität wird in Abbildung 4-25 dargestellt. Er zeigte Abweichungen zu den Modellparametern, die durch Marx und Figini bestimmt wurden [156]. Daher erfolgte eine Anpassung der Modellparameter. Die Abweichungen ergeben sich möglicherweise daraus, dass ungebleichte Faserstoffe analysiert wurden. Es konnte bei beiden Analysemethoden kein vollständiges Auflösen des Faserstoffes sichergestellt werden. Vor allem die enthaltenen unaufgeschlossenen Holzsplitter verfälschen das Ergebnis möglicherweise. Dennoch kann das Verfahren der

4 Ergebnisse und Diskussion

Viskositätsbestimmung unter verhältnismäßig geringerem Aufwand Schätzwerte für den DP liefern. Somit kann es zur Prozessüberwachung, auch im großen Maßstab beitragen. Zukünftig sollte der sortierte Faserstoff analysiert werden, was im Verlauf der Arbeit nicht möglich war, da das Gerät zur Splittersortierung erst später beschafft wurde.

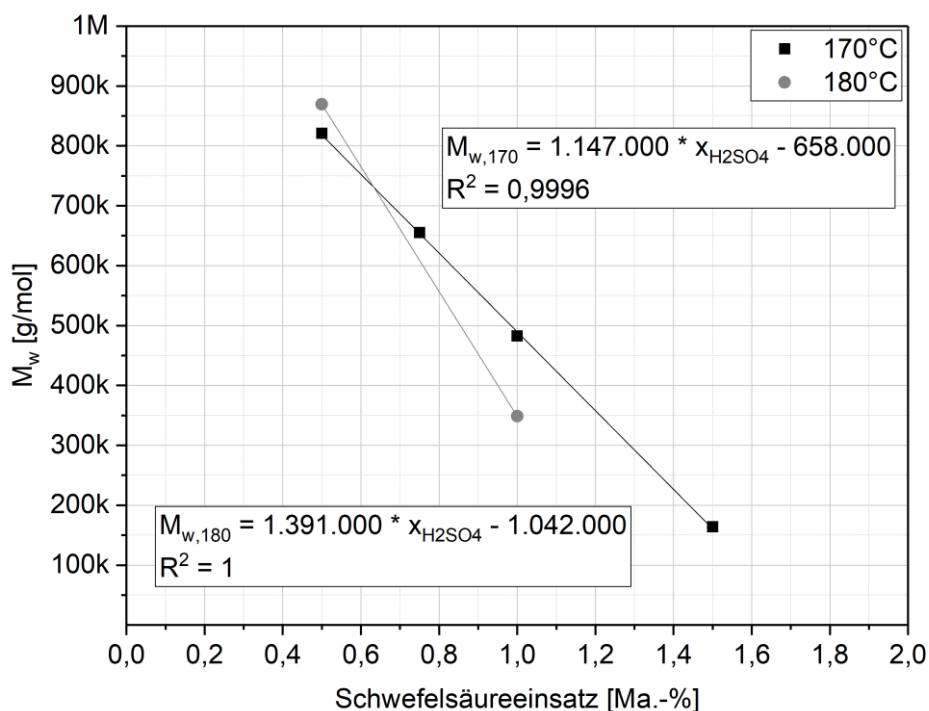


Abb. 4-24: Molekulargewichtsverteilung (Massenmittel M_w) der Faserstofffraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen.

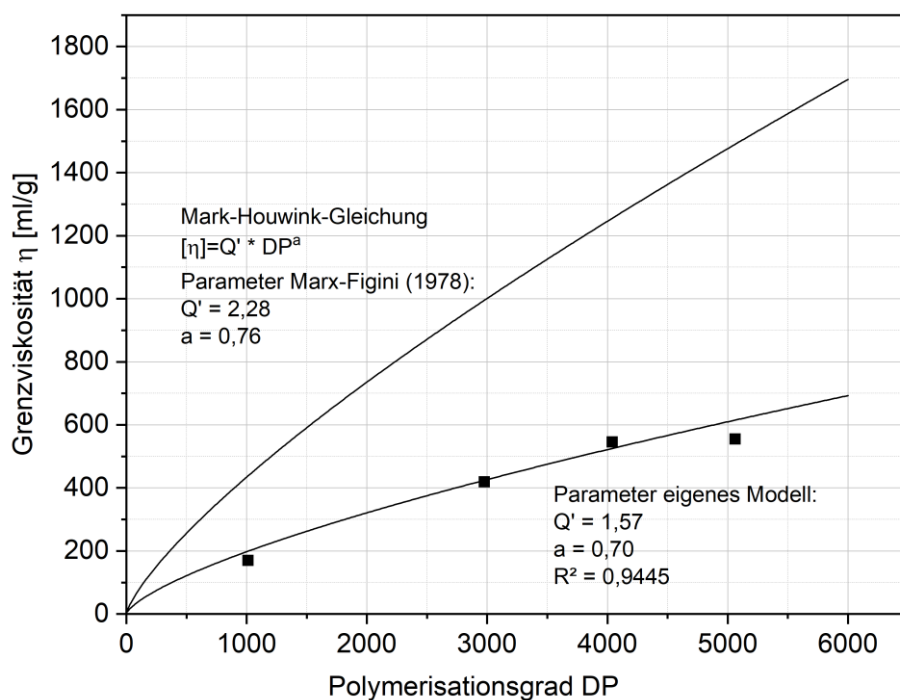


Abb. 4-25: Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und DP der Faserstofffraktion.

4.2.1.3 Enzymatische Hydrolysierbarkeit des Faserstoffes

Wenn die Faserstofffraktion des Organosolvaufschlusses weiter zu fermentierbaren Zuckern umgewandelt werden soll, ist ihre enzymatische Hydrolysierbarkeit ein wichtiges Kriterium. Sie wurde für verschiedene Faserstoffe unter vergleichbaren Bedingungen im Labormaßstab bestimmt. Das Ergebnis (Abb. 4-26) zeigt bei der enzymatischen Hydrolyse eine Abhängigkeit des Celluloseumsatzes von der beim Aufschluss eingesetzten Schwefelsäuremenge. Um die Ausbeute über den Gesamtprozess zu betrachten, muss auch die Celluloseausbeute beim Aufschluss berücksichtigt werden. Nach Multiplikation beider, ergibt sich ein Optimum für eine Aufschlusstemperatur von 170 °C bei einem Schwefelsäureeinsatz zwischen 1 und 1,25 Ma.-% (bez. Rohstoff atro). Der Gesamtcelluloseumsatz zu Glucose beträgt dann ca. 75 %.

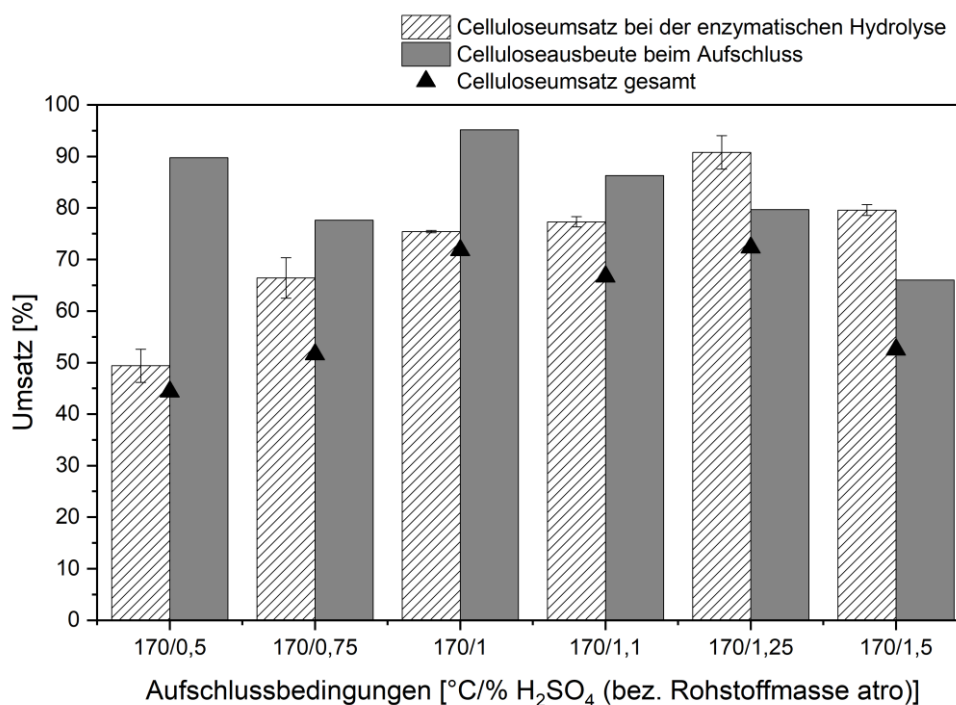


Abb. 4-26: Celluloseumsatz der enzymatischen Hydrolyse des Faserstoffes und des Aufschlusses.

Als Ursache für eine Steigerung der Glucoseausbeute werden unter anderen ein sinkender Ligningehalt oder ein sinkender DP angeführt (s. Kapitel 2.1.2.1, S.7). Abbildung 4-27 zeigt die Abhängigkeit der Glucan ausbeute vom Massenmittel des Molekulargewichtes der Faserstofffraktion. Dabei ist mit hohem Korrelationskoeffizient ein Zusammenhang erkennbar. Dieser wurde erstmals als Modell dargestellt. Dagegen zeigte die Abhängigkeit vom Restligningehalt keinen klaren Zusammenhang.

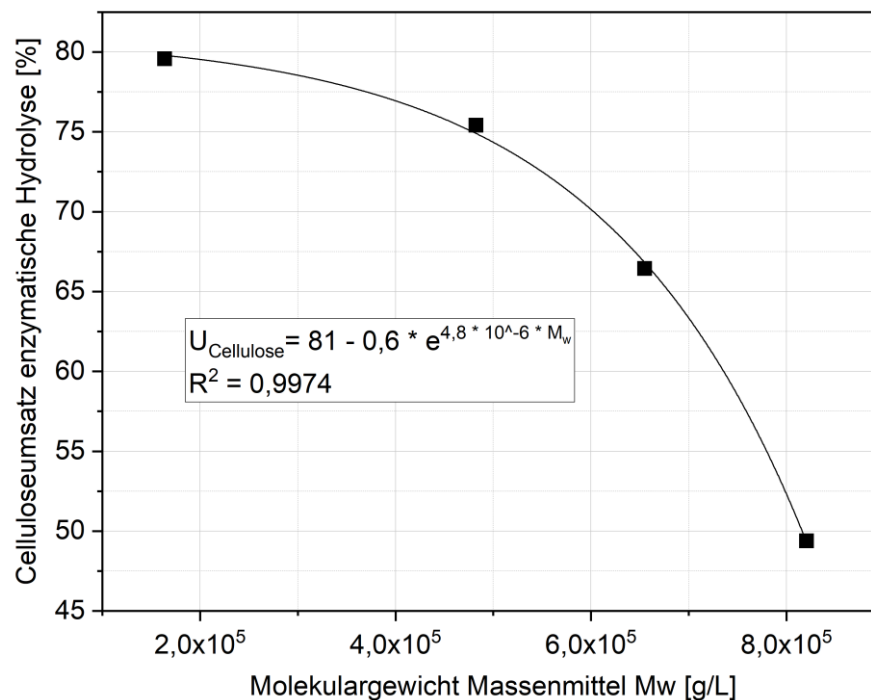


Abb. 4-27: Celluloseumsatz nach enzymatischer Hydrolyse der Faserstofffraktion in Abhängigkeit des Molekulargewichtes (Massenmittel).

4.2.2 Ligninfraktion

Die Arbeiten im 400 L-Pilotmaßstab ermöglichten, im Vergleich zu Laborstudien, die Entnahme größerer Proben der Aufschlusslösung im Versuchsverlauf. Aus diesen konnte Lignin gefällt werden, das zur Charakterisierung bereitstand. Für die meisten Untersuchungen wurde ein Versuchssatz aus drei Aufschlusstemperaturen (170, 180, 190 °C) und drei Schwefelsäureeinsatzmengen (0, 0,5, 1 Ma.-% bez. Rohstoff atro) gewählt. Die Versuchszeit wurde konstant bei 125 min gehalten. Wenn aufgrund eines hohen Aufwandes nur wenige Analysen möglich waren, wurden drei Proben für eine vollständige Analyse gewählt:

- 170 °C, 0 % H₂SO₄ bez. Rohstoff atro, 220 min
- 170 °C, 1 % H₂SO₄ bez. Rohstoff atro, 125 min
- 190 °C, 1 % H₂SO₄ bez. Rohstoff atro, 235 min.

Das Ziel dabei war, eine möglichst große Abdeckung der Bandbreite der Lignincharakteristik. Diese wurde durch den Einsatz sehr milder Aufschlussbedingungen, ohne Schwefelsäurezusatz bei 170 °C, sowie harscherer Bedingungen mit Schwefelsäureeinstz und erhöhter Temperatur erzielt.

4.2.2.1 Zusammensetzung des Lignins

Die Analyse der Zusammensetzung des Organosolvignins mittels totaler Hydrolyse zeigte eine Tendenz zu einem höheren Gehalt säureunlöslichen Lignins, wenn höhere Temperaturen und Schwefelsäuremengen zum Einsatz kamen (s. Abb. 4-28). Auch der Gesamtanteil der bestimmten Komponenten war dann höher. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das unter milderer Bedingungen gewonnene Lignin weniger stark kondensiert ist. Es kondensiert während des Hydrolyseprozesses, vor allem unter Abspaltung von Wasser. Dies führt zu dem beobachteten Masseverlust. Dagegen ist das unter härteren Bedingungen gewonnene Lignin bereits in hohem Maße kondensiert und verändert sich während des Hydrolyseschrittes nicht mehr wesentlich. Zudem enthält es Kondensationsprodukte aus Hemicellulose und Ligninabbauprodukten, die analytisch als „Pseudolignin“ im säureunlöslichen Ligninanteil miterfasst werden. Der Anteil des säurelöslichen Lignins blieb unabhängig von den Versuchsbedingungen nahezu konstant. Entgegen der Erwartungen kann mit der photometrischen Methode folglich keine Bildung von aromatischen Abbauprodukten mit steigender Versuchsintensität nachgewiesen werden. Der Gehalt der Kohlenhydrate in der Ligninfraktion war umso größer, je milder die gewählten Bedingungen waren. Es handelt sich vor allem um Xylose, die chemisch an das Lignin gebunden ist. Der Anteil der einzelnen Zucker wird in Abbildung 4-29 dargestellt. Diese Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe werden unter schärferen Aufschlussbedingungen abgespalten oder die Zucker kondensieren zu Pseudolignin.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der drei ausgewählten Ligninproben sind in Tabelle 4-3 dargestellt. Dort wird ersichtlich, dass der Kohlenstoff-Anteil bei härteren Bedingungen ansteigt, während der Anteil von Sauerstoff sinkt. Dies zeigt auch der Vergleich zu weitgehend nativem Milled Wood Lignin (MWL). Das Verhalten ist durch einen höheren Kondensationsgrad des Lignins zu erklären. Auch der Gehalt an Wasserstoff sinkt mit Ausnahme einer Probe (170/0/220) entsprechend. Mithilfe des Methoxygruppengehaltes der Lignine konnte die durchschnittliche Strukturformel eines C₉-Körpers errechnet werden. Dabei erfolgte eine Korrektur des Zucker- und Aschegehaltes der Lignine. Im Vergleich zum MWL-Literaturwert verfügt eine C₉-Struktur nach der Organosolv-Behandlung über einen höheren Anteil der C-Atome im Verhältnis zu O-, H- und Methoxy-Bestandteilen. Dies kann mit der Bildung von C-C-Bindungen (z.B.

5-5-Bindungen) bei der Kondensation erklärt werden. Diese ist bei der Probe bei 190 °C und 1 % Schwefelsäure am größten.

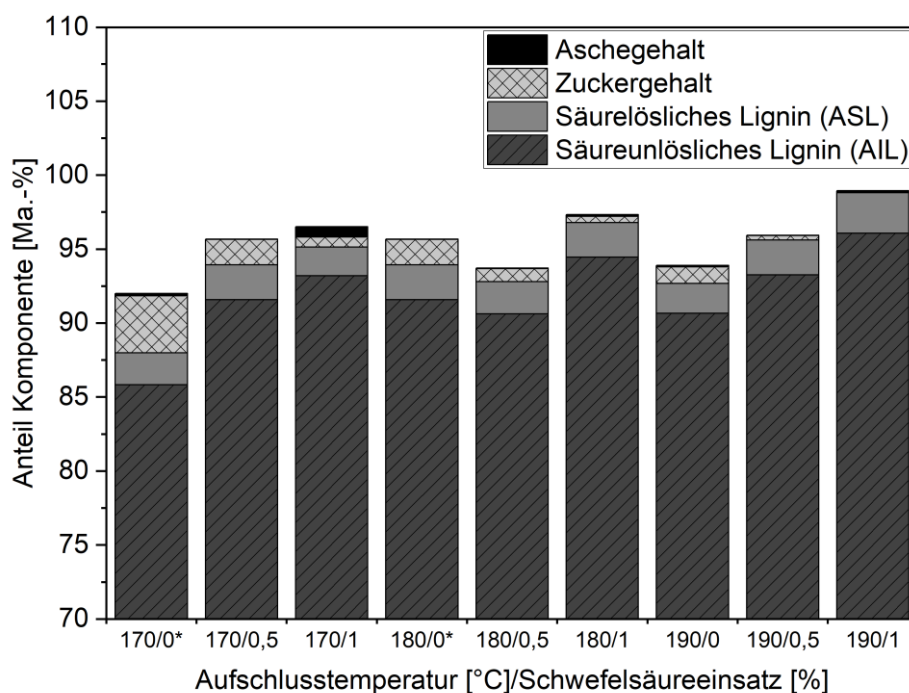


Abb. 4-28: Zusammensetzung des Lignins aus Buchenholz in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min/*220 min).

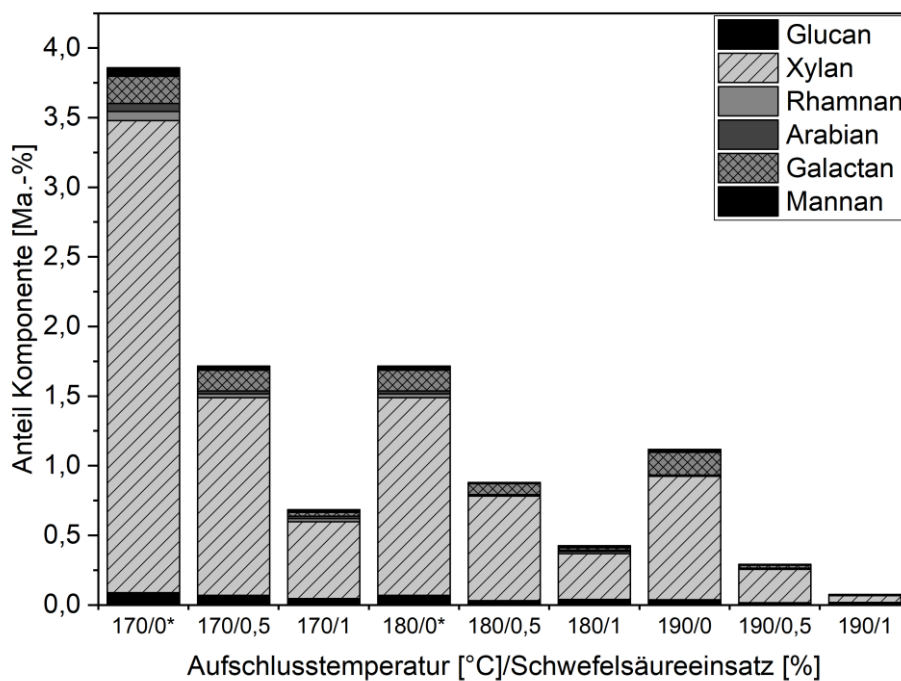


Abb. 4-29: Kohlenhydratanteil des Lignins aus Buchenholz in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min/*220 min).

Tab. 4-3: Ergebnisse der Elementaranalysen ausgewählter Ligninproben und Umrechnung in eine C9-Formel von Lignin nach der Korrektur des Asche- und Zuckergehaltes.

	C	H	N	O	C9-Formel
MWL Buche [160]	60,2%	5,9%	k.A.	33,9%	$C_9H_{8,5}O_{2,86}(OCH_3)_{1,43}$
170/0/220	61,8%	5,3%	0,3%	32,6%	$C_9H_{6,24}O_{2,54}(OCH_3)_{1,39}$
170/1/125	64,4%	5,7%	0,3%	29,6%	$C_9H_{6,70}O_{2,15}(OCH_3)_{1,40}$
190/1/235	66,3%	5,2%	0,3%	28,2%	$C_9H_{6,17}O_{2,13}(OCH_3)_{1,09}$

4.2.2.2 Molekulargewichtsverteilung des Lignins

Abbildung 4-30 zeigt die Veränderung der Molekulargewichtsverteilung des Organosolv-lignins über die Versuchszeit bei einem ausgewähltem Versuch. Infolge der Spaltung von Ether-Bindungen verschiebt sich das Maximum über die Versuchszeit zu kleineren Molekulargewichten. Die Verteilung wird schmaler, was sich in einer geringeren Polydispersität PD äußert. Nach über 100 min Versuchszeit ist die Änderung unter den betrachteten Bedingungen nur noch minimal. Zu diesem Zeitpunkt scheinen die wesentlichen, unter den vorherrschenden Bedingungen spaltbaren Bindungen gespalten worden zu sein. Die Effekte der Prozesse des Herauslösen von Lignin, der Spaltung von Bindungen und der Kondensation von Lignin zu größeren Molekülen gleichen sich dann aus.

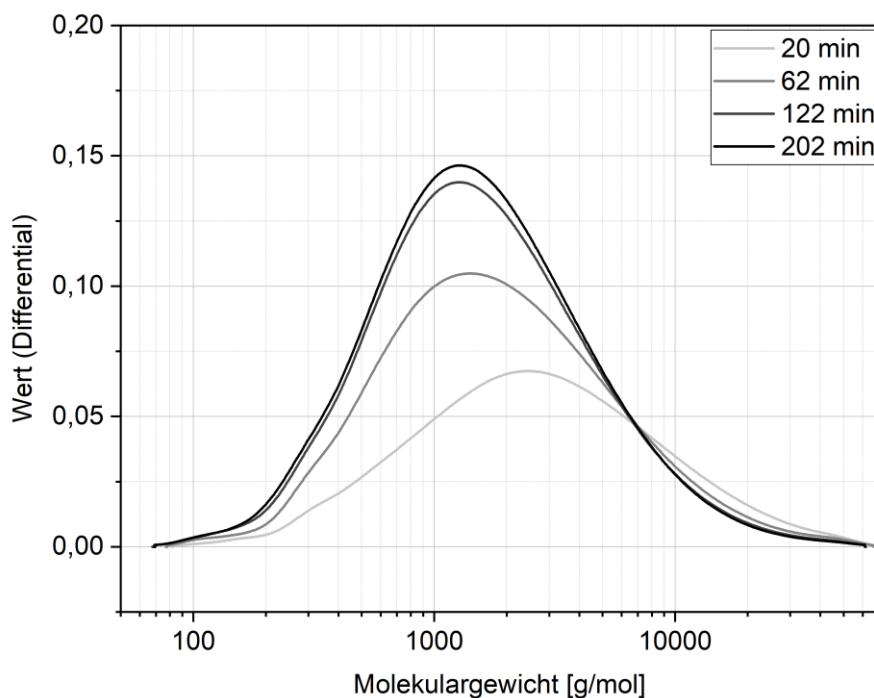


Abb. 4-30: Molekulargewichtsverteilung des zu verschiedenen Versuchszeiten bei 170 °C und 1 % Schwefelsäurezusatz bez. des Rohstoffes atro (Versuch 170/1-1) gewonnen Organosolv-lignins (Flächennormiert).

In Abbildung 4-31 sind die Verläufe der Massenmittel des Molekulargewichts über die Versuchszeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt. Es fällt auf, dass unter milden Bedingungen, also bei geringem Schwefelsäureeinsatz, das Molekulargewicht des Lignins zwischen 50 und 120 min Versuchszeit zunächst ansteigt, bevor es stagniert. Hier kann der Effekt zum Tragen kommen, dass zunächst kleinere Ligninmoleküle aus dem Lignocelluloseverbund gelöst werden. Erst die höhere Acidität bzw. Temperatur begünstigt nach dem Herauslösen eine Spaltung der Bindungen zu kleineren Ligninbruchstücken. Diese erfolgt umso schneller, je harscher die gewählten Bedingungen waren, bis zu einem Sättigungsbereich, in dem das Potenzial leicht spaltbarer Bindungen aufgebraucht scheint. Bei dem Einsatz von 190 °C und 1 % Schwefelsäure (bez. Rohstoff atro) ist am Versuchsende ein leichter Anstieg des Massenmittels des Molekulargewichtes zu erkennen. Dieses Verhalten deutet auf das Auftreten von Kondensationsreaktionen hin, die zur Bildung größerer Moleküle führen. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen aus der Ligninquantifizierung.

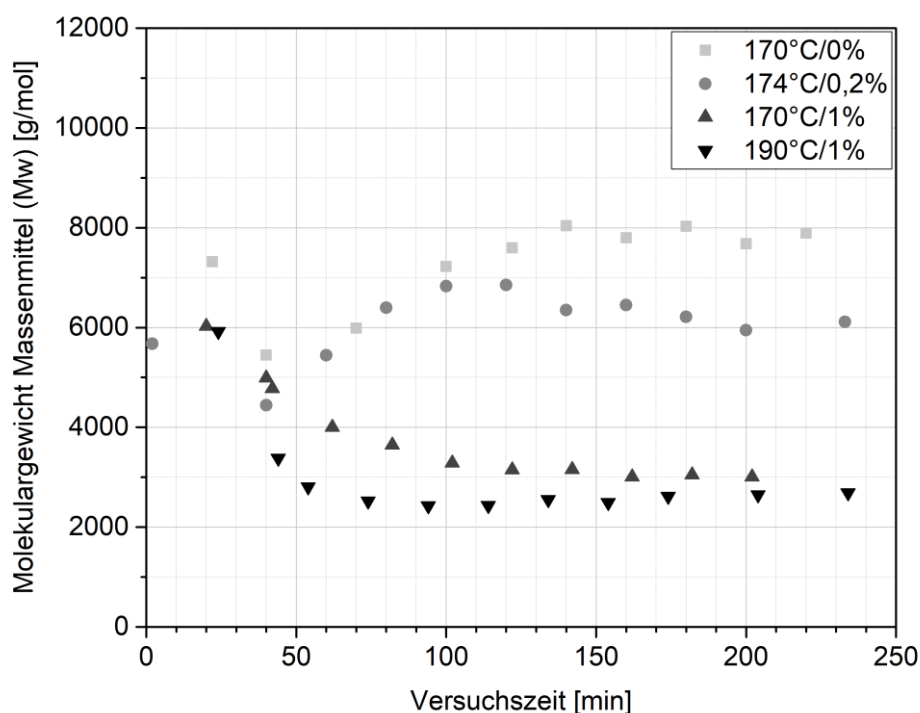


Abb. 4-31: Ausgewählte Verläufe der Massenmittel M_w der Molekulargewichtsverteilung des Organsolvignins unter verschiedenen Aufschlussbedingungen.

4.2.2.3 Funktionelle Gruppen des Lignins

Phenolische OH-Gruppen

Der Anteil phenolischer OH-Gruppen im Lignin ist ein wichtiger Indikator für seine Reaktivität. Die Zunahme wird im Wesentlichen durch die Spaltung der Aryl-Ether-

Bindungen im Lignin bedingt. Entsprechend ist der Anteil unter harscheren Aufschlussbedingungen höher (s. Abb. 4-32). Diese katalysieren den Prozess. Die Werte entsprechen der Größenordnung des Modells von Oliet et al. für den autokatalysierten Organolvaufschluss von *Eucalyptus globulus* (1,61 mmol/g Lignin bei 170°C, 125 min und 50 % Ethanol) [161]. Die Spaltung der Ligninbindungen führt parallel dazu, dass das Molekulargewicht sinkt.

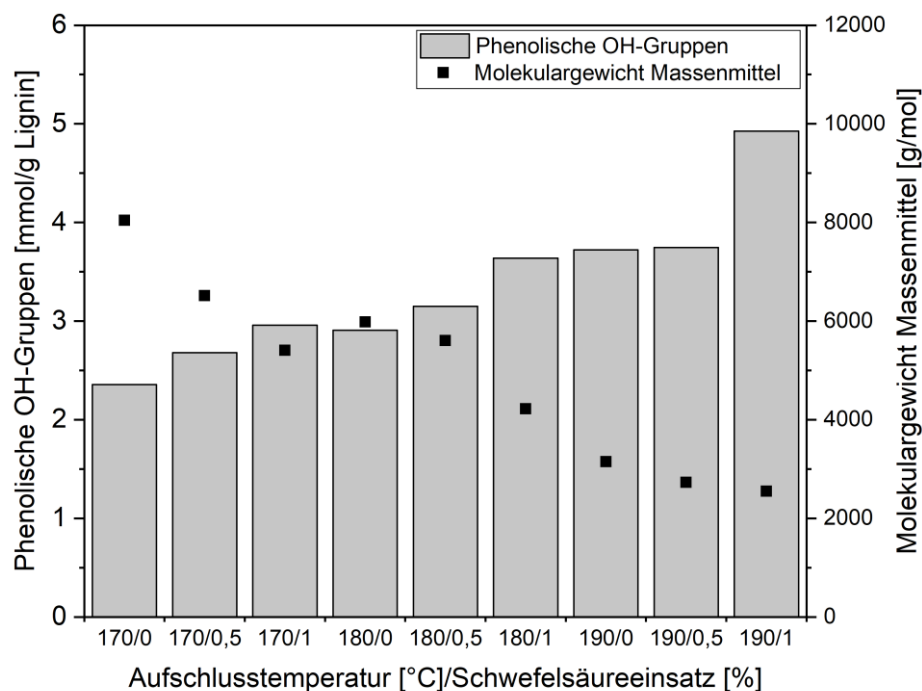


Abb. 4-32: Anteil der phenolischen OH-Gruppen im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussparameter bei konstanter Versuchszeit (125 min).

In Abbildung 4-33 ist es gelungen, einen Zusammenhang zwischen beiden Größen darzustellen. Für Ligninanwendungen, die eine chemische Modifikation erfordern, sollte demnach Lignin mit möglichst niedrigem Molekulargewicht bereitgestellt werden. Die Zunahme des Anteils phenolischer OH-Gruppen auch bei den harschesten Bedingungen deutet darauf hin, dass diese nicht an Kondensationsreaktionen unter sauren Bedingungen beteiligt sind.

Methoxygruppen

Die Bindung von Methoxygruppen (-OMe) am Lignin gilt als verhältnismäßig stabil. Die Abspaltung und Bildung von Methanol wird nicht in einem hohen Ausmaß erwartet. Abbildung 4-34 zeigt den analysierten Methoxygruppenanteil unter verschiedenen Aufschlussbedingungen, bezogen auf die Trockensubstanz der jeweiligen Ligninfraktion.

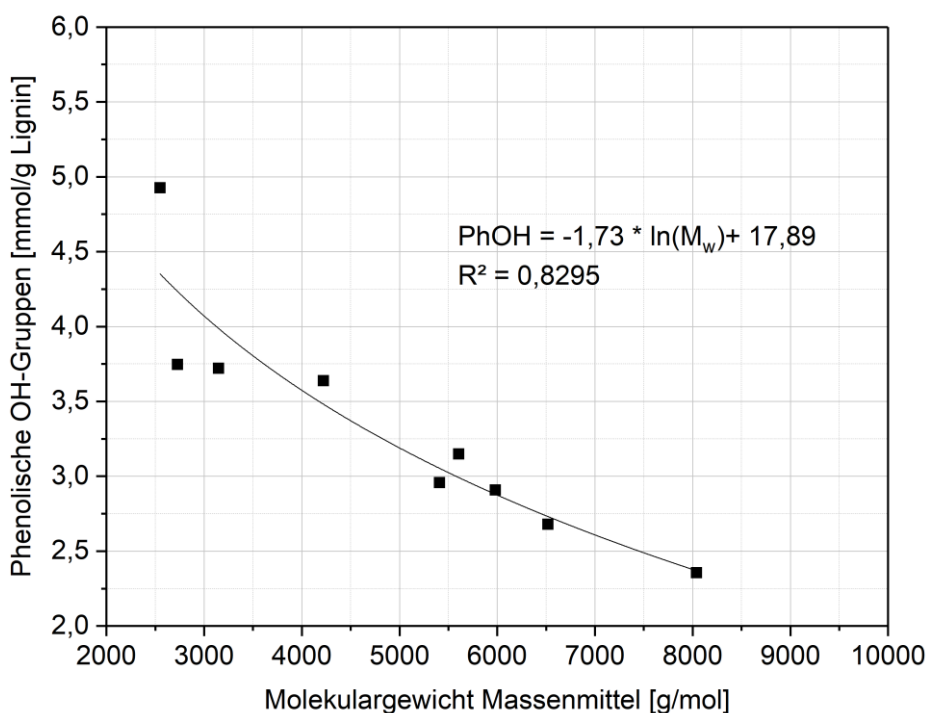


Abb. 4-33: Abhängigkeit des Anteils der phenolischen OH-Gruppen im Lignin vom Massenmittel der Molekulargewichtsverteilung.

Insgesamt liegen die analysierten Werte in einem schmalen Bereich zwischen 6,3 und 7,5 mmol/g. Die sichtbaren Trends weichen nur gering vom Fehlerbereich der Messungen ab. Bei den Aufschlüssen bei 170 °C zeigt sich eine leichte Erhöhung des Methoxygruppenanteils mit zunehmendem Schwefelsäureeinsatz. Dies könnte damit begründet werden, dass unter milden Bedingungen zuerst Lignin herausgelöst wird, welches einen geringeren Gehalt an Methoxygruppen aufweist. Es könnte sich vorwiegend um Guaiacyl-Lignin oder Hydroxyphenyl-Lignin handeln. Guaiacyl-Lignin gilt jedoch als mit dem Organosolvprozess schwerer solubilisierbarer Bestandteil. Der Anteil von Hydroxyphenyl-Lignin ist im Buchenholz zwar gering, es zeigt jedoch bei halmgutartigen Rohstoffen ein gutes Aufschlussverhalten. Bei höheren Versuchstemperaturen sinkt der Methoxygruppengehalt mit steigendem Schwefelsäureeinsatz leicht. Möglicherweise kommt es hier zu einer Abspaltung von Methoxygruppen. Das Verhalten kann aber auch auf den Effekt zurückgeführt werden, dass sich ein gleichbleibender Anteil auf eine durch Kondensationsproduktbildung scheinbar größere Ligninmenge verteilt. Der Bezug der Werte auf den Anteil des zuckerfreien säureunlöslichen Lignins ergibt keine Änderung der Trends (Zahlenwerte in Anhang E, Tab. 7-13). Jedoch enthält das säureunlösliche Lignin ebenfalls den Anteil des Pseudolignins aus der Kondensation.

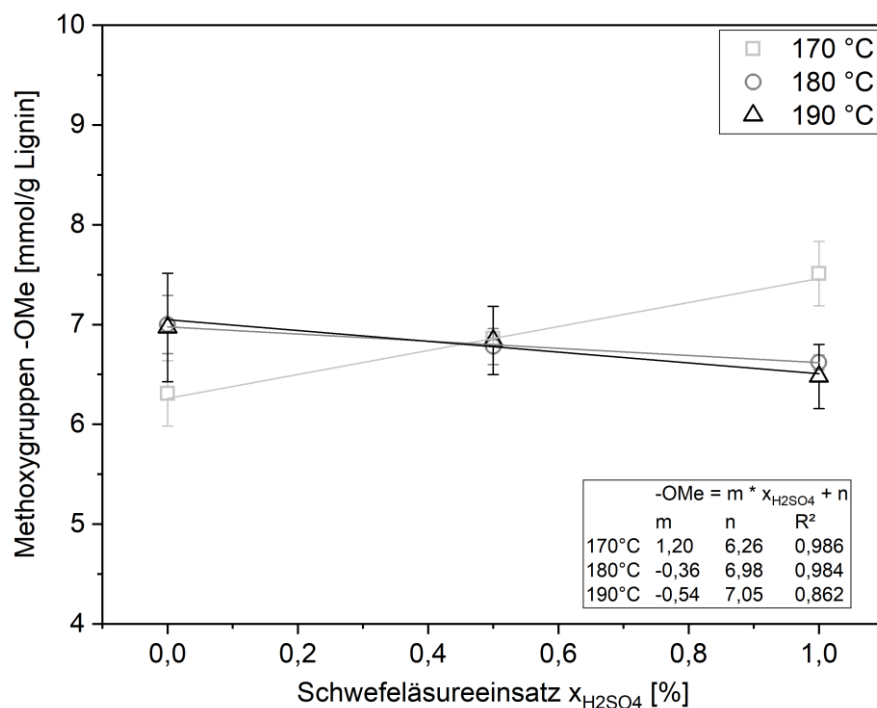


Abb. 4-34: Methoxygruppenanteil im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).

Ethoxygruppen

Beim Einsatz von Ethanol für den Organosolvaufschluss von Lignocellulose kann es zu Reaktionen des Lösemittels mit Lignin kommen. Das Verhalten wurde bislang wenig systematisch untersucht. In dieser Arbeit konnte der Gehalt von Ethoxygruppen durch die Anwendung einer neuartigen Analyseverfahren von verschiedenen Proben bestimmt werden. Abbildung 4-35 zeigt die Menge der am Lignin gebundenen Ethoxygruppen in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen. Bei 170 °C und 180 °C steigt der Anteil mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration zunächst an und sinkt dann wieder. Unter den mildereren Bedingungen ist die Anzahl von reaktiven Zentren für die Anlagerung von Ethoxygruppen an das Lignin möglicherweise geringer. Diese bilden sich erst mit der zunehmenden Spaltung des Ligninmoleküls. Ein Zusammenhang zwischen den phenolischen OH-Gruppen, welche ein Maß der reaktiven Zentren am Lignin darstellen, und den Ethoxygruppen konnte jedoch nicht hergestellt werden. Der Einsatz höherer Schwefelsäuremengen könnte das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Abspaltung der Ethoxygruppen verschieben. Auch die veränderte Massenbezugsbasis, aufgrund der Bildung von Kondensationsprodukten, könnte den Effekt hervorrufen. Dies könnte auch erklären, dass bei 190 °C Aufschlusstemperatur der Anteil mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration beständig sinkt. Ein Bezug der Werte auf den Anteil des zuckerfreien

säureunlöslichen Lignins änderte den Zusammenhang nicht (Werte s. Anhang E, Tab. 7-13). Generell ist die Schwankungsbreite des Ethoxygruppengehalts des Lignins in Abhängigkeit von den Aufschlussbedingungen als eher gering einzuschätzen.

Die Anlagerung von Ethoxygruppen führt im Prozess zu Lösemittelverlusten, die die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens maßgeblich beeinflussen. Die im Pilotmaßstab bestimmten Zahlenwerte bieten eine wertvolle Grundlage für die Quantifizierung der Verluste. Sie erfolgt in Kapitel 4.4.5. Das ethoxylierte Lignin kann jedoch auch positive Eigenschaften für bestimmte Anwendungen haben. Dann können die Verluste eventuell über einen höheren Absatzpreis des Produktes kompensiert werden. Zum Beispiel kann das Schmelzverhalten aufgrund der Strukturänderung beeinflusst werden. Zu dem Sachverhalt sind weitere Untersuchungen nötig, die nicht mehr Bestand dieser Arbeit sind.

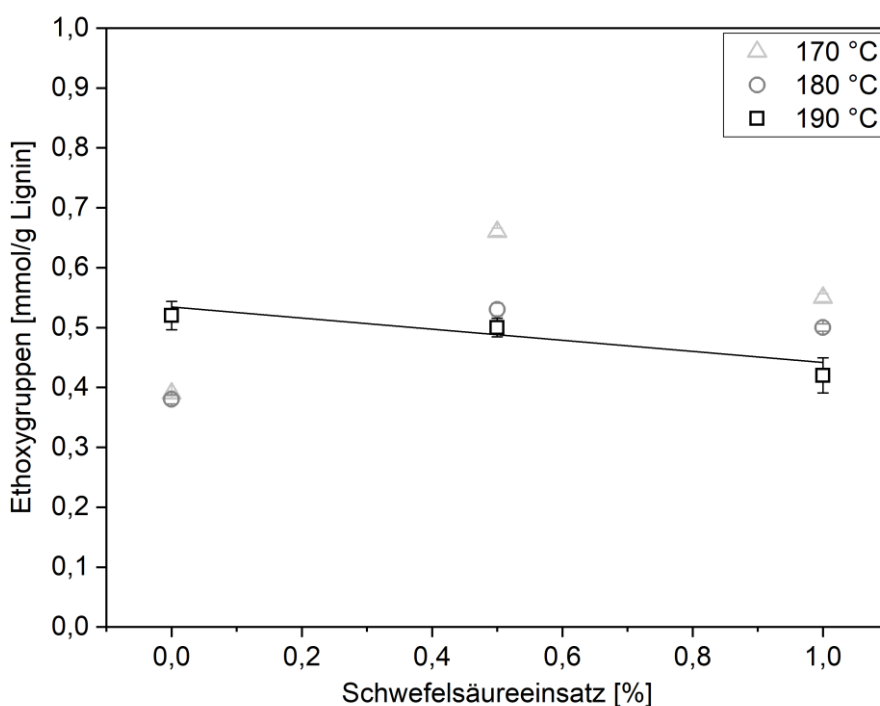


Abb. 4-35: Ethoxygruppenanteil im Lignin in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).

NMR-Analysen

Die Ergebnisse der Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR) von drei ausgewählten Proben geben Aufschluss über die Struktur des Lignins.

¹H-NMR

Die ¹H-NMR-Spektren sind in Abbildung 4-36 dargestellt. Die Zahlenwerte der Integration der Bereiche sind in Anhang E (Tab. 7-14) wiedergegeben. Das Spektrum des ohne Schwefelsäurezusatz gewonnenen Lignins zeigt im Bereich einer chemischen Verschiebung von 4 - 4,9 ppm deutlich vorhandene Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe. Ihr Anteil ist bei Schwefelsäureeinsatz deutlich geringer. Bei 190 °C und 1 % Schwefelsäureeinsatz sind sie kaum identifizierbar. Dies bestätigen die Ergebnisse der totalen Hydrolyse, bei der die einzelnen Zuckeranteile bestimmt wurden. Die Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe werden bei Erhöhung der Aufschlussstemperatur abgespalten. Der Anteil der OH-Gruppen verschiebt sich beim Einsatz von Schwefelsäure von aliphatischen OH-Gruppen hin zu phenolischen OH-Gruppen. Das Verhalten zeigt die Spaltung von Ether-Bindungen und bestätigt die Daten der Bestimmung der phenolischen OH-Gruppen. Auch der Methoxygruppenanteil sinkt mit der Aufschlussintensität, analog zur direkten Messung.

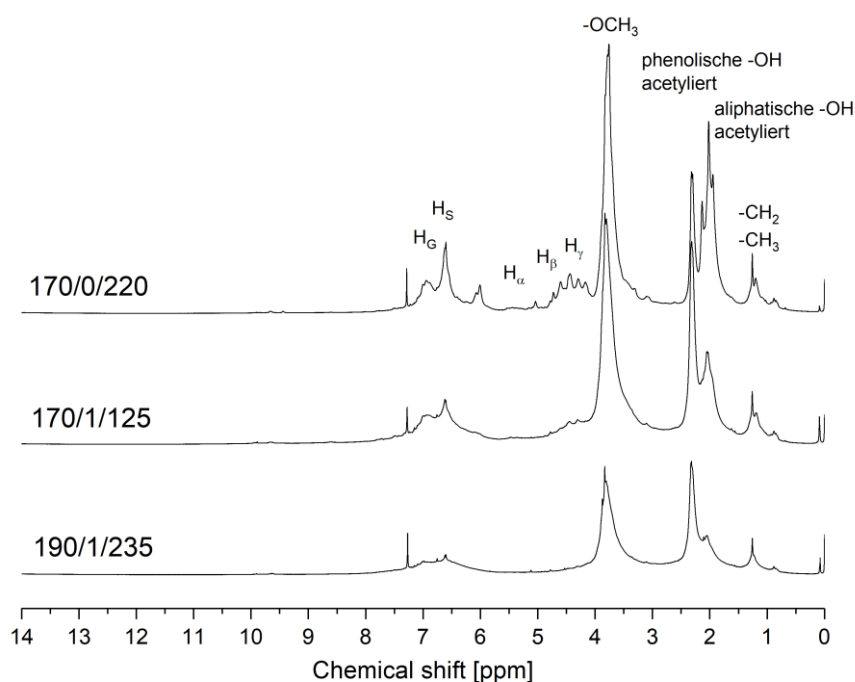


Abb. 4-36: ¹H-NMR-Spektrum dreier Ligninproben (Auschlussstemperatur in °C/Schwefelsäureeinsatz in % des Rohstoffes atro/Versuchszeit in min).

¹³C-NMR

Das ¹³C-NMR-Spektrum der drei ausgewählten Lignine ist in Abbildung 4-37 dargestellt. Hier wird ersichtlich, dass der Anteil an β-O-4-Bindungen bei harscheren Aufschluss-

bedingungen sinkt. Diese Bindungen werden also vor allem bei Schwefelsäurezusatz gespalten.

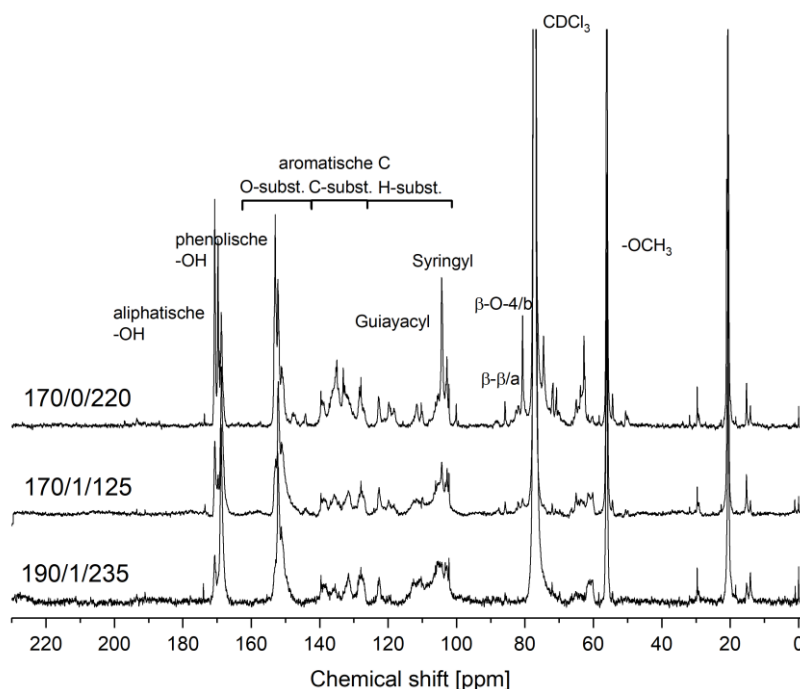


Abb. 4-37: ^{13}C -NMR-Spektrum dreier Ligninproben (Ausschlusstemperatur in °C/Schwefelsäureeinsatz in % des Rohstoffes atro/Versuchszeit in min).

Eine quantitative Auswertung des Spektrums erfolgte unter Verwendung der Integrationsbereiche analog zu Leschinsky et al. Anhang E (Tab. 7-15) [162]. Tab. 4-4 zeigt den Bezug wichtiger Werte auf die Region der Aromaten im Spektrum.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Elementaranalyse konnte bei den NMR-Spektren kein plausibler Trend der C-, O- und H-Anteile an den Lignin aromaten gefunden werden. Auch der Methoxygruppengehalt widerspricht den vorher gemessenen Daten. Der Anteil der β - β -Bindungen nimmt nicht wie erwartet mit harscheren Bedingungen und steigender Kondensation zu. Das Verhalten könnte mit dem sehr unterschiedlichen Charakter der ausgewählten Proben zusammenhängen. Möglicherweise erfolgte der Lösevorgang der stark kondensierten Probe 190/1/235 nicht vollständig. Zudem ist die Zuordnung der einzelnen Peaks bei dem eindimensionalen Verfahren nicht immer eindeutig möglich.

Der Anstieg des Anteils der phenolischen OH-Gruppen hingegen wurde in Übereinstimmung zu den vorherigen Ergebnissen bestimmt. Auch die Abnahme des Gehaltes der β -O-4-Bindungen wurde bestätigt. Beide Trends belegen das Auftreten von

Spaltungsreaktionen der β -O-4-Bindungen. Das S/G-Verhältnis verschiebt sich bei härteren Bedingungen von dem Hauptanteil Syringyl zunehmend in Richtung eines ausgeglicheneren Verhältnisses. Dies bestätigt das Phänomen, dass Guaiacyl während des Organosolvprozesses beständiger ist, da es über mehr Möglichkeiten zur Quervernetzung verfügt (vgl. 2.1.2.3). Das Verhalten führt zu einem schlechteren Aufschlussverhalten von Nadelholz.

Tab. 4-4: Quantitative Ergebnisse der NMR-Spektroskopie.

Struktur (pro 100 aromatische Einheiten)	Integrationsbereich δ [ppm]		170/0/220	170/1/125	190/1/235
	von	bis			
Ar-O-R	162	142	198	232	287
Ar-C-R	142	125	209	136	195
Ar-H-R	125	101,5	193	232	118
Methoxy	57	54,5	172	168	212
Acetyl phenol.	168,8	167,5	34	74	104
β -O-4: β	81	79,8	27	10	1,4
β - β	86	85,2	5,1	3,6	4,3
Summe OH	171	167,5	154	158	218
S/G ratio	Syringyl/Guaiacyl		2,85	2,41	0,99
Syringyl %	109	101,5	74	71	50
Guaiacyl %	125	109,5	26	29	50

Quantifizierung unter der Annahme, dass die aromatische Region des ^{13}C -Spektrums ($\delta = 101,5 - 162$ ppm) 600 aromatische C-Atome enthält.

4.2.2.4 Thermogravimetrisches Verhalten

Das Ergebnis der thermogravimetrischen Messungen ist Abbildung 4-38 dargestellt. Die thermische Zersetzung des Lignins wird dabei durch die Massenabnahme während einer sukzessiven Temperaturerhöhung gezeigt. Der maßgebliche Teil der Zersetzung erfolgt zwischen ca. 300 und 450 °C. Vorher erfolgt zunächst die Freisetzung des gebundenen Wasseranteils, sowie flüchtiger Bestandteile. Erste Aryl-Ether-Bindungen werden zwischen 230 und 260 °C zersetzt. Anschließend erfolgt die extensive Phase der Zersetzung der weiteren Bestandteile. Die verschiedenen Aufschlussbedingungen zeigen bei der TGA keinen Einfluss auf das Zersetzungsverhalten des Lignins. Dies widerspricht den Daten aus der Literatur [163]. Der TGA-Verlauf ist z.B. wichtig für thermoplastische Anwendungen des Lignins. Dabei ist das Schmelz- und Zersetzungsverhalten ein wichtiges Kriterium.

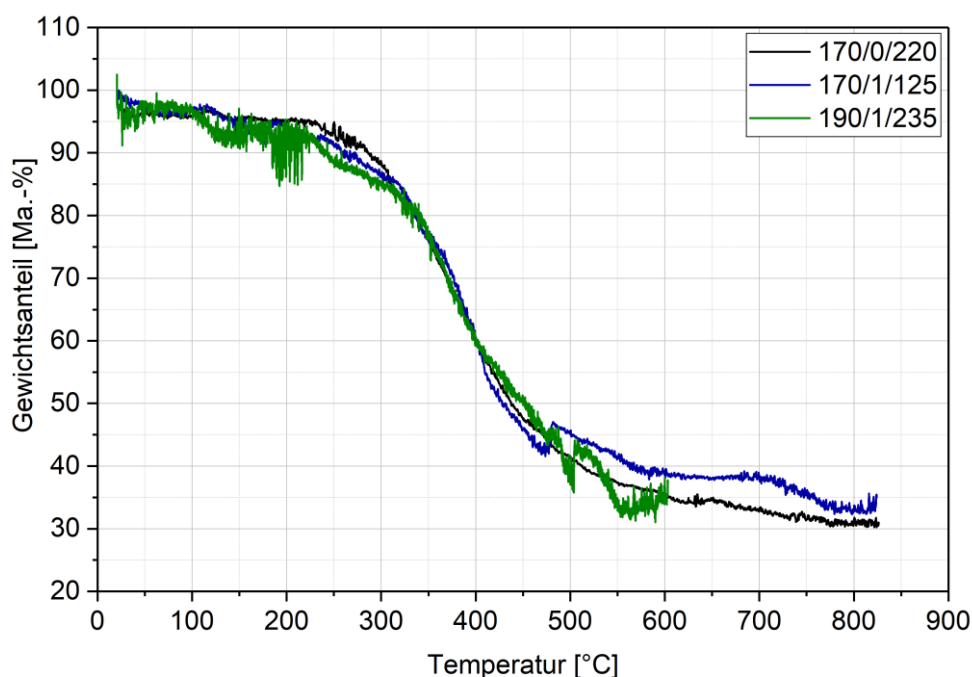


Abb. 4-38: Ergebnisse der thermogravimetrischen Analysen ausgewählter Ligninproben.

4.2.3 Hemicellulosefraktion

Die Hemicellulosefraktion enthält neben den in monomerer oder oligomerer Form vorliegenden, gelösten Kohlenhydraten auch organische Säuren wie Essigsäure und Abbauprodukte aller Fraktionen. So können auch Furanderivate, phenolische Komponenten, säurelösliches Lignin und Huminstoffe enthalten sein. Die Kohlenhydrate können, z.B. durch Reaktion mit dem Lösemittel Ethanol, chemisch verändert vorliegen. Für die Anwendung der Fraktion, z.B. zur Fermentation von Plattformchemikalien, ist die Zusammensetzung entscheidend.

4.2.3.1 Anteil monomerer Xylose

Abbildung 4-39 zeigt die Konzentration monomerer sowie der nach totaler Hydrolyse der oligomeren Bestandteile gewonnenen gesamten Xylose, nach einer Versuchszeit von 125 min bei verschiedenen Bedingungen. Die höchste Xylosekonzentration wird bei 170 °C und 0,5 % Schwefelsäure (bezogen auf den Rohstoff) erzielt. Der Anteil der monomeren Xylose an der Gesamtxylosekonzentration (Abb. 4-40) zeigt eine geringe Abhängigkeit von der Temperatur. Vom Schwefelsäureeinsatz ist die Abhängigkeit hingegen exponentiell. Während er bei 170 °C ohne Schwefelsäurezusatz bei 6 % liegt, steigt er bei 190 °C und 1 % Schwefelsäureeinsatz auf 90 %. Dies belegt die katalytische Wirkung der Schwefelsäure auf die hydrolytische Spaltung der Kohlenhydrate zu

4 Ergebnisse und Diskussion

Monomeren. Die Gesamtkonzentration ist jedoch geringer, da auch der Zuckerabbau katalysiert wird. Bei einigen Fermentationsprozessen können nur monomere Kohlenhydrate umgesetzt werden. Die Ausbeute monomerer Zucker ist bei der gewählten Versuchszeit bei 170 °C und 1 % Schwefelsäure am höchsten. Jedoch muss beachtet werden, dass auch der Anteil von Störkomponenten unter diesen Bedingungen im Vergleich zu mildereren Bedingungen höher ist, wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben wird.

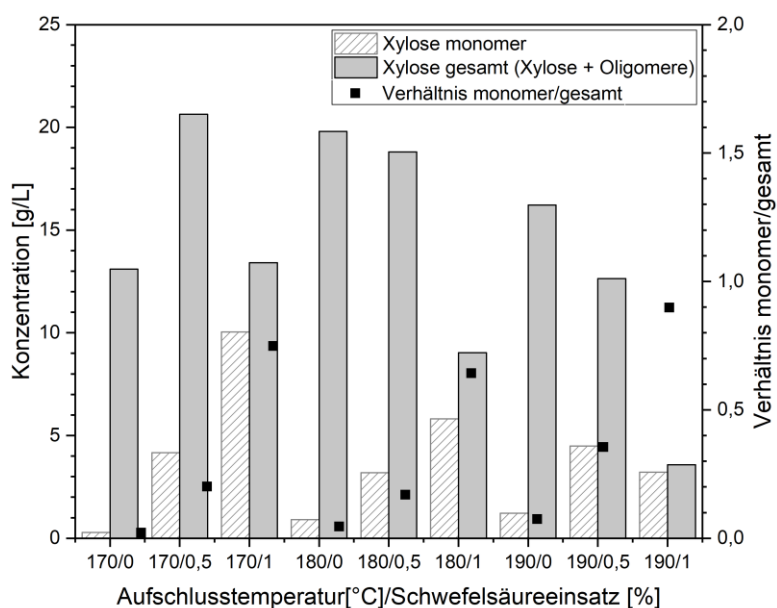


Abb. 4-39: Konzentration der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit (125 min).

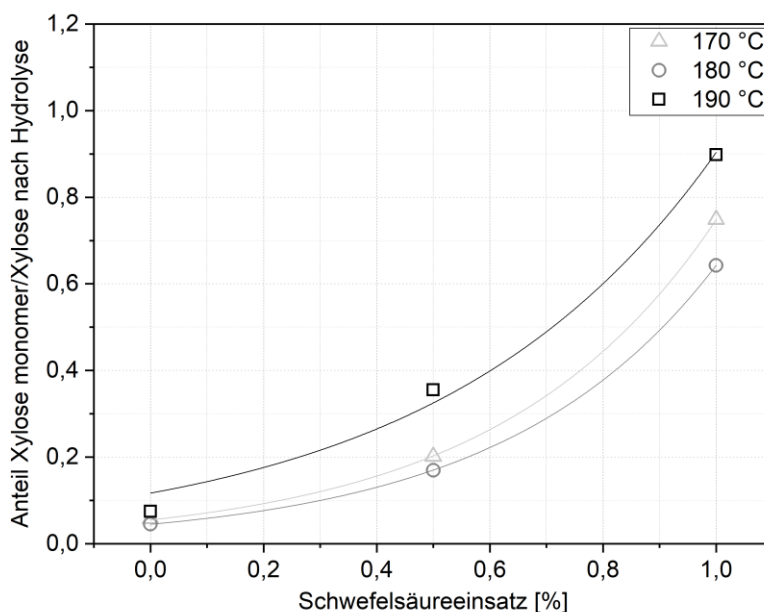


Abb. 4-40: Monomeranteil der solubilisierten Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit

4.2.3.2 Anteil von Nebenkomponenten

Der Gehalt der Komponenten Essigsäure, Furfural und 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) in der Hemicellulosefraktion unter verschiedenen Aufschlussbedingungen ist in Abbildung 4-41 dargestellt. Mit zunehmendem Aufschlussgrad erfolgt die Abspaltung von Essigsäure. Analog zum Anteil monomerer Xylose steigt auch die Furfuralkonzentration exponentiell mit der beim Aufschluss eingesetzten Schwefelsäuremenge. Bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen steigt auch die Konzentration von 5-HMF, was auf einen Abbau von C6-Zuckern der Cellulosefraktion hindeutet. Alle betrachteten Komponenten können inhibierend auf fermentative Prozesse wirken. Daher ist der Einsatz milder Versuchsbedingungen empfehlenswert. Wenn es für die Folgeprozesse notwendig ist, sollte eine Abtrennung der Störstoffe zur Aufreinigung der Lösung erfolgen.

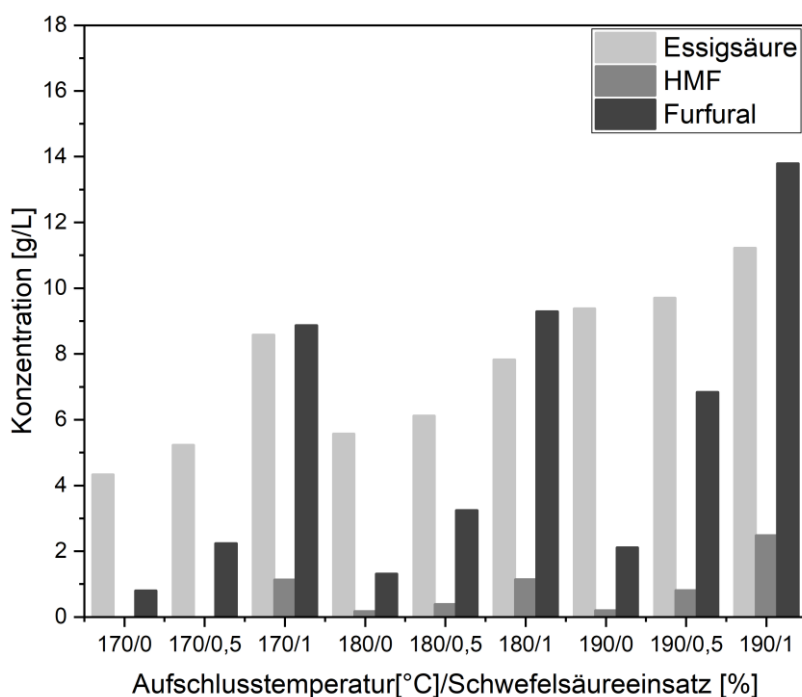


Abb. 4-41: Konzentration wichtiger Nebenkomponenten der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit

4.2.3.3 Ethoxylierung der Hemicellulose

Beim Ethanol-Wasser-Organosolvprozess kann es zur Ethoxylierung der Hemicellulosebestandteile aufgrund von Reaktionen mit dem Lösemittel Ethanol kommen. Das Phänomen wurde erst kürzlich beschrieben [98]. Jedoch erfolgte noch keine systematische Untersuchung in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Quantifizierung des Anteils der Ethoxygruppen auf zwei verschiedene Arten. Zum einen wurde der Gehalt ausgewählter erwarteter Verbindungen

über HPAEC in der Lösung bestimmt (s. Abb. 4-42). Zum anderen wurde der Gehalt der Ethoxygruppen über eine innovative Methode in der Trockensubstanz der Hemicelluloselösung bestimmt (s. Abb. 4-43).

Beide Methoden zeigen einen Anstieg des Gehaltes der Ethoxygruppen mit Aufschlusstemperatur und Schwefelsäureeinsatz. Beim Aufschluss bei 170 °C stellt Xylopyranosid den höchsten Anteil der bestimmten ethoxilierten Verbindungen dar. Der Anteil ist geringfügig höher als der des von Bouxin et al. [98] beschriebenen Ethylxylosids. Ein Vergleich der beiden Bestimmungsmethoden offenbart eine ca. um den Faktor 4 höhere Konzentration der bestimmten Gesamtmenge an Ethoxygruppen im Vergleich zur Summe der Ethoxygruppen der per Anionenaustauschchromatographie analysierten Verbindungen. Dies zeigt, dass ein Großteil auf weitere gebildete Verbindungen entfällt. Außerdem können auch Ethoxygruppen bestimmt werden, die an Ligninbruchstücken und andere Komponenten der Hemicellulose gebunden sind.

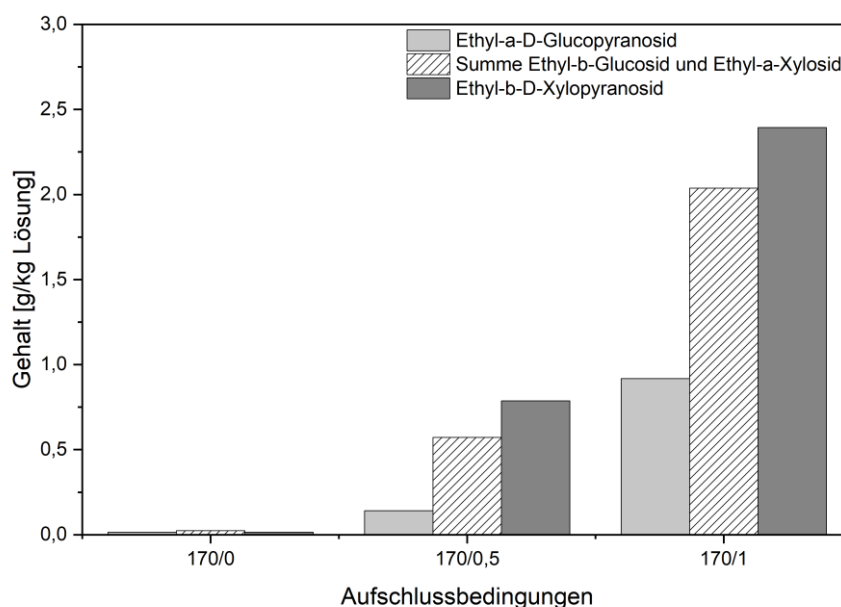


Abb. 4-42: Bestimmung ausgewählter ethoxilierter Komponenten der Hemicelluloselösung.

Der Vergleich der Proben nach einer Aufschlusszeit von 125 min ist in Abbildung 4-43 dargestellt. Lediglich bei 190 °C und 1 % Schwefelsäure weicht der Ethoxygruppengehalt von einer linearen Abhängigkeit vom Schwefelsäureeinsatz ab. Die Standardabweichung der Dreifachbestimmung der Messmethode war sehr gering.

Wird der Ethoxygruppengehalt auf den Anteil des gelösten Xylans bezogen (s. Abb. 4-44), zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit des Anteils vom Schwefelsäureeinsatz.

Damit kann erstmalig gezeigt werden, dass saure Bedingungen die Reaktion der Hemicellulose mit Ethanol begünstigen. Der Einsatz hoher Säurekonzentrationen führt folglich zu höheren Lösemittelverlusten. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist dagegen gering.

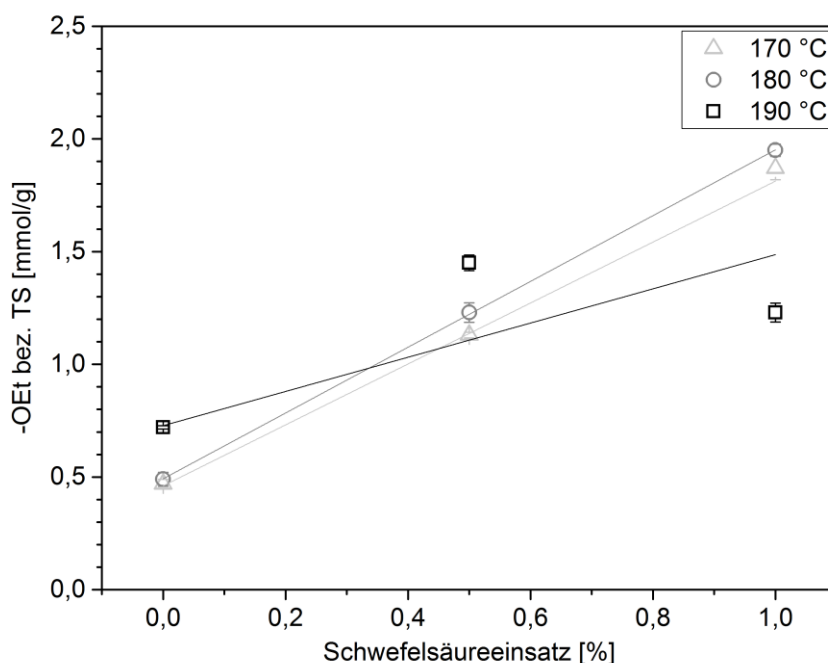


Abb. 4-43: Ethoxygruppengehalt der Hemicelluloselösungen nach 125 min Aufschlusszeit bei verschiedenen Aufschlussbedingungen, bezogen auf die Trockensubstanz in der Lösung.

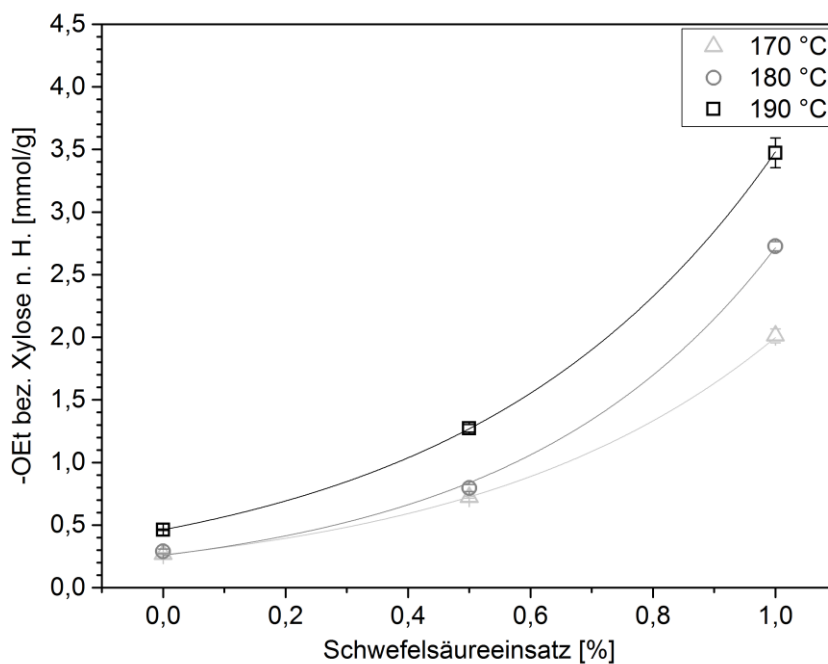


Abb. 4-44: Ethoxygruppengehalt der Hemicelluloselösungen nach 125 min Aufschlusszeit bei verschiedenen Aufschlussbedingungen, bezogen auf den Gesamtgehalt von Xylose (nach totaler Hydrolyse) in der Lösung.

4.2.3.4 Methoxygruppen

Neben dem Gehalt von Ethoxygruppen wurde auch der Gehalt von Methoxygruppen in der Trockensubstanz der Hemicelluloselösung bestimmt. Diese können aus dem Anteil von 4-Methyl-Glucuronsäure der Hemicellulose oder vorhandenen Ligninbruchstücke in der Lösung stammen. Bei 190 °C Versuchstemperatur ist in Abbildung 4-45 ein linearer Anstieg des Gehaltes der Methoxygruppen mit der eingesetzten Schwefelsäuremenge zu beobachten, was durch einen höheren Anteil von Ligninbruchstücken unter harscheren Bedingungen erklärbar ist. Unerwartet ist hingegen der hohe Anteil der Methoxygruppen beim Aufschluss bei 170 °C ohne Schwefelsäurezusatz. Hier ist möglicherweise das Verhältnis der gelösten Ligninbruchstücke zur noch geringen extrahierten Kohlenhydratmenge ausschlaggebend.

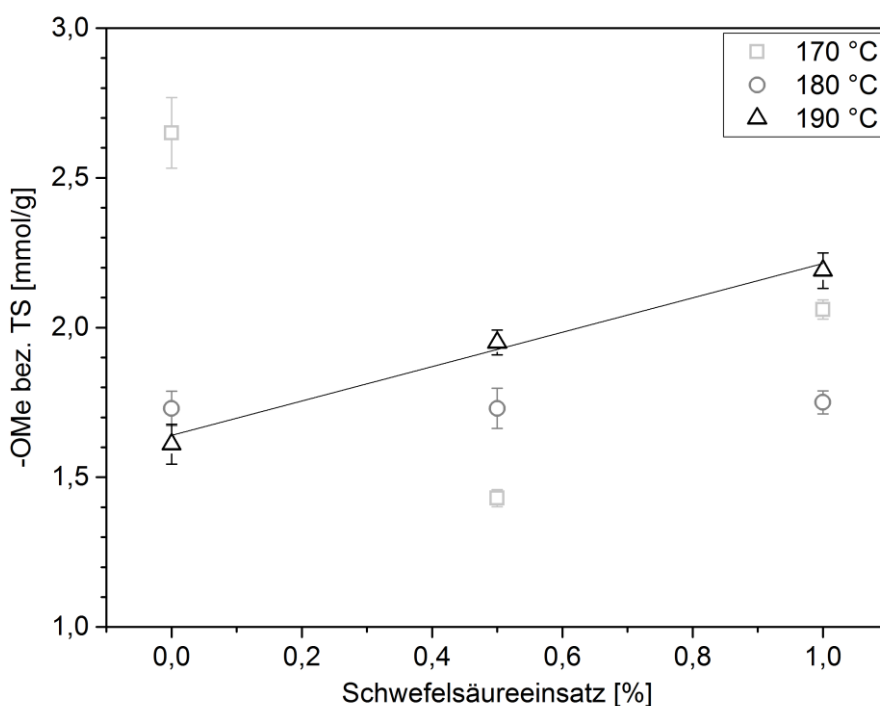


Abb. 4-45: Methoxygruppenanteil der Xylosefraktion in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen bei konstanter Versuchszeit von 125 min bezogen auf den Trockensubstanzgehalt der Lösung.

4.2.4 Zusammenfassung der Produktcharakterisierung

Anhand der in diesem Kapitel dargestellten gewonnenen Daten und Modelle lassen sich die Ausbeute und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen des Organosolvaufschlusses von Buchenholz unter verschiedenen Versuchsbedingungen vorhersagen. Zudem wurden für viele Anwendungen und weitere Konversionen relevante Größen

bestimmt. Die Untersuchungen erlaubten Rückschlüsse auf die Mechanismen der auftretenden Reaktionen. Zunächst wurden die Ausbeute und Zusammensetzung der Cellulosefraktion beschrieben und wichtige Charakteristiken für die Eignung im Chemiezellstoffbereich oder für eine enzymatische Hydrolyse dargestellt. Durch Analysen der Ligninfraktion konnte gezeigt werden, dass es mit zunehmender Versuchsintensität zu einer Spaltung der β -O-4-Etherbindungen kommt, die mit einer Reduktion des Molekulargewichtes und einem Anstieg des Gehaltes phenolischer OH-Gruppen einhergeht. Der Kondensationsgrad des Lignins stieg ebenfalls. Erstmals konnte auch das Ausmaß der Reaktion von Ethanol mit dem Lignin quantifiziert werden. Dies erfolgte ebenfalls für die Hemicellulosefraktion, die außerdem bezüglich ihrer Zusammensetzung charakterisiert wurde.

4.3 Vergleich der Organosolvfraktionierung verschiedener Rohstoffe im Pilotmaßstab

Einen Vorteil des Organosolvverfahrens stellt seine Flexibilität für den Einsatz verschiedener Rohstoffe dar. Diese ermöglicht eine globale Etablierung des Bioraffineriekonzeptes trotz Unterschieden in lokalen Rohstoffpotenzialen und eine höhere Unabhängigkeit von marktbedingten Schwankungen der Rohstoffpreise. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass der Einsatz verschiedener Rohstoffe den Prozess und die Produktcharakteristik beeinflussen. Es ist notwendig, die Aufschlussbedingungen an den jeweiligen Rohstoff anzupassen und die Produkteigenschaften und ihren Einfluss auf potenzielle Anwendung zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Rohstoffe Fichte, Eukalyptus, Miscanthus und Weizenstroh erstmalig im betrachteten Pilotmaßstab aufgeschlossen werden. Dazu wurden jeweils Bedingungen gewählt und übertragen, die im Labormaßstab optimiert und in der Literatur beschrieben wurden (s. Tab. 3-5, S. 53). Die Ergebnisse werden mit den Daten des Aufschlusses von Buchenholz verglichen. Da der Vergleich durch den Einsatz verschiedener Aufschlussbedingungen erschwert wird, wurden in Tabelle 4-5 Severity-Parameter nach Gleichung 2.5 und Gleichung 2.6 bestimmt, die ein Maß für die jeweilige Versuchsintensität darstellen.

Im Vergleich zum Buchenholz-Aufschluss wurde für den Aufschluss von Eukalyptus eine geringe Schwefelsäurekonzentration gewählt. Dennoch war der Mittelwert des pH-Wertes nicht wie erwartet höher. Scheinbar weist Eukalyptus ein höheres Neutralisations-

potenzial auf oder es wird mehr Essigsäure abgespalten. Da die Faserfraktion für eine Anwendung im Chemiezellstoffbereich getestet werden sollte, wurde ein schonender Aufheizvorgang auf 100 °C gewählt. Dies führte jedoch zu einer vergleichsweise langen Versuchszeit. Beim Aufschluss von Fichtenholz wurde ein etwas höherer Schwefelsäureeinsatz gewählt, was zu einem geringeren pH-Wert und höherer Versuchsintensität führte. Für den Aufschluss der halmgutartigen Rohstoffe wurde neben dem Schwefelsäureeinsatz auch die Aufschlusstemperatur erhöht. Vor allem beim Stroh fiel jedoch auf, dass trotz der hohen Schwefelsäuremenge ein deutlich höherer pH-Wert bestimmt wurde. Die Ursache dafür liegt in einer höheren Neutralisierungskapazität des Strohs, aufgrund des hohen Anteils von mineralischen Bestandteilen. Aufgrund der hohen pH-Werte ist die Aufschlussintensität (Severity) bei Stroh und Miscanthus verhältnismäßig gering.

Tab. 4-5: Severity-Faktoren für den Aufschluss der alternativen Rohstoffe.

Rohstoff	Temperatur [°C]	$x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ [Ma.-%]	Mittelwert pH	H-Faktor [h]	Versuchszeit korrigiert [min]	Severity-Faktor R_0	Extended Severity-Faktor R'
Buche (<i>Fagus sylvatica</i>)	170	1	2,45	1000	99	11400	40
Eukalyptus (<i>E. globulus</i>)	170	0,6	2,50	1500	151	17400	54
Fichte (<i>Picea abies</i>)	170	1,1	2,13	1000	100	11500	86
Miscanthus (<i>M. giganteus</i>)	180	1,2	3,83	1200	58	13200	20
Weizenstroh (<i>Triticale L.</i>)	190	2,9	3,08	3500	82	36600	30

4.3.1 Vergleich des Delignifizierungsverlaufs alternativer Rohstoffe

Die Darstellung der Delignifizierungskinetik der verschiedenen Rohstoffe erfolgt in Abbildung 4-46. Die Modellierung erfolgte analog zu Kapitel 4.1.2.2 nach einem pseudohomogenen Ansatz erster Ordnung. Auch wenn die Aufschlüsse bei verschiedenen Parametern erfolgten, erlauben die gewonnenen Daten einen qualitativen Vergleich des Delignifizierungsverhaltens. Beim Aufschluss von Miscanthus wurde die höchste Geschwindigkeitskonstante erzielt (vgl. auch Abb. 4-47).

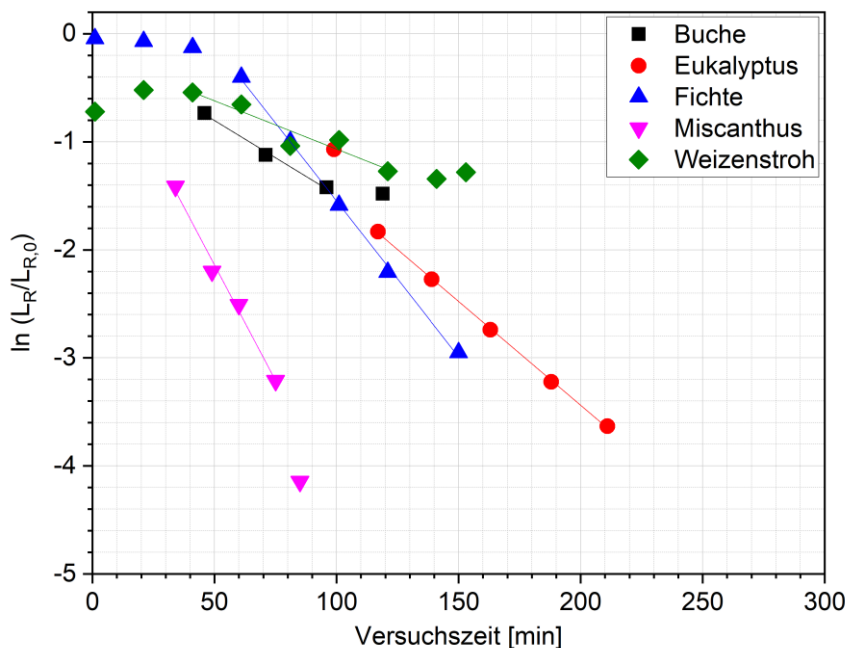


Abb. 4-46: Anpassung eines Kinetikmodells erster Ordnung an den Delignifizierungsverlauf verschiedener Rohstoffe.

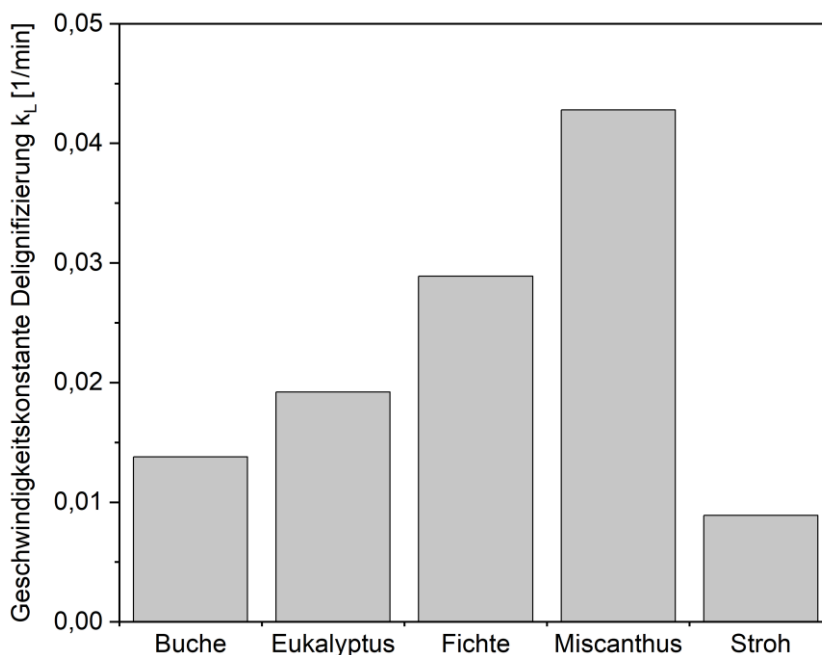


Abb. 4-47: Geschwindigkeitskonstanten der Delignifizierung alternativer Rohstoffe.

Die Delignifizierung erfolgte sehr effizient. Der Restligningehalt im Faserstoff war gering. Dies kann auf den höchsten Anteil leicht spaltbarer β -O-4-Bindungen (93 %) von Miscanthus zurückgeführt werden (s. 2.1.2.3). Möglicherweise hat auch das höhere Flottenverhältnis einen positiven Einfluss, das sich aufgrund der geringen Schüttdichte des Materials ergibt. Auch Eukalyptus und Fichtenholz zeigen unter den gewählten

Bedingungen im Vergleich zu Buche eine schnellere Delignifizierung. Vor allem im Fall von Fichte war dies nicht zu erwarten, da in der Literatur eine schlechtere Eignung von Nadelholz für den Organosolvaufschluss beschrieben ist (s. 2.2.2.4). Es konnte gezeigt werden, dass dies durch Anpassung der Aufschlussbedingungen kompensiert werden kann. Die gute Eignung von Eukalyptus kann mit dem höheren Anteil an Ether-Bindungen (83 %) im Vergleich zu Buche (65 %) begründet werden. Lediglich das Weizenstroh zeigt, trotz des erhöhten Schwefelsäureeinsatzes und 77 % Etherbindungen, eine verhältnismäßig geringe Delignifizierung. Möglicherweise schirmt die äußere Epidermis Lignin gegenüber den Aufschlusschemikalien ab (s. 2.1.2.4).

4.3.2 Vergleich der Xylansolubilisierung alternativer Rohstoffe

Die Auswertung der Hemicelluloseverläufe beim Aufschluss der verschiedenen Rohstoffe war mit den angewendeten Analytikmethoden nur eingeschränkt möglich. Mit der eingesetzten Methode war Mannose analytisch nicht von Glucose trennbar und der Galactoseanteil wurde als Xylose miterfasst. Der so ermittelte Xylangehalt in der Aufschlusslösung ist für die verschiedenen Rohstoffe in Abbildung 4-48 dargestellt. Von Buchenholz und Weizenstroh, die mit jeweils ca. 20 % den höchsten Xylananteil im Rohstoff aufweisen, konnten maximal ca. 50 % des Xylananteils in der Lösung gefunden werden. Die Konzentration nimmt im Fall von Weizenstroh nach 100 min Versuchszeit deutlich ab. Dort kommt es, bedingt durch eine hohe Schwefelsäureeinsatzmenge, zu einem Xyloseabbau. Dies spiegelt sich auch in der höchsten Konzentration des Abbauproduktes Furfural in Abbildung 4-49 wieder.

Die höchsten Xyloseausbeuten werden beim Einsatz von Eukalyptus und Miscanthus erzielt. Bei diesen Rohstoffen wurden ca. 80 % des Xylans aus dem Rohstoff (vgl. Tab. 2-3) in der Lösung detektiert. Im Fall von Miscanthus nimmt die Konzentration unter Bildung von Furfural zum Versuchsende deutlich ab, gefördert durch den erhöhten Schwefelsäureeinsatz. Eukalyptus zeigt unter den gewählten Aufschlussbedingungen die geringste Furfuralbildung. Bis zum Versuchsende erfolgt eine hohe Konservierung der Xylosefraktion. Als vorteilig hat sich dabei auch das gewählte schonendere Aufheizvorgang erwiesen. Erste Screening-Versuche zeigen, dass dabei eine geringere Furfuralbildung erfolgt. Das Phänomen weist ein hohes Potenzial zur Steigerung der Hemicelluloseausbeute auf und sollte in weiteren Arbeiten systematisch untersucht werden.

Aufgrund der mangelnden Eignung der Analytikmethode für Nadelholzemicellulose ist eine Auswertung der Hemicellulosesolubilisierung für Fichte nicht möglich. Die scheinbare Xylankonzentration übertraf den Xylaninhalt des Rohstoffes von 4,6 Ma.-% bei weitem.

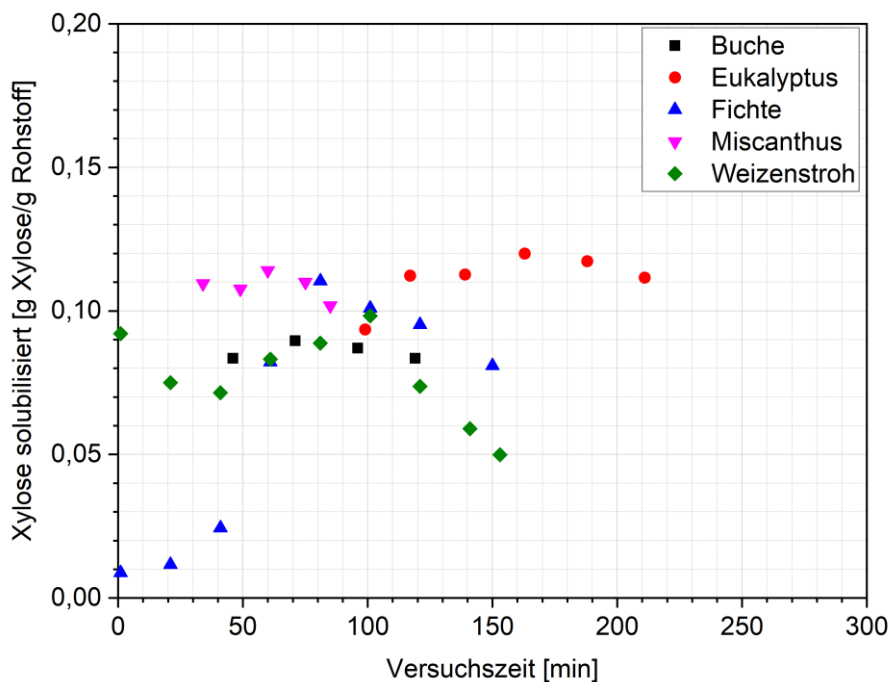


Abb. 4-48: Zeitlicher Verlauf der Xylosekonzentration in der Aufschluslösung bei verschiedenen Rohstoffen.

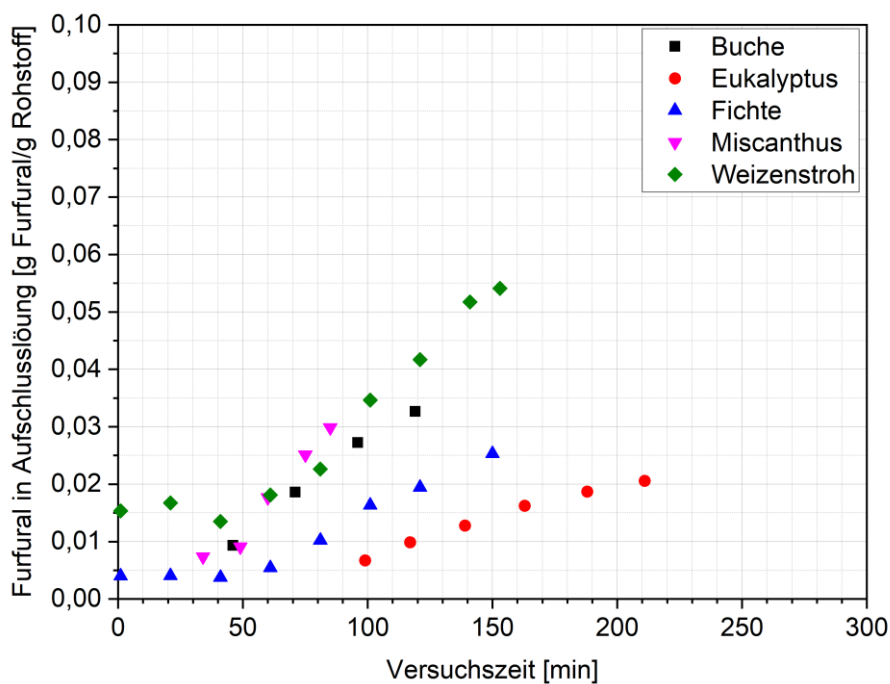


Abb. 4-49: Verlauf der Furfuralkonzentration in der Aufschluslösung bei verschiedenen Rohstoffen.

4.3.3 Produktausbeuten und -zusammensetzung

Nachfolgend werden die Ausbeuten und wichtige Eigenschaften der Produkte aus dem Ethanol-Wasser-Aufschluss verschiedener Rohstoffe im Pilotmaßstab dargestellt. Abbildung 4-50 zeigt die ermittelte Ausgangszusammensetzung der Rohstoffe (Anhang B, Tab. 7-2). Der unbestimmte Anteil beinhaltet Extraktstoffe, Uronsäuren und Asche. Im Vergleich zu den Literaturdaten (s. Tab. 2-1) weisen Eukalyptus, Stroh und Miscanthus erhöhte Ligninanteile auf. Bei den halmgutartigen Rohstoffen wird dies teilweise auf den Mineralstoffanteil zurückgeführt, der teilweise im säureunlöslichen Lignin mitbestimmt wird.

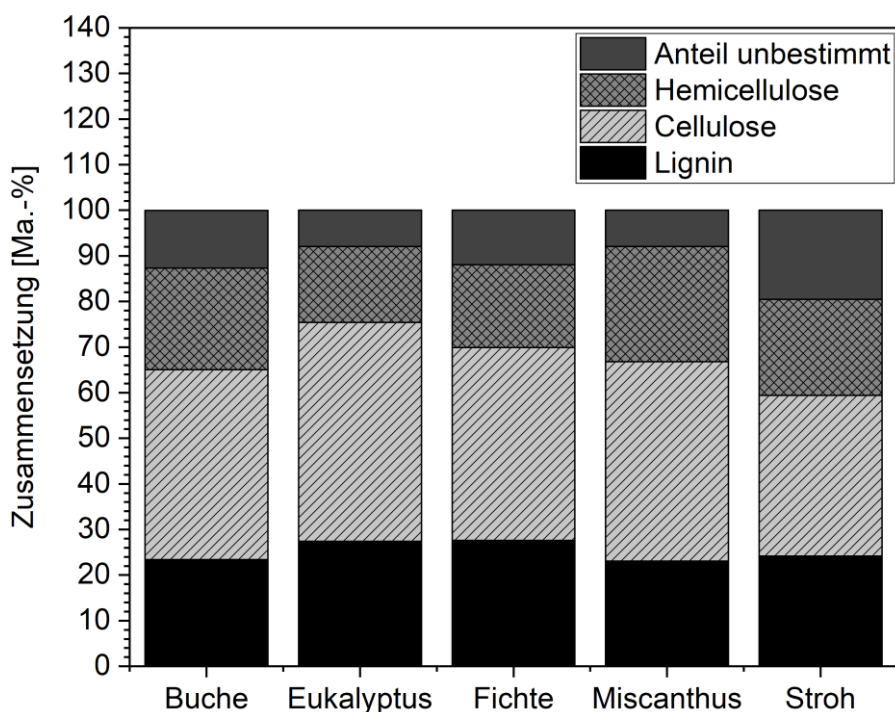


Abb. 4-50: Zusammensetzung der verschiedenen Ausgangsstoffe.

4.3.3.1 Cellulose

Die Ausbeute und Zusammensetzung des Faserrückstandes der verschiedenen Rohstoffe ist in Abbildung 4-51 dargestellt. Die Cellulosefraktionen von Eukalyptus, Fichte und Miscanthus weisen sehr geringe Restligningehalte auf, was die positiven Ergebnisse der Delignifizierungsverläufe bestätigt. Ihre Gesamtfaserstoffausbeute liegt jedoch bei unter 45 %. Es sollte geprüft werden, ob die Gesamtausbeute der Produkte durch den Einsatz milderer Aufschlussbedingungen noch erhöht werden kann. Stroh zeigte hingegen einen hohen Restligningehalt, der mineralische Bestandteile enthalten kann.

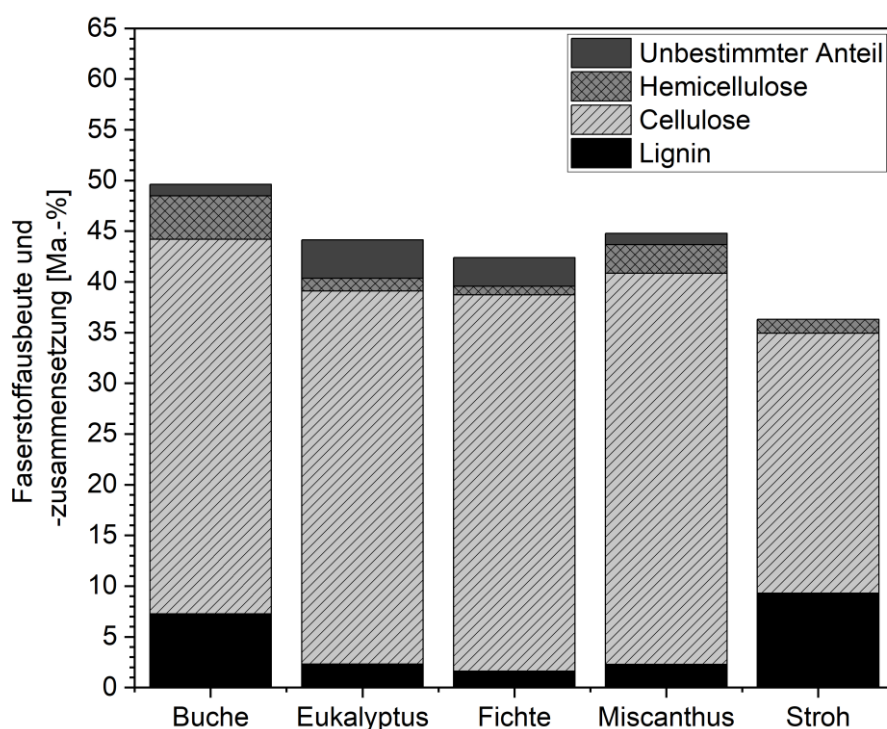


Abb. 4-51: Ausbeute und Zusammensetzung des Faserrückstandes der verschiedenen Rohstoffe.

Die im Labormaßstab untersuchte enzymatische Hydrolysierbarkeit des Faserstoffes zeigte den höchsten Glucanumsatz beim Einsatz der halmgutartigen Rohstoffe Miscanthus und Stroh (Abb. 4-52 links). Dabei wurden nahezu 90 % der Cellulose im Faserstoff zu Glucose umgesetzt. Der schon im Rohstoff geringere Polymerisationsgrad der Cellulose (vgl. Tab. 2-2) könnte maßgeblich für dieses Verhalten sein. Jedoch ließ sich Eukalyptus, trotz ähnlichem Polymerisationsgrad der Cellulose im Rohstoff, deutlich schlechter zu Glucose umsetzen. Die milderen Prozessbedingungen beim Aufschluss von Eukalyptus könnten eine Ursache dafür sein. Die aus Fichtenholz gewonnene Faserfraktion ließ sich am schlechtesten enzymatisch hydrolysieren. Dabei könnten die höheren Faserlängen des Nadelholzes eine Rolle spielen. Abbildung 4-52 zeigt die auf die trockene Rohstoffmasse bezogene Glucoseausbeute des Gesamtverfahrens, inklusive des Aufschlusses. Dabei wird ersichtlich, dass beim Weizenstroh schon während des Aufschlusses große Verluste auftreten und beim Einsatz von Miscanthus, mit 36 % der Rohstoffmasse, die höchste Glucoseausbeute erzielt wird.

Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass der Faserrückstand halmgutartiger Rohstoffe gut für eine enzymatische Hydrolyse zu monomeren Zuckerbestandteilen geeignet ist. Beim Einsatz von holzartiger Lignocellulose, vor allem von Nadelholz, ist dagegen eine direkte Anwendung des Faserstoffes anzustreben. Zu einen erfolgt ein

unvollständiger Umsatz bei der enzymatischen Hydrolyse. Zum anderen weist der Faserstoff eine höhere Qualität und damit das Potenzial zur höherwertigen Nutzung auf.

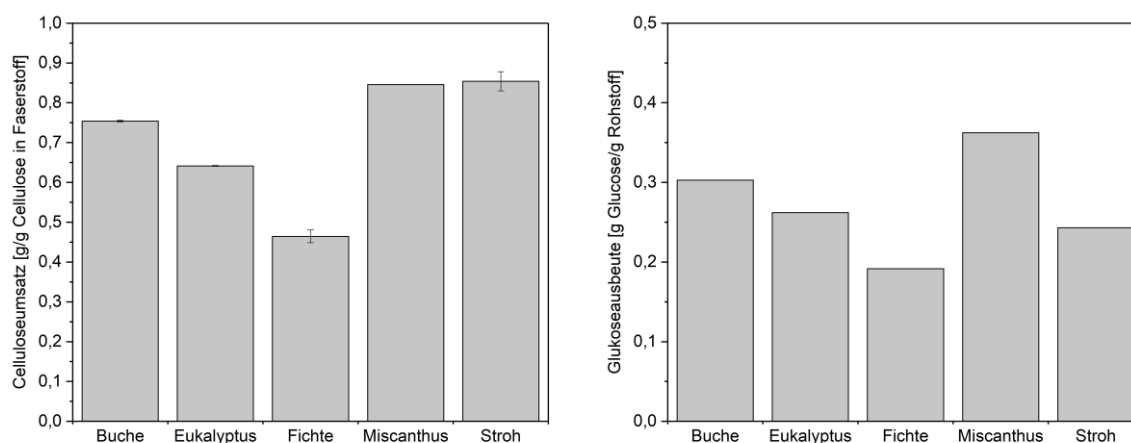


Abb. 4-52: Ausbeuten der enzymatischen Hydrolyse verschiedener abgeschlossener Rohstoffe im Labormaßstab, bezogen auf den Celluloseanteil im Faserstoff (links) und auf die ursprüngliche Rohstoffmasse atro (rechts).

4.3.3.2 Lignin

Die Ligninausbeute des Aufschlusses der verschiedenen Rohstoffe ist in Abb. 4-53 dargestellt. Analog zu den vorangegangenen Ergebnissen zeigen Eukalyptus, Fichte und Miscanthus die höchsten Ausbeuten. Miscanthus zeigt im Verhältnis zu dem im Rohstoff vorhanden Ligninanteil mit 62 % die höchste Ausbeute. Es wird jedoch ersichtlich, dass bei allen Rohstoffen noch ein Potenzial zur Ausbeutesteigerung besteht. Hierbei könnte das Repräziptieren von Lignin aufgrund einer ineffektiven Faserstoffwäsche eine Rolle spielen. Auf den Effekt wurde in Kapitel 4.1.2.4 eingegangen.

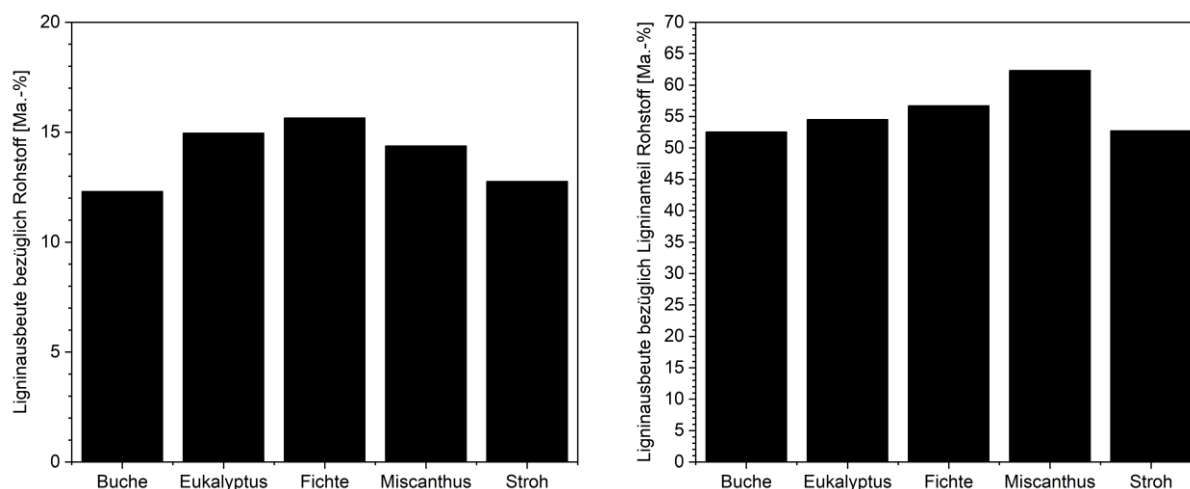


Abb. 4-53: Ligninausbeute bezüglich der eingesetzten Rohstoffmasse (links) und des Ligningehaltes (rechts) der verschiedenen Rohstoffe.

Die Molekulargewichtsverteilung der gewonnenen Ligninfraktionen lag in den meisten Fällen im Gewichtsmittel zwischen 2.000 und 3.000 g/mol (Abb. 4-54). Lediglich das Fichtenlignin wies deutlich höhere Werte von nahezu 7.000 g/mol im Gewichtsmittel auf. Wie in Kapitel 2.1.2.3 (Tab. 2-5, S.13) beschrieben, weist Fichtenlignin bereits im Ausgangszustand ein höheres Molekulargewicht von ca. 23.000 g/mol auf. Aufgrund dieser Eigenschaft könnte der Einsatz von Fichtenlignin aus dem Organosolvprozess für einige Anwendungen vorteilhaft sein.

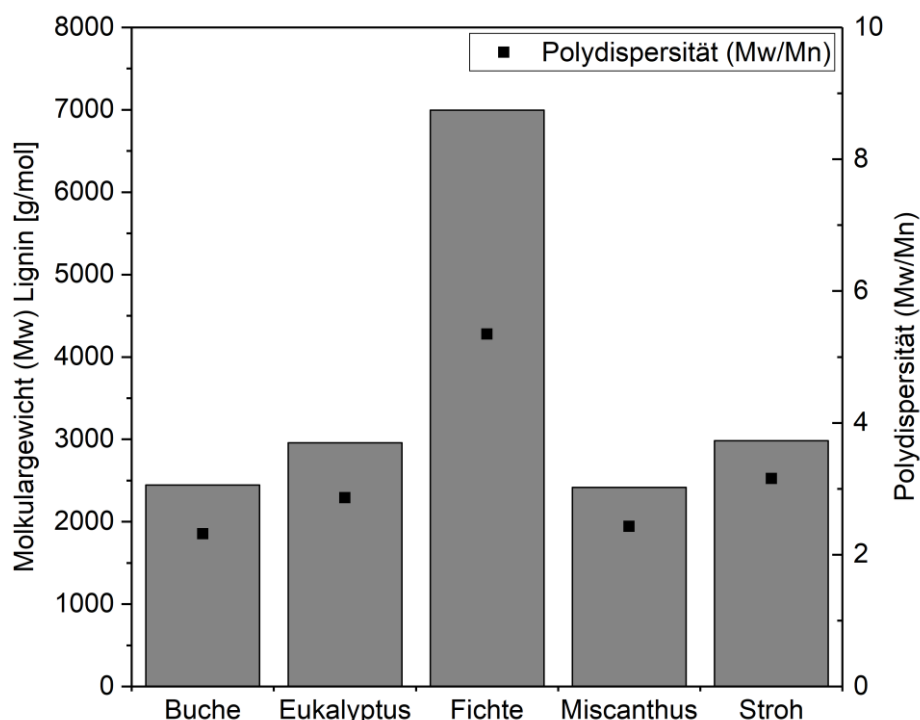


Abb. 4-54: Massenverteilung des Molekulargewichts von Lignin nach dem Aufschluss von verschiedenen Rohstoffen.

4.3.3.3 Hemicellulose

Abbildung 4-55 zeigt den Xylose- und Furfuralanteil der Produktlösungen. Er wurde auf den Maximalgehalt, der sich aus der Rohstoffzusammensetzung ergibt, bezogen. Der Aufschluss von Eukalyptus zeigt dabei die höchste relative Ausbeute von Xylose. Bei allen Aufschlüssen wurden auch nennenswerte Anteile von Furfural gebildet, welche die Ausbeute der Hemicellulose vermindern. Vor allem beim Aufschluss von Weizenstroh ist der Anteil aufgrund der hohen eingesetzten Schwefelsäuremenge sehr hoch. Es wäre von großem wirtschaftlichem Interesse, diese Anteile abtrennen zu können. Für das Fichtenholz war erneut keine Auswertung möglich, da bei der Analysemethode im Nadelholz Xylose überbestimmt wurde.

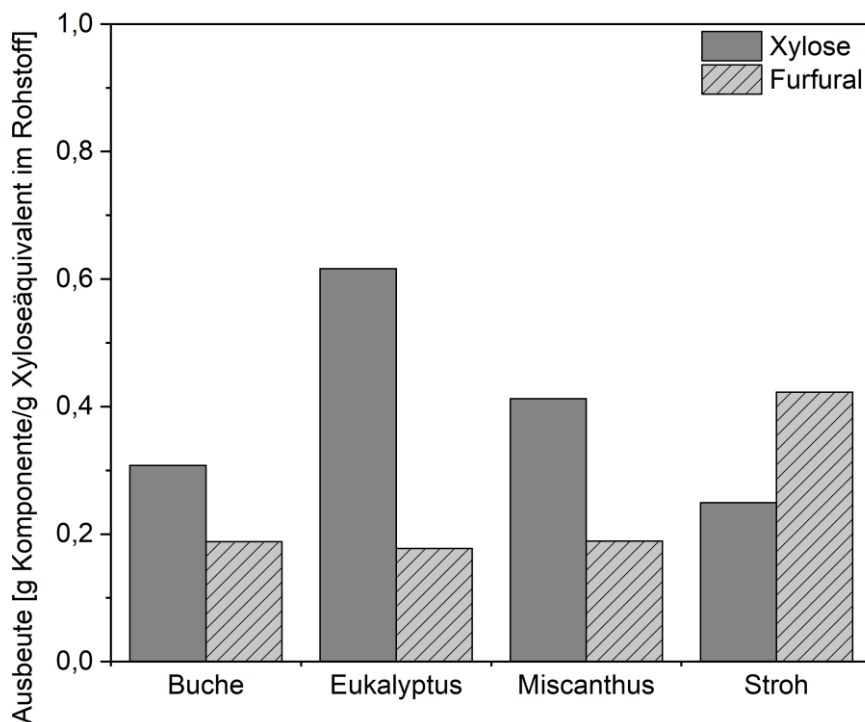


Abb. 4-55: Xyloseausbeute und Furfuralentstehung beim Organosolvaufschluss verschiedener Rohstoffe

4.3.4 Verfahrenstechnische Besonderheiten

Die genutzte Pilotanlage ist für den Organosolvaufschluss von Buchenholz ausgelegt. Um die ausgewählten alternativen Rohstoffe in der Pilotanlage prozessieren zu können, waren Anpassungen nötig. Da diese auch für den großtechnischen Maßstab relevant sind, werden sie kurz beschrieben. Wesentliche Unterschiede der verschiedenen Rohstoffarten liegen in ihrer Schüttdichte und Partikelgröße. Diese sind zunächst maßgeblich für die Transportwürdigkeit der Stoffe und beeinflussen ihre Förderfähigkeit. Der Rohrkettenförderer konnte beim Einsatz von Weizenstroh und Miscanthus nicht genutzt werden. Entscheidend ist auch, dass zur Verarbeitung identischer Rohstoffmassen deutlich größere Behältervolumina nötig werden. Da die Aufschlusslösungsmenge und das Behältervolumen in der Pilotanlage vorgegeben waren, musste die eingesetzte Rohstoffmasse beim Einsatz von Fichte, Miscanthus und Weizenstroh verringert werden. Das Flottenverhältnis erhöhte sich entsprechend, was die Konzentrationen der extrahierten Bestandteile deutlich reduzierte. Auch die Strömungsverhältnisse im Aufschlussbehälter werden durch die Partikelgröße und das Flottenverhältnis beeinflusst. So war beim Einsatz von Weizenstroh ein deutlich höherer Druckverlust und eine geringere Strömungsgeschwindigkeit zu beobachten. Dies führte auch zu einer Verlängerung der Aufheizzeit. Bei der Verdrängungswäsche kam es bei

den halmgutartigen Rohstoffen zu einem Aufschwimmen des Festbettes und Zusetzen des Siebes zum Rückhalt der Feststoffe. Der Luftinhalt der Markzellen konnte während des Bedämpfungsschrittes scheinbar nicht verdrängt werden. Umfangreichere Imprägnierschritte könnten hier Abhilfe schaffen. Vor allem für den Aufschluss von Weizenstroh waren deutlich harschere Versuchsbedingungen notwendig. Schwefelsäurekonzentration und Temperatur lagen nur knapp innerhalb der Auslegungsgrenzen der Anlage. In einer großtechnischen Anlage müssten Materialien speziell für den Einsatz von Schwefelsäure gewählt werden.

Die genannten Faktoren führen zu einer begrenzten Vergleichbarkeit der erzielten Ergebnisse. Die generelle Prozessierbarkeit der Rohstoffe in der Anlage konnte jedoch gezeigt werden. Ein Einblick in die unter gleicher Volumennutzung erzielbaren Ergebnisse konnte gegeben werden. Für weitere Untersuchungen wäre eine Optimierung der Versuchsbedingungen für jeden Rohstoff erforderlich.

Aus den verfahrenstechnischen Besonderheiten beim Einsatz der verschiedenen Rohstoffe ergibt sich eine eingeschränkte Rohstoffflexibilität des Verfahrens. Der Einsatz der einzelnen Rohstoffe müsste, wenn gewünscht, in jedem Fall bei der Auslegung einer großtechnischen Anlage berücksichtigt werden. Eine Rohstoffumstellung müsste dann mit einer Änderung der Aufschlussparameter einhergehen. Die Produkte würden in Qualität und Quantität beeinflusst, sodass entsprechende Anwender gefunden werden müssen.

4.4 Bilanzierung und Optimierung des Gesamtverfahrens

Die Etablierung und Optimierung des Organosolvprozesses im Pilotmaßstab stellt eine wertvolle Grundlage zur Umsetzung des Verfahrens im großtechnischen Maßstab dar. Die Betrachtung der Prozessparameter, Produktausbeuten und Verluste sind entscheidend für Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen und die Auslegung einer Anlage im kommerziellen Maßstab. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten erstmalig die Massenbilanzen der Einsatzstoffe und Produkte eines Aufschlusses sowie der angeschlossenen Folgeprozesse in diesem Maßstab aufgenommen werden. Diese werden komponentenweise dargestellt. Das Ergebnis wird zur Diskussion von Optimierungspotenzialen verwendet. Es wurden die in den vorausgegangenen Kapiteln optimierten Aufschlussparameter von 170 °C und 1 % Schwefelsäure (bezogen auf den trockenen Rohstoff) gewählt.

4.4.1 Bilanz der Trockensubstanz

Die Bilanzierung der Trockensubstanzstoffströme erfolgt in Abbildung 4-56. In der Abbildung sind Werte, die nicht analytisch bestimmt werden konnten und sich aus der Bilanzierung der Ein- und Ausgangsströme der Blöcke ergaben, in eckigen Klammern dargestellt.

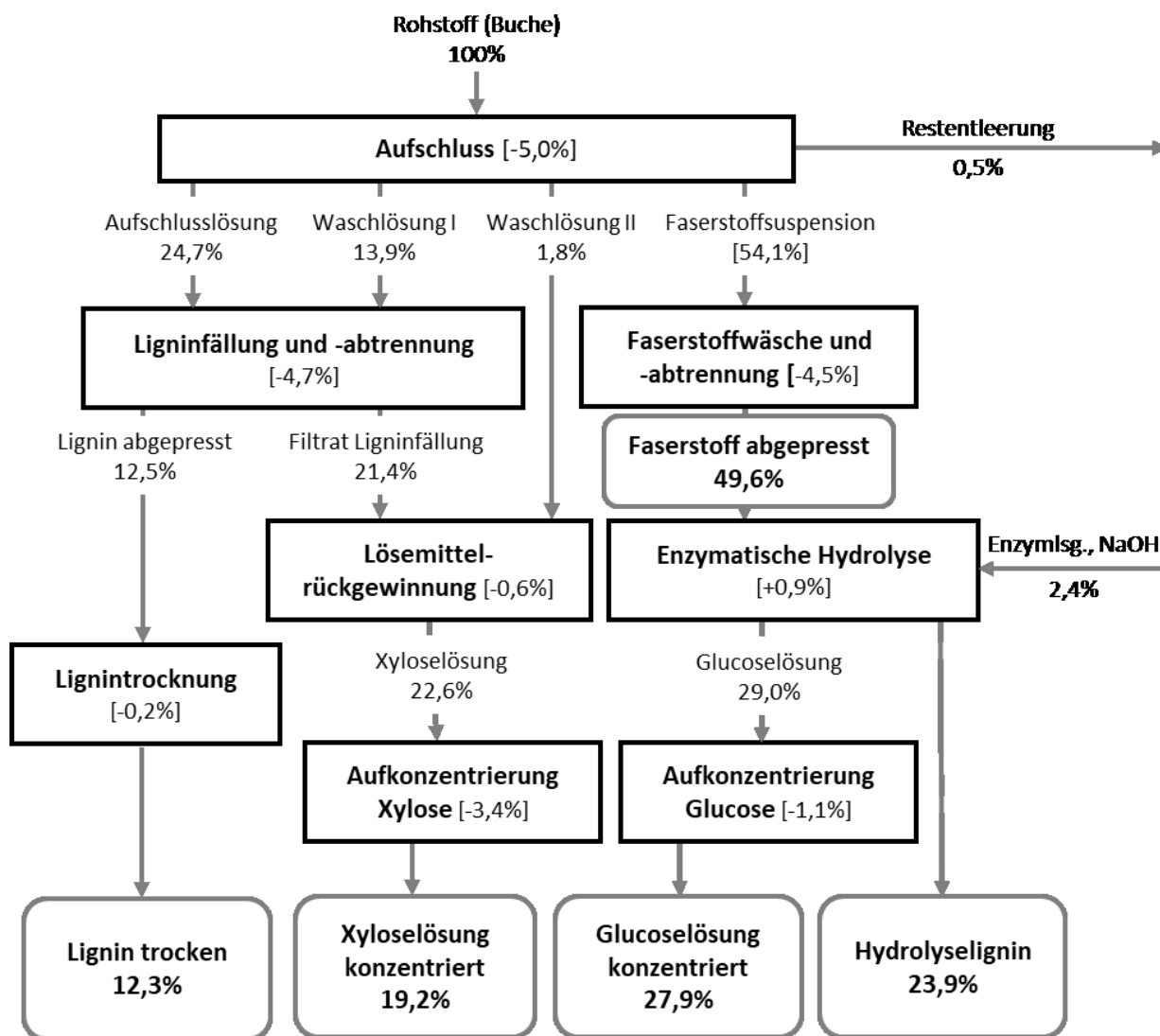


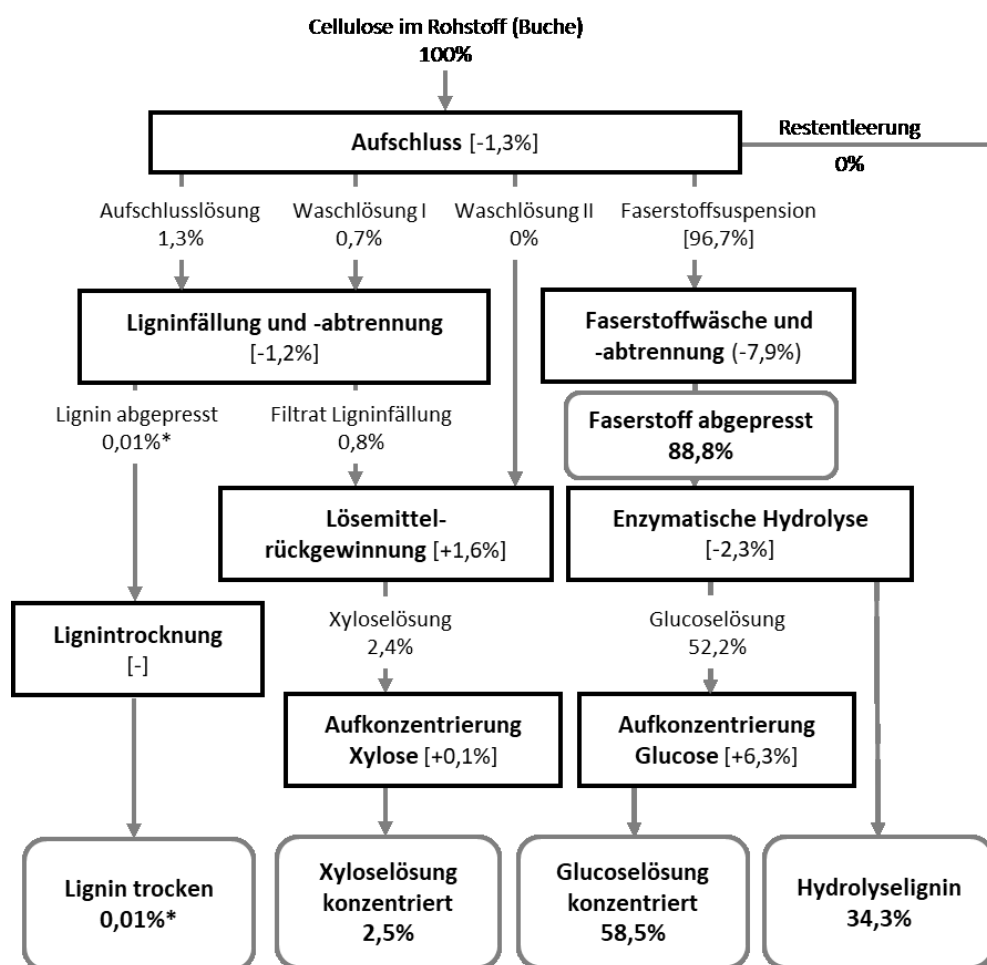
Abb. 4-56: Trockensubstanzbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 70 kg Rohstoffeinsatz atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

Anhand der Untersuchungen, die in der Abbildung dargestellt sind, konnten die Hauptverlustpunkte im verwendeten Prozesssystem identifiziert werden. Ca. 5 % der eingesetzten Rohstofftrockenmasse gehen beim Aufschlussprozess verloren. Dies beinhaltet den Abbau der Bestandteile zu flüssigen und gasförmigen Stoffen, zum Beispiel die Abspaltung von Essigsäure, Extraktion von Extraktstoffen und den Abbau von Kohlenhydraten zu Furfural oder 5-HMF. Diese Verluste sind auch im

größtechnischen Maßstab unvermeidlich. Es treten jedoch Verluste in derselben Größenordnung auch bei der Ligninfällung und -abtrennung sowie der Faserstoffabtrennung auf. Mögliche Ursachen werden in nachfolgenden Kapiteln komponentenweise diskutiert. Für die enzymatische Hydrolyse ergab sich ein scheinbarer Zugewinn der Trockensubstanz. Da dies nicht prozesstechnisch erklärbar ist, wird es auf die mangelnde Analysegenauigkeit bei der Bestimmung der Trockensubstanz inhomogener Feststoffchargen zurückgeführt.

4.4.2 Cellulosebilanz

In Abbildung 4-57 ist die Cellulosebilanz dargestellt. Die Daten basieren auf der jeweiligen Anhydroglucosekonzentration, die in den Lösungen bestimmt wurde. Dabei wird der Anteil von Glucose in den Hemicellulosebestandteilen, z.B. in Glucomannan, vernachlässigt.



*Analyse einer unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Probe

Abb. 4-57: Cellulosebilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 29,2 kg Cellulose im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

Nachdem beim Aufschlussprozess mit 97 % ein sehr hoher Anteil der Cellulose in der Faserstofffraktion zu finden ist, treten große Verluste von ca. 8 % beim Abpressen über die Schneckenpresse auf. Hier ist ein Sieb mit 250 µm Maschenweite enthalten, durch welches sehr kurze Fasern entweichen können. Diese sind im aufgeschlossenen Buchenholz aufgrund des hohen Anteils an Parenchyma-Zellen vorhanden (vgl. 2.1.2.4). Eine Verbesserung der Faserseparation mit geringeren Verlusten wäre anzustreben. Bei einer direkten Verwertung des Faserstoffes könnten im betrachteten Fall 89 % der Cellulose verwertet werden. Wird eine enzymatische Hydrolyse nachgeschaltet, fällt auf, dass deren Effizienz noch verbesserungsfähig ist. 34 % der im Holz enthaltenen Cellulose wurden nicht zu Glucose umgesetzt und stattdessen im Hydrolyselignin gefunden. Hier sollte eine Steigerung der Ausbeute des Prozesses angestrebt werden. Im Labor wurden teilweise deutlich höhere Ausbeuten erzielt. Die industrielle Umsetzung bei hohen Stoffdichten bietet jedoch noch Potenzial zur Effizienzsteigerung.

4.4.3 Ligninbilanz

Die Ligninbilanz des Prozesses (s. Abbildung 4-58) offenbart erhebliche Potenziale zur Steigerung der Ausbeute dieses Hauptproduktstroms. Zunächst ist auffällig, dass während des Aufschlusses im Kreislauf ein um mehr als 11% höherer solubilisierter Ligninanteil bestimmt wurde, als in den nach Prozessende ausgeschleusten Lösungen. Das Phänomen wurde genauer untersucht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 4.1.2.4 stützt es die These einer Repäzipation von Lignin am Faserrückstand während der wässrigen Verdrängungswäschen. Vor allem die in den Poren befindliche Aufschlusslösung wird während der Wasserwäschen nicht vollständig verdrängt. Stattdessen führt die Diffusion zu einer sukzessiven Verringerung der Ethanolkonzentration der Lösung. Infolgedessen fällt Lignin aus und lagert sich am Faserstoff an. Zudem kann Lignin an Behältern und Rohren anhaften und so in der Anlage verbleiben. Ein Teil des Lignins wird während des Aufschlusses zu nicht quantifizierbaren löslichen Bruchstücken abgebaut. Dieser trägt ebenfalls zu den Verlusten des Aufschlussprozesses bei.

Sobald die Aufschlusslösung bei Umgebungsbedingungen gelagert wird, fallen höhermolekulare Bestandteile aus und haften am Behälterboden an. Im Pilotmaßstab war prozesstechnisch eine Lagerung über Nacht vor dem Fällungsschritt nötig, sodass die Verluste dabei zu 12 % Ligninverlust während der Fällung beitragen. Zusätzlich sind niedermolekulare Ligninbruchstücke teilweise nicht fällbar. Ein Teil des gefällten Lignins

4 Ergebnisse und Diskussion

kann so kleine Partikel ausbilden, dass diese im Filtrationsschritt nicht separiert werden können. Weiterhin bleiben Reste des Lignins beim Entleeren der Filterpresse haften. Diese Verluste würden sich bei einer kontinuierlichen Fahrweise reduzieren.

Bei der Faserstoffabtrennung geht ein Teil des Faserstoffs verloren, welcher Restlignin enthält. Der Restligninanteil im Faserstoff liegt nach der enzymatischen Hydrolyse zu einem hohen Anteil im Hydrolyselignin vor, welches nur für Anwendungen mit geringer Wertschöpfung in Frage kommt. Er sollte so weit wie möglich reduziert werden, zum Beispiel durch eine effiziente Wäsche.

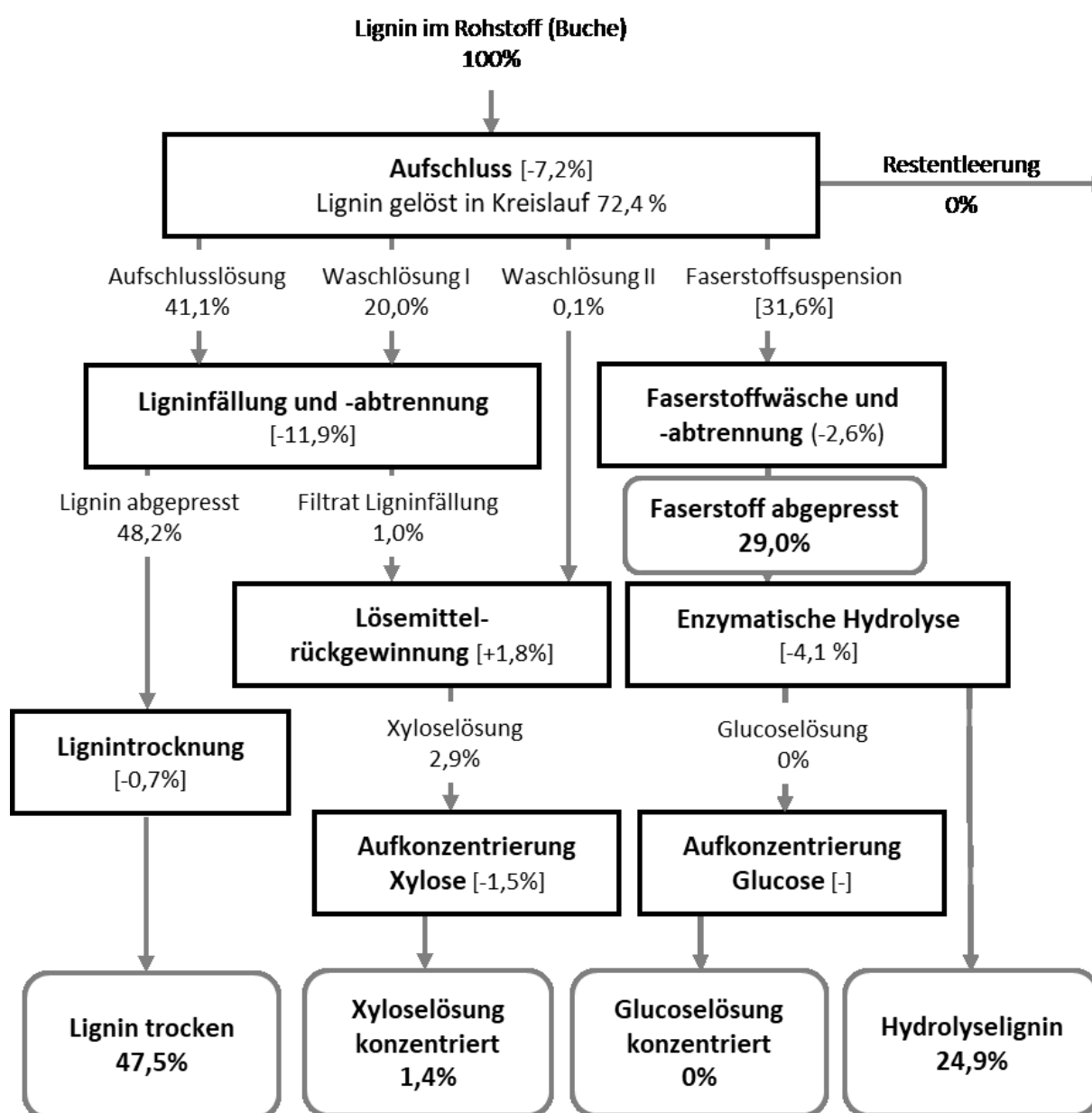
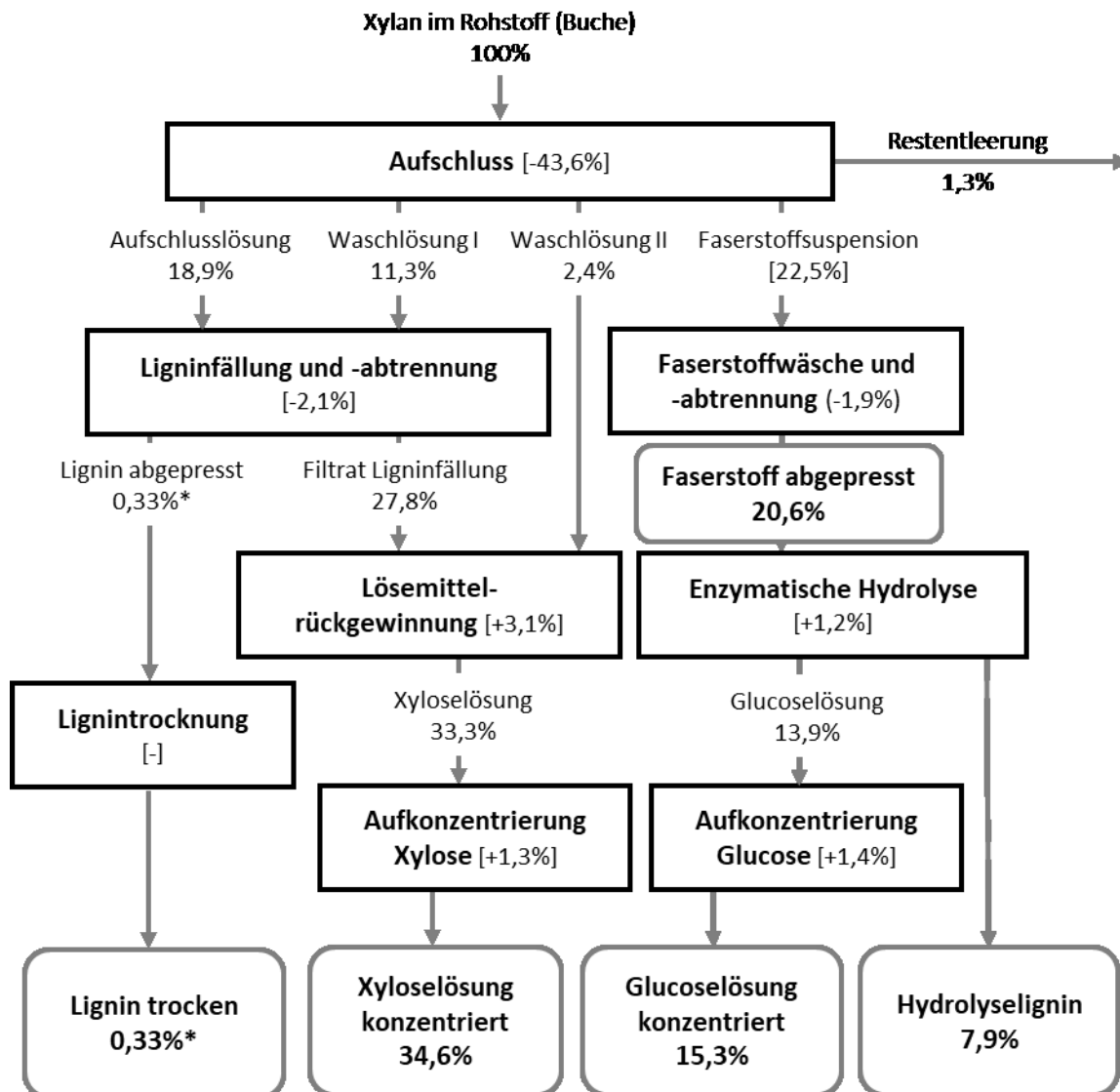


Abb. 4-58: Ligninbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 18,1 kg Lignin im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

4.4.4 Xylanbilanz

Abbildung 4-59 zeigt die schematische Darstellung der Stoffströme von Xylan und daraus hydrolysierter Xylose während eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab. Die Xylosekonzentration wurde nach totaler Hydrolyse in den Lösungen bestimmt. Die Bilanzierung des Systems erfolgt nach Umrechnung der Xylose in Xylanäquivalente (als Anhydroxylose).



*Analyse einer unter vergleichbaren Bedingungen hergestellten Probe

Abb. 4-59: Xylanbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen 14,6 kg Xylan im Rohstoff atro; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

Kritisch zu betrachten ist, dass nur ca. 35 % des im Buchenholz vorkommenden Xylans in der Produktfraktion (der konzentrierten Xylozelösung) gefunden werden. Ein Anteil von 44 % geht bereits während des Aufschlussprozesses verloren. Hier erfolgen ein Abbau

zu Furfural und Folgeprodukten sowie Kondensationsreaktionen aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen. Zudem entstehen ethoxylierte Xylane, die bei der HPLC-Analytik nicht quantifiziert werden. Weiterhin verbleibt ein Teil des Xylans im Faserrückstand und gelangt nach enzymatischer Hydrolyse in die konzentrierte Glucoselösung. Hier wäre es zweckmäßig, Anwendungen zu finden, bei denen beide Zucker verwertet werden.

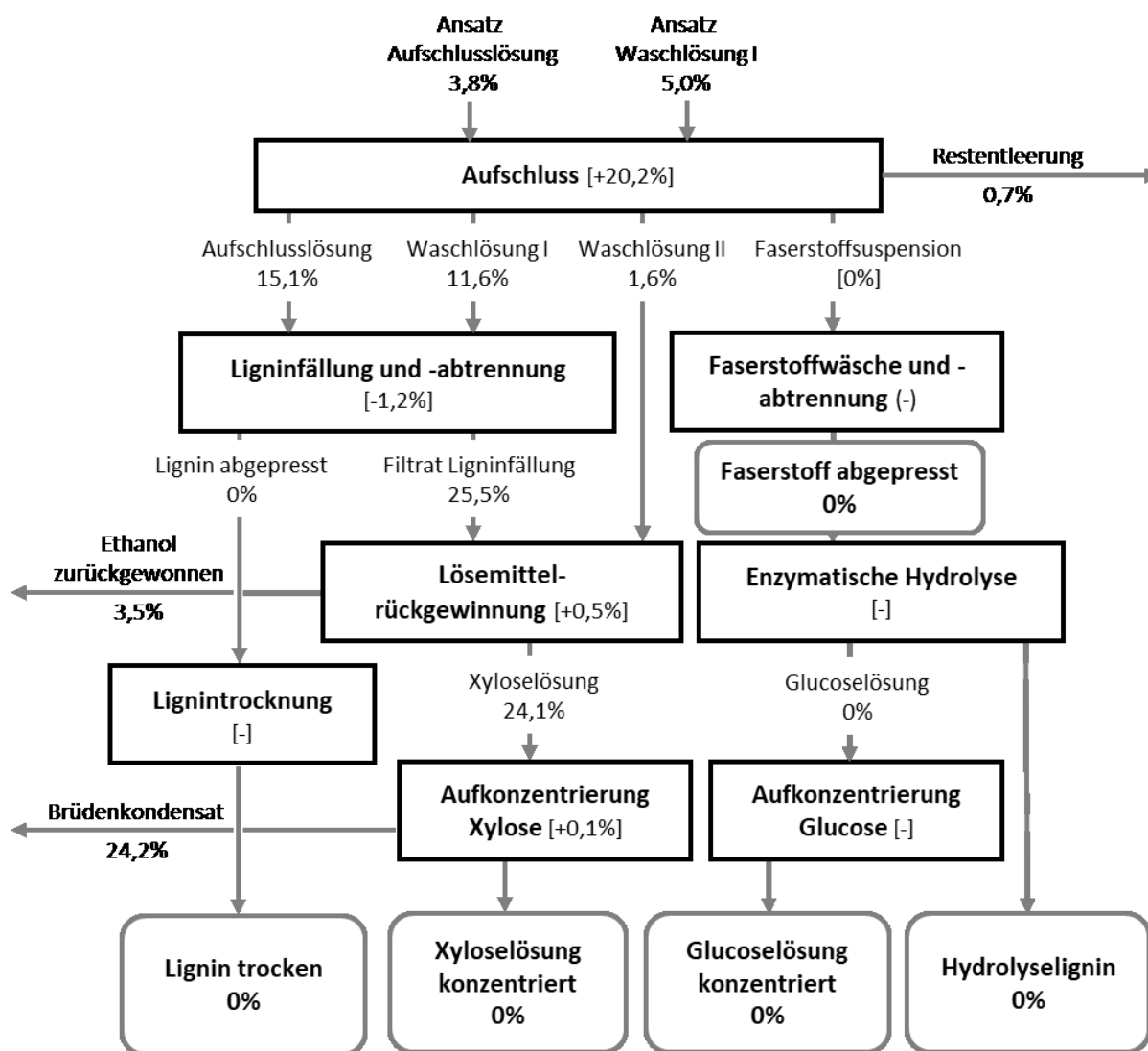


Abb. 4-60: Furfuralbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen der Umwandlung des Xylans im Rohstoff atro zu 10,6 kg Furfural; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

Um eine möglichst hohe Xylanausbeute erzielen zu können, sollte mit milderen Aufschlussbedingungen, vor allem einem geringeren Schwefelsäureeinsatz, gearbeitet werden. Ob dies den damit einhergehenden Verlust der Ligninausbeute rechtfertigt, hängt maßgeblich vom Anwendungspotenzial und erzielbaren Preisen ab. Eine weitere Möglichkeit wäre die Gewinnung des wertvollen Abbauproduktes Furfural.

Abbildung 4-60 zeigt die Verteilung von Furfural über den Prozessverlauf. Als Bezugsgrundlage wurde die maximale Ausbeute bei einer äquimolaren Umsetzung des Xylangehaltes des Rohstoffes zu Furfural gewählt. Dabei wird die Bildung von Furfural aus anderen Hemicellulosebestandteilen vernachlässigt.

Es zeigt sich, dass der wesentliche Anteil von Furfural während des Aufschlusses gebildet wird. Der Anteil entspricht einer Umwandlung von 20 % des Xylananteils. Da in Abbildung 4-59 ca. 44 % des Xylans in der Bilanzierung des Aufschlussblockes fehlen, muss die Differenz weiter abgebaut worden sein oder zu Kondensationsprodukten reagiert haben. Die geringe Selektivität der Furfuralbildung ist in der Literatur beschrieben [138]. Ein Teil des Furfurals reichert sich im Destillationsprodukt der Ethanolrückgewinnung an und gelangt als solches in den nachfolgenden Aufschlussprozess. Eine Abtrennung in diesem Verfahrensschritt wäre sinnvoll. Der Hauptanteil des Furfurals gelangt in das Brüdenkondensat der Eindampfung der Xyloselösung und sollte hier zur weiteren Verwertung abgetrennt werden. Abgesehen vom Aufschlussprozess konnten keine weiteren Prozesse mit einer signifikanten Furfuralbildung beobachtet werden.

4.4.5 Ethanolbilanz

Ein entscheidendes Kriterium für die Wirtschaftlichkeit des Organosolvprozesses im großtechnischen Maßstab ist die Effizienz der Rückgewinnung des Lösemittels Ethanol. Die Zuführung von Make-up-Ethanol zum Ausgleich der Prozessverluste stellt einen wesentlichen Bestandteil der Kosten für Betriebsmittel dar. Aus der Massenbilanzierung des Pilotmaßstabsprozesses mit integrierter Lösemittelrückgewinnung können wertvolle Aussagen hinsichtlich des Ethanolverlustes der einzelnen Prozessschritte getroffen und Handlungsempfehlungen für den großtechnischen Maßstab abgeleitet werden.

Abbildung 4-61 zeigt schematisch die Verteilung des Ethanols über einen Organosolvprozess. Die Werte wurden analytisch bestimmt oder anhand der Bilanzierung der einzelnen Prozessblöcke ermittelt. Dabei finden gasförmig entweichende oder als Rückstand in den Anlagen und Behältern verbleibende Anteile keine Berücksichtigung. Außerdem sind Abweichungen durch Ungenauigkeiten der Analysenmethode möglich. Die Grafik zeigt, dass bei dem bezüglich der Lösemittelrückgewinnung nicht optimierten Pilotmaßstabaufschluss 80% des eingesetzten Ethanols direkt zurückgewonnen werden und für den nächsten Aufschluss zur Verfügung stehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

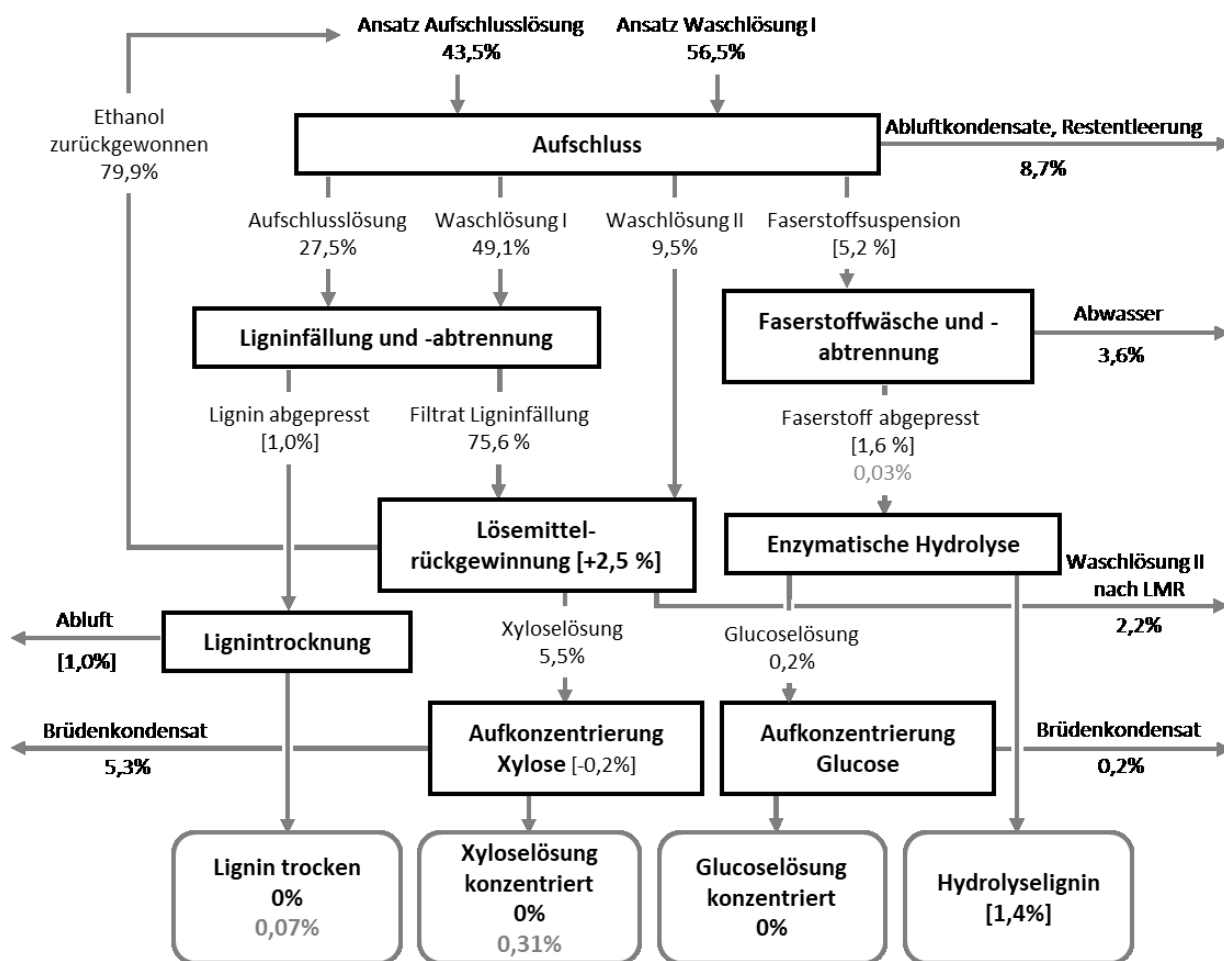


Abb. 4-61: Ethanolbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen dem Gesamteinsatz von 321,5 kg; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet; graue Werte zeigen den chemisch gebundenen Ethanolanteil).

Verluste entstehen z. B. aufgrund der batchweisen Betriebsweise der Anlage, durch Rückstände in Behältern und Rohren. Für den Aufschlussprozess konnten sie durch Auffangen der Restentleerungsströme mit ca. 9% quantifiziert werden. Diese Verluste wären bei einer kontinuierlich arbeitenden oder nicht nach jedem Aufschluss restentleerten Großanlage nicht relevant. In der Pilotanlage werden die Ströme gesammelt und später aufgearbeitet. Der große Ethanol-Anteil (ca. 11%) in Abwasser sowie den Brüdenströmen der Eindampfprozesse zeigt, dass diese für die Wirtschaftlichkeit einer Großanlage in die Prozessführung integriert oder aufgearbeitet werden müssen. Der Einsatz von geschlossenen Systemen ermöglicht die Reduzierung gasförmiger Verluste. Auch die Abluft von Trocknungsprozessen des Lignins sollte analysiert werden.

Die Restanteile von Ethanol in den Produkten stellen den unvermeidbaren Teil der Verluste dar. Physikalisch gebundene Anteile können durch effiziente Wäschen mit

Wasser und die Optimierung der Aufkonzentrierungs- und Trocknungsprozesse auf ein Minimum reduziert werden. In dieser Arbeit gelang es erstmals auch, den chemisch in den Ethoxygruppen gebundenen Anteil des Ethanols in diesem Maßstab zu quantifizieren. Tabelle 4-6 zeigt einen Überblick über den Anteil in den verschiedenen Fraktionen. Es handelt sich in Summe um 0,41% des eingesetzten Ethanols. Der Anteil ist stark von den Aufschlussbedingungen abhängig (s. 4.2.2.3; 4.2.3.3). Er kann die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wesentlich beeinträchtigen. Erste Versuche zeigten, dass es möglich ist, den an die Hemicellulose gebundenen Anteil des Ethanols bei thermischen Folgeprozessen zur Hydrolyse der oligomeren Bestandteile freizusetzen. Der Strom könnte dann der Lösemittelrückgewinnung zugeführt werden.

Die Summe der bestimmten Ausgangsströme des Gesamtprozesses ergibt ca. 103 % der eingesetzten Ethanolmenge. Der Wert ist, trotz einer geringen Überbestimmung, angesichts des betrachteten Maßstabes und der Analysegenauigkeiten der Ethanolbestimmung als sehr gut zu bewerten. Damit ist es gelungen, das System sehr umfassend zu beschreiben.

Tab. 4-6: Ethanolverluste durch chemische Bindung an Produkte.

	Masse Ethanol als Ethoxygruppen gebunden	Ethanol gebunden als Ethoxygruppe bezogen auf Ethanoleinsatz (321,5 kg)
Ligninfraktion	0,22 kg	0,07 %
Cellulosefraktion	0,11 kg	0,03 %
Hemicellulosefraktion	1,01 kg	0,31 %
Summe Fraktionen	1,34 kg	0,41 %

4.4.6 Prozesswasserbilanz

Neben der Lösemittelbilanz stellt die Bilanzierung des genutzten Prozesswassers eine wichtige Grundlage zur Prozessoptimierung hinsichtlich einer wirtschaftlichen Prozessführung dar. Eine Reduzierung des Wasserbedarfs führt zu erheblichen Einsparungen bei den Investitions- und Betriebskosten einer großtechnischen Anlage, da viele Anlagenteile kleiner dimensioniert werden können und der Energiebedarf für Medientransport und -aufarbeitung sinkt. Abbildung 4-62 zeigt schematisch die Prozesswasserbilanz eines Organosolvaufschlusses und seiner Folgeprozesse im Pilotmaßstab. Dort wird ersichtlich, dass die Hauptwasserströme für den Fällungsprozess und die Faserstoffabtrennung benötigt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

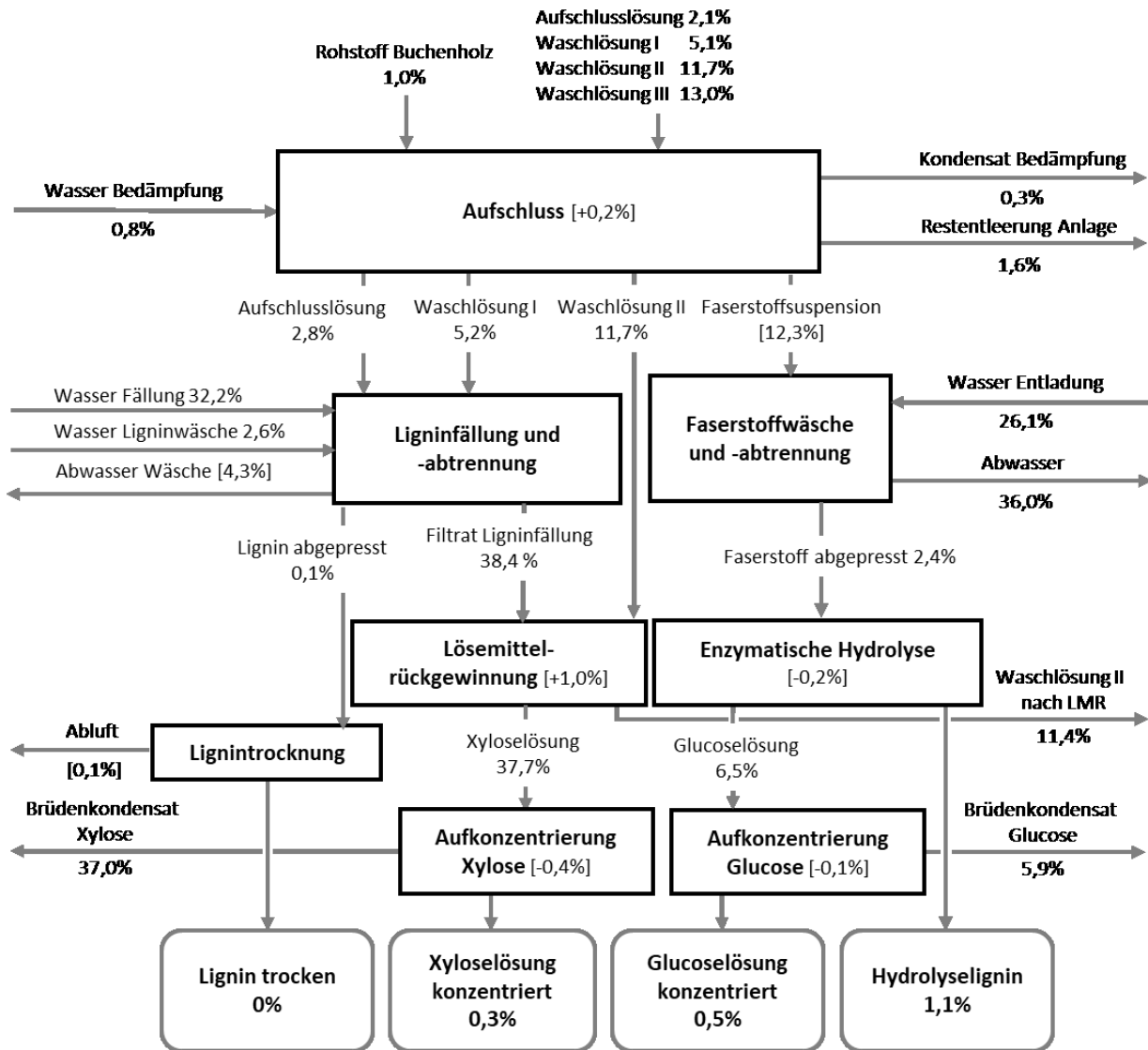


Abb. 4-62: Prozesswasserbilanz eines Organosolvprozesses im Pilotmaßstab (100 % entsprechen dem Gesamtwassereinsatz von 3851 kg; Werte in eckigen Klammern wurden aus der Bilanz berechnet).

Nahezu ein Drittel des Gesamtwassereinsatzes wird zur Fällung des Lignins durch Verdünnung eingebracht. Eine Abwandlung dieses Schrittes zu einer destillativen Fällung stellt ein enormes Einsparpotenzial dar. Der große Wasserbedarf zur Zellstoffwäsche und zum Betrieb der Schneckenpresse sowie der hohe Anteil von Waschwasser in der zweiten und dritten Wäsche sind der Betriebsweise der Pilotanlage geschuldet. Da die Faserstoffseparation außerhalb der Ex-Schutz-Zone erfolgt, muss der Stoff ethanolfrei gewaschen werden. In einer großtechnischen Anlage sollten effizientere Waschaggregate eingesetzt werden. Diese kommen mit einem Bruchteil des Wassereinsatzes aus. Weiterhin muss eine Integration und Wiederverwendung der einzelnen Wasserströme ein Ziel sein. Hierzu wären auch Versuche im Pilotmaßstab zweckmäßig und gäben Aufschluss über die potenziellen Effekte.

4.4.7 Optimierungspotenziale für den integrierten Prozess im Pilotmaßstab

Die Stoffbilanzen (Kapitel 4.4.1 bis 4.4.6) offenbaren Optimierungspotenziale auf die nachfolgend teilanlagenweise eingegangen wird.

4.4.7.1 Aufschluss

Die Wahl der Aufschlussparameter, vor allem der Temperatur und des Schwefelsäureeinsatzes beeinflusst maßgeblich die Produktausbeuten und -charakteristik des Verfahrens (s. 4.2). Die entwickelten und in Kapitel 4.1 dargestellten Modelle ermöglichen die Vorhersage und Maximierung der einzelnen Produktausbeuten. Dabei müssen Kompromisse getroffen werden. Eine hohe Ligninausbeute geht mit einem Abbau von Hemicellulose und Cellulose einher und führt zu einem höheren Kondensationsgrad des Lignins. Der optimale Betriebspunkt wird dann durch die Anwendungen und erzielbaren Preise der Produkte definiert.

4.4.7.2 Faserstoffwäsche

In Kapitel 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass die gelöste Ligninmenge während des Aufschlusses die tatsächlich in den ausgeschleusten Aufschlusslösungen enthaltene übersteigt. Dies wird mit einer Repräzipitation des Lignins im Porenvolumen des Holzes während der Wäschen mit Wasser begründet. Die dadurch entstehenden Ausbeuteverluste könnten durch die Etablierung einer effizienten ethanolischen Faserstoffwäsche der bereits desintegrierten Fasern im großtechnischen Maßstab minimiert werden.

Um das Potenzial der Steigerung der Ligninausbeute abschätzen zu können, erfolgte eine ethanolische Wäsche ausgewählter Faserstoffe aus dem Organosolvprozess unter optimierten Bedingungen im Labormaßstab (s. Abb. 4-63). Abhängig von den Aufschlussbedingungen konnten dabei schon bei einer Waschtemperatur von 60 °C bis zu 12 % des Ligningehaltes des Rohstoffes extrahiert werden. Der Anteil des unter den Aufschlussbedingungen der Bilanzierung in Kapitel 4.4.3 gewonnenen Ligninzuwachses entspricht genau dem zwischen den Proben der Prozesszirkulation und den ausgeschleusten Lösungen beobachteten Verlust von 11 %. Das aufgrund einer ineffizienten Wäsche repräzipitierte Lignin kann folglich auch nachträglich aus dem Faserstoff gewaschen werden. Die Ausbeute trockenen Lignins könnte in der Bilanz von 47,5 % des Ausgangsligningehaltes auf 58,5 % erhöht und der Anteil im Faserstoff deutlich reduziert werden. Dann wäre auch eine deutliche Steigerung der Effizienz der

enzymatischen Hydrolyse zu erwarten. Im Hydrolyselignin könnte der Anteil von 25 % auf 14 % nahezu halbiert werden.

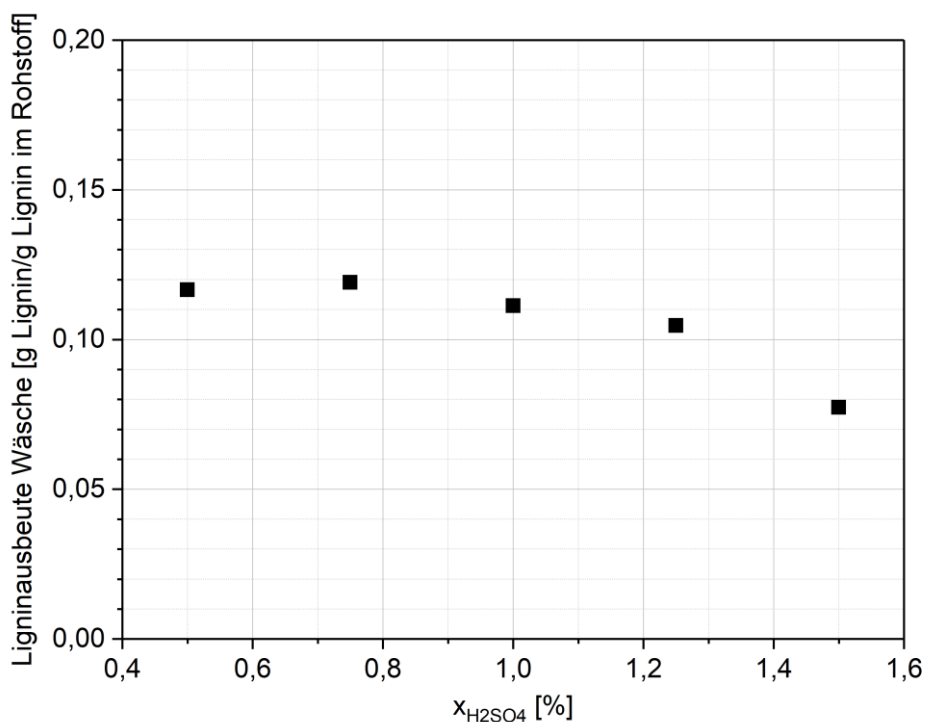


Abb. 4-63: Potenzial der Ligninausbeutesteigerung durch eine ethanolische Wäsche (60°C, 60 min, 60% EtOH) in Abhängigkeit der Schwefelsäuremenge beim Aufschluss (170 °C, 125 min).

Großtechnisch wäre der Waschschrift durch den Einsatz von Trommelverdrängungswäschern (Drum Displacer®) oder Druckdiffuseuren umsetzbar, die sich durch eine hohe Wascheffizienz auszeichnen [22].

4.4.7.3 Ligninfällung

Wie in Kapitel 4.4.6 ersichtlich, birgt ein Umstellen der Verdünnungsfällung von Lignin auf eine Lösemittelverdampfung ein enormes Potenzial zur Einsparung von Prozesswasser. Das Verfahren ist jedoch komplex, vor allem aufgrund des thermoplastischen Verhaltens von Lignin. Dies führt zum Verkrusten heißer Oberflächen. In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme in Magdeburg konnte ein kontinuierlicher Prozess entwickelt und in der Pilotanlage implementiert werden [142].

4.4.7.4 Enzymatische Hydrolyse der Faserfraktion

Die Stoffbilanz (Kapitel 4.4.2) offenbarte hohe Celluloseverluste aufgrund einer unvollständigen Umsetzung bei der enzymatischen Hydrolyse des Faserstoffes. Die im Pilotmaßstab erzielten Umsätze waren dabei im Vergleich zum Labormaßstab etwas

niedriger (s. Abb. 4-64). Das Phänomen kann auf eine erschwerte pH-Wert-Einstellung zurückgeführt werden, da in diesem Maßstab nicht mit Puffersystemen gearbeitet werden kann. Zudem ist die Durchmischung bei der hohen Feststoffdichte im Vergleich zum Schüttelkolben geringer.

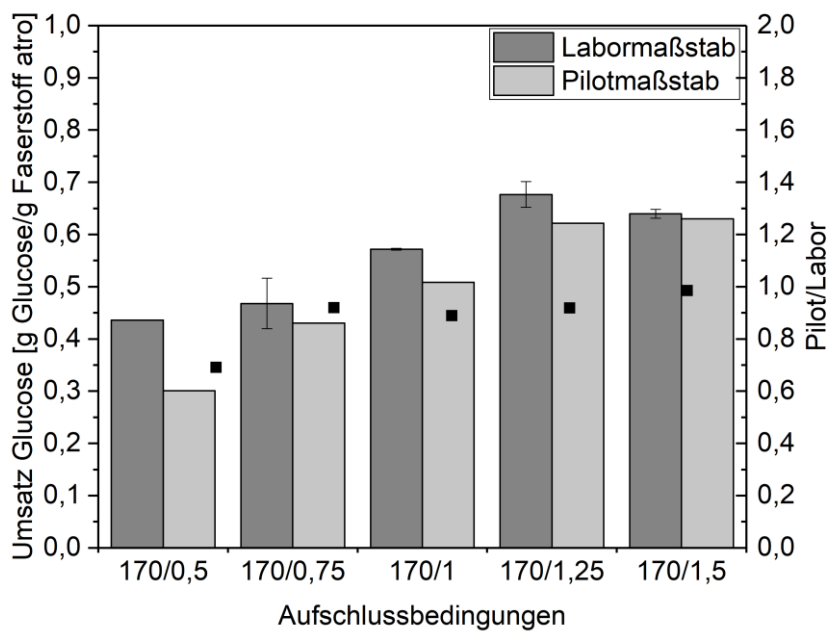


Abb. 4-64: Vergleich der Glucoseausbeute bei der enzymatischen Hydrolyse im Pilotmaßstab und im Labormaßstab

Eine Steigerung der Hydrolyseausbeute wäre durch eine Verlängerung der Versuchszeit möglich. Dabei sollte jedoch auf eine geschlossene, möglichst sterile Prozessführung geachtet werden, da Kontaminationen durch Mikroorganismen zu einem Abbau der Glucose führen können. Dies wurde in der Pilotanlage bei einer Versuchszeit von 48 h beobachtet. Danach wurde eine signifikante Menge von Milchsäure in der Lösung detektiert, die durch einen Abbau von Glucose entstehen kann. Der Prozessverlauf zeigte, dass die Einstellung des pH-Wertes und eine intensive Durchmischung aufgrund des hohen Feststoffanteils nur in den ersten ein bis zwei Prozessstunden nötig sind. Daher wäre es empfehlenswert, den Prozess zweistufig auszuführen. In der zweiten Stufe könnte auf aufwendige Rühraggregate und eine pH-Werteinstellung verzichtet werden.

Der Vergleich verschiedener Rohstoffe zeigte vor allem beim Einsatz von Miscanthus ein höheres Potenzial zur enzymatischen Umsetzung des Faserrückstandes des Organosolvaufschlusses. Die holzartigen Rohstoffe wiesen dagegen eine hohe

Faserstoffqualität auf, die auch für eine direkte stoffliche Verwertung ohne Hydrolyse relevant ist.

4.4.7.5 Konditionierung der Kohlenhydratlösungen

Die Aufkonzentrierung der Kohlenhydratlösungen aus dem Organosolvprozess, der Hemicellulosenlösung nach Ethanolabtrennung sowie der Glucoselösung nach einer enzymatischen Hydrolyse des Faserstoffes ist ein entscheidender Schritt, um diese zu konditionieren. Zum einen trägt sie zur Haltbarmachung der Lösungen und Erhöhung der Wirtschaftlichkeit des Transportes bei. Zum anderen werden für einige Anwendungen, zum Beispiel in Fermentationen, oftmals höhere Konzentrationen benötigt. Auch der pH-Wert ist für viele Anwendungen entscheidend und kann zweckmäßig bei der Konditionierung eingestellt werden.

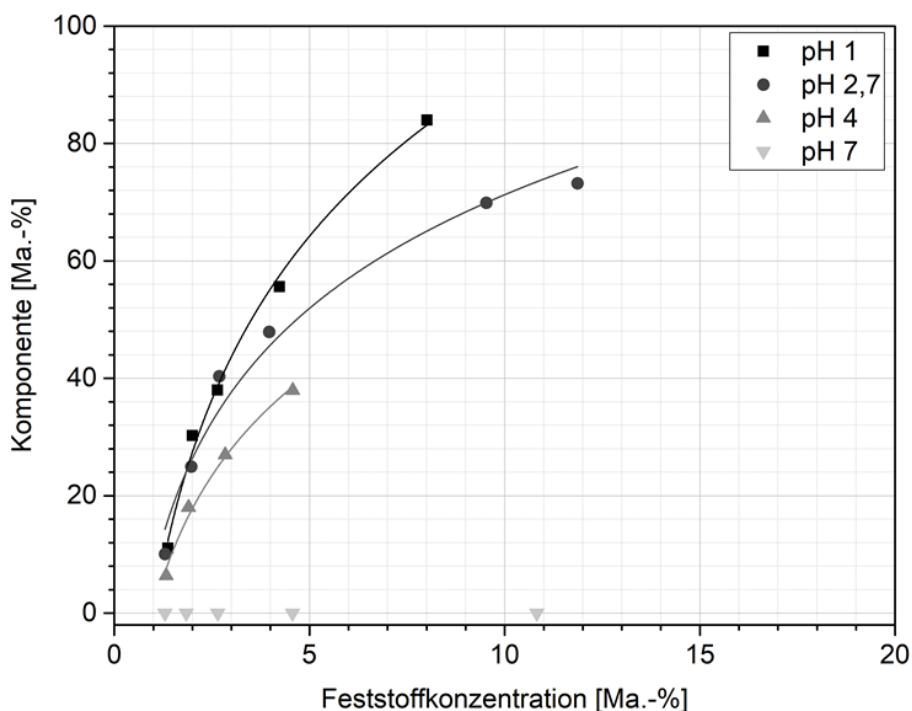


Abb. 4-65: Menge an Essigsäure im Destillat in Abhängigkeit der Feststoffkonzentration im Sumpf bei verschiedenen pH-Werten.

Einige Inhaltsstoffe der Lösungen, zum Beispiel Essigsäure, Abbauprodukte von Lignin und Zucker wirken inhibierend auf fermentative Prozesse. Es ist daher zweckmäßig diese bei der Aufkonzentrierung zu entfernen. Laborversuche (s. Abb. 4-65) zeigten, dass Furfural und Ethanol unabhängig vom pH-Wert zu Beginn der Eindampfung abgetrennt werden. Um sie in hohen Konzentrationen zur weiteren Aufbereitung zu gewinnen, sollten die Brüdenströme hier separiert werden. Furfural wird trotz seiner höheren Siedetem-

peratur im Vergleich zu Wasser mit verdampft, da es ein Azeotrop mit Wasser bildet und Wasser als Schleppmittel fungiert. Der in der Produktlösung enthaltene Anteil an Essigsäure kann durch eine Einstellung des pH-Wertes maßgeblich beeinflusst werden, da diese im Puffersystem entsprechend als Säure, die verdampft werden kann, oder dissoziiert vorliegt.

4.4.7.6 Lösemittelrückgewinnung

Die Lösemittelrückgewinnung wurde im bilanzierten Pilotversuch unter der Maßgabe betrieben, eine möglichst hohe Reinheit des zurückgewonnenen Ethanol zu erzielen. Zur Einsparung von Energie wäre es zweckmäßig, lediglich die für den nächsten Aufschluss benötigte Konzentration zu erzeugen. Dabei muss die Anreicherung kritischer Stoffe, wie Furfural, untersucht werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten umfangreiche Prozessdaten und -modelle aus dem Betrieb einer Pilotanlage des Ethanol-Wasser-Organosolvprozesses gewonnen werden, die als Grundlage für einen Scale-up des Prozesses in den großtechnischen Maßstab dienen können. Im ersten Teil der Arbeit erfolgte die Modellierung der zeitlichen Verläufe der Komponenten Lignin und Hemicellulose in der Aufschlusslösung in Abhängigkeit der Aufschlussparameter Temperatur, Schwefelsäureeinsatz und Zeit beim Aufschluss von Buchenholz. Dabei wurden empirische und mechanistische Modelle angewendet. Die beste Beschreibung der Globalkinetik des komplexen Prozesses lieferten Modellansätze von Reaktionen erster Ordnung, vor allem im Bereich moderater Bedingungen. Es wurde eine scheinbare Aktivierungsenergie für den Globalprozess der autokatalysierten Delignifizierung von 85 kJ mol^{-1} ermittelt. Lediglich im Bereich harscher Bedingungen, bei hohen Temperaturen und Schwefelsäureeinsatzmengen, kam es zu Abweichungen vom Modell aufgrund von Kondensationsreaktionen. Anhand der Verläufe konnten maximale Produktausbeuten bestimmt werden. Die Bestimmung des idealen Betriebspunktes ist dann eine Optimierungsfragestellung, die von den Ausbeuten der einzelnen Produkte und ihren Eigenschaften abhängt. Diese wurden im zweiten Teil der Arbeit in Abhängigkeit der Aufschlussparameter untersucht.

Die Zusammensetzung der Produktströme Lignin, Cellulose und Hemicellulose wurde in Abhängigkeit der Aufschlusstemperatur und eingesetzten Schwefelsäuremenge dargestellt. Bei einer Aufschlusstemperatur von $170 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden unter variierenden Schwefelsäureeinsatzmengen Restligningehalte zwischen 17,2 und 14,0 % erzielt. Diese konnten jedoch durch eine ethanolische Wäsche noch auf 12 bis 9 % reduziert werden. Der Restanteil des Xylans betrug 14,2 bis 2,8 %. Die Cellulosefraktion wurde weiterhin hinsichtlich ihres Spiltergehaltes, Polymerisationsgrades und ihrer enzymatischen Hydrolysierbarkeit charakterisiert. Es wurden bis zu 90 % der Cellulose im Faserstoff enzymatisch umgesetzt. Von dem schwefelfreien Organosolvignin erfolgte die Bestimmung des Molekulargewichtes sowie des Gehaltes wichtiger funktioneller Gruppen, wie der phenolischen OH-Gruppen und Methoxy-Gruppen. Ihr Anteil liefert Erkenntnisse über den Aufschlussprozess und das Anwendungspotenzial des Lignins. Durch die Einstellung verschiedener Aufschlussbedingungen wurde eine Bandbreite des Massenmittels des Molekulargewichtes von 2.200 bis 8.000 g mol^{-1} erzielt. Es wurde eine

Abhängigkeit des Anteils der phenolischen OH-Gruppen gezeigt, der zwischen 2,3 und 5 mmol g⁻¹ lag. Von der Hemicellulosefraktion wurde vor allem der Anteil oligomerer und monomerer Bestandteile untersucht. Außerdem wurde in der Lösung der Anteil von Abbauprodukten, die als Störstoffe fungieren und wichtige Nebenprodukte des Prozesses darstellen können, bestimmt. Der Anteil von ethoxylierten Verbindungen, die bei der Reaktion von Lignin und Hemicellulose mit dem eingesetzten Lösungsmittel Ethanol entstehen können, wurde erstmals in Abhängigkeit der Aufschlussparameter dargestellt und quantitativ bewertet. Er betrug bei Lignin ca. 0,5 mmol g⁻¹ Ethoxygruppen. Die Xylanfraktion wies 0,5 bis 3,5 mmol g⁻¹ auf.

Zum Vergleich des Prozessverlaufes und der Produktcharakteristik wurden alternative Rohstoffe erstmalig im verwendeten Pilotmaßstab aufgeschlossen. Dabei kamen Fichtenholz, Eukalyptus, Miscanthus und Weizenstroh zum Einsatz. Unter entsprechend angepassten Bedingungen ließen sich alle Rohstoffe erfolgreich aufschließen. Vor allem die hohe Delignifizierung von Fichtenholz, welches als Nadelholz als potenziell schlechter für den Organosolvprozess geeignet gilt, ist hervorzuheben. Fichtenlignin wies im Vergleich zu den anderen Rohstoffen ein deutlich höheres Molekulargewicht von ca. 7000 g mol⁻¹ auf, was für verschiedene Anwendungen positiv sein kann. Auch Miscanthus und Eukalyptus zeigten im Vergleich zu Buchenholz höhere Ligninausbeuten. Intensivere Versuchsbedingungen führten beim Aufschluss von Weizenstroh und Miscanthus zu einer höheren Bildung von Furfural als bei den holzartigen Rohstoffen. Bei der enzymatischen Hydrolysierbarkeit des Celluloserückstandes des Verfahrens zeichneten sich die halmgutartigen Rohstoffe hinsichtlich des Umsatzes zu monomeren Zuckern deutlich gegenüber den holzartigen aus. Die höchste Glucoseausbeute wurde beim Aufschluss von Miscanthus mit 36 % der Rohstofftrockenmasse erzielt. Aufgrund der geringeren Effizienz bei der Hydrolyse und hohen Qualität des Faserstoffes der holzartigen Rohstoffe sollte hier eine stoffliche Verwertung des Produktstromes angestrebt werden.

Zum Abschluss erfolgte die Bilanzierung eines Aufschlussprozesses inklusive der Folgeprozesse. Sie ermöglicht die Abschätzung von Verlusten, die für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Verfahrens essenziell sind. Basierend auf den Ergebnissen konnten Optimierungsvorschläge für eine großtechnische Umsetzung abgeleitet werden. Maßgeblich ist die Empfehlung einer kontinuierlichen Betriebsweise mit einer effizienten ethanolischen Wäsche des aufgeschlossenen, zerfaserten Faserstoffes. Dies führt zu

einer erheblichen Steigerung der Ligninausbeute aufgrund der Verringerung der Repräzipitation von Lignin am Faserrückstand. Weiterhin wird eine Ligninfällung durch Verdampfung des Lösemittels empfohlen, um den Wassereintrag zu verringern. Wertvolle Nebenkomponenten wie Furfural sollten separiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass ein Teil des Lösemittels Ethanol mit den Produkten des Organosolverfahrens reagiert und für den Prozess verloren geht. Der Anteil wurde mit 0,41 % quantifiziert und bilanziert.

5.2 Ausblick

Im Rahmen der Arbeit konnten wertvolle Grundlagen für die Planung und Auslegung einer industriellen Ethanol-Wasser-Organosolvanlage geschaffen werden. Vor allem für den Rohstoff Buchenholz stehen nun umfangreiche Bilanzdaten zum Prozessverlauf und den Produktausbeuten des Kernprozesses und der wesentlichen Folgeprozesse zur Verfügung. Lediglich die Schritte einer effizienten ethanolischen Wäsche der Cellulosefraktion sowie einer kontinuierlichen Ligninfällung durch Verdampfung des Lösemittels konnten aufgrund konstruktiver Gegebenheiten der Pilotanlage noch nicht abgebildet werden. Die Aufrüstung der Ligninfallungsanlage ist nach Fertigstellung der experimentellen Arbeiten erfolgt. Die Integration eines effizienten ATEX-geeigneten Waschaggregates in der Pilotanlage wird empfohlen, um die die Produktausbeuten und -qualitäten noch wesentlich zu verbessern und entsprechende Bilanzdaten zur Verfügung zu stellen. In weiteren Schritten kann die Wiederverwendung von Abwasserströmen und die Verknüpfung von Wärmeströmen in der Pilotanlage soweit möglich experimentell getestet werden. Zudem ist es zweckmäßig, weitere Verfahrensschritte zur Prozessverbesserung, wie eine Vorhydrolyse oder eine Vorextraktion, in dem Maßstab zu erproben. Auch die Separation wertvoller Nebenprodukte wie Furfural und Essigsäure sollte demonstriert werden.

Zur Untersuchung des Aufschussverhaltens alternativer Rohstoffe wurde jeweils eine Übertragung in den Pilotmaßstab durchgeführt. Hier wäre es zweckmäßig, noch Parametervariationen zur Optimierung der Produktausbeuten und -qualitäten durchzuführen. Zudem können weitere Rohstoffe getestet werden. Der Einsatz von halmgutartigen Rohstoffen ist mit speziellen konstruktiven Maßnahmen verbunden und muss bei der Konzeptionierung einer industriellen Anlage vorgesehen werden.

Die gewonnenen Daten können als Grundlage für ein Basic Engineering zum Scale-up des Prozesses in den kommerziellen Maßstab dienen. Ein wichtiges Kriterium für die großtechnische Umsetzung ist jedoch die Entwicklung des Produktmarktes. Dieser muss durch weitere Anwendungsforschung, zum Beispiel mit den im Pilotmaßstab gewonnenen Produktmustern, geschaffen werden. Auf Basis der Produktcharakterisierung in dieser Arbeit können die Produkteigenschaften beim Aufschluss zielgerichtet auf die Anforderungen der Anwender angepasst werden. Um eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens bei kleinerer Anlagendimensionierung und geringeren Investitionskosten zu ermöglichen, wird empfohlen, zunächst hochpreisige Spezialanwendungen anzustreben.

6 Literaturverzeichnis

1. Kamm, B. and M. Kamm, *Principles of biorefineries*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004. **64**(2): p. 137-145.
2. Zhang, Z., et al., *Organosolv pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification*. Green Chemistry, 2016. **18**(2): p. 360-381.
3. Ek, M., G. Gellerstedt, and G. Henriksson, *Volume 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology*. 2016.
4. Michels, J., *Lignocellulose-Bioraffinerie Pilotphase - Gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben*, D.-. BMELV-Verbundvorhaben, Editor. 2009.
5. Fengel, D. and G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. 1989: Walter De Gruyter Incorporated.
6. Raschka, A., et al., *Marktpotenzial biobasierter Chemikalien aus Holz*. 2016.
7. Anonymus, *Der Wald in Deutschland - Ausgewählte Ergebnisse der dritten Bundeswaldinventur*. 2016.
8. Michels, J., *Lignocellulose-Bioraffinerie - Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten (Phase 2), Gemeinsamer Schlussbericht zu den wissenschaftlich-technischen Ergebnissen aller Teilvorhaben*, D.-. BMELV-Verbundvorhaben, Editor. 2014.
9. Carrillo, I., et al., *Wood anatomical and chemical properties related to the pulpability of Eucalyptus globulus: a review*. Southern Forests: a Journal of Forest Science, 2018. **80**(1): p. 1-8.
10. Gilarranz, M.A., et al., *Methanol-based pulping of eucalyptus globulus*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1999. **77**(3): p. 515-521.
11. Oliet, F.R., * Aurora Santos , Miguel A. Gilarranz , Félix García-Ochoa , and Julio Tijero, *Organosolv Delignification of Eucalyptus globulus: Kinetic Study of Autocatalyzed Ethanol Pulping*. Ind. Eng. Chem. Res., 2000. **39**(1): p. 6.
12. Vázquez, G., G. Antorrena, and J. González, *Kinetics of acid-catalysed delignification of Eucalyptus globulus wood by acetic acid*. Wood Science and Technology, 1995. **29**(4): p. 267-275.
13. Aziz, S.S., K., *Organosolv pulping: a review*. Tappi Journal, 1989. **72**(3): p. 169-175.
14. McDonough, T., J., *The chemistry of organosolv delignification*. Tappi Journal, 1993(August 1993).
15. Sarkanen, K.V. *Chemistry of Solvent Pulping*. in *1990 Pulping Conference*. 1990. Tappi Journal.
16. Zeller, V., et al., *Basisinformationen für eine nachhaltige Nutzung landwirtschaftlicher Reststoffe zur Bioenergiebereitstellung*, in *Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“*, P.d.B.-F.E.B. www.energetische-biomassenutzung.de, Editor. 2011: Leipzig.
17. Brosse, N., P. Sannigrahi, and A. Ragauskas, *Pretreatment of Miscanthus x giganteus Using the Ethanol Organosolv Process for Ethanol Production*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(18): p. 8328-8334.
18. El Hage, R., et al., *Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(10): p. 1632-1638.
19. Brosse, N., et al., *Miscanthus: a fast-growing crop for biofuels and chemicals production*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2012. **6**(5): p. 580-598.
20. Santos, R.B., et al., *Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries*. 2013. Vol. 8. 2013.
21. Sjöström, E., *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. 1993: Academic Press.
22. Sixta, H., *Handbook of Pulp*. 2006: WILEY-VCH.
23. Rencoret, J., A. Gutiérrez, and J.C. del Río, *Chemical composition of different eucalyptus wood species used for paper pulp manufacturing*.
24. Kaltschmitt, M., H. Hartmann, and H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse : Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 2009: Springer Science & Business Media.
25. Hallac, B.B. and A.J. Ragauskas, *Analyzing cellulose degree of polymerization and its relevancy to cellulosic ethanol*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2011. **5**(2): p. 215-225.
26. Waliszewska, H., et al., *Transformation of Miscanthus and Sorghum cellulose during methane fermentation*. Cellulose, 2018. **25**(2): p. 1207-1216.
27. Alvira, P., et al., *Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review*. Bioresource Technology, 2010. **101**(13): p. 4851-4861.
28. Zhu, L., et al., *Structural features affecting biomass enzymatic digestibility*. Bioresource Technology, 2008. **99**(9): p. 3817-3828.
29. Chang, V.S. and M.T. Holtzapfel, *Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000. **84**(1): p. 5-37.

30. Nakagame, S., R.P. Chandra, and J.N. Saddler, *The effect of isolated lignins, obtained from a range of pretreated lignocellulosic substrates, on enzymatic hydrolysis*. Biotechnology and Bioengineering, 2010. **105**(5): p. 871-879.
31. Lai, C., et al., *Contrasting effects of hardwood and softwood organosolv lignins on enzymatic hydrolysis of lignocellulose*. Bioresource Technology, 2014. **163**: p. 320-327.
32. Pinto, P.C., D.V. Evtuguin, and C.P. Neto, *Effect of Structural Features of Wood Biopolymers on Hardwood Pulping and Bleaching Performance*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(26): p. 9777-9784.
33. Huijgen, W.J.J., et al., *Fractionation of wheat straw by prehydrolysis, organosolv delignification and enzymatic hydrolysis for production of sugars and lignin*. Bioresource Technology, 2012. **114**: p. 389-398.
34. Villaverde, J.J., P. Ligeró, and A.d. Vega, *Miscanthus x giganteus as a source of biobased products through organosolv fractionation: a mini review*. The Open Agriculture Journal, 2010. **4**(1).
35. Pan, X., et al., *Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger: Relationship between Lignin Structure, Extraction Conditions, and Antioxidant Activity*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006. **54**(16): p. 5806-5813.
36. Santos, A., et al., *Kinetic Modeling of Kraft Delignification of Eucalyptus globulus*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. **36**(10): p. 4114-4125.
37. Yáñez-S, M., et al., *Physicochemical characterization of ethanol organosolv lignin (EOL) from Eucalyptus globulus: Effect of extraction conditions on the molecular structure*. Polymer Degradation and Stability, 2014. **110**: p. 184-194.
38. Freudenberg, K. and A.C. Neish, *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. 1968: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
39. El Hage, R., et al., *Effects of process severity on the chemical structure of Miscanthus ethanol organosolv lignin*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(6): p. 997-1003.
40. Huijgen, W.J.J., et al., *Characteristics of wheat straw lignins from ethanol-based organosolv treatment*. Industrial Crops and Products, 2014. **59**: p. 85-95.
41. Ralph, J., *Solution-state NMR of Lignins*, in *Advances in Lignocellulosics Characterization*. 1999, TAPPI Press. p. 55-108.
42. Capanema, E.A., M.Y. Balakshin, and J.F. Kadla, *A Comprehensive Approach for Quantitative Lignin Characterization by NMR Spectroscopy*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004. **52**(7): p. 1850-1860.
43. Heikkinen, S., et al., *Quantitative 2D HSQC (Q-HSQC) via Suppression of J-Dependence of Polarization Transfer in NMR Spectroscopy: Application to Wood Lignin*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(14): p. 4362-4367.
44. Sette, M., R. Wechselberger, and C. Crestini, *Elucidation of Lignin Structure by Quantitative 2D NMR*. Chemistry – A European Journal, 2011. **17**(34): p. 9529-9535.
45. Zhang, L. and G. Gellerstedt, *NMR observation of a new lignin structure, a spiro-dienone*. Chemical Communications, 2001(24): p. 2744-2745.
46. Nimz, H., *Beech Lignin—Proposal of a Constitutional Scheme*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1974. **13**(5): p. 313-321.
47. Rencoret, J., et al., *Structural characterization of milled wood lignins from different eucalypt species*, in *Holzforschung*. 2008. p. 514.
48. del Río, J.C., et al., *Structural Characterization of Wheat Straw Lignin as Revealed by Analytical Pyrolysis, 2D-NMR, and Reductive Cleavage Methods*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012. **60**(23): p. 5922-5935.
49. Villaverde, J.J., et al., *Native Lignin Structure of Miscanthus x giganteus and Its Changes during Acetic and Formic Acid Fractionation*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009. **57**(14): p. 6262-6270.
50. Lawoko, M., G. Henriksson, and G. Gellerstedt, *Characterisation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) of spruce wood (Picea abies L.) isolated with two methods*, in *Holzforschung*. 2006. p. 156.
51. Brosse, N., et al., *Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(9): p. 1721-1726.
52. Tolbert, A., et al., *Characterization and analysis of the molecular weight of lignin for biorefining studies*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2014. **8**(6): p. 836-856.
53. Sixta, H., *Kraft Pulping Processes*, in *Handbook of Pulp*, H. Sixta, Editor. 2006, WILEY-VCH: Weinheim. p. 343-345.
54. Patt, R., O. Kordsachia, and J. Fehr, *European hardwoods versus Eucalyptus globulus as a raw material for pulping*. Wood Science and Technology, 2006. **40**(1): p. 39-48.
55. Kaltschmitt, M., *Erneuerbare Energieträger in Deutschland - Potentials und Kosten*. 1993.

56. Mosier, N., et al., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource Technology, 2005. **96**(6): p. 673-686.
57. FitzPatrick, M., et al., *A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products*. Bioresource Technology, 2010. **101**(23): p. 8915-8922.
58. Galbe, M. and G. Zacchi, *Pretreatment: The key to efficient utilization of lignocellulosic materials*. Biomass and Bioenergy, 2012. **46**: p. 70-78.
59. Brandt, A., et al., *Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids*. Green Chemistry, 2013. **15**(3): p. 550-583.
60. Zhang, K., Z. Pei, and D. Wang, *Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review*. Bioresource Technology, 2016. **199**: p. 21-33.
61. Aro, T. and P. Fatehi, *Production and Application of Lignosulfonates and Sulfonated Lignin*. ChemSusChem, 2017. **10**(9): p. 1861-1877.
62. Alekhina, M., et al., *Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization*. Industrial Crops and Products, 2015. **66**: p. 220-228.
63. Tomani, P., *The lignoboost process*. Vol. 44. 2010.
64. Sannigrahi, P., A.J. Ragauskas, and S.J. Miller, *Lignin Structural Modifications Resulting from Ethanol Organosolv Treatment of Loblolly Pine*. Energy Fuels 2009. **24**: p. 7.
65. Kleinert, T.T., K. v. , *Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer*. Angewandte Chemie, 1931. **44**(39): p. 788-791.
66. Lora, J.H. and S. Aziz, *Organosolv Pulping: A Versatile Approach to Wood Refining*. Tappi Journal, 1985. **68**: p. 94-97.
67. Pye, K., Lora, Jairo H., *The Alcell process - A proven alternative to kraft pulping*. Tappi Journal, 1991. **74**(3): p. 5.
68. Stockburger, P., *An overview of near-commercial and commercial solvent-based pulping processes*. Tappi Journal, 1993. **76**(6): p. 71-74.
69. van Heiningen, A., M. Sharazi Asif, and M. Sefik Tunc. *Reactions of Ethanol with Xylan and Lignin in Acid Catalyzed Organosolv Pulping; Implications for Ethanol Recovery and Process Selection*. in *15th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. 2018. Aveiro, Portugal.
70. Young, J., *Commercial Organocell Process Comes On Line at Kelheim Mill*. Pulp Paper 1992. **66**(9): p. 99-102.
71. Black, P., *ASAM alkaline sulfite pulping process shows potential for large-scale application*. Tappi Journal, 1991. **74**(4).
72. Muurinen, E., *Organosolv pulping - A review and distillation study related to peroxyacid pulping*. 2000, Oulu University: Oulo.
73. Delmas, M., *Vegetal Refining and Agrochemistry*. Chemical Engineering & Technology, 2008. **31**(5): p. 792-797.
74. Araújo, J.D.P., C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Vanillin production from lignin oxidation in a batch reactor*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(8): p. 1024-1032.
75. Nägele, H., et al., *Arboform® - A Thermoplastic, Processable Material from Lignin and Natural Fibers*, in *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*, T.Q. Hu, Editor. 2002, Springer US: Boston, MA. p. 101-119.
76. Vázquez, G., et al., *Acetosolv pine lignin as copolymer in resins for manufacture of exterior grade plywoods*. Bioresource Technology, 1999. **70**(2): p. 209-214.
77. Cetin, N.S. and N. Özmen, *Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2002. **22**(6): p. 477-480.
78. Tejado, A., et al., *Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis*. Bioresource Technology, 2007. **98**(8): p. 1655-1663.
79. Lima García, J., G. Pans, and C. Phanopoulos, *Use of lignin in polyurethane-based structural wood adhesives*. The Journal of Adhesion, 2017: p. 1-15.
80. Wertz, J.-L. and O. Bédué, *Lignocellulosic Biorefineries*. 2013, Lausanne: EPFL Press
81. Isikgor, F.H. and C.R. Becer, *Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers*. Polymer Chemistry, 2015. **6**(25): p. 4497-4559.
82. (CEPI), C.o.E.P.I., *CEPI Key Statistics 2017 - European Pulp and Paper Industry*. 2018, Confederation of European Paper Industries CEPI.
83. (FNR), F.N.R.e.V., *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, in *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe*. 2014, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR).
84. Bozell, J.J. and G.R. Petersen, *Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited*. Green Chemistry, 2010. **12**(4): p. 539-554.

85. Wright, W.R.H. and R. Palkovits, *Development of Heterogeneous Catalysts for the Conversion of Levulinic Acid to γ -Valerolactone*. ChemSusChem, 2012. **5**(9): p. 1657-1667.
86. Alonso, D.M., S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic, *Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass*. Green Chemistry, 2013. **15**(3): p. 584-595.
87. van Leeuwen, B.N.M., et al., *Fermentative production of isobutene*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012. **93**(4): p. 1377-1387.
88. Carvalheiro, F., L.C. Duarte, and F.M. Gírio, *Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments*. Journal of Scientific & Industrial Research, 2008. **67**: p. 849-864.
89. Rodriguez, F., et al., *Pulping of lignocellulosics by organosolv processes*. Recent Research Developments in Chemical Engineering, 1998. **2**: p. 9-47.
90. Pan, X., *Organosolv Biorefining Platform for Producing Chemicals, Fuels, and Materials from Lignocellulose*, in *The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion*. 2012, John Wiley & Sons, Inc. p. 241-262.
91. Lundquist, K. and R. Lundgren, *Acid Degradation of Lignin. Part VII. The Cleavage of Ether Bonds*. Acta Chemica Scandinavica, 1972. **26**: p. 2005-2023.
92. Li, S. and K. Lundquist, *Reactions of the β -Aryl Ether Lignin Model 1-(4-Hydroxy-3-Methoxyphenyl)-2-(2-Methoxyphenoxy)-1-Propanol on Heating in Aqueous Solution*, in *Holzforschung*. 2001. p. 296.
93. Meshgini, M. and V. Sarkanen Kyosti, *Synthesis and Kinetics of Acid-Catalyzed Hydrolysis of some α -Aryl Ether Lignin Model Compounds*, in *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 1989. p. 239.
94. Bose, K. and R.C. Francis, *The role of beta-O-4 cleavage in acidic organosolv pulping of softwoods*. Vol. 25. 1999, Montreal, PQ, CANADA: Pulp and Paper Technical Association of Canada.
95. Sannigrahi, P. and A.J. Ragauskas, *Fundamentals of Biomass Pretreatment by Fractionation*, in *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. 2013, John Wiley & Sons, Ltd. p. 201-222.
96. Yokoyama, T., *Revisiting the Mechanism of β -O-4 Bond Cleavage During Acidolysis of Lignin. Part 6: A Review*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2015. **35**(1): p. 27-42.
97. Shinde, S.D., et al., *Recent advances in understanding the pseudo-lignin formation in a lignocellulosic biorefinery*. Green Chemistry, 2018.
98. Bouxin, F.P., S. David Jackson, and M.C. Jarvis, *Organosolv pretreatment of Sitka spruce wood: Conversion of hemicelluloses to ethyl glycosides*. Bioresource Technology, 2014. **151**: p. 441-444.
99. Deng, W., et al., *Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids*. Catalysis Today, 2011. **164**(1): p. 461-466.
100. Macfarlane, A.L., *Organosolv delignification of willow: Kinetics, recovery and use*, in *University of Auckland*. 2009.
101. Gilarranz, M., et al., *Kinetics of Eucalyptus globulus Delignification in a Methanol-Water Medium*. Ind. Eng. Chem. Res., 1999. **38**(9): p. 3324-3332.
102. Tirtowidjojo, S. and K.V. Sarkanen, *Kinetics of Organosolv Delignification in Batch- and Flow-Through Reactors*. Holzforschung 1988. **42**(3): p. 177-183.
103. Abatzoglu, N., et al., *Phenomenological kinetics of complex systems: The development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation*. Chemical Engineering Science, 1992. **5**(47): p. 1109-1122.
104. Aravamuthan, R., et al., *Chemicals from wood: Prehydrolysis/organosolv methods*. Biomass, 1989. **20**(3): p. 263-276.
105. Vroom, K.E., *The "H" Factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable*. Pulp and Paper Magazine of Canada, 1957. **58C**: p. 228-231.
106. Kleinert, T.N., *Organosolv Pulping and Recovery Process*. 1968: USA.
107. Pan, X., et al., *Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields*. Biotechnology and Bioengineering, 2006. **94**(5): p. 851-861.
108. Macfarlane, A.L., M.M. Farid, and J.J.J. Chen, *Kinetics of delignification using a batch reactor with recycle*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009. **48**(4): p. 864-870.
109. Vázquez, G., et al., *Acetosolv pulping of pine wood. Kinetic modelling of lignin solubilization and condensation*. Bioresource Technology, 1997. **59**(2-3): p. 121-127.
110. Wildschut, J., et al., *Ethanol-based organosolv fractionation of wheat straw for the production of lignin and enzymatically digestible cellulose*. Bioresource Technology, 2013. **135**: p. 58-66.
111. Goyal, G.C., J.H. Lora, and E.K. Pye. *Autocatalyzed organosolv pulping of hardwoods : effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin*. in *TAPPI 1991 pulping*. 1992. TAPPI, Norcross, GA, ETATS-UNIS (1982-2001) (Revue).

112. Chum, H.L., D.K. Johnson, and S.K. Black, *Organosolv pretreatment for enzymic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1990. **29**(2): p. 156-162.
113. Kim, Y., et al., *Ethanosolv pretreatment of barley straw with iron (III) chloride for enzymatic saccharification*. Journal of chemical technology and biotechnology, 2010. **85**(11): p. 1494-1498.
114. Ni, Y.H., Q., *Alcell® lignin solubility in ethanol–water mixtures*. Journal of Applied Polymer Science, 1995. **57**(12): p. 1441-1446.
115. Oliet, M., et al., *Solvent effects in autocatalyzed alcohol–water pulping: Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents*. Chemical Engineering Journal, 2002. **87**(2): p. 157-162.
116. Schulze, P., H. Lorenz, and A. Seidel-Morgenstern. *Precipitation of lignin from ethanol organosolv black liquor*. in *ISIC 2014 - International Symposium on Industrial Crystallization*. 2014.
117. Kleinert, *Thermal Delignification in Ethanol-water Mixtures* Holzforschung Holzverwertung 1967. **19**(4): p. 6.
118. Borrega, M., K. Nieminen, and H. Sixta, *Effects of hot water extraction in a batch reactor on the delignification of birch wood* BioResources, 2011. **6**(2): p. 1890-1903.
119. Zhu, J.Y. and X.J. Pan, *Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation*. Bioresource Technology, 2010. **101**(13): p. 4992-5002.
120. Iakovlev, M., H. Sixta, and A. van Heiningen, *SO₂-Ethanol-Water (SEW) Pulping: II. Kinetics for Spruce, Beech, and Wheat Straw*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2011. **31**(3): p. 250-266.
121. Leschinsky, M., et al., *Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 1: Comparison of different lignin fractions formed during water prehydrolysis*. Holzforschung, 2008. **62**(6): p. 645-652.
122. April, G.C., et al., *Prehydrolysis achieves higher organosolv delignification*. Journal Name: Tappi; (United States); Journal Volume: 65:2, 1982: p. Medium: X; Size: Pages: 41-44.
123. Zhang, M., Y. Xu, and K. Li, *Removal of residual lignin of ethanol-based organosolv pulp by an alkali extraction process*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(1): p. 630-636.
124. Iakovlev, M., T. Pääkkönen, and A. van Heiningen, *Kinetics of SO₂-ethanol-water pulping of spruce*. Holzforschung, 2008. **63**: p. 6.
125. Iakovlev, M. and A. van Heiningen, *SO₂-Ethanol-Water (SEW) Pulping: I. Lignin Determination in Pulps and Liquors*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2011. **31**(3): p. 233-249.
126. Germgård, U., *The Arrhenius Equation is Still a Useful Tool in Chemical Engineering*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2017. **32**(1).
127. Gustafson, R.R., et al., *Theoretical model of the kraft pulping process*. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1983. **22**(1): p. 87-96.
128. Atkins, *Physikalische Chemie*. Vol. 5. 2013.
129. Nieminen, K. and H. Sixta, *Comparative evaluation of different kinetic models for batch cooking: A review*. 2012. p. 791.
130. Shatalov, A.A. and H. Pereira, *Kinetics of organosolv delignification of fibre crop Arundo donax L*. Industrial Crops and Products, 2005. **21**(2): p. 203-210.
131. Parajo, J.C., J.L. Alonso, and V. Santos, *Kinetics of Catalyzed Organosolv Processing of Pine Wood*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995. **34**(12): p. 4333-4342.
132. Sidiras, D. and E. Koukios, *Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw*. Bioresource Technology, 2004. **94**(1): p. 91-98.
133. Conner, A.H., *Kinetic modeling of hardwood prehydrolysis. Part I. Xylan removal by water prehydrolysis*. Wood and fiber science, 1983. **16**(2): p. 268-277.
134. Mittal, A., et al., *Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple wood meal: Reaction kinetics*, in *Holzforschung*. 2009. p. 307.
135. Danon, B., G. Marcotullio, and W. de Jong, *Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis*. Green Chemistry, 2014. **16**(1): p. 39-54.
136. Lamminpää, K., J. Ahola, and J. Tanskanen, *Kinetics of Xylose Dehydration into Furfural in Formic Acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(18): p. 6297-6303.
137. Root, D.F., et al., *Kinetics of the acid-catalyzed conversion of xylose to furfural*. Forest Products Journal, 1959: p. 158-165.
138. Zeitsch, K.J., *The Chemistry and Technology of Furfural and its many Byproducts*. Sugar Series. 2000, Amsterdam: Elsevier. 357.
139. Laure, S.L., M.; Fröhling, M.; Schultmann, F.; Unkelbach, G., *Assessment of an organosolv lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant*. Cellulose Chemistry and Technology, 2014. **48**.

140. Schulze, P., et al., *Advanced process for precipitation of lignin from ethanol organosolv spent liquors*. Bioresource Technology, 2016.
141. Leschinsky, M., et al., *Method for precipitating lignin from organosolv pulping liquors*. 2017, Google Patents.
142. Schulze, P., *Lignin separation from ethanol water pulping liquors*, in *Fakultät für Verfahrens-und Systemtechnik*. 2018, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg.
143. Alriols, M.G., et al., *Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process*. Chemical Engineering Journal, 2010. **157**(1): p. 113-120.
144. Toledano, A., et al., *Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation*. Chemical Engineering Journal, 2010. **157**(1): p. 93-99.
145. Leschinsky, M., C. Rosberg, and M. Verges, *Veröffentlichung der Ergebnisse von Forschungsvorhaben im BMBF-Programm - Vorbereitung der Überführung des Biomasse-Aufschlusses in den Demonstrationsmaßstab TG2 (VP2.3B/ BioM-Phase2)- Teilprojekt A*. 2018.
146. Pan, X., et al., *Pretreatment of Lodgepole Pine Killed by Mountain Pine Beetle Using the Ethanol Organosolv Process: Fractionation and Process Optimization*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(8): p. 2609-2617.
147. Sluiter, A., et al., *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples*, in *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. 2008, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
148. Sluiter, A., et al., *Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass*, in *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. 2008, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
149. Sluiter, A., et al., *Determination of Ash in Biomass*, in *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. 2005, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
150. Summerskii, I., et al., *Fast track for the accurate determination of methoxyl groups in lignin*, in *European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*. 2016: Autrans. p. 35-38.
151. Zakis, G.F., *Functional Analysis of Lignins and their Derivatives*. 1994, Atlanta: TAPPI PRESS.
152. Sousa de, F., et al., *Estimating the amount of phenolic hydroxyl groups in lignins in 11th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*. 2001. p. 649-653.
153. Lin, S.Y. and C.W.E. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*, ed. T.E. Timell. 1992, Berlin Heidelberg: Springer Verlag.
154. Tappi-Method, *Screening of pulp (Somerville-type equipment)*. 1998. **T 275 sp-98**.
155. Tappi-Method, *Viscosity of pulp (capillary viscometer method)*. 1999. **T 230 om-99**.
156. Scandinavian Pulp, P.a.B.t.C., *Viscosity in cupri-ethylenediamine solution*. 1988. **SCAN-CM 15:88**.
157. Bachmann, A., *Untersuchung zur enzymatischen Verzuckerung der Cellulosefraktion aus dem Organosolvaufschluss von Buchenholz*, in *Angewandte Biowissenschaften und Prozesstechnik*. 2015, Hochschule Anhalt.
158. Weinand, J., *Untersuchungen zur Delignifizierung der Faserfraktion aus dem Organosolv-Aufschluss mittels Fest-Flüssig-Extraktion*, in *Ingenieur- und Naturwissenschaften*. 2015, Hochschule Merseburg.
159. Sluiter, A., et al., *Determination of Sugars, Byproducts and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples*, in *Laboratory Analytical Procedure (LAP)*. 2006, National Renewable Energy Laboratory (NREL).
160. Fengel, D., G. Wegener, and J. Feckl, *Beitrag zur Charakterisierung analytischer und technischer Lignine. Teil 1. Chemische Analysen*, in *Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*. 1981. p. 51.
161. Oliet, M., et al., *The Effect of Autocatalyzed Ethanol Pulping on Lignin Characteristics*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2001. **21**(1): p. 81-95.
162. Leschinsky, M., et al., *Effect of autohydrolysis of Eucalyptus globulus wood on lignin structure. Part 2: Influence of autohydrolysis intensity*. Holzforschung, 2008. **62**(6): p. 653-658.
163. El Khaldi-Hansen, B., M. Schulze, and B. Kamm, *Qualitative and Quantitative Analysis of Lignins from Different Sources and Isolation Methods for an Application as a Biobased Chemical Resource and Polymeric Material*, in *Analytical Techniques and Methods for Biomass*, S. Vaz Jr, Editor. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 15-44.

7 Anhang

A. Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe

Tab. 7-1: Zusammensetzung der verwendeten Buchenholzchargen.

[Ma.-%]	B1	B2	B3	B4	B5	B6	MW	±STAW
Lignin, säureunlösl.	22,9	23,5	21,4	24,5	23,4	26,2	23,7	1,6
Lignin, säurelösl.	2,1	1,5	2,3	2,4	n.b.	2,7	2,2	0,4
Σ Lignin	25,0	24,9	23,7	26,9	23,4	28,9	25,5	2,1
Cellobian	2,6	3,2	4,7	3,6	n.b.	5,1	3,8	1,0
Glucan	35,4	39,8	39,8	39,6	41,6	40,9	39,5	2,2
Σ Cellulose	38,0	42,9	44,5	43,2	41,6	45,9	42,7	2,7
Xylan	15,9	18,7	19,6	19,8	20,8	20,6	19,2	1,8
Rhamnan	<2,7	<2,7	<2,7	<2,7	0,7	<2,7	0,7	-
Arabinan	0,7	0,6	<2,6	0,83	0,8	<2,6	0,7	0,1
Σ Hemicellulose	16,6	19,2	19,6	20,6	22,3	20,6	19,8	1,9
Essigsäure	n.b.	6,1	6,1	6,1	6,3	n.b.	6,2	0,1
Σ bestimmt	79,6	93,2	93,9	96,8	93,6	95,5	92,1	6,3

Tab. 7-2: Zusammensetzung der verwendeten alternativen Rohstoffe.

[Ma.-%]	Fichte*	Weizenstroh*	Miscanthus	Eukalyptus
Lignin, säureunlösl.	27,4	22,5	23,1	23,3
Lignin, säurelösl.	0,2	1,7	n.b.	4,1
Σ Lignin	27,6	24,2	23,1	27,4
Cellobian	n.b.	n.b.	0,0	6,4
Glucan	42,3	35,2	43,7	41,3
Σ Cellulose	42,3	35,2	43,7	48,0
Xylan	4,6	17,5	23,0	15,9
Rhamnan	0,1	0,1	0,0	0,0
Arabinan	1,0	2,3	2,3	0,7
Mannan	10,98	0,45	n.b.	n.b.
Galactan	1,62	0,72	n.b.	n.b.
Σ Hemicellulose	18,1	21,1	25,3	16,6
Essigsäure	n.b.	n.b.	4,9	4,8
Asche	0,3	7,4	n.b.	n.b.
Σ bestimmt	88,3	87,9	97,0	96,8

* Analytik erfolgte extern bei VTT, Finnland

B. Analytische Methoden

Tab. 7-3: Parameter der eingesetzten HPLC-Methode.

System	Agilent HPLC 1260 Infinity
Eluent	5 mM H ₂ SO ₄
Säulen	HPX-87H
Säulenofentemperatur	65 °C
Injektionsvolumen	10 µL
Autosampler Temperatur	10 °C
Fluss	0,6 mL/min
Zeit	60 min
Detektor	Brechungsindexdetektor (RID), Wellenlängendetektor (DAD)

Tab. 7-4: Parameter der eingesetzten HPAEC-PAD-Methode an der Aalto University.

System	Dionex ICS-3000
Eluent	Wasser
Säulen	CarboPacPA20
Säulenofentemperatur	30 °C
Fluss	0,4 mL/min
Detektor	Gepulste amperometrische Detektion (PAD)

Tab. 7-5: Parameter der eingesetzten GC-HS Methode zur Ethanolbestimmung.

Headspace-Einheit Perkin Elmer TurboMatrix 40	
Temperatur Ofen	60 °C
Zeit Temperierung	20 min
GC-Einheit Agilent 7890A	
Säule	DB-Wax-Säule (30 m Länge, 250 µm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke)
Injektionszeit	0,04 min
Inlet	100 °C, Split 2:1
Mobile Phase	Helium
Fluss	36,957 cm/s
Temperatur Ofen	40 °C, 1 min; Aufheizen auf 125 °C mit 18 °C/min; Halten 125 °C für 4,3 min
Detektion	Flammenionisationsdetektor (FID)

Tab. 7-6: Parameter der eingesetzten GPC-Methode.

System	Agilent HPLC 1260 Infinity
Eluent	DMSO mit 0,075 mol/L NaNO ₃
Säulen	DMSO Phil-P-350 5 - 1500DA DMSO Phil-P-250 100 - 70.000DA
Säulenofentemperatur	80 °C
Injektionsvolumen	100 µL
Autosampler Temperatur	40 °C
Fluss	0,5 mL/min
Zeit	60 min
Kalibrierung	Dextrane (180, 342, 504, 1000, 1320, 5000, 5200, 11260 g/mol)
Detektor	RID: 40 °C, > 0,2 min (4s response time, (2,28Hz))

C. Statistische Versuchsplanung

Tab. 7-7: Zentral zusammengesetzter statistischer Versuchsplan.

System-Nr.	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Konzentration [Ma.-%]	Punkt
1	174	85	0,2	Würfel
2	186	85	0,2	Würfel
3	174	165	0,2	Würfel
4	186	165	0,2	Würfel
5	174	85	0,8	Würfel
6	186	85	0,8	Würfel
7	174	165	0,8	Würfel
8	186	165	0,8	Würfel
9	170	125	0,5	Stern
10	190	125	0,5	Stern
11	180	58	0,5	Stern
12	180	192	0,5	Stern
13	180	125	0,0	Stern
14	180	125	1,0	Stern
15	180	125	0,5	Zentrum
16	180	125	0,5	Zentrum
17	180	125	0,5	Zentrum
18	180	125	0,5	Zentrum

D. Ergebnisse der Modellierung

Empirisches Modell der Ligninsolubilisierung

$$\frac{L_{Sol}}{L_{R,0}} = -2,84619 + 0,0175555 \cdot \vartheta + 0,00278485 \cdot t_{kor} + 0,297344 \cdot x_{H_2SO_4} \quad \text{Gl. 7.1}$$

$$R^2 = 0,8533 \quad \text{Gl. 7.2}$$

$\frac{L_{Sol}}{L_{R,0}}$...	Lignin solubilisiert bezogen auf die Ligninmenge im Ausgangsrohstoff [g/g]
ϑ ...	Aufschlussstemperatur [°C]
t_{kor} ...	Versuchszeit korrigiert [min]
$x_{H_2SO_4}$...	Schwefelsäureeinsatz bezogen auf die Rohstoffmasse [Ma.-%]
R^2 ...	Regressionskoeffizient

Tab. 7-8: Parameter der Modellierung der Bulk-Delignifizierung von Buchenholz nach einem Kinetikmodell erster Ordnung.

Bedin- gungen	TS Holz	pH gemittelt	x_{EtOH} Start [Ma.-%]	$k_{L,b}$ [min ⁻¹]	t_{lag} [min]	R^2
170/0	66%	4,48	50%	0,0070	69	0,9600
180/0	68%	4,31	51%	0,0121	57	0,9943
190/0	64%	4,17	51%	0,0187	41	0,9917
174/0,2	62%	3,92	48%	0,0086	37	0,9994
186/0,2	60%	3,89	49%	0,0192	31	0,9969
170/0,5	70%	2,99	51%	0,0064	11	0,9771
180/0,5-1	72%	3,45	51%	0,0135	20	0,9947
180/0,5-2	63%	3,41	54%	0,0177	15	0,9938
180/0,5-3	59%	3,17	50%	0,0149	10	0,9955
180/0,5-4	59%	3,19	52%	0,0126	12	0,9991
190/0,5-1	68%	3,30	50%	0,0141	4	0,9966
190/0,5-2	56%	3,25	50%	0,0266	14	0,9935
174/0,8	57%	2,67	51%	0,0158	2	0,9717
186/0,8	60%	2,80	49%	0,0224	7	0,9944
170/1-1	69%	2,47	50%	0,0086	-	0,9339
170/1-2	64%	2,39	54%	0,0206	8	0,9942
180/1-1	71%	2,59	51%	0,0171	23	0,9813
180/1-2	77%	2,31	54%	0,0168	29	0,9839
190/1-1	73%	2,71	51%	0,0183	3	0,9748
190/1-2	61%	3,12	55%	0,0245	13	0,9843

Tab. 7-9: Aktivierungsenergien der Bulkphase der Delignifizierung von Buchenholz.

Schwefelsäureeinsatz	E _A /R	E _A [kJ/mol]	ln (k ₀)	k ₀	R ²
0 %	10.200	85	18,0	6,6E+07	0,9935
0,2 %	13.800	115	26,1	2,2E+11	1
0,5 % (170 – 180°C)	16.800	140	32,8	1,8E+11	1
0,5 % (180 – 190°C)	6.900	57	10,9	54.000	1
0,8 %	6.000	50	9,3	11.000	1
1 %	3.900	72	4,6	2,6E+6	0,9628
gesamt	7.900	66	13,3	60.000	0,4760

Empirische Modelle der Hemicellulosesolubilisierung

$$\frac{X_{Sol,monomer}}{X_{R,0}} = -0,891944 + 0,00476049 \cdot \vartheta + 0,00047614 \cdot t_{kor} + 2,32212 \quad \text{Gl. 7.3}$$

$$\cdot x_{H_2SO_4} - 0,0116414 \vartheta \cdot x_{H_2SO_4} - 0,00109287 \cdot t_{kor} \cdot x_{H_2SO_4} \quad \text{Gl. 7.4}$$

$$R^2 = 0,8283$$

$$\frac{X_{Sol}}{X_{R,0}} = 1,45696 - 0,00607043 \cdot \vartheta - 0,206353 \cdot x_{H_2SO_4} \quad \text{Gl. 7.5}$$

$$R^2 = 0,5469 \quad \text{Gl. 7.6}$$

$$\frac{X_{Deg,Furfural}}{X_{R,0}} = -1,22625 + 0,0064979 \cdot \vartheta + 0,00065465 \cdot t_{kor} + 0,235662 \quad \text{Gl. 7.7}$$

$$\cdot x_{H_2SO_4} \quad \text{Gl. 7.8}$$

$$R^2 = 0,8245$$

- $\frac{X_{Sol,monomer}}{X_{R,0}}$... Xylose (monomer) solubilisiert als Xylanäquivalent (anhydro) bezogen auf die Xylanmasse im Ausgangsrohstoff [g/g]
- $\frac{X_{Sol}}{X_{R,0}}$... Xylan solubilisiert bezogen auf die Xylanmasse im Ausgangsrohstoff [g/g]
- $\frac{X_{Deg,F}}{X_{R,0}}$... Xylan abgebaut zu Furfural bezogen auf die Xylanmasse im Ausgangsrohstoff [g/g]
- ϑ ... Aufschlusstemperatur [°C]
- t_{kor} ... Versuchszeit korrigiert [min]
- $x_{H_2SO_4}$... Schwefelsäureeinsatz bezogen auf die Rohstoffmasse [Ma.-%]
- R^2 ... Regressionskoeffizient

Anhang

Tab. 7-10: Kinetikkonstanten der Modellierung der Xylansolubilisierung als Folgereaktion erster Ordnung.

Bedingungen	pH gemittelt	t_{lag} [min]	k_{x1} [min^{-1}]	k_{x2} [min^{-1}]	R^2
170/0	4,48	58	0,0038	0,0030	0,9935
180/0	4,31	58	0,0132	0,0140	0,9278
190/0	4,17	38	0,0147	0,0184	0,9842
174/0,2	3,92	33	0,0050	0,0062	0,9961
186/0,2	3,89	33	0,0139	0,0151	0,9983
170/0,5	2,99	10	0,0058	0,0043	0,9964
180/0,5-1	3,45	9	0,0086	0,0089	0,9951
180/0,5-2	3,41	11	0,0098	0,0173	0,9953
180/0,5-3	3,17	12	0,0104	0,0127	0,9966
180/0,5-4	3,19	11	0,0084	0,0121	0,9994
190/0,5-1	3,30	6	0,0140	0,0165	0,9937
190/0,5-2	3,25	-	0,0212	0,0191	0,9778
174/0,8	2,67	0	0,0100	0,0153	0,9403
186/0,8	2,80	0	0,0154	0,0293	0,9469
170/1-1	2,47	0	0,0099	0,0148	0,8497
170/1-2	2,39	0	0,0098	0,0176	0,9162
180/1-1	2,59	0	0,0115	0,0236	0,9642
180/1-2	2,31	0	0,0102	0,0284	0,9264
190/1-1	2,71	-	0,0157	0,0418	0,9282
190/1-2	3,12	11	0,0142	0,0192	0,9953

Tab. 7-11: Aktivierungsenergien der Xylansolubilisierung als Folgereaktion erster Ordnung.

Schwefelsäure-einsatz	$E_{A,x1}$ [kJ/mol]	$k_{0,x1}$	R^2	$E_{A,x2}$ [kJ/mol]	$k_{0,x2}$	R^2
0 %	116	2,2E+11	0,8192	156	7,8E+15	0,8688
0,2 %	145	4,9E+14	1	127	3,8E+12	1
0,5 %	95	7,9E+8	0,9903	122	1,1E+12	0,9213
0,8 %	61	1,5E+5	1	92	9,6E+8	1
1 %	36	143	0,9051	54	4,1E+4	0,9310
gesamt	76	6,7E+6	0,6153	91	3,9E+8	0,3512

Modelle der Produktcharakterisierung

	$Y_{FS,unsort.} = -0,27 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,76$	$R^2 = 0,9623$	Gl. 7.9
	$Y_{FS,sort.} = -0,06 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,55 \ (x \leq 1,1)$	$R^2 = 0,7627$	Gl. 7.10
	$Y_{FS,sort.} = -0,35 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,87 \ (x > 1,1)$	$R^2 = 0,9820$	Gl. 7.11
	$x_{Spilttter,FS} = -0,204 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,263 \ (x \leq 1,1)$	$R^2 = 0,9983$	Gl. 7.12
	$x_{Cellulose,FS} = 0,18 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,49$	$R^2 = 0,6492$	Gl. 7.13
	$x_{Lignin,FS} = -0,028 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,184$	$R^2 = 0,6721$	Gl. 7.14
	$x_{Xylan,FS} = -0,12 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,21$	$R^2 = 0,7446$	Gl. 7.15
	$x_{Lignin,FS,nach\ W\ddot{a}sche} = -0,039 \cdot x_{H_2SO_4} + 0,1408$	$R^2 = 0,9028$	Gl. 7.16
Y_{FS} ...	Faserstoffausbeute		
$x_{H_2SO_4}$...	Schwefels\ddot{a}ureeinsatz bezogen auf die Rohstoffmasse [Ma.-%]		
R^2 ...	Regressionskoeffizient		
x ...	Massenanteil einer Komponente		

Tab. 7-12: Kinetikkonstanten der Delignifizierung alternativer Rohstoffe.

	pH gemittelt	Ethanolgehalt Beginn [Ma.-%]	k_L [min ⁻¹]	t_{Lag} [min]	R^2
Buche	2,45	50	0,0138	-	0,9898
Eukalyptus	2,50	50	0,0192	21	0,9995
Fichte	2,13	65	0,0289	46	0,9984
Miscanthus	2,83	50	0,0428	0	0,9859
Weizenstroh	3,08	50	0,0089	-	0,8749

E. Ergebnisse der Produktcharakterisierung

Tab. 7-13: Werte der Bestimmung der Methoxy- und Ethoxygruppenbestimmung im Lignin.

Bedingun gen	Anteil ASL [%]	OMe bez. TS [mmol/g]	(± rel STABW; n=3) [%]	OMe bez. ASL [mmol/g]	OEt bez. TS [mmol/g]	(± rel STABW; n=3) [%]	OEt bez. ASL [mmol/g]
170/0	85,8*	6,3	5,2	7,4	0,39	1,10	0,45
170/0,5	89,6	6,9	0,1	7,7	0,66	0,94	0,74
170/1	93,2	7,5	4,3	8,1	0,55	1,21	0,59
180/0	91,6*	7,0	4,2	7,6	0,38	2	0,41
180/0,5	90,6	6,8	2,7	7,5	0,53	2	0,58
180/1	94,5	6,6	1,1	7,0	0,5	1,22	0,53
190/0	90,7	7,0	7,8	7,7	0,52	4,59	0,57
190/0,5	93,3	6,8	5,0	7,3	0,5	3,08	0,54
190/1	96,1	6,5	5,0	6,7	0,42	6,97	0,44

Tab. 7-14: Daten der Integration der 1H-NMR-Spektren.

Struktur	Integrationsbereich h [ppm]		170/0/220	170/1/125	190/1/235	Faktor
	von	bis				
Guaiacyl Protonen	7,15	6,75	0,99	1,41	1,37	3
Syringyl Protonen	6,75	6,25	1,38	1,61	1,61	2
Benzylische OH (β-O- 4/α, β-1/α)	6,18	5,76	0,42	0,25	0,21	1
Zucker C3	5,09	4,93	0,07	0,01	0	
Lignin Seitenketten, Zucker	4,93	4	1,99	1,59	1,02	
Methoxy Gruppen, Lignin Seitenketten, Zucker	4	3,33	6,26	7,95	8,18	3
β-β/β	3,14	2,98	0,07	0,05	0,06	1
-O-Ac phenolische OH	2,4	2,2	1,51	3,2	4,2	3
-O-Ac aliphatische OH (aromatische in 5-5')	2,2	1,6	3,88	2,64	2,67	3

Anhang

Tab. 7-15: Daten der Integration der ¹³C-NMR-Spektren.

Struktur	Integrationsbereich [ppm]		170/0/220	170/1/125	190/1/235	Faktor
	von	bis				
Primäre aliphatische OH	171,0	169,8	1,18	0,78	0,28	
Sekundäre aliphatische OH + Zucker OH	169,8	168,8	0,94	0,83	0,52	
Phenolische OH	168,8	167,5	0,59	1,43	0,73	
O besetzte aromatische C	162,0	142	3,49	4,45	2,02	
C besetzte aromatische C	142,0	125	3,67	2,61	1,37	
H besetzte aromatische C	125,0	101,5	3,39	4,46	0,83	
Guaiacyl, G2,5,6	125,0	109,5	1,17	1,71	2,46	3
Syringyl, S2,6	109,0	101,5	2,22	2,75	1,63	2
Kohlenhydrate (chemisch an Lignin gebunden)	101,0	98,5	0,07	0,05	0,09	
Aliphatische O + CDCl ₃	90,0	58	54,94	141,89	61,48	
β-β/a	86,0	85,2	0,09	0,07	0,03	
β-O-4/b	81,0	79,8	0,47	0,2	0,01	
CDCl ₃ + β-1/a	78,4	75,5	50,46	58,47	60,11	
Methoxy Gruppen	57,0	54,5	3,02	3,23	1,49	