

Der AlkaPolP-Prozess als Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und
Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen
Universität Cottbus-Senftenberg zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur

Martin Hundt

aus Hoyerswerda

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein
Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Ay
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 2015

Meinen Großvätern.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik des Instituts für Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus-Senftenberg.

Besonders danken möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein für sein mir entgegengebrachtes Vertrauen und die Möglichkeit, dieses interessante Forschungsthema zu bearbeiten. Er ließ mir stets genügend Freiräume, um eigene Ideen in das Projekt einzubringen und unterstützte mich mit all seiner wissenschaftlichen wie menschlichen Erfahrung bei deren Verwirklichung.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Peter Ay danke ich für das Interesse an der Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt außerdem Herrn Dipl.-Ing. Michael G. Schnitzlein, PhD, der die Idee für einen Lignocelluloseaufschluss in alkalischem Polyol hatte, für seine Diskussionsbereitschaft und konstruktiven Anregungen.

Den Mitarbeitern der Fakultätswerkstatt um Uwe Zernsdorf danke ich für die Fertigung unzähliger Werkstücke, die den Betrieb vieler Versuchsstände erst ermöglicht haben. Ganz besonders dankbar bin ich für die Fertigung der Extruderkomponenten, einschließlich des Drehens der Schneckensegmente durch Wilfried Wittkopf.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der Zentralwerkstatt danken, insbesondere Frau Lehmann für die Bearbeitung des Extruderrohres sowie Herrn Heidrich für die Fertigung der Schnecke mit konischem Gewindekern.

Den Kollegen des Lehrstuhls danke ich für das stets angenehme Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt dabei Sabine Schwidder, deren fachliche und persönliche Unterstützung vor allem in meiner Anfangszeit sehr hilfreich war und Norbert Heinzelmann, für die Lösung von Software- und Hardwareproblemen sowie die Hilfe bei der Einrichtung von Versuchsständen. Besonders hervorzuheben ist Norman Engel, der ebenfalls seit mehreren Jahren an dem Lignocelluloseprojekt arbeitet. Von dem regen und konstruktiven Ideenaustausch zwischen uns hat auch die vorliegende Arbeit profitiert.

Darüber hinaus danke ich allen Studierenden, die im Rahmen von Studien-, Bachelor-, Master- und Diplomarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders zu nennen sind dabei Franz Palme, David Ewers, Paul Hentschke, Hendryk Stedinger und Tino Schapals.

Vor allem möchte ich aber meiner Familie – besonders meiner Mutter – für den Rückhalt und die Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg danken.

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits als Artikel in Fachzeitschriften bzw. in Form von Konferenzbeiträgen veröffentlicht:

Artikel in Fachzeitschriften

HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, M. G. ; SCHNITZLEIN, K. : Alkalischer Polyolaufschluss als Basis für eine Lignocellulose-Bioraffinerie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), S. 758–763

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of softwood: Effect of pulping severity and pulp properties on cellulase activity and overall sugar yield. In: *Bioresource Technology* 134 (2013), S. 307–315

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of hardwood: Effect of pulping severity and pulp composition on cellulase activity and overall sugar yield. In: *Bioresource Technology* 136 (2013), S. 672–679

HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : Combining the effects of pulping severity and alkali concentration to optimize the lignocellulose-based AlkaPolP biorefinery concept. In: *Bioresource Technology* 166 (2014), S. 411–419

Konferenzbeiträge

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, M. G. ; SCHNITZLEIN, K. : Alkaline polyol pulping – a new process for utilization of lignocellulose as feedstock. *11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Hamburg, Deutschland (August 2010), Posterpräsentation

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, M. G. ; SCHNITZLEIN, K. : Alkaline polyol pulping – a new process for utilization of lignocellulose as feedstock. In: *11th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Proceedings (2010), S. 333–336

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. : The impact of pulp properties on the performance of enzymatic hydrolysis. *Italic 6, Science & Technology of biomasses: Advances and Challenges*, Viterbo, Italien (September 2011), Posterpräsentation

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. : The impact of pulp properties on the performance of enzymatic hydrolysis. In: *Italic 6, Science & Technology of biomasses: Advances and Challenges*, Proceedings, ISBN: 978-88-95688-65-7 (2011), S. 331-334

HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : An integrated process design in lignocellulose feedstock biorefinery basing on alkaline polyol pulping. *1st European Congress of Applied Biotechnology*, Berlin, Deutschland (September 2011), Posterpräsentation

HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : Integrated process design of alkaline polyol pulping for lignocellulose feedstock biorefinery. *Industrial Use of Renewable Raw Materials: Chemistry, Biotechnology, Process Engineering*, Frankfurt am Main, Deutschland (Februar 2012), Posterpräsentation

HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : An integrated process design for a lignocellulose feedstock biorefinery based on alkaline polyol pulping. In: *Industrial Use of Renewable Raw Materials: Chemistry, Biotechnology, Process Engineering*, Book of abstracts (2012), S. 61

HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M. G. : Der AlkaPolP-Prozess – Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie. *Innovationsforum Biopolymere und biobasierte Kunststoffe – Nachhaltige Materialien der Zukunft*, Schwarzheide, Deutschland (Februar 2013), Posterpräsentation

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	XII
Tabellenverzeichnis	XVI
Abkürzungsverzeichnis	XVIII
Symbolverzeichnis	XX
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielstellung	4
2 Grundlagen	7
2.1 Aufbau lignocellulosehaltiger Biomasse	8
2.1.1 Lignocellulosebestandteile	8
2.1.1.1 Cellulose	8
2.1.1.2 Hemicellulosen	9
2.1.1.3 Lignin	12
2.1.1.4 Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe	16
2.1.1.5 Nebenbestandteile	17
2.1.2 Struktur	19
2.2 Aufschlussprozesse für Lignocellulose	23
2.2.1 Wässrige Prozesse	25
2.2.1.1 Alkalisch	26
2.2.1.2 Sauer	30
2.2.2 Organosolvprozesse	34
2.2.2.1 Leichtsieder	35
2.2.2.2 Schwertsieder	39
2.2.3 Andere	41
2.2.4 Zusammenfassung	42
3 Lignocellulosefraktionierung durch den AlkaPolP-Prozess	45
3.1 Aufschlussmedium	46
3.2 Vorgänge auf molekularer Ebene	47
3.2.1 Polysaccharidabbau	48

3.2.1.1	Schrittweise Depolymerisation	49
3.2.1.2	Alkalische Hydrolyse	53
3.2.1.3	Wichtige Abbauprodukte	54
3.2.2	Delignifizierung	56
3.2.2.1	Spaltung von Etherbindungen	59
3.2.2.2	Sonstige Reaktionen	61
3.2.2.3	Zeitlicher Verlauf	64
3.2.3	Ligninfällung	67
3.2.3.1	Die Ligninlösung als Dispersionskolloid	67
3.2.3.2	Koagulation durch Neutralisation	70
3.2.3.3	Elektrolytkoagulation	72
3.3	Fraktionen des AlkaPolP-Prozesses	72
3.3.1	Rohstoffe und Produktfraktionen	72
3.3.2	Charakterisierung der Fraktionen	74
3.3.3	Sonstige Analysen	77
3.3.4	Zusammensetzung der Lignocellulosen	78
4	Technische Umsetzung des Aufschlusses und Weiterverarbeitung der Produktfraktionen	81
4.1	Zielgrößen zur Bewertung des Aufschlussprozesses	83
4.2	Aufschluss im Batch-Reaktor	85
4.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung	85
4.2.2	Einflüsse der Betriebsbedingungen	86
4.2.2.1	Reaktionszeit und -temperatur	87
4.2.2.2	Alkalikonzentration	97
4.2.2.3	Modifizierter Belastungsfaktor	104
4.2.3	Einflüsse der Rohstoffeigenschaften	106
4.2.3.1	Lignocellulosespezies und Rindenanteil	108
4.2.3.2	Partikelgröße	121
4.2.4	Zusammenfassung	125
4.3	Downstream Processing	133
4.3.1	Schwarzlaugenverarbeitung	133
4.3.1.1	Ligninfällung	133
4.3.1.2	Fällen des Kaliums mit Oxalsäure	146
4.3.1.3	Extraktion und Adsorption	148
4.3.1.4	Behandlung mit Laccasen	155
4.3.2	Enzymatische Zellstoffhydrolyse	166
4.3.2.1	Grundlagen	166
4.3.2.2	Wichtige Einflussgrößen	168
4.3.3	Fermentation der Hydrolysate	176
4.3.4	Zusammenfassung	178

5	Kontinuierlicher Aufschluss im Reaktionsextruder	183
5.1	Vorbetrachtungen	184
5.1.1	Extrusion zur Lignocellulosebehandlung	184
5.1.2	Vorteile der reaktiven Extrusion	185
5.2	Entwicklungsstadien	188
5.2.1	Auswahl des Extrudertyps	188
5.2.2	Auslegung der Schneckenengeometrie	190
5.2.3	Errichtung der Anlage	191
5.2.3.1	Auswahl der Schneckenengeometrie	191
5.2.3.2	Entwurf und Fertigung der Komponenten	193
5.2.3.3	Aufbau des Versuchsstandes	197
5.2.3.4	Erhöhung der Rohrreibung	199
5.3	Aufschlussversuche	202
5.4	Kontinuierliche Fest-Flüssig-Trennung	206
5.5	Zusammenfassung	209
6	Nutzungspotenziale der Produktfraktionen	211
6.1	Zellstoff	212
6.1.1	Direkte Verwendung	212
6.1.2	Verwertung der Hydrolysate	212
6.2	Lignin	215
6.2.1	Direkte Verwendung	219
6.2.2	Nach Depolymerisation	225
6.3	Ligninfiltrat	226
6.3.1	Adsorptive Aufreinigung	230
6.3.2	Elektrodialyse	231
6.3.3	Reaktivdestillation und Extraktion	234
6.4	Entwurf eines Gesamtprozesses	237
6.5	Erfolgsaussichten	241
6.5.1	Rohstoffversorgung	241
6.5.2	Wirtschaftlichkeit	244
7	Zusammenfassung und Ausblick	249
	Literaturverzeichnis	254
A	Daten	296
A.1	Polysaccharidabbau	296
A.2	Lignocellulosefraktionierung	298
B	Charakterisierung der Rohstoffe und Produktfraktionen	301

INHALTSVERZEICHNIS

C Rohstoff- und Produktfotos	307
C.1 Lignocellulose	307
C.2 Produktfraktionen	309
C.3 Downstream Processing	311
D Reaktionsextruder	313
D.1 Feststoffförderung	313
D.2 Fotos der Anlage	318

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strukturformel von Cellulose	8
2.2	Strukturformel von <i>O</i> -Acetyl-4- <i>O</i> -methylglucuronoxylan . . .	10
2.3	Strukturformel von Arabino-4- <i>O</i> -methylglucuronoxylan	10
2.4	Strukturformel von <i>O</i> -Acetylgalactoglucomannan	10
2.5	Phenylpropaneinheiten in Lignin	13
2.6	Struktur von Nadelholzlignin	14
2.7	Bindungstypen in Lignin	15
2.8	Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe	17
2.9	Querschnittsansichten von Nadelholztracheiden	20
2.10	Aufbau der Zellwände in Lignocellulosen	21
2.11	Idealfälle eines Lignocelluloseaufschlusses	24
2.12	Für Nadelholz geeignete Aufschlussprozesse	43
3.1	Reaktionspfade des alkalischen Polysaccharidabbaus	50
3.2	Alkalische Hydrolyse einer β -(1 \rightarrow 4)-glycosidischen Bindung . .	53
3.3	Entstehung von Zentren geringer Elektronendichte	56
3.4	Rearomatisierung eines Chinonmethidzwischenproduktes	57
3.5	Spaltung einer phenolischen α -Etherbindung	59
3.6	Spaltung nichtphenolischer Aryletherbindungen	61
3.7	Spaltung einer Arylmethyletherbindung	61
3.8	Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen	62
3.9	Kondensierte Ligninstrukturen	63
3.10	β -Aryletherspaltung in kondensierten Strukturen	64
3.11	Ionenatmosphäre eines negativ geladenen Ligninteilchens	68
3.12	Annäherung zweier Ligninpartikel im Alkalischen	69
3.13	Annäherung zweier Ligninpartikel nach Neutralisation	71
3.14	Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses	73
3.15	Charakterisierung der Produktfraktionen	75
4.1	Versuchsstand für Lignocelluloseaufschlüsse im Batch-Reaktor.	85
4.2	Zellstoffausbeute und Delignifizierung als Funktion des Belastungsfaktors	89
4.3	Zellstoffzusammensetzung als Funktion des Belastungsfaktors .	90

4.4	Cellulosehydrolysierbarkeit und Glucoseausbeute als Funktionen des Belastungsfaktors	91
4.5	Molekulargewicht der Ligninfraktion als Funktion des Belastungsfaktors	93
4.6	Ligninausbeute in Abhängigkeit des Belastungsfaktors	94
4.7	Einfluss der Aufschlussstemperatur auf die Bestandteile des Ligninfiltrates	95
4.8	Einfluss der Alkalikonzentration auf das Lösen von Lignin und Cellulose	97
4.9	Einfluss der Alkalikonzentration auf die Zellstoffausbeute	98
4.10	Einfluss der Alkalikonzentration auf den Restligningehalt der Zellstofffraktion	100
4.11	Einfluss der Alkalikonzentration auf die enzymatische Hydrolysierbarkeit der Cellulose	101
4.12	Einfluss der Alkalikonzentration auf die Glucoseausbeute nach enzymatischer Hydrolyse	102
4.13	Einfluss der Alkalikonzentration auf das Molekulargewicht der Ligninfraktion	103
4.14	Einfluss der Alkalikonzentration auf die Ligninausbeute	103
4.15	Glucoseausbeute als Funktion des modifizierten Belastungsfaktors	106
4.16	Infrarotspektren verschiedener eingesetzter Lignocellulosen	107
4.17	Vergleich von Kiefern- und Buchenaufschlüssen	108
4.18	Vergleich von Kiefern- und Miscanthusaufschlüssen	109
4.19	Einfluss des Rindenanteils auf den Aufschlussprozess	110
4.20	Vergleich von Kiefern- und Miscanthuszellstoffen	111
4.21	Vergleich der Cellulosehydrolysierbarkeit und Glucoseausbeuten für Kiefer und Miscanthus	112
4.22	Einfluss des Rindenanteils auf die enzymatische Hydrolyse	113
4.23	Molekulargewichte von Buchen- und Kiefern-lignin	114
4.24	Vergleich der Infrarotspektren unterschiedlicher Lignine	116
4.25	Einfluss des Rohstoffes auf die Bestandteile des Ligninfiltrates	118
4.26	Einfluss der Partikelgröße auf den Kiefernaufschluss	122
4.27	Einfluss der Partikelgröße auf die Zellstofffraktion	123
4.28	Einfluss der Partikelgröße auf die Ligninfraktion	125
4.29	Einfluss des Belastungsfaktors auf die Zielgrößen des AlkaPolP-Aufschlusses	127
4.30	Sankey-Diagramm für den Aufschluss von Kiefernholz	128
4.31	Vergleich des AlkaPolP-Prozesses mit anderen Verfahren	129
4.32	Eindringen der Aufschlusslösung in Nadelholzschnitzel	132
4.33	Einflüsse auf die Fällung von Kiefern-lignin	135
4.34	Einflüsse auf die Fällung von Birkenlignin	137
4.35	Ansäuern der Schwarzlaugen mit Essigsäure	139

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

4.36	Vergleich von Essig- und Schwefelsäure hinsichtlich der Fällung von Kiefern­lignin	140
4.37	Vergleich von Essig- und Schwefelsäure hinsichtlich der Fällung von Birken­lignin	140
4.38	Ansäuern der Schwarz­laugen mit Kohlenstoffdioxid	143
4.39	Einfluss des pH-Wertes auf die Ligninfraktion	145
4.40	Kaliumfällung durch Zugabe von Oxalsäure	147
4.41	Nernstsche Verteilungskoeffizienten	150
4.42	UV/VIS-Spektren des Ligninfiltrates und mehrerer Raffinate .	151
4.43	Mehrstufige Flüssig-Flüssig-Extraktion	152
4.44	Adsorptive Aufreinigung eines Kiefern­ligninfiltrates	154
4.45	Laccasenbehandlung – Veränderungen der Ligninstruktur . . .	158
4.46	Laccasenbehandlung – Veränderung des Molekulargewichtes .	159
4.47	Veränderung der Ligninausbeute durch Polymerisation	160
4.48	Laccasenbehandlung – Monomere im Ligninfiltrat	162
4.49	Laccasenbehandlung – Veränderung der UV/VIS-Absorption .	163
4.50	HPLC-Chromatogramme aufgereinigter Ligninfiltrate	165
4.51	Einfluss des Restlignins auf die enzymatische Hydrolyse	170
4.52	Enzymatische Hydrolyse bei hoher Substratkonzentration . . .	174
4.53	Sequenzielle sowie simultane Hydrolyse und Fermentation . . .	177
4.54	Sankey-Diagramm mit Laccasenbehandlung und Adsorption .	180
5.1	Verweilzeitverhalten unterschiedlicher Reaktortypen	186
5.2	Breite der Verweilzeitverteilung eines Reaktionsextruders . . .	187
5.3	Darstellung der getesteten Schnecken­geometrien	191
5.4	Querschnitte des Gewindesteges und Schnecken­spaltes	194
5.5	Ansichten des Einzugsbereiches der Extruders­schnecke	196
5.6	Anordnung der Komponenten zur Glycerin­dosierung	197
5.7	Grafische Bedienoberfläche des Steuer­programms	198
5.8	Verfahrens­fließbild des kontinuierlichen AlkaPolP-Prozesses . .	199
5.9	Querschnitte des Extruder­zylinders mit Außen- und Innenrohr	202
5.10	Restlignin­gehalte der kontinuierlich gewonnenen Zellstoffe . . .	203
5.11	Vergleich von Batch- und Extruder­aufschluss	205
5.12	Bewegung des Reaktions­gemisches im Extruder	206
5.13	Schnecke zur kontinuierlichen Fest-Flüssig-Trennung	207
5.14	Seitenansicht der Schnecken­presse	208
6.1	Glycerin- und Saccharidgehalt der Ligninfraktion	217
6.2	Struktur eines Phenolformaldehydharzes des Resol­typs	220
6.3	Bildung lignin­haltiger Polyurethane	223
6.4	Lignin­basierte Polyalkylhydroxybenzoate	225
6.5	Strukturen von Polyethyl­vanillat und -terephthalat	226
6.6	UV/VIS-Spektren der durch alkalischen Abbau von Standard­substanzen erhaltenen Lösungen	228

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

6.7	GPC-Chromatogramme der durch alkalischen Abbau von Standardsubstanzen erhaltenen Lösungen	229
6.8	Entsalzungs- und Elektroelektrodialyse	232
6.9	Elektrodialyse mit bipolaren Membranen	233
6.10	Reaktivdestillation zur Abtrennung der Carbonsäuren	236
6.11	Gesamtprozess mit Regeneration der Einsatzstoffe	238
6.12	Grundfließbild eines möglichen Bioraffineriekonzeptes	240
6.13	Weltweite Nutzung land- und forstwirtschaftlicher Flächen	242
A.1	Sankey-Diagramm für den Aufschluss von Buchenholz	298
B.1	Partikelgrößenverteilung zerkleinerter Kiefern hackschnitzel.	301
B.2	Infrarotspektren von Kiefernholz, -zellstoff und -lignin	302
B.3	Infrarotspektren von Buchenholz, -zellstoff und -lignin	303
B.4	Molekulargewichtsverteilung eines Ligninfiltrates	304
C.1	Kiefernfraktionen unterschiedlicher Korngrößen	307
C.2	Birkenspäne, Riesen-Chinaschilf und Kiefernrinde	308
C.3	Fotos der Zellstofffraktion	309
C.4	Fotos der Schwarzlauge vor und nach dem Ansäuern	309
C.5	Absetzen von Ligninflocken	310
C.6	Lignin als Filterkuchen und trockenes Pulver	310
C.7	Parallele enzymatische Hydrolyse von zehn Zellstoffproben	311
C.8	Schwarzlauge, Ligninfiltrat und Raffinat	311
D.1	Berechnete Feststoffmassenströme	316
D.2	Berechnete Verweilzeiten des Feststoffes	317
D.4	Ansichten der Extruderschnecke	318
D.5	Außenansicht des Einzugsbereiches	318
D.6	Bereitstellung der Aufschlusslösung	319
D.7	Ansicht der kompletten Anlage	319
D.8	Am Ausgang des Extruders austretende Reaktionsprodukte	320
D.9	Ansichten der Pressschnecke	320
D.10	Draufsicht der Schneckenpresse	321
D.11	Fest-Flüssig-Trennung einer wässrigen Zellstoffsuspension	321

Tabellenverzeichnis

2.1	Bausteine der Hemicellulosearten	12
2.2	Lignine verschiedener Pflanzengattungen	13
2.3	Bindungstypen in Lignin	15
2.4	Extraktstoffe in Hölzern	18
2.5	Aufschlussbedingungen des Kraftprozesses	27
2.6	Aufschlussbedingungen der Soda-Prozesse	28
2.7	Vorbehandlung mit Schwefeldioxid	31
2.8	Reaktionsbedingungen in Sulfitprozessen	33
2.9	Auf Carbonsäuren basierende Aufschlussprozesse	35
2.10	Auf Alkoholen basierende Aufschlussprozesse	37
3.1	Reaktionen der Nukleophile	58
3.2	Zusammensetzungen der verwendeten Lignocellulosen	79
4.1	Hydroxycarbonsäuren im Ligninfiltrat für verschiedene Reak- tionstemperaturen	96
4.2	Einfluss der Lignocellulosespezies auf das Molekulargewicht der Ligninfraktion	115
4.3	Hydroxycarbonsäuren im Ligninfiltrat verschiedener Lignocel- lulosen	119
4.4	Essigsäure in der Schwarzlauge	120
4.5	Zusammensetzung des Ligninfiltrates	148
4.6	Enzymatische Hydrolyse der Zellstofffraktion bei hohen Sub- stratkonzentrationen	173
5.1	Vergleich der berechneten und gemessenen Massenströme für unterschiedliche Schneckenometrien	192
6.1	Fermentationsprodukte aus Zellstoffhydrolysaten	214
6.2	Elementaranalysedaten verschiedener Lignine	215
6.3	Zusammensetzung des Ligninfiltrates nach kontinuierlichem Aufschluss und Laccasenbehandlung	227
6.4	Aufreinigung der Ligninfiltrate nach Adsorption	230
6.5	Erläuterungen zum Schema des Gesamtprozesses	239

TABELLENVERZEICHNIS

A.1	In der Literatur berichtete Produkte des alkalischen Polysaccharidabbaus	297
A.2	Literaturdaten von Aufschlussprozessen für Nadelholz	299
A.3	Literaturdaten von Aufschlussprozessen für Laubholz	300
B.1	Interpretation von Infrarotbanden	305
B.2	Kopfprodukte der Aufschlüsse im Batch-Reaktor	306
D.1	Variablen zur Berechnung der Feststoffförderung	314
D.2	Werte der Variablen zur Berechnung der Feststoffförderung . .	316

Abkürzungsverzeichnis

Ads.	Adsorption
AHQ	Anthrahydrochinon
AlkaPolP	Alkaline Polyol Pulping
AlkOx	Alkaline Oxidation
An	Anionenaustauschermembran
AQ	Anthrachinon
Ara	Arabinose
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
BP	Bipolare Membran
C	Cellulose
CBU	Cellobiase Unit
COOH	Carbonsäuregruppe
CSTR	idealer kontinuierlicher Rührkesselreaktor
d. A.	diese Arbeit
Essig	Essigsäure
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
FPU	Filter Paper Unit
G	Guajacyl-
Gal	Galactose
GC	Gaschromatographie
Glu	Glucose
GPC	Gelpermeationschromatographie
GS	Guajacyl-/Syringyl-
HAc	Essigsäure
HC	Hemicellulose
HGS	Hydroxyphenyl-/Guajacyl-/Syringyl-

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
HX	Carbonsäure
IEA	Internationale Energieagentur
IR	Infrarot
Kat	Kationenaustauschermembran
KX	Kaliumsalz
L	Lignin
LC	Lignocellulose
LF	Ligninfiltrat
L/S	Liquid/Solid
M	molar
Man	Mannose
MDF	mitteldichte Holzfaserverplatte
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
MWL	Milled Wood Lignin
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OSB	Grobspanplatte
PDI	Polydispersitätsindex
PFR	idealer Rohrreaktor
Raf	Raffinat
Ref	Referenz
SEW	Schwefeldioxid-Ethanol-Wasser
SL	Schwarzlauge
SPORL	Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocellulose
Tab.	Tabelle
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TIC	Totalionenstrom
UV	ultraviolettes Licht betreffend
UV/VIS	ultraviolettes und sichtbares Licht betreffend
X ⁻	Carbonsäureanion
Xyl	Xylose

Symbolverzeichnis

Lateinische Schriftzeichen

A	dekadisches Absorptionsmaß	–
A_i	dekadisches Absorptionsmaß bei einer Wellenlänge bzw. -zahl	–
$A_{\lambda,i-j}$	integrales dekadisches Absorptionsmaß von i–j nm	m
A	Querschnittsfläche des Feststoffes	m ²
b	Breite des Gewindeganges	m
b_N	Nutbreite	m
c	Konzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$, $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, Vol%
CS	Celluloselösungsgrad	%
D	Außendurchmesser der Schnecke	m
D_K	Außendurchmesser des Schneckenkerns	m
DP	Polymerisationsgrad	–
e	Stegbreite	m
$E(t)$	Verweilzeitverteilungsfunktion	–
f	Füllgrad	–
$F(t)$	Verweilzeitsummenkurve	–
h	Tiefe des Gewindeganges	m
i	Anzahl der Gewindegänge	m
k_1	Druckanisotropiekoeffizient am Zylinder	–
k_2	Druckanisotropiekoeffizient am Steg	–
k_3	Druckanisotropiekoeffizient am Schneckenrund	–
K	Nernstscher Verteilungskoeffizient	–

Lateinische Schriftzeichen (Fortsetzung)

l	Schneckenlänge	m
LS	Delignifizierungsgrad	%
L/S	Liquid-Solid-Verhältnis	$\frac{1}{\text{kg}}$
m	Masse	kg
$m_{i,j}$	Masse der Komponente i in der Fraktion j	kg
\dot{m}	Massenstrom	$\frac{\text{kg}}{\text{s}}$
M	Molekulargewicht	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
M_w	massenmittleres Molekulargewicht	$\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$
n	Schneckendrehzahl	$\frac{1}{\text{s}}$
n	Stoffmenge	mol
n	Exponent der Alkalikonzentration	–
N_N	Nutzanzahl entlang des Rohrumfangs	–
p	Druck	bar
r	Radius	m
R_0	Belastungsfaktor	–
R'_0	modifizierter Belastungsfaktor	–
R_{reg}^2	Regressionskoeffizient	–
R_{val}^2	Regressionskoeffizient der Validierung	–
t	Zeit	s
t	Gangsteigung	m
T	Temperatur	°C, K
T_s	Siedetemperatur	°C, K
TS	Trockensubstanz	%
v_0	Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
v_a	Axialgeschwindigkeit des Feststoffelementes	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
V	Volumen	m^3
$w_{i,j}$	Massenanteil der Komponente i in der Fraktion j	%
x	Äquivalenzdurchmesser	m
$X_{\text{C,hydr}}$	Cellulosehydrolysierbarkeit	%
Y	Ausbeute	%
$Y_{i,j}$	Ausbeute der Komponente i bezüglich j	%
z	Abstand	m

Griechische Schriftzeichen

α	Feststoffförderwinkel	°
Δ	Differenz, Änderung	–
λ	Wellenlänge	m
μ	Reibungskoeffizient	–
μ_i	innerer Reibungskoeffizient	–
μ_S	Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Schnecke	–
μ_Z	Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Rohrwand	–
$\bar{\mu}_Z$	mittlerer Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Rohrwand	–
π_{in}	dimensionsloser Massenstrom des Feststoffes	–
ρ_S	Schüttdichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
τ	Verweilzeit	s
φ	Gangsteigungswinkel	°
φ_2	Gangsteigungswinkel am Schneckenrund	°
φ_R	Reibungswinkel	°
$\bar{\varphi}$	mittlerer Gangsteigungswinkel	°

Indizes

0	Anfangs-, ursprünglich
As	Asche
C	Cellulose
C ₀	im unbehandelten Rohstoff enthaltene Cellulose
E	Extrakt
Ex	Extraktstoffe
F	Feed
Glu	Glucose
Glyc	Glycerin
L	Lignin
Lac	Laccase
LC	Lignocellulose
LF	Ligninfiltrat
m	Anzahl an Wiederholungseinheiten in einem Polymer
Mis	Miscanthus
n	Anzahl an Wiederholungseinheiten in einem Polymer
poly	polymerisiert
PS	gelöste Polysaccharide
R	Raffinat
ref	Referenz
Res	Rückstand
sol	gelöst
Sac	Saccharide
SL	Schwarzlauge
theor	theoretisch
X	Xylan
Xyl	Xylose
Z	Zellstoff

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Die zunehmende Verknappung fossiler Rohstoffe, die Veränderungen des Weltklimas und die daraus resultierende Notwendigkeit zur Erschließung alternativer sowie umweltfreundlicher Energie- und Rohstoffquellen gehören zu den wichtigsten Problemen, denen sich die Menschheit im 21. Jahrhundert stellen muss. Die sogenannte Energie- und Rohstoffwende wird große Investitionen erfordern, welche in naher Zukunft jedoch auch bei einer Beibehaltung der Ausrichtung auf fossile Rohstoffe nötig sein werden. Die Internationale Energieagentur IEA rechnet damit, dass anstatt der heutigen 90 Mio. Barrel im Jahre 2040 täglich bereits 104 Mio. Barrel Erdöl benötigt werden, um die weltweite Nachfrage zu decken [154]. Für diesen Ausbau der Förderkapazitäten müssen laut IEA bis über das Jahr 2030 hinaus jährlich 900 Mrd. € in die Erdöl- und Erdgasexploration investiert werden [154].

Der im Laufe des Jahres 2014 beobachtete und bis heute nicht gestoppte Preisverfall des Erdöls kann dessen Verknappung sogar beschleunigen, wenn dadurch Maßnahmen zur Energieeinsparung und Effizienzsteigerung in der Industrie verhindert oder zumindest verzögert werden. Die IEA schätzt, dass die in den USA durch Fracking geförderten Erdölmengen bereits kurz nach dem Jahr 2020 wieder zurückgehen werden [154]. Des Weiteren könnten die oben beschriebenen benötigten Investitionen teilweise ausbleiben, da die Ölförderung aus immer schwerer zu erreichenden Lagerstätten Risiken birgt oder weil politische Konflikte in den Förderregionen nicht beigelegt, sondern verschärft werden, was letztlich die Verknappung des Erdöls auf dem Welt-

markt ebenfalls beschleunigen würde [154].

Der durch die Verknappung fossiler Energieträger verursachte langfristige Preisanstieg stellt eine Belastung für die Wirtschaft dar, da die weltweit verbrauchte Primärenergie zu einem Großteil durch die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas erzeugt wird. Es existieren jedoch bereits heute zahlreiche alternative und erneuerbare Energiequellen, wie unter anderem die Bundesrepublik Deutschland seit einigen Jahren unter Beweis stellt. So wurde die in Deutschland verbrauchte Primärenergie im Jahre 2013 teilweise durch Wasserkraft, Windenergie, Photovoltaik, Biomasse, biogenem Müll, Solarthermie, Geothermie und Biokraftstoffe bereitgestellt [404]. Der chemischen Industrie bieten sich im Gegensatz dazu nicht so viele Alternativen zur Gewährleistung einer ausreichenden Rohstoffversorgung.

Zwar werden in Deutschland nur etwa 4% der fossilen Rohstoffe durch die stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie verbraucht [357]. Deren Produktion basierte 2011 jedoch zu 87% auf fossilen Rohstoffen [82], welche zudem noch zu etwa 90% importiert werden mussten [357]. Aufgrund dieser starken Abhängigkeit der Chemieproduktion von fossilen Rohstoffen hätte deren Verknappung auf diese Branche ähnliche Auswirkungen wie auf den Energiesektor, mit dem Unterschied, dass die chemische Industrie ihre Rohstoffbasis in absehbarer Zukunft nur auf die einzige erneuerbare Kohlenstoffquelle – Biomasse – umstellen kann [155]. Nach Ansicht des Umweltbundesamtes sollte die stoffliche Nutzung von Biomasse daher auch stets einer energetischen Nutzung vorgezogen werden [155]. Es ist von entscheidender Bedeutung, dass noch vor einer deutlich spürbaren Verknappung der fossilen Ressourcen geeignete Verfahren und Bioraffineriekonzepte entwickelt werden, die es ermöglichen, den Anteil von Biomasse an der Rohstoffversorgung der chemischen Industrie von derzeit 13% deutlich zu erhöhen. Unter einer Bioraffinerie versteht man eine Produktionsanlage ähnlich heutigen Chemiekomplexen, welche nachwachsende Rohstoffe in Kombination mit verschiedenen Prozessen nutzt, um eine profitable Mischung hochwertiger Chemikalien und Energieprodukte bereitzustellen [54].

Neben der bloßen Substitution konventioneller Rohstoffe und der damit verbundenen Schonung fossiler Ressourcen, bringt ein Ausbau der stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe durch Bioraffinerien weitere Vorteile mit sich: Die Umwelt profitiert von einer Verbesserung der Luftqua-

lität und einer Reduzierung der Treibhausgasemissionen durch geschlossene Kohlenstoffdioxid- und Nährstoffkreisläufe [54, 82, 292]. Gesellschaftliche bzw. volkswirtschaftliche Vorteile würden sich durch die dezentrale Verteilung von Bioraffinerien vor allem für strukturschwache ländliche Regionen ergeben, welche von einer Erweiterung der Einkommensbasis der Forst- und Landwirtschaft, der vermehrten regionalen Wertschöpfung und der damit verbundenen Schaffung neuer Arbeitsplätze profitieren würden [54, 82]. Politische und wirtschaftsstrategische Vorteile würden sich durch die erhöhte Versorgungssicherheit und Unabhängigkeit von Rohstoffimporten ergeben [54, 82, 292]. Darüber hinaus könnten als Teil der neuen Wertschöpfungsketten innovative Produkte entwickelt werden [292].

Die quantitativ bedeutendste Art der Biomasse bilden lignocellulosehaltige Pflanzen. Man geht davon aus, dass in der Natur jährlich mehr als 100 Mrd. t Lignocellulose nachwachsen [228], weshalb sie als Schlüsselrohstoff für die erfolgreiche Umsetzung der Bioraffineriestrategie angesehen wird [54]. Lignocellulose besteht hauptsächlich aus Polysacchariden und aromatischen Polymeren, welche eine vielversprechende regenerative Rohstoffquelle darstellen. Aufgrund ihrer widerstandsfähigen Struktur lässt sich diese Art der Biomasse jedoch nicht direkt in chemischen oder fermentativen Synthesen einsetzen. So wurden in den letzten Jahren unzählige Fermentationsprozesse entwickelt, mit denen Monosaccharide auf biotechnologischem Wege selektiv in hochwertige Zwischen- und Endprodukte umgewandelt werden [82], die unbehandelte Lignocellulose jedoch nicht verwerten können. Auch im Falle konventioneller chemischer Prozesse erfordert eine effektive Umsetzung und möglichst vollständige stoffliche Nutzung der Lignocellulose eine geeignete Vorbehandlung. Ein idealer Vorbehandlungsprozess leistet eine möglichst vollständige Fraktionierung der Lignocellulose und stellt definierte Zwischenprodukte in hohen Ausbeuten und Reinheiten für die Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie bereit.

In Deutschland sind aufgrund ihrer Qualität und Quantität vor allem landwirtschaftliche Reststoffe und Holz von Bedeutung, zukünftig könnten jedoch auch ein- und mehrjährige Gräser eine wichtige Rolle spielen [292]. Um die Basis einer Bioraffinerie zu bilden, sollte ein Aufschlussprozess daher idealerweise für alle Arten von Lignocellulose geeignet sein. Vor allem Nadelholz ist aufgrund seiner Zusammensetzung und strukturellen Eigenschaften

ten besonders widerstandsfähig gegenüber den meisten Vorbehandlungsverfahren. Da die deutsche Waldfläche jedoch zu etwa 58 % aus Nadelbäumen besteht [294] und in Brandenburg allein Kiefern 78 % des gesamten Waldes bzw. fast 99 % des Nutzwaldes bilden [262], sollte ein für die heimischen Regionen geeignetes Aufschlussverfahren auch die effektive Fraktionierung von Nadelholz ermöglichen.

1.2 Zielstellung

Ausgehend von der Idee des Lignocelluloseaufschlusses in einem alkalischen Polyol (**Alkaline Polyol Pulping**) soll in der vorliegenden Arbeit ein Prozess entwickelt werden, der den Ausgangspunkt eines lignocellulosebasierten, hinsichtlich des eingesetzten Rohstoffes flexiblen, Bioraffineriekonzeptes bilden kann. Das Verfahren soll daher den effektiven Aufschluss aller Arten von Lignocellulose, darunter auch Nadelholz, ermöglichen. Zudem soll ein geeignetes Downstream Processing etabliert werden, mit dem aus der resultierenden Reaktionsmischung möglichst reine Produktfraktionen in hohen Ausbeuten gewonnen werden können. Eine Bewertung und Optimierung der Lignocellulosefraktionierung setzt die Kenntnis der Ausbeuten und Eigenschaften der erhaltenen Produkte voraus. Daher sollen für eine umfassende Charakterisierung der Einsatzstoffe und Produktfraktionen geeignete Analysenverfahren gefunden bzw. entwickelt und gegebenenfalls an die speziellen Bedingungen des AlkaPolP-Prozesses angepasst werden.

In einer ersten Phase der experimentellen Arbeit soll herausgefunden werden, wie die Produktausbeuten und -eigenschaften durch die Wahl der Betriebsparameter des Aufschlussprozesses beeinflusst werden können. Dabei sollen Zielgrößen definiert werden, anhand derer eine Optimierung des Aufschlusses durchgeführt werden kann. In der zweiten Phase der Arbeit soll durch die Konstruktion und Inbetriebnahme eines geeigneten Reaktionsextruders nachgewiesen werden, dass der AlkaPolP-Prozess auch erfolgreich als kontinuierlich arbeitendes Aufschlussverfahren für Lignocellulose umgesetzt werden kann.

Im Hinblick auf einen möglichst ressourcenschonenden Prozess soll eine Kreislauffahrweise sämtlicher Einsatzstoffe angestrebt werden. Am Ende der Arbeit soll ein Prozess entwickelt sein, mit dem Lignocellulose in hochwertige

1.2 ZIELSTELLUNG

Produkte und Zwischenprodukte fraktioniert werden kann, welche direkt als Ausgangsstoffe unterschiedlicher Synthesen eingesetzt oder innerhalb einer Bioraffinerie weiterverarbeitet werden können.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1	Aufbau lignocellulosehaltiger Biomasse	8
2.1.1	Lignocellulosebestandteile	8
2.1.1.1	Cellulose	8
2.1.1.2	Hemicellulosen	9
2.1.1.3	Lignin	12
2.1.1.4	Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe	16
2.1.1.5	Nebenbestandteile	17
2.1.2	Struktur	19
2.2	Aufschlussprozesse für Lignocellulose	23
2.2.1	Wässrige Prozesse	25
2.2.1.1	Alkalisch	26
2.2.1.2	Sauer	30
2.2.2	Organosolvprozesse	34
2.2.2.1	Leichtsieder	35
2.2.2.2	Schwersieder	39
2.2.3	Andere	41
2.2.4	Zusammenfassung	42

In diesem Kapitel werden zunächst die Hauptbestandteile lignocellulosehaltiger Biomasse vorgestellt. Anschließend soll gezeigt werden, wie diese am Aufbau der Zellwände verholzter Pflanzen beteiligt sind. Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ist eine Voraussetzung für die Entwicklung und Optimierung effektiver Aufschlussverfahren, von denen einige Vertreter im weiteren Verlauf des Kapitels vorgestellt werden sollen. Dabei werden vor allem für die Fraktionierung von Nadelholz berichtete Ergebnisse genannt, da ein bezüglich des Einsatzstoffes flexibles Aufschlussverfahren auch für ligninreiche und widerstandsfähige Nadelhölzer geeignet sein sollte.

2.1 Aufbau lignocellulosehaltiger Biomasse

2.1.1 Lignocellulosebestandteile

2.1.1.1 Cellulose

Cellulose ist die Hauptkomponente pflanzlicher Zellwände und somit die quantitativ bedeutendste, von lebenden Organismen produzierte Substanz auf der Welt [86]. Sie macht dabei 35–50% der Masse lignocellulosehaltiger Pflanzen aus. Cellulose besteht aus β -D-Anhydroglucopyranoseeinheiten, die über β -(1 \rightarrow 4)-glycosidische Bindungen miteinander verknüpft sind. Aufgrund der β -Stellung der Hydroxylgruppen sind benachbarte Monomerbausteine um 180° entlang der Polymerachse gedreht. Die Wiederholungseinheit im Cellulosemakromolekül ist daher die dimere Cellobiose (s. Abb.2.1). Die beiden endständigen Hydroxylgruppen eines Cellulosemoleküls besitzen unterschiedliche Eigenschaften. Die Hydroxylgruppe des C1-Atoms ist ei-

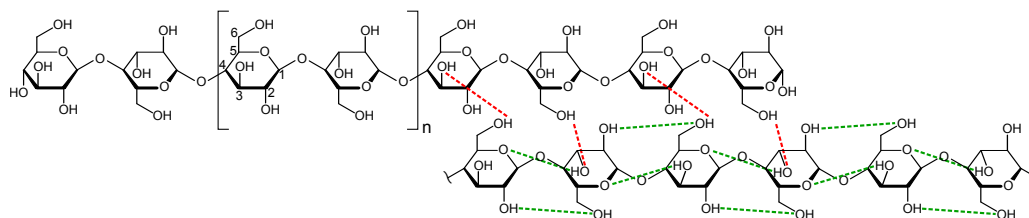


Abbildung 2.1: Strukturformel der Cellulose mit zum Teil angedeuteten inter- (rot) und intramolekularen (grün) Wasserstoffbrückenbindungen. An einem der Monomerbausteine erfolgte die Nummerierung der Kohlenstoffatome, wie sie im Falle ringförmiger Monosaccharide üblich ist.

ne Aldehydhydratgruppe, welche bei der Ringbildung durch eine intramolekulare Halbacetalbindung entsteht und daher reduzierende Eigenschaften besitzt [86]. Am endständigen C4-Atom befindet sich dagegen eine alkoholische Hydroxylgruppe ohne reduzierende Eigenschaften [86]. Die speziellen Eigenschaften der Cellulosebausteine bewirken, dass Cellulosepolymere in Form von sehr langen, nahezu geraden Ketten vorliegen, welche aus bis zu 15000 Glucosebausteinen bestehen [136]. Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den C6- und den C2-Hydroxylgruppen sowie zwischen den Sauerstoffatomen des Ringes und den C3-Hydroxylgruppen stabilisieren die glycosidischen Bindungen und versteifen die gesamte Struktur. Aufgrund ihrer Linearität können sich die einzelnen Cellulosemoleküle bis auf sehr kurze Distanzen annähern, wodurch zusätzlich intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C6- und C3-Hydroxylgruppen wirksam werden können (s. Abb. 2.1). Dadurch bilden sich geordnete kristalline Bereiche aus, welche die Cellulosestrukturen noch widerstandsfähiger gegen äußere chemische und mechanische Einflüsse machen. Im Gegensatz dazu formen die aus *upalpha*-Glucosebausteinen bestehenden Stärkemoleküle helixartige Strukturen. Sie bilden daher nur in geringem Maße geordnete Bereiche aus, was im Vergleich zur Cellulose zu einer geringeren Festigkeit und besseren Löslichkeit führt.

Mehrere, durch die starken Wechselwirkungen verbundene, Celluloseketten lagern sich zu sogenannten Fibrillen zusammen, welche geordnete und weniger geordnete Bereiche enthalten können [86, 136]. Die Größe dieser Fibrillen ist sehr unterschiedlich. Für höhere Pflanzen geht man von etwa 36 Cellulosemolekülen aus, die eine Elementarfibrille bilden [136]. Durch Überlappung der etwa 5–7 μm langen Celluloseketten können diese Fibrillen Längen von mehr als 40 μm erreichen [136]. Mehrere der Elementarfibrillen können sich wiederum zu Fibrillenbündeln zusammenlagern. Wie diese unterschiedlich geordneten Fibrillen am Aufbau der Zellen in Lignocellulose beteiligt sind, wird in einem der kommenden Abschnitte näher erläutert.

2.1.1.2 Hemicellulosen

Hemicellulosen machen je nach Pflanzenart etwa 20–35 % der Lignocellulosemasse aus. Im Gegensatz zu Cellulose sind Hemicellulosen meist Heteropolysaccharide, das heißt sie bestehen aus unterschiedlichen Monomer-

2.1 AUFBAU LIGNOCELLULOSEHALTIGER BIOMASSE

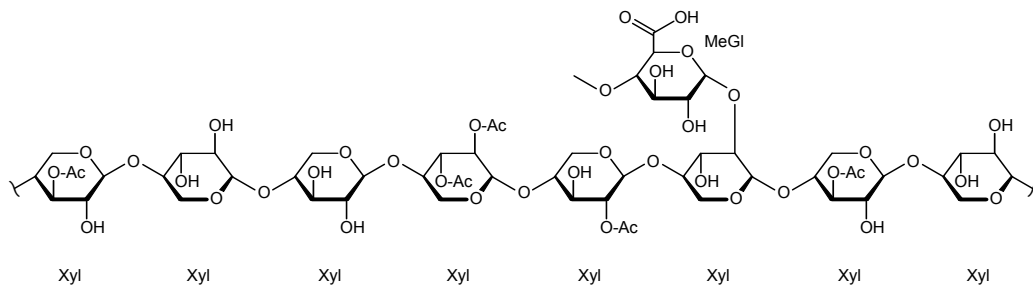


Abbildung 2.2: Ausschnitt aus der Struktur von *O*-Acetyl-4-*O*-methylglucuronoxylan in Laubholz, wobei Ac = Acetylgruppe, Xyl = Xylose und MeGl = 4-*O*-Methylglucuronsäure [87, 344].

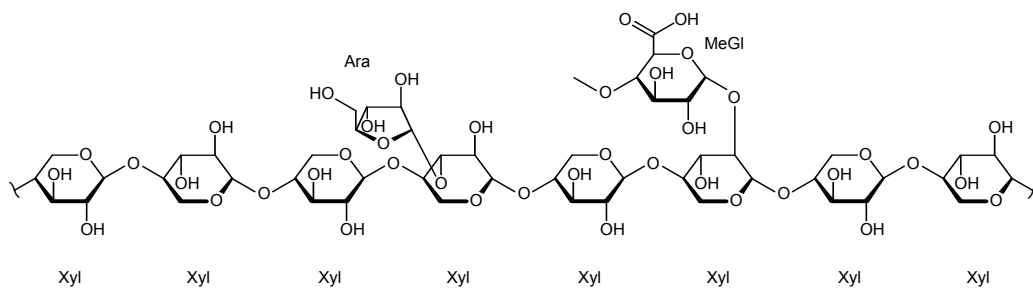


Abbildung 2.3: Ausschnitt aus der Struktur von Arabino-4-*O*-methylglucuronoxylan in Nadelholz, wobei Ara = Arabinose, Xyl = Xylose und MeGl = 4-*O*-Methylglucuronsäure [87, 344].

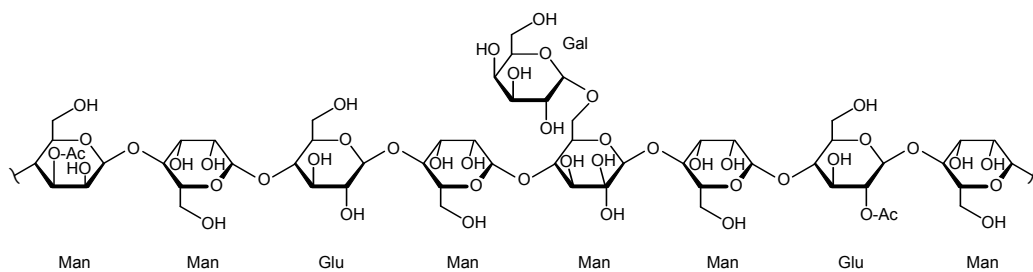


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Struktur von *O*-Acetylgalactoglucomannan, wobei Ac = Acetylgruppe, Man = Mannose, Glu = Glucose und Gal = Galactose [87, 344].

einheiten. Hauptbausteine sind dabei die Hexosen D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose sowie die Pentosen D-Xylose und L-Arabinose. In geringeren Mengen kommen auch Uronsäuren wie 4-*O*-Methyl-D-glucuron-, D-Galacturon- und D-Glucuronsäure sowie die Deoxyhexosen L-Rhamnose und L-Fucose vor [87, 180, 344]. An den Hemicellulosehauptketten, welche in der Regel aus β -(1 \rightarrow 4)-glycosidisch verknüpften Monosaccharidbausteinen in Pyranoseform bestehen, befinden sich in unterschiedlichen Abständen kurzkettige Seitengruppen. Die quantitativ bedeutendsten Hemicellulosen sind Xylane und Glucomannane, wobei erstere in Laubhölzern und letztere in Nadelhölzern überwiegen [87, 344]. Der jeweils dominierende Hemicellulosetyp enthält dabei außerdem zahlreiche Acetylgruppen [9, 234]. Eine Ausnahme bildet Lärchenholz, das bis zu 25 % eines wasserlöslichen Arabinogalactans enthalten kann, welches ansonsten meist weniger als 1 % der Masse von Nadelhölzern ausmacht [344]. Repräsentative partielle Strukturformeln für Laubholz-Glucuronoxylan sowie für Nadelholz-Arabinoglucuronoxylan und -Galactoglucomannan sind in den Abb. 2.2 bis 2.4 dargestellt. Die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Monomerbausteine in den wichtigsten Hemicellulose Typen sind in Tab. 2.1 zusammengetragen. In Faserpflanzen und Gräsern bestehen die Hemicellulosefraktionen hauptsächlich aus Xylanen, wobei in ersteren eher *O*-Acetyl-4-*O*-methylglucuronoxylane und in letzteren Arabino-4-*O*-methylglucuronoxylane vorherrschen [344].

Aufgrund ihrer Verzweigung und der unregelmäßig verteilten Seitengruppen können Hemicellulosen über längere Distanz keine geordneten Strukturen ausbilden, was sie im Vergleich zu Cellulose weniger widerstandsfähig gegenüber äußeren Einflüssen macht [180, 344]. Die Uronsäureseitengruppen der Xylane werden unter alkalischen und neutralen Bedingungen ionisiert und erhöhen so die Wasserlöslichkeit des Polysaccharids [344]. In der Zellwand befinden sich Hemicellulosen in der Matrix zwischen den Cellulosefibrillen und sorgen dabei für einen gleichmäßigen Abstand dieser untereinander [344]. Aufgrund ihrer gegenüber Cellulose besseren Quellbarkeit übernehmen sie außerdem auch eine Wasserspeicherfunktion [344]. Da sie in den Zellwänden eng mit Cellulose und Lignin verbunden sind, ist es schwer, Hemicellulosen zu extrahieren, ohne sie dabei zu modifizieren. Hansen und Björkman [130] beschreiben diesen Verbund der Holzbestandteile mithilfe der nach Hansen benannten Löslichkeitsparameter. Sie stellen fest, dass die Hauptstränge

Tabelle 2.1: Charakterisierung der quantitativ bedeutendsten Hemicellulosearten mit ihren Anteilen an der Lignocellulosemasse und den molaren Mengenverhältnissen der monomeren Bausteine.

Typ	Einheit	$w_{\text{Typ,LC}}$ [%]	DP	Verhältnis	Referenzen
Laubholz					
	Glucuronoxyylan	15–35	86–218		
	β-D-Xylose			7–11	
	4-O-Methyl-α-D-glucuronsäure			1	
	O-Acetyl			5–7	[87, 134, 344]
Nadelholz					
	Arabinoglucuronoxyylan	5–15	73–152		
	β-D-Xylose			2,6–6,9	
	4-O-Methyl-α-D-glucuronsäure			1	
	α-L-Arabinose			0,3–1,1	[87, 344]
	Galactoglucomannan	15–25	35–142		
	β-D-Mannose			2,4–4,3	
	β-D-Glucose			1	
	α-D-Galactose			0,1–1,3	
	O-Acetyl			1	[87, 344]

und hydroxylgruppenreichen Seitenketten der Hemicellulosen Löslichkeitsparameter ähnlich denen der Cellulose aufweisen. Die Parameter ihrer acetylierten und methylierten Seitengruppen ähneln dagegen eher denen von Ligninmonomeren. Sie schlussfolgern, dass die zwischen der Cellulose und dem Lignin befindlichen Hemicellulosen wie ein oberflächenaktives Material wirken, das die Holzstruktur stabilisiert [130].

2.1.1.3 Lignin

Lignine sind dreidimensionale Polymere, deren Grundgerüst aus verknüpften Phenylpropaneinheiten besteht [119]. Man unterscheidet dabei je nach Anzahl der Methoxygruppen drei Typen, welche in Abb. 2.5 dargestellt sind. Zu welchen Anteilen diese Grundeinheiten im Lignin vorkommen, hängt vor allem von der Pflanzengattung ab. Wie in Tab. 2.2 aufgelistet, bestehen Nadelholzlignine hauptsächlich aus Guajacyl-, Laubholzlignine aus Guajacyl- und Syringyl- und Lignine in Grasartigen aus Hydroxyphenyl-, Guajacyl- und Syringylbausteinen. Daher lassen sich die Lignine auch in die Typen G,

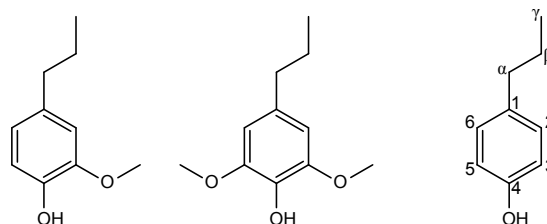


Abbildung 2.5: Phenylpropaneinheiten in Lignin, von links nach rechts: Guajacylpropan, Syringylpropan und *p*-Hydroxyphenylpropan. Die Benennung der aromatischen (1–6) sowie der aliphatischen Kohlenstoffatome (α – γ) ist am Beispiel der *p*-Hydroxyphenylpropanstruktur dargestellt.

Tabelle 2.2: Prozentuale Anteile der drei Phenylpropaneinheiten in Ligninen verschiedener Pflanzengattungen [36, 135].

Spezies	Guajacyl (G)	Syringyl (S)	Hydroxyphenyl (H)
Nadelhölzer	95	0–1	4–5
Laubhölzer	25–50	46–75	0–8
Grasartige	33–80	20–54	5–33

GS und HGS einteilen. Entsprechend ermittelten Sarkanen et al. für verschiedene Laubhölzer einen Methoxylgehalt von 1,20–1,52 und für Nadelhölzer von 0,93–0,95 Methoxylgruppen pro Phenylpropaneinheit [319, 320].

Laut Gierer [108] sind etwa zwei Drittel bis drei Viertel der Ligninmonomere über Etherbindungen, die restlichen über Kohlenstoffbindungen miteinander verknüpft. Lai und Guo [203] ermittelten, dass in Laubholzligninen 89–93 % und in Nadelholzligninen 87–88% der phenolischen Hydroxylgruppen verethert vorliegen. Sakakibara [316] baute Nadelholzlignin durch Hydrolyse und Hydrogenolyse ab und analysierte die entstandenen Produkte. Auf Grundlage dieser Ergebnisse entwarf er eine Modellstruktur für Nadelholzlignin, welche in Abb. 2.6 dargestellt ist. McCarthy und Islam [245] verglichen die Ligninstrukturmodelle einiger Autoren. Diese Ergebnisse sind in Tab. 2.3 zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass die ermittelten Anteile der einzelnen, in Abb. 2.7 skizzierten Bindungstypen teilweise deutlich voneinander abweichen. Ursächlich hierfür sind wahrscheinlich Unterschiede in den untersuchten Rohstoffen sowie den angewendeten Analysemethoden. Des Weiteren sind die postulierten Modellstrukturen nicht gleich groß, sondern

2.1 AUFBAU LIGNOCELLULOSEHALTIGER BIOMASSE

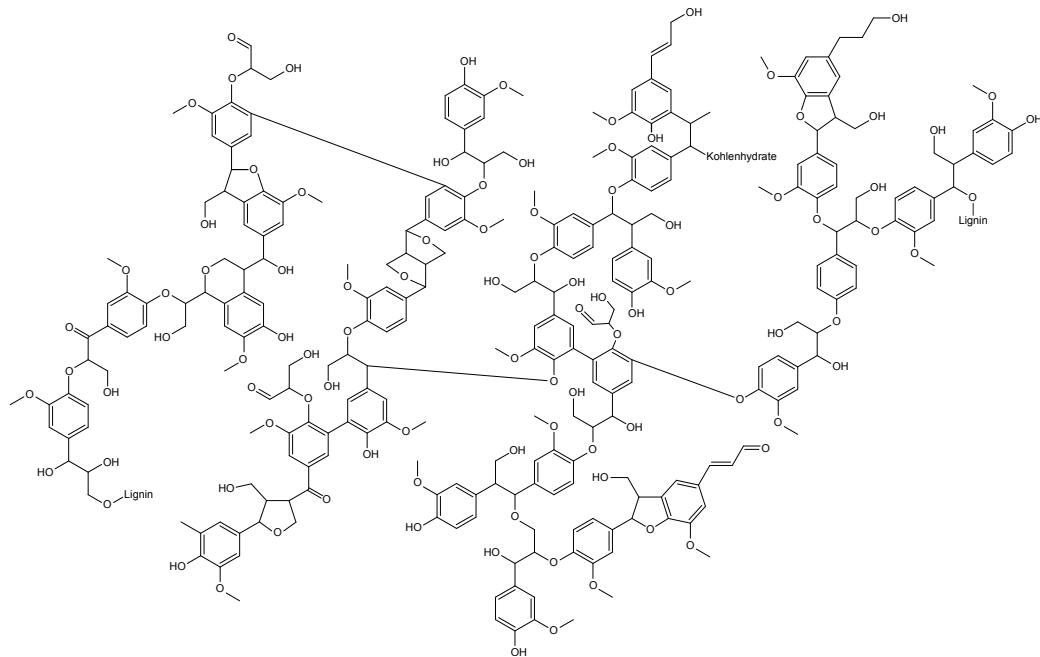


Abbildung 2.6: Auszug aus der Struktur von Nadelholzlignin nach Sakakibara [316].

bestehen aus 16 bis 2289 C₉-Grundbausteinen. Trotz der genannten Abweichungen lassen sich einige grundsätzliche Aussagen treffen.

Sowohl in Nadel- als auch in Laubholzlignin sind die meisten Phenylpropaneinheiten über Etherbrücken, vor allem β -O-4-Bindungen, verknüpft. Auch die Anteile an Bindungen zwischen einem aromatischen Kohlenstoff- und einem aliphatischen Kohlenstoffatom sind in beiden Holzarten etwa gleich hoch. Ein deutlicherer Unterschied besteht in der Häufigkeit der Bindung zwischen zwei aromatischen Kohlenstoffatomen. Für Nadelholzlignin wird ein im Schnitt dreimal so hoher Gehalt an 5-5-Bindungen vorgeschlagen wie für Laubholzlignin. Es enthält nahezu keine Syringyleinheiten, wodurch die C5-Positionen der aromatischen Ringe für eine Kohlenstoffbrücke zur Verfügung stehen. Dagegen sind in den zahlreichen Syringyleinheiten der Laubholzlignine diese C5-Positionen durch eine Methoxygruppe blockiert.

Laub- und Nadelhölzer unterscheiden sich nicht nur in ihrer Ligninstruktur, sondern auch in den Ligningehalten. Lai und Guo [203] geben für eine Reihe von Laubhölzern Ligningehalte von 22,0–25,8% und für Nadelhölzer von 27,4–31,0% an. Laubhölzer enthalten dabei einen deutlich höheren Anteil an säurelöslichem Lignin [203].

2.1 AUFBAU LIGNOCELLULOSEHALTIGER BIOMASSE

Tabelle 2.3: Anzahl der häufigsten Bindungstypen in Ligninen bezogen auf 100 C₉-Monomerbausteine.

β -O-4	α -O-4	β -5	β -1	5-5	β - β	5-O-4	γ -O- α	β -2	Ref
Nadelholz									
38,9	16,7	5,6	2,8	11,1	8,3	5,6	11,1	0	[102]
42,9	21,4	14,3	11	10,7	7,1	3,6	17,8	3,6	[316]
39,5	16	12,3	7,4	16	11,1	11,1	19,8	1,2	[115]
64	20	12	4	8	4	4	8	0	[37]
52,3	13,9	11,4	7,5	10,7	7,6	11,5	0	0	[165]
49-51	6-8	9-15	2	9,5-11	2	3,5-4			[75]
Laubholz									
48	32	8	16	2	6,4	1,6	8	0	[270]
58,4	17	7,1	7,4	4,4	6,9	6,6	0	0	[165]
62	6-8	6	7	4,5	3	6,5			[205]

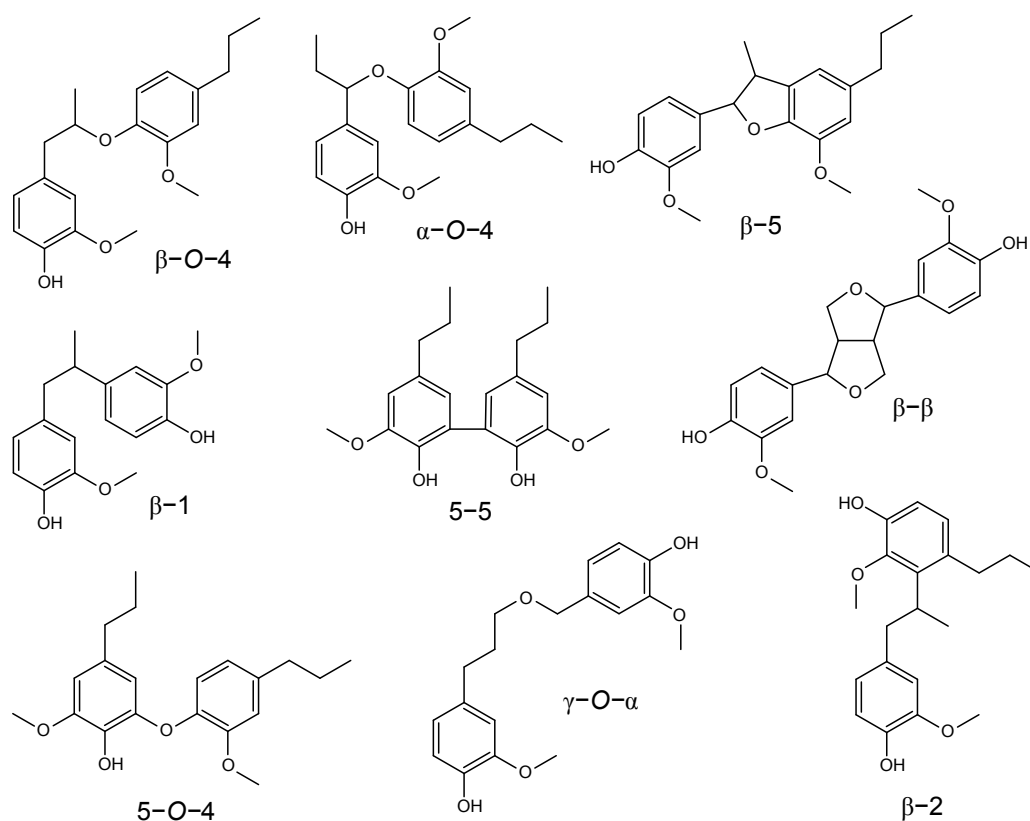


Abbildung 2.7: Die in Tab. 2.3 aufgelisteten Bindungstypen in Lignin, dargestellt als vereinfachte dimere Strukturen [3, 108, 119].

Lignin ist für die Verholzung pflanzlicher Biomasse verantwortlich, trägt zu deren Druck- und Biegefestigkeit bei und ermöglicht so überhaupt erst das Höhenwachstum der Pflanzen. Als Hauptbestandteil der Mittellamelle, welche sich zwischen den Wänden benachbarter Zellen befindet, sorgt es auch für deren Zusammenhalt untereinander [17, 135]. Aufgrund seines hydrophoben Charakters verhindert es außerdem das Eindringen von Wasser in die Zellen und somit ein unkontrolliertes Quellen des Lignocellulosegewebes [17, 135]. Weiterhin schützt das Lignin die pflanzlichen Polysaccharide vor dem Abbau durch Mikroorganismen, indem es das Eindringen der von ihnen produzierten Enzyme in die Zellwände erschwert [17, 135].

2.1.1.4 Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe

In Hölzern ist ein Teil der Polysaccharide mit dem Lignin über kovalente Bindungen verknüpft, wodurch sogenannte Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe entstehen. Kerr und Goring [176] schlussfolgerten aufgrund ihrer elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Fichtenholz, dass nur etwa ein Drittel der Hemicellulosen direkt mit Cellulose verbunden ist und sich die anderen zwei Drittel gemeinsam mit dem Lignin in einer Hemicellulose-Lignin-Matrix befinden. Wegener [372] fand in Fichtenholz Bindungen des Lignins sowohl mit Mannan als auch mit Xylan, wobei er für Xylan eine Verbindung zum Lignin über die Arabinoseseitengruppen vorschlägt. Lawoko et al. [207] extrahierten Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe aus Fichtenholz (12 % Mannan- und 6 % Xylangehalt) und Kraftzellstoff (6 % Mannan- und 7 % Xylangehalt). Obwohl in beiden Substraten Cellulose das vorherrschende Polysaccharid war, dominierten in den gewonnenen Verbindungen Mannan- und Xylananteile [207]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Lignin darin vorrangig mit den Hemicellulosen verknüpft ist. Die am häufigsten vorgeschlagenen kovalenten Bindungsarten zwischen Kohlenhydraten und Lignin sind α -Ether-, α -Ester- und phenyl-glycosidische Bindungen (s. Abb. 2.8) [24, 208], wobei durch Umlagerung auch γ -Ester entstehen können [134]. Es ist jedoch schwierig, die genauen Mengen dieser Strukturen im Holz zu bestimmen, da bei der Gewinnung von Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen ein Teil der entsprechenden Bindungen bereits gespalten wird. Lawoko et al. [208] extrahierten verschiedene Präparate aus Fichtenholz, in denen kovalente Bindungen des Lignins mit allen Polysacchariden der Holzzellwand, das heißt Galactoglucomannan,

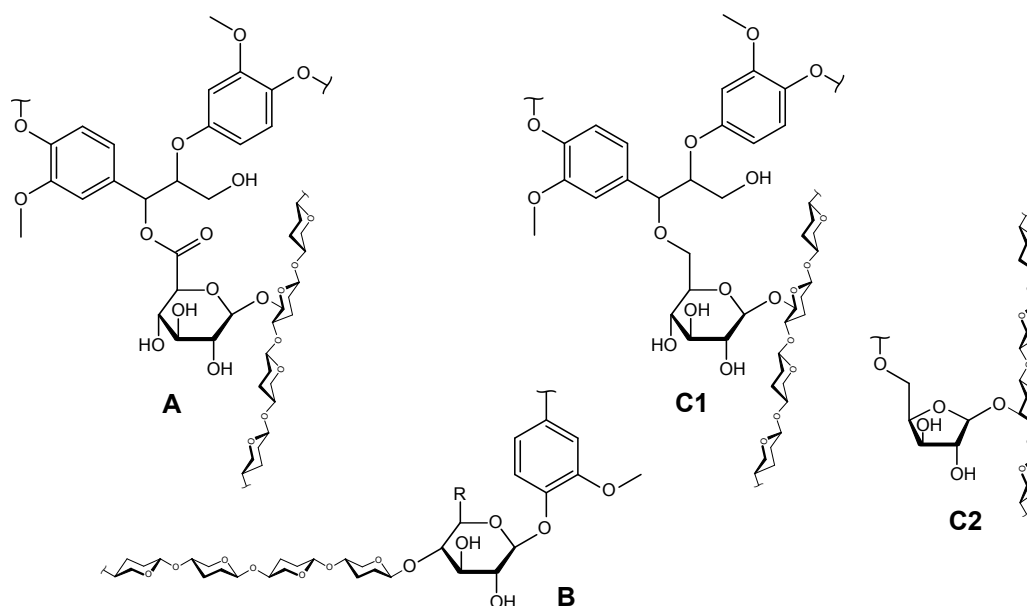


Abbildung 2.8: In der Literatur für Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe vorgeschlagene Bindungstypen [24, 208], wobei A = Esterbindung mit Glucuronsäureseitengruppe, B = phenyl-glycosidische Bindung mit Polysaccharidhauptkette (mit R = H für Pentosan und CH₂OH für Hexosan), C = Etherbindung mit Hexose- (C1) bzw. Pentoseseitengruppe (C2).

Arabinoglucuronoxylan, Glucomannan, Pektin und Cellulose, vorkamen. Es wurde weiterhin gezeigt, dass das Lignin unterschiedliche Polysaccharide miteinander verknüpft. Ihre Ergebnisse lassen Lawoko et al. [208] zu dem Schluss kommen, dass praktisch das gesamte Lignin in Fichtenholz in irgendeiner Form an Polysaccharide gebunden ist. Die von Balakshin et al. [24] aus Kiefernholz gewonnenen Substanzen enthielten etwa 57 % Lignin und 33 % neutrale Saccharide, wobei die Anteile der Zucker in den Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen stark von deren Anteilen im Kiefernholz abwichen. Rhamnose, Arabinose und Galactose waren in dieser Hinsicht überproportional vertreten [24]. Dies deutet darauf hin, dass die Hemicellulosen vor allem über ihre Seitenketten mit dem Lignin verbunden sind.

2.1.1.5 Nebenbestandteile

Neben den in den vorangegangenen Abschnitten betrachteten drei Hauptfraktionen, enthält lignocellulosehaltige Biomasse weitere Bestandteile, von denen einige an dieser Stelle kurz vorgestellt werden sollen.

Tabelle 2.4: Extraktstoffe in Laub- und Nadelhölzern [31, 88].

Stoffgruppe	typische Vertreter
Fette und Fettsäuren	C ₁₂₋₂₆ -Säuren, vor allem Öl- und Linolsäure
Wachse	Ester aus C ₂₀₋₃₂ -Alkoholen und C ₁₆₋₂₂ -Säuren
Sterylester und Sterine	Sitosterin, Campesterol
Terpenoide	cyclische Mono- – Triterpene, acyclische Polyisoprene
Harzsäuren	Pimar- und Abietinsäurederivate
phenolische Extrakte	Tannine, Stilbene, Lignane, Flavonoide

Pektine sind ebenfalls Polymere aus unterschiedlichen Monosaccharid- und Säurebausteinen, werden jedoch nicht zu den Hemicellulosen gezählt [344]. Sie bestehen aus Galacturonsäure-, Galactose-, Arabinose- und Rhamnoseeinheiten. Aufgrund ihrer Säuregruppen und unregelmäßigen Struktur sind Pektine leicht löslich und empfindlich gegenüber alkalischen Bedingungen [344]. Sie sind vor allem in der Mittellamelle zwischen den Zellen und in deren Primärwänden zu finden und tragen so zum Zusammenhalt der Lignocellulosematrix bei [344]. Außerdem nimmt man an, dass sie einen Teil der im Holz enthaltenen Metallionen speichern [344]. Insgesamt machen die Rhamnogalacturonane, Galactane und Arabinane nur einen sehr geringen Anteil an der Masse von Laub- und Nadelhölzern aus [87].

Lignocellulosebestandteile, die mit neutralen Lösungsmitteln aus der Biomasse extrahiert werden können, werden als Extraktstoffe bezeichnet. Die Zusammensetzung dieser Substanzgemische variiert sehr stark zwischen den einzelnen Spezies. Zudem werden selbst für eine Spezies je nach Lösungsmittel und Extraktionsbedingungen sehr unterschiedliche Extraktausbeuten und -zusammensetzungen erzielt [31]. Die quantitativ bedeutendsten Extraktstoffklassen sind in Tab. 2.4 aufgelistet. Insgesamt machen diese Verbindungen nur wenige Prozent der Masse von Laub- und Nadelhölzern aus [31, 88]. Höhere Anteile sind in Rinde und Zweigen sowie grasartiger Biomasse enthalten [127, 355]. Einige Extraktstoffe sind am Stoffwechsel der Pflanzen beteiligt, andere dienen dem Schutz vor Pilz- und Insektenbefall [31].

Wird Lignocellulose verbrannt, bleiben deren anorganische Bestandteile in Form von Asche zurück. Für Hölzer der gemäßigten Breiten, welche meist Aschegehalte von nur 0,1–1 % aufweisen, besteht diese zum größten Teil aus Calcium-, Kalium-, Magnesium- und Mangansalzen [88]. In Tropen-

hölzern kann der Aschegehalt bis zu 5 % betragen, vor allem aufgrund eines hohen Siliciumanteils [88]. Auch grasartige Lignocellulose, wie z. B. Riesen-Chinaschilf und Weizenstroh, enthält in der Regel einen höheren Gehalt an mineralischen Bestandteilen [41, 132].

2.1.2 Struktur

Die Zellen lignocellulosehaltiger Biomasse können je nach Spezies, Funktion und Wachstumsbedingungen sehr unterschiedliche Formen annehmen. Nadelhölzer weisen eine relativ einfache Struktur auf. Ihr Gewebe besteht zu 90–95 % aus Tracheiden [59, 89]. Dabei handelt es sich um in Richtung der Stammachse angeordnete, dünne, längliche Zellen mit verjüngten, geschlossenen Enden [89]. Die Tracheiden der wichtigsten europäischen Nadelhölzer sind im Schnitt etwa 3–4 mm lang und 30–40 μm breit [59]. Sogenanntes Frühholz entsteht am Anfang der jährlichen Wachstumsperiode im Frühjahr, das Spätholz gegen Ende im Sommer [59]. Frühholztracheiden weisen vergleichsweise große Innendurchmesser auf und sorgen im Holz vorrangig für den Transport von Wasser und Mineralien [59, 89]. Der Stofftransport über mehrere Tracheiden wird durch kleine Öffnungen in den Zellwänden, den sogenannten Tüpfeln, ermöglicht [59]. Spätholztracheiden sind trotz ihres geringeren Durchmessers dickwandiger und gewährleisten die mechanische Festigkeit des Holzes (s. Abb. 2.9) [5, 59, 89, 94]. Der saisonale Wechsel der Früh- und Spätholztracheiden ist für die im Holzquerschnitt sichtbaren Jahresringe verantwortlich. Die Speicherung von aufgenommenen Nährstoffen findet hauptsächlich in den dünnwandigen Parenchymzellen statt, welche in Nadelhölzern in radial verlaufenden Strahlen angeordnet sind [89]. Im Gegensatz zu Laubholz enthalten Nadelhölzer auch Epithelzellen. Diese speziellen Parenchymzellen bilden die Ränder der im Nadelholz enthaltenen Harzkanäle und geben an diese ihre entsprechenden Sekrete ab [59].

In Laubholz bilden Librifasern und Fasertracheiden das für dessen Festigkeit verantwortliche Gewebe, in dem auch größere Gefäße, die sogenannten Tracheen, verlaufen [89]. Die Tracheen bestehen aus mehreren Elementen, welche über ihre offenen Enden verbunden sind, und können so Gesamtlängen von mehreren Metern erreichen [59]. Sie besitzen dünne Zellwände mit einer großen Anzahl an Tüpfeln, um den wandseitigen Stofftransport zu vereinfachen [59]. Je nach Anordnung und Durchmesser dieser Gefäße las-

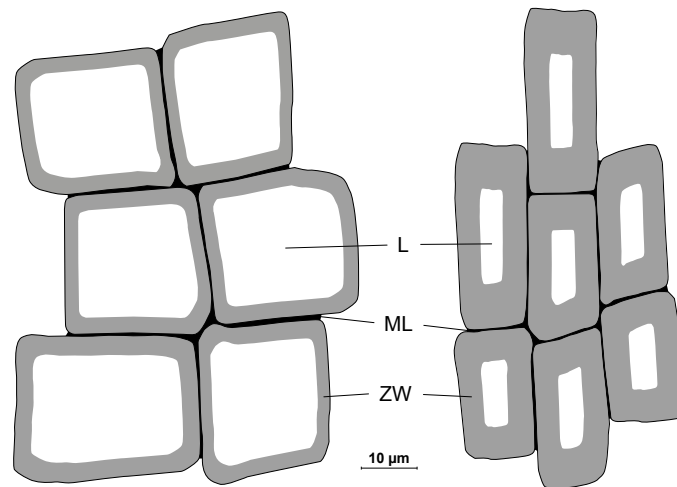


Abbildung 2.9: Typische Querschnittsansichten von Nadelholztracheiden in Früh- (links) und Spätholz (rechts), wobei L = Lumen, ML = Mittellamelle und ZW = Zellwand.

sen sich Laubhölzer in zerstreut- und ringporige Arten unterscheiden [89]. Laubholzfasern machen je nach Art etwa 30–75 % des Gewebevolumentums aus und sind in der Regel kleiner (etwa 1 mm lang und 20–25 µm breit) als Nadelholztracheiden, weisen dafür aber dickere Zellwände auf [59, 89]. Die Unterschiede zwischen Früh- und Spätholz sind weniger stark ausgeprägt als bei Nadelhölzern [59, 89]. Die in ihrer Größe und Form variablen Parenchymzellen treten in Laubhölzern sowohl strahlenartig in radialer Richtung als auch entlang der Stammachse ausgerichtet auf [59, 89].

In der Vergangenheit wurden unterschiedliche Techniken entwickelt und angewendet, um den Aufbau der Zellwände von lignocellulosehaltigem Pflanzengewebe zu untersuchen, darunter Interferometrie, energiedispersive Röntgenspektroskopie sowie UV-, Rasterelektronen-, Rasterkraft-, Transmissionselektronen- und Raman-Mikroskopie [5, 65, 94, 176, 191, 346, 373]. Es wurde festgestellt, dass die Zellwände aus mehreren Schichten bestehen, welche sich in der Zusammensetzung und Orientierung ihrer Hauptbestandteile unterscheiden [89]. Der Aufbau einer Zellwand ist in Abb. 2.10 am Beispiel einer Nadelholztracheide schematisch dargestellt.

Zwischen den Zellen befindet sich die Mittellamelle. Diese dünne Schicht hält die einzelnen Zellen zusammen und bildet so das Lignocellulosegewebe [5, 89]. Als stark lignifizierter Bereich enthält sie nur geringe Mengen an amorpher ungeordneter Cellulose [5, 138]. Die geringsten Cellulosegehalte wei-

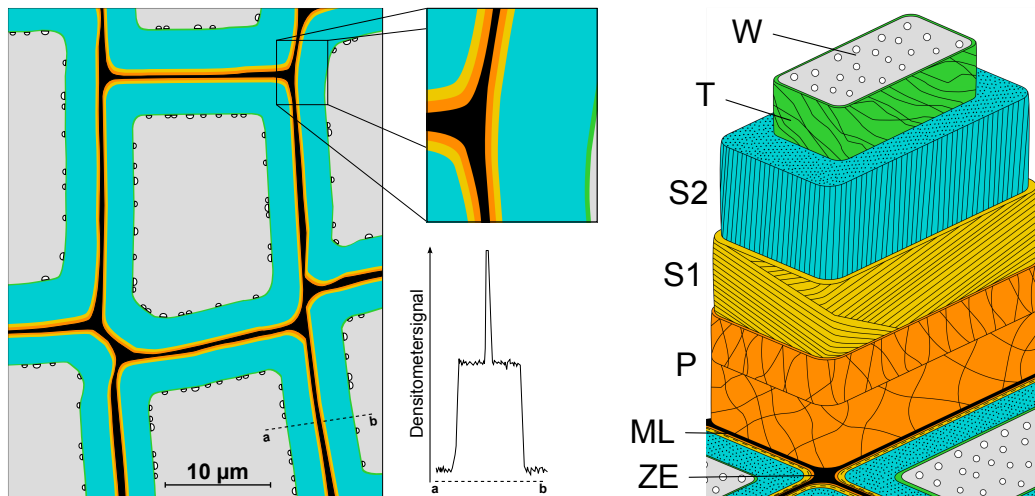


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau der Zellwände in Lignocellulosen. Links: Querschnitt der Tracheiden von Fichtenfrühholz nach Fergus et al. [94]. Die Autoren fotografierten die Proben bei 240 nm und werteten die Negative anschließend mit einem Densitometer aus. In der Mitte ist die Farbdichte entlang der gestrichelten Linie von a nach b dargestellt. Je stärker das Densitometersignal, umso höher ist der Ligningehalt der untersuchten Stelle [94]. Rechts: Modell der Zellwandstruktur nach Fengel und Wegener [89], wobei ZE = Zellecken, ML = Mittellamelle, P = Primärwand, S1 = Sekundärwand 1, S2 = Sekundärwand 2, T = Tertiärwand, W = Warzenschicht.

sen die Zellecken auf, in denen mehrere Mittellamellen zusammentreffen [5]. Fergus et al. [94] ermittelten im Falle vom Fichtentracheiden für die Mittellamelle Ligningehalte von 50–60% und für die Zellecken von 85–100%.

In der Primärwand bilden Cellulosefibrillen ein dünnes, ungeordnetes Netzwerk, in dem auch Pektine, Fette und Wachse enthalten sind [59, 234]. Der Ligningehalt dieser Schicht liegt für Fichtentracheiden bei etwa 45% [94]. Die Sekundärwand 1 weist eine gekreuzte fibrillare Struktur auf, wobei die Mikro fibrillen in um etwa 50° zur Faserachse geneigten, helixförmigen Lamellen angeordnet sind [89, 234].

Die dickste Schicht der Zellwand ist die Sekundärwand 2, in der die Cellulosefibrillen in einem steilen Winkel von etwa 10° verlaufen [89, 234]. Leichte Unterschiede im Neigungswinkel und in der Packung der Fibrillen führen zu einer lamellaren Struktur dieser Schicht [138, 176]. Basierend auf ihren Ergebnissen schlagen Terashima et al. [346] ein Strukturmodell für die Sekundärwand 2 in Nadelholztracheiden vor. Dabei ist ein Bündel aus Cellulosemikrofibrillen, welches aus etwa 430 Celluloseketten besteht, von einem röhren-

förmigen Hemicellulose-Lignin-Modul umgeben, das für einen gleichmäßigen Abstand zwischen den Cellulosefibrillenbündeln sorgt. Ein solches Modul entlang eines Fibrillenbündels besteht aus etwa 7000 C₉-Lignineinheiten sowie aus 4000 Hexose- und 2000 Pentoseeinheiten der Hemicellulosen, ist etwa 16 nm lang und besitzt eine Wandstärke von 3–4 nm. Die Hemicellulosen sind bezüglich der Fibrillenbündel longitudinal, tangential und radial angeordnet [346]. Fergus et al. [94] bestimmten für die Sekundärwand in Fichten-tracheiden Ligningehalte von etwa 22 %. Da diese Schicht aber 87–94 % des Gewebevolumens ausmachte, enthielt sie 72–82 % des gesamten Lignins [94]. Die Ligninkonzentration innerhalb eines morphologischen Bereiches ist jedoch nicht einheitlich und kann zum Teil erheblich schwanken [5].

Die innerste fibrillare Schicht an der Grenze zum Lumen ist die Tertiärwand. Die Mikrofibrillen sind hier in einer flachen ungeordneten Helix eingelagert [89, 234]. Im Falle von Fichtenholz ermittelte Agarwal [5] eine Dicke der Tertiärwand von nur 0,1 µm. Je nach Holz- und Zellart kann die Innenfläche des Lumen mit Warzen bedeckt sein [89]. Baird et al. [23] schlussfolgerten nach zahlreichen Untersuchungen an Proben der Balsam-Tanne, dass die Warzenschicht hauptsächlich aus ligninartigem Material besteht, welches im Vergleich zum übrigen Lignin der Zellwand schwerer zu extrahieren ist. Da die Warzenschicht aufgrund ihrer Lage im Zelllumen die für Lösungsmittel am besten zugängliche Zellwandkomponente ist, sind ihre Bestandteile wahrscheinlich konzentrierter und höher kondensiert als das restliche Lignin und deshalb so widerstandsfähig [23]. Die Innenseite der Zellwände kann auch amorphe Kohlenhydrate wie Pentosane und Pektinverbindungen enthalten [23]. Aufgrund ihrer Eigenschaften könnte die Warzenschicht in einigen Holzarten als Barriere gegen das Eindringen von Flüssigkeit über das Lumen in die Zellwand wirken und somit die Delignifizierung verlangsamen [23].

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die drei Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose, Lignin und Hemicellulosen, ein sich gegenseitig durchdringendes Netzwerk formen [130]. Das System aus ansteigenden Cellulosefibrillen in Kombination mit den dazwischenliegenden Verfestigungssubstanzen Lignin und Hemicellulosen verleiht den Holzzellen eine robuste, aber nicht unflexible Struktur, welche widerstandsfähig gegen eine Vielzahl von äußeren Einflüssen ist [59, 89]. Aus diesem Grund ist lignocellulosehaltige Biomasse nur eingeschränkt als Ausgangsstoff für chemische Reaktionen

geeignet. Ihre Nutzung als alternative Rohstoffquelle erfordert deshalb einen vorangegangenen Aufschluss. Ein effektiver Aufschlussprozess ermöglicht die Zerlegung der Lignocellulose in möglichst reine Produktfraktionen, welche sich leicht weiterverarbeiten lassen und so die Rohstoffbasis für eine Bioraffinerie bilden können.

2.2 Aufschlussprozesse für Lignocellulose

In diesem Abschnitt sollen einige Verfahren vorgestellt werden, die zur Fraktionierung von Lignocellulose entwickelt wurden. Die den verschiedenen Aufschlussprozessen zugrunde liegenden chemischen Reaktionen sollen dabei keine Rolle spielen. Vielmehr werden die jeweils typischen Bereiche der Reaktionsbedingungen genannt und gezeigt, wie effektiv Lignocellulose mithilfe dieser Prozesse fraktioniert werden kann. Des Weiteren werden vorrangig für die Fraktionierung von Nadelhölzern berichtete Ergebnisse genannt, da diese den am schwersten zu fraktionierenden Lignocellulose Typ darstellen und auch an den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Aufschlussprozess die Anforderung gestellt wird, alle Arten von Lignocellulosen, darunter auch Nadelholz, zu fraktionieren.

Es wurde bereits für eine Reihe von Aufschlussverfahren berichtet, dass für eine vergleichbare Fraktionierung von Nadel- und Laubhölzern Erstere höhere Konzentrationen an Säuren bzw. Basen, höhere Reaktionstemperaturen und längere Aufschlusszeiten benötigen bzw. bei vergleichbaren Bedingungen in einem geringeren Maße fraktioniert werden [22, 46, 47, 66, 140, 168, 214, 233, 261, 359, 363, 380, 384, 385]. Neben den in der Regel höheren Ligningehalten der Nadelhölzer spielen dabei auch Unterschiede in der Struktur des Lignins eine entscheidende Rolle [47]. Kucuk und Demirbas [193] behandelten Nadel- und Laubholz gleichen Ligningehaltes mit einem alkalischen Glycerin-Wasser-Gemisch und beobachteten trotzdem eine im Falle des Nadelholzes deutlich ineffektivere Fraktionierung. Nadelholzlignin besteht hauptsächlich aus Bausteinen des Guajacyltyps, welche im Vergleich zum Syringyllignin der Laubhölzer eher zur Bildung sehr stabiler Kondensationsprodukte neigen [140, 225]. Prinsen et al. [299] schlossen Laubholz unter alkalischen Bedingungen auf und konnten nachweisen, dass Syringyllignin im Vergleich zum Guajacyltyp effektiver aus der Lignocellulosematrix herausgelöst wird.

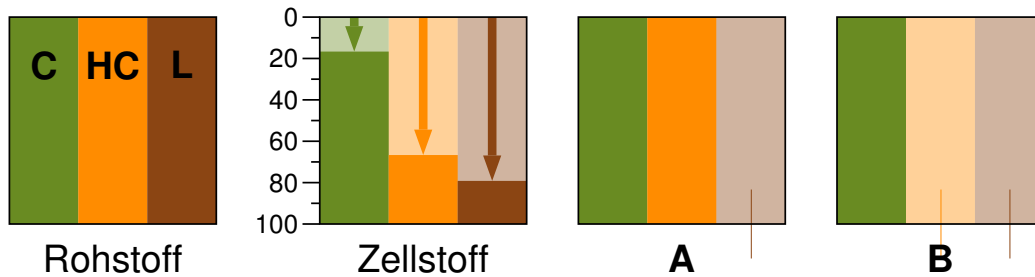


Abbildung 2.11: Darstellung der idealen Aufschlusszenarien, welche zu einer vollständigen selektiven Delignifizierung (A) bzw. hochreinen Cellulose (B) führen, anhand der prozentualen Lösungsgrade der drei Hauptbestandteile Cellulose (C), Hemicellulose (HC) und Lignin (L).

Lignocellulose besteht hauptsächlich aus Polysacchariden und Lignin, welche sich hinsichtlich ihrer Struktur und Reaktivität sehr stark voneinander unterscheiden (vgl. Kap. 2.1.1). Um lignocellulosehaltige Biomasse als Rohstoff für die chemische Industrie einzusetzen, müssen die aromatischen Ligninbestandteile und die aliphatischen Saccharidbestandteile daher möglichst vollständig voneinander getrennt werden. Daher ergeben sich zwei ideale Szenarien, welche in Abb. 2.11 in Form der Fälle A und B veranschaulicht werden. In Fall A wird lediglich das Lignin aus dem Lignocelluloseverbund herausgelöst (Lösungsgrad = 100 %) und es verbleibt eine reine Polysaccharidfraktion als Feststoff (Lösungsgrad = 0 %). Dieser könnte säure- oder enzymkatalysiert zu einem reinen Monosaccharidgemisch hydrolysiert werden, welches als Substrat für die biotechnologische Produktion unterschiedlichster Verbindungen eingesetzt werden könnte. Das Lignin könnte als aromatische Produktfraktion in gelöster Form oder nach dessen Ausfällung als Feststoff weiterverarbeitet werden. Fall B zeigt das vollständige Lösen der Hemicellulosen (Lösungsgrad = 100 %) und des Lignins (Lösungsgrad = 100 %). Als Feststoff verbleibt lediglich Cellulose (Lösungsgrad = 0 %), welche in ihrer polymeren Form oder nach erfolgter Hydrolyse in Folgeprozessen eingesetzt werden könnte. Durch eine selektive Ausfällung des Lignins ließe sich dieses von den gelösten Hemicellulosen abtrennen. Als Resultat wäre die eingesetzte Lignocellulose in ihre drei Hauptbestandteile fraktioniert.

Diese idealen Szenarien lassen sich in der Praxis jedoch nicht realisieren. Da die drei Hauptbestandteile von Lignocellulose in den Zellwänden der Pflanzen eng miteinander verbundene Strukturen mit zum Teil kovalenten

Bindungen bilden (vgl. Kap. 2.1.1.4 und 2.1.2), ist es nicht möglich, Cellulose, Hemicellulose oder Lignin selektiv zu lösen, ohne dabei auch Teile der anderen Bestandteile abzubauen. Es muss daher in der Regel hinsichtlich der Aufschlussbedingungen ein Kompromiss gefunden werden, bei dem ein möglichst großer Teil der gewünschten Komponenten gelöst wird, ohne gleichzeitig die verbleibenden Bestandteile zu stark abzubauen. Die Effektivität einer Lignocellulosefraktionierung kann unter anderem mit den in den Gleichungen 2.1–2.5 definierten Parametern beschrieben werden.

$$\text{Zellstoffausbeute} \quad Y_Z = \frac{m_Z}{m_{LC}} \quad (2.1)$$

$$\text{Restligningehalt des Zellstoffes} \quad w_{L,Z} = \frac{m_{L,Z}}{m_Z} \quad (2.2)$$

$$\text{Delignifizierungsgrad} \quad LS = \frac{m_{L,sol}}{m_{L,LC}} \quad (2.3)$$

$$\text{Ligninausbeute} \quad Y_L = \frac{m_L}{m_{L,LC}} \quad (2.4)$$

$$\text{Cellulosehydrolysierbarkeit} \quad X_{C,hydr} = 0,9 \frac{m_{Glu}}{w_{C,Z} m_Z} \quad (2.5)$$

Das Ziel der meisten Verfahren zur Lignocellulosefraktionierung ist eine möglichst vollständige Delignifizierung der Biomasse bei minimalen Celluloseverlusten. Ein solcher Prozess erzielt hohe Zellstoffausbeuten bei niedrigen Restligningehalten. Das in der Produktlösung enthaltene Lignin sollte anschließend möglichst vollständig ausgefällt werden, um maximale Ligninausbeuten zu erreichen. In den meisten lignocellulosebasierten Bioraffineriekonzepten ist eine enzymatische Verzuckerung der Zellstofffraktion vorgesehen. Daher sollte die im Zellstoff enthaltene Cellulose möglichst vollständig hydrolysierbar sein.

2.2.1 Wässrige Prozesse

Neutrale wässrige Verfahren laufen genau genommen in einem leicht sauren Milieu ab, da während der Behandlung der Lignocellulose bei Temperaturen von etwa 200 °C durch die Abspaltung von Acetylgruppen aus den Hemicellulosen Essigsäure freigesetzt wird [9]. Das in der Biomasse enthaltene Lignin wird unter diesen Bedingungen jedoch nur teilweise depolymerisiert und gelöst. Die niedermolekularen Produkte neigen zudem zur Rekondensation und können sich auf den Lignocellulosefasern niederschlagen [14]. Nadelhöl-

zer sind unter den Bedingungen der Heißwasservorbehandlung sehr widerstandsfähig und eignen sich somit nicht für eine Fraktionierung nach dieser Methode [142, 241].

Bei der Dampfbehandlung von Biomasse wird das Ausgangsmaterial für einige Minuten Wasserdampf bei Temperaturen von 180–230 °C mit Drücken bis etwa 30 bar ausgesetzt. Im Falle der Dampfentspannung erfolgt am Ende der Prozedur ein schlagartiger Druckabfall, wodurch die Lignocellulose zusätzlich zerfasert wird. Allerdings benötigt dieser Prozess im Vergleich zum eigentlichen Reaktor sehr große Entspannungsbehälter, wodurch sich der Investitionsaufwand erhöht [53]. Auch diese Variante der neutralen Vorbehandlung ermöglicht noch keine effektive Fraktionierung von Nadelholz und würde weitere Prozessstufen, wie z. B. eine alkalische Extraktion, erforderlich machen [369]. Aus diesem Grund wurde bereits eine Vielzahl alkalischer und saurer Prozesse entwickelt, von denen im Folgenden einige Vertreter vorgestellt werden sollen.

2.2.1.1 Alkalisch

Kraftprozess

Der Kraftaufschluss wurde im 19. Jahrhundert entwickelt und ist seitdem das in der Zellstoffindustrie meistgenutzte Verfahren und daher bereits weitestgehend optimiert. Das Holz wird dabei in einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxid und Natriumsulfid aufgeschlossen. Da Verluste an Natriumsulfid im Laufe der Chemikalienrückgewinnung durch Zugabe von Natriumsulfat ausgeglichen werden, wird der Prozess auch oft Sulfatprozess genannt [375]. Die Aufschlussbedingungen bewegen sich üblicherweise in den in Tab. 2.5 aufgeführten Bereichen.

Unter den genannten Bedingungen werden etwa 14–16 % der Cellulose, 70–75 % der Hemicellulosen und 94–97 % des in Nadelholz enthaltenen Lignins gelöst [126]. Der Zellstoff wird mit Ausbeuten von 43–48 % gewonnen und besteht dabei aus etwa 83 % Cellulose, 13 % Hemicellulose und 4 % Lignin [9, 126, 177, 234]. Obwohl sich der Kraftprozess also für den Aufschluss von Nadelholz eignet, wird Laubholz bei gleichen Bedingungen effektiver delignifiziert [46, 66]. Durch Oxidation der Aufschlusslösung kann der Anteil an Polysulfid erhöht werden. Auf diese Weise werden bei gleichem Restligningehalt höhere Zellstoffausbeuten erreicht [121, 347].

Tabelle 2.5: Für den Kraftprozess typische Aufschlussbedingungen [9, 46, 121, 126, 177, 186, 235].

Parameter	angewendet
L/S-Verhältnis	3,5–5 $\frac{1}{\text{kg}}$
Reagenzien	
NaOH	0,4–3 M
Na ₂ S	13–70 $\frac{\text{g}}{\text{l}}$
Na ₂ CO ₃	$\approx 15 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
Na ₂ S ₂ O ₃	$\approx 4 \frac{\text{g}}{\text{l}}$
Temperatur	155–175 °C
Dauer	130–210 min

Nach dem Aufschluss wird die Lösung aufgrund ihrer Farbe als Schwarzlauge bezeichnet. Die während der Kochung gelösten Polysaccharide werden nahezu vollständig in aliphatische Säuren umgewandelt [7, 105]. Deshalb wird mit fortschreitendem Aufschluss auch immer mehr Alkali verbraucht [186]. Da der Kraftprozess für die Zellstoffindustrie entwickelt und optimiert wurde, war es ursprünglich nicht vorgesehen, das gelöste Lignin aus der Schwarzlauge abzutrennen und einer stofflichen Nutzung zuzuführen. Auch in der heutigen Zeit wird es noch zu einem Großteil verbrannt, um die für die Chemikalienrückgewinnung des Prozesses notwendige Wärmeenergie zu erzeugen [105, 226]. Soll Kraftlignin jedoch als Feststoff gewonnen werden, wird dies meist durch eine Absenkung des pH-Wertes der Schwarzlauge mithilfe von Kohlenstoffdioxid erreicht, was zur Ausfällung des Lignins führt. Nach der anschließenden Filtration und Waschung mit Wasser und Schwefelsäure werden Kraftlignine mit Schwefelgehalten von etwa 1,4–3,2% erhalten [187, 351, 366].

Die Nachteile des Kraftprozesses sind hauptsächlich eine Folge des Einsatzes schwefelhaltiger Chemikalien. Durch Reaktionen dieser Substanzen mit der Biomasse bzw. deren Abbauprodukten entstehen reduzierte flüchtige Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid, welche die Atmosphäre verschmutzen können [109, 119, 227]. Diese Stoffe besitzen eine sehr geringe Geruchsschwelle und sind deshalb oft auch noch nach erfolgter Abgasreinigung festzustellen [66, 378]. Das eingesetzte Natriumsulfid ist zudem giftig und umweltge-

Tabelle 2.6: Für den Soda- bzw. Soda-AQ-Prozess typische Aufschlussbedingungen [9, 64, 110, 128, 233, 242].

Parameter	angewendet
L/S-Verhältnis	4–5 $\frac{1}{\text{kg}}$
Reagenzien	
NaOH	0,9–1,4 M
Anthrachinon	0–0,3 % bez. Holzmasse
Temperatur	170–180 °C
Dauer	120–210 min

fährlich, vor allem für Wasserlebewesen. Ein weiterer Nachteil des Prozesses sind dessen, für einen wirtschaftlichen Maßstab erforderlichen, hohen Investkosten [227, 378].

Ein Ansatz für die Nutzung stillgelegter Kraftzellstofffabriken ist die Produktion von Bioethanol aus Lignocellulose. Dabei wird die Biomasse mit einer sogenannten Grünlaugung, welche Natriumcarbonat und Natriumsulfid enthält, unter ansonsten dem Kraftprozess ähnlichen Bedingungen aufgeschlossen. Wu et al. [380] wendeten diesen Prozess auf Kiefernchnitzel an und stellten fest, dass dabei etwa 1 % der Cellulose, 46 % der Hemicellulose und 31 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst wurden. Nur rund die Hälfte der im Zellstoff enthaltenen Polysaccharide konnte anschließend mithilfe von Cellulasen und Xylanasen hydrolysiert und in der Folge zu Ethanol fermentiert werden. Für Laubhölzer konnten dagegen deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden [380].

Schwefelfreie Verfahren

Der schwefelfreie Kraftprozess bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen wird als Sodaprozess bezeichnet, da lediglich Natriumhydroxid, also kaustisches Soda, als Aufschlusschemikalie eingesetzt wird (s. Tab. 2.6). Die Delignifizierung von Lignocellulose ist im Vergleich zum Kraftprozess weniger selektiv. Das heißt, dass bei gleicher Ausbeute die Zellstoffe höhere Restligningehalte aufweisen, bzw. bei gleichem Restligningehalt geringere Zellstoffausbeuten erreicht werden. Beispielhafte Kombinationen aus für Nadelhölzer erzielten Zellstoffausbeuten und dazugehörigen Restligningehalten (jeweils in %) sind 50,6 und 6,6 [64], 41,6 und 5,0 [110], 37,8 und 2,0 [110] sowie 48

und 9,5 [126]. Maddern et al. [233] berichten, dass im Vergleich zu Eukalyptusholz für den Aufschluss von Kiefernholz höhere Alkalikonzentrationen benötigt werden. Wird der Sodaprozess bei zu geringen Natriumhydroxidkonzentrationen durchgeführt, besteht vor allem gegen Ende des Aufschlusses die Gefahr der verstärkten Repolymerisation des gelösten Lignins, wodurch sich dieses auf der Zellstoffoberfläche anlagern kann [170].

Die geringere Effektivität des Sodaprozesses gegenüber dem Kraftaufschluss beruht auf dem Fehlen der oben genannten schwefelhaltigen Chemikalien, welche die Delignifizierung verbessern und gleichzeitig die Kohlenhydrate stabilisieren [110]. Eine vielversprechende Alternative stellt die Verwendung von Anthrachinon (AQ) dar, dessen Wirkmechanismen denen der Sulfide gleichen. Die reduzierte Form des AQ, das Anthrahydrochinon (AHQ), beschleunigt die Delignifizierung, die oxidierte Form (AQ) stabilisiert die Polysaccharide gegen alkalischen Abbau [110, 119]. Dieser modifizierte Prozess wird Soda-Anthrachinon- oder kurz Soda-AQ-Aufschluss genannt. In der Literatur werden für den Nadelholzaufschluss nach diesem Verfahren Kombinationen aus Zellstoffausbeuten und Restligningehalten (jeweils in %) von beispielsweise 44,8 und 1,4 [110], 41,6 und 4,4 [242] sowie 43,5 und 5 [9] genannt. Nachteile des Prozesses sind die zusätzlichen Kosten für Anthrachinon, da es in andere Produkte umgewandelt wird und praktisch nicht zurückgewonnen werden kann [128]. Surma-Slusarska und Surewicz [337] stellten fest, dass nach dem Aufschluss nur noch 15 % der ursprünglichen Menge an Anthrachinon vorhanden waren.

Unter oxidativen Bedingungen lässt sich Nadelholz bereits im schwach basischen fraktionieren. Bei dieser Nassoxidation bzw. alkalischen Oxidation wird der pH-Wert der Aufschlusslösung mit Natriumcarbonat auf etwa 10–11 eingestellt. Palonen et al. [280] nutzten dieses Verfahren, um Fichtenholz aufzuschließen und für eine enzymatische Hydrolyse nutzbar zu machen. Während der 20-minütigen oxidativen Behandlung bei 200 °C und 12 bar Sauerstoffdruck wurden 5 % der Cellulose, 66 % der Hemicellulose und 44 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst. Der pH-Wert der Lösung sank dabei von ursprünglich 10,5 auf 4,8. Nach der enzymatischen Hydrolyse des Zellstoffes wurden knapp 70 % der ursprünglich im Holz enthaltenen Cellulose als Glucose gewonnen [280]. Kallioinen et al. [168] behandelten ebenfalls Fichtenholz mit einer Natriumcarbonatlösung unter einer Sauerstoffatmosphäre

von 10 bar. Sie führten die Reaktion jedoch über 20 h bei 120 °C durch. Dabei wurden 12 % der Cellulose, 58 % der Hemicellulose und 81 % des Lignins gelöst. Die im Zellstoff enthaltene Cellulose ließ sich anschließend fast vollständig enzymatisch hydrolysieren. Die Autoren machten jedoch keine Angaben zur Nutzung des gelösten Lignins. Rovio et al. [312] berichten, dass nach der alkalischen Oxidation von Fichtenholz trotz des Ansäuerns mit Salzsäure nur 46 % des gelösten Lignins ausgefällt werden können. Wahrscheinlich werden die gelösten Ligninbestandteile so stark oxidiert, dass sich deren Hydrophobie verringert und die Wasserlöslichkeit somit erhöht. Neben der erschwerten Ligningewinnung sind auch die Kosten für den Sauerstoff ein Nachteil dieses Prozesses [14]. Die Verfahrensvariante mit sehr langem Aufschluss bei milderen Temperaturen würde in der Praxis für entsprechende Massendurchsätze sehr große Reaktoren benötigen und somit hohe Investkosten verursachen. Die alkalische Oxidation von Nadelholz ist als Vorstufe einer enzymatischen Holzverzuckerung geeignet, liefert jedoch keine einfach zu gewinnende Ligninfraktion.

Auf der Wirkung von Ammoniak basierende Prozesse sind nicht in der Lage, die widerstandsfähigen Lignocellulosestrukturen in Nadelhölzern aufzuschließen. Im besten Falle werden lediglich Teile der Hemicellulosen gelöst. Solche Verfahren eignen sich jedoch als Vorstufe zur enzymatischen Hydrolyse einjähriger Pflanzen wie Getreidestroh [14].

2.2.1.2 Sauer

Wird Nadelholz mit verdünnter Schwefelsäure bei Temperaturen von über 200 °C behandelt, werden dabei lediglich die Hemicellulosebestandteile in großem Umfang gelöst. Der verbliebene Feststoff ist als Folge nicht für eine anschließende enzymatische Hydrolyse geeignet [241].

Schwefeldioxidkatalysierte Dampfentspannung

Ein effektiveres, saures Verfahren stellt die Kombination aus Schwefeldioxid- und Dampfbehandlung mit anschließender schlagartiger Druckentspannung dar. Die dafür üblichen Reaktionsbedingungen sind in Tab. 2.7 zusammengetragen. Zwar werden auch hier hauptsächlich Hemicellulosen gelöst, die gesamte Lignocellulosestruktur ist jedoch zugänglicher für hydrolytisch wirkende Enzyme [53, 80, 195, 257]. Die verbliebenen Feststoffe bestehen zu etwa

Tabelle 2.7: Für die Vorbehandlung mit Schwefeldioxid typische Reaktionsbedingungen [53, 80, 195, 258, 338].

Parameter	angewendet
Reagenzien	
SO ₂	1,8–6,5 % bez. Holzmasse
Temperatur	
Imprägnierung	Raumtemperatur
Dampfbehandlung	195–215 °C
Dauer	
Imprägnierung	20 min–12 h
Dampfbehandlung	4,5–9 min
Druckabsenkung nach Dampfbehandlung	<i>Steam Explosion</i>
zusätzliche Delignifizierung	optional

55–65 % aus Cellulose, aus wenigen % Hemicellulose und zu 30–45 % aus Lignin und weisen somit höhere Ligningehalte auf als die unbehandelten Lignocellulosen [56, 57, 195, 258]. Kumar et al. [195] stellten fest, dass das vorbehandelte Nadelholz in einem zusätzlichen Prozessschritt delignifiziert werden muss, wenn es auch bei geringeren Enzymkonzentrationen effektiv hydrolysiert werden soll. Cullis und Mansfield [56] ermittelten einen maximalen Ligningehalt des Zellstoffes von 12 %, bis zu dem ein Hydrolyseumsatz von über 90 % erreicht wird. Gleichzeitig betonen sie, dass die enzymatische Hydrolyse von mit diesem Verfahren behandeltem Laubholz keine zusätzliche Delignifizierung erfordert.

Li et al. [214] extrahierten den erhaltenen Zellstoff mit 1,5 M Natronlauge und säuerten die Lösung im Anschluss mit Schwefelsäure an, um das extrahierte Lignin auszufällen. Auf diese Weise erhielten sie 27 % der im Kiefernholz ursprünglich enthaltenen Ligninmenge. Für Laubhölzer wurden dagegen Ligninausbeuten von bis zu 86 % erreicht. Sie stellten weiterhin fest, dass ein Teil der Kohlenhydrate während der Schwefeldioxidbehandlung zu säureunlöslichen Produkten, sogenanntem Pseudolignin, abgebaut wurde. Die erhaltenen Lignine wiesen breite Molekulargewichtsverteilungen und einen erhöhten Anteil an kondensierten Strukturen auf, was eine spätere stoffliche Nutzung des aromatischen Polymers erschwert [214].

Ein weiterer Nachteil des Prozesses ist die eingeschränkte Möglichkeit,

die Weiterverarbeitung beider Saccharidfraktionen, das heißt der Cellulose im Zellstoff und der gelösten Monosaccharide, zu optimieren [80]. Mit zunehmender Fraktionierung verbessert sich zwar die enzymatische Hydrolysierbarkeit der im Feststoff verbliebenen Cellulose, gleichzeitig werden aber immer mehr der gelösten Monosaccharide zu Substanzen abgebaut, die eine spätere Fermentierung der Zuckerlösung durch geeignete Mikroorganismen inhibieren [80, 257, 338].

Shahbazi et al. [327] erweiterten den Schwefeldioxidprozess für Nadelholz um eine vorgeschaltete neutrale und eine nachgeschaltete alkalische Stufe. In jeder Teilstufe wurde der Feststoff erst mit der entsprechenden Lösung imprägniert, mit Heißdampf beaufschlagt und schließlich durch schlagartige Druckentspannung zerfasert. Insgesamt wurden auf diese Weise etwa 77 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst. Der resultierende Zellstoff enthielt noch 11 % Restlignin.

Eine effektive Fraktionierung von Nadelholz allein mithilfe von Schwefeldioxid ist nicht möglich. Durch zusätzliche Delignifizierungsstufen verbunden mit einem deutlichen Mehraufwand an Energie, lassen sich die Produktausbeuten und -reinheiten jedoch erhöhen. Die stoffliche Verwertung der Ligninfraktion scheint aufgrund seiner prozessbedingten Eigenschaften erschwert zu sein. Außerdem ist es fraglich, ob sich die Nutzung eines giftigen Gases wie Schwefeldioxid im Rahmen eines Bioraffinerieprozesses durchsetzen kann.

Sulfitkatalysierte Prozesse

Eine umfangreichere Delignifizierung von Nadelholz unter sauren Bedingungen ist mit Verfahren möglich, welche sich die Eigenschaften der stark nukleophilen Sulfit- und Hydrogensulfitionen zunutze machen [109]. Ein Beispiel dafür ist der in der industriellen Zellstoffproduktion angewendete saure Sulfitprozess. Je nach Verhältnis der eingesetzten Mengen an Hydroxiden bzw. Oxiden von Alkali- oder Erdalkalimetallen und Schwefeldioxid findet der Aufschluss bei pH-Werten von etwa 2–6 statt [119]. Große Teile des im Holz enthaltenen Lignins werden dabei sulfoniert und somit wasserlöslich [119]. Makkonen [235] führte Calcium-, Natrium- und Magnesiumbisulfitaufschlüsse von Kiefernholz durch. Die mit Ausbeuten von 48–52 % gewonnenen Zellstoffe enthielten etwa 77–83 % Cellulose, 15–18 % Hemicellulosen und 3–5 % Lignin [235]. Die in der Sulfit-schwarzlauge gelöste organische Substanz besteht zu rund 60 % aus Lignosulfonaten und zu knapp 30

Tabelle 2.8: Für Sulfitprozesse typische Reaktionsbedingungen [119, 235, 401, 402].

Parameter	Aufschluss	Vorbehandlung
L/S-Verhältnis	4 $\frac{1}{\text{kg}}$	3–5 $\frac{1}{\text{kg}}$
Reagenzien		
H ₂ SO ₄		2,2–3,7 % bez. Holzmasse
HSO ₃ ⁻	6,3–8,9 %	6,2–7,0 % bez. Holzmasse
Temperatur	130–170 °C	180 °C
Dauer		
Imprägnieren	180–360 min	0–180 min
Reaktion	360–450 min	25–30 min

Eine Modifizierung des klassischen Sulfitaufschlusses stellt der sogenannte SPORL-Prozess (*Sulfite Pretreatment to Overcome Recalcitrance of Lignocellulose*) dar. Dieser wird bei einer leicht höheren Temperatur und niedrigerem pH-Wert durchgeführt (s. Tab. 2.8). Vorrangiges Ziel des Prozesses ist die Verwertung der Polysaccharidfraktion der Lignocellulose. Zhu et al. [402] behandelten Kiefernholz mit diesem Verfahren und lösten dabei 9 % der Cellulose, 95 % der Hemicellulosen und 28 % des im Holz enthaltenen Lignins. Die resultierende Zellstofffraktion bestand zu etwa zwei Dritteln aus Cellulose und zu einem Drittel aus Lignin und wurde mechanisch zerfasert, um deren Zugänglichkeit für Enzyme zu verbessern. So konnten über 90 % der im Zellstoff enthaltenen Polysaccharide durch Cellulasen hydrolysiert werden [402]. Die während der Behandlung gelöste Zuckerfraktion konnte jedoch nicht direkt fermentiert werden, da durch saure Abbaureaktionen ein Teil der Zucker zu Furfural und Hydroxymethylfurfural umgewandelt wurden, welche die Aktivität vieler Mikroorganismen inhibieren [402]. Der nach der enzymatischen Hydrolyse vorliegende Feststoff wird von den Autoren als Ligninfraktion gewertet, obwohl dessen Ligninanteil bei nur 82 % liegt [401]. Es ist fraglich, ob ein solches Lignin für eine stoffliche Nutzung mit hoher Wertschöpfung geeignet ist. Aus Schwarzlaugen abgetrennte Lignine weisen dagegen deutlich höhere Reinheiten auf.

Yu et al. [394] untersuchten deshalb die Fällung der Lignosulfonate, welche etwa 20 % der in der Schwarzlauge des SPORL-Prozesses gelösten organischen Substanz ausmachen. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des sul-

fionierten Lignins muss dieses durch einen Überschuss an Calciumhydroxid in unlösliche Calciumlignosulfonate überführt werden. Jedoch ließ sich auch nach Zugabe von 90 g Calciumhydroxid pro Liter Schwarzlauge nur gut ein Drittel der Lignosulfonate ausfällen [394]. Der hohe Aschegehalt des so gewonnenen Lignins schränkt zudem dessen Anwendungsspektrum ein.

2.2.2 Organosolvprozesse

Der erzielbare Delignifizierungsgrad hängt unter anderem von der Zugänglichkeit des Lignins für die Aufschlusslösung, der Fähigkeit der Aufschlusslösung, die Bindungen im Lignin zu spalten sowie der Löslichkeit der Ligninfragmente im Lösungsmittel ab [25]. Je größer die Affinität zwischen dem Lösungsmittel und den in der Lignocellulose enthaltenen Polymeren ist, umso stärker ist das Quellen der Lignocellulosestruktur, umso besser dringt das Lösungsmittel in die Lignocellulosematrix ein und umso effektiver ist dessen Delignifizierung [25, 130, 131, 290]. Chirkova et al. [49] stellten fest, dass Alkohole auf der eher hydrophoben Oberfläche von Holz besser adsorbieren als Wasser. Die Ergebnisse der Autoren ließen sich mit den Löslichkeitsparametern nach Hansen für Lignin und die verwendeten Lösungsmittel erklären [49]. Balogh et al. [25] untersuchten die Delignifizierung von Kiefernholz in verschiedenen Lösungsmittel und stellten einen klaren Zusammenhang zwischen der Ausbeute an extrahiertem Lignin und den Löslichkeitsparametern der Lösungsmittel nach Hildebrand, von denen sich die Hansen-Löslichkeitsparameter ableiten, fest. Weniger effektive Lösungsmittel sind vor allem nicht in der Lage, die während des Aufschlusses gebildeten Ligninabbau- und Kondensationsprodukte zu lösen [25].

Die Effektivität der Lignocellulosefraktionierung kann demnach gegenüber wässrigen Prozessen durch die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels deutlich erhöht werden. Wird das in der Aufschlusslösung enthaltene Wasser vollständig oder teilweise durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt, spricht man von einem Organosolvprozess [246]. Im Folgenden werden einige dieser Verfahren vorgestellt, wobei eine Unterteilung nach Stoffklassen und Siedetemperaturen erfolgt.

Tabelle 2.9: Für auf Carbonsäuren basierende Aufschlussprozesse typische Reaktionsbedingungen [2, 283, 285, 288, 354].

Parameter	angewendet
L/S-Verhältnis	5–15 $\frac{1}{\text{kg}}$
Säurekonzentration	80–100 %
optionale Zusätze	
HCl	bis zu 0,3 %
H ₂ O ₂	bis zu 13 %
Temperatur	60 °C– T_s
Druck	Normaldruck
Dauer	90–300 min

2.2.2.1 Leichtsieder

Organische Säuren

Kurzkettige Carbonsäuren stellen effektive Reaktionsmedien für den Aufschluss von Lignocellulose dar, da sie es ermöglichen, Hemicellulosen zu hydrolysieren sowie Lignin zu lösen [288]. Im Falle von widerstandsfähigem Nadelholz muss die Wirkung der Säure in der Regel durch Zusätze wie Salzsäure oder Wasserstoffperoxid verstärkt werden (s. Tab. 2.9). Usmani et al. [354] führten Fichtenaufschlüsse in Ameisen-, Essig- und Propionsäure mit einem Zusatz von Salzsäure durch. Mit Essig- und Propionsäure wurden dabei über 90 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst, mit Ameisensäure dagegen nur knapp die Hälfte. Parajo et al. [288] delignifizierten Kiefernholz mit Essig- und Salzsäure und erhielten Zellstoffe mit über 85 % Cellulose- und einstelligem Restligningehalt. Sie beschrieben auch die Möglichkeit, das gelöste Lignin als Feststoff zu gewinnen. Dazu wird die filtrierte Schwarzlauge eingedampft, wobei die Säuren zurückgewonnen werden. Der verbliebene Feststoff wird mit Wasser gewaschen, wodurch sich dessen Zuckeranteile lösen und das Lignin als fester Rückstand verbleibt [288]. Die Autoren nennen jedoch keine genauen Werte zur Ligninausbeute oder -reinheit.

Durch die Mischung von Carbonsäuren und Wasserstoffperoxid bei rund 100 °C entstehen die entsprechenden Peroxycarbonsäuren, welche den Aufschluss der Lignocellulose durch die Bildung elektrophiler Zwischenprodukte unterstützen [273]. Gegenüber den Hydroxylgruppen der Polysaccharide

weisen sie jedoch keine hohe Reaktivität auf und ermöglichen so hohe Zellstoffausbeuten bei niedrigen Restligningehalten [52]. Obrocea und Cimpoesu [273] lösten auf diese Weise mit Ameisensäure bzw. Peroxyameisensäure 98 % des in Fichtenholz enthaltenen Lignins. Der dabei produzierte Zellstoff wurde mit einer Ausbeute von 45 % gewonnen und enthielt nur 1,3 % Restlignin. Hortling et al. [140] führten vergleichbare Aufschlüsse von Nadelholz durch und untersuchten zusätzlich die Fällung des gelösten Lignins. Dazu versetzten sie die Ligninlösung mit einem Überschuss an Wasser. Mit dieser Methode konnte jedoch nur etwa ein Drittel des gelösten Lignins ausgefällt werden. Die abfiltrierten Lignine enthielten zudem 10–20 % Kohlenhydrate, hauptsächlich Mannose und Glucose [140]. Derart hohe Zuckeranteile schränken das Anwendungsspektrum des Lignins ein und müssen gegebenenfalls durch weitere Reinigungsschritte reduziert werden.

Sollen die während des Aufschlusses freigesetzten Monosaccharide einer Fermentation zugeführt werden, muss deren Abbau begrenzt werden. Abad et al. [2] stellten beispielsweise für den Aufschluss von Eukalyptusholz in Essig- und Salzsäure fest, dass 25 % der Hemicellulosen zu Furfural, welches inhibierend auf Mikroorganismen wirkt, abgebaut wurden. Ein weiteres Phänomen der Carbonsäureaufschlüsse, welches sich negativ auf Folgeprozesse auswirkt, ist die Acetylierung bzw. Formylierung. Pan und Sano [285] delignifizierten Birken- und Tannenholz mit Essigsäure und erhielten Lignine mit 10 bzw. 17 % Acetylanteil. Der von Pan et al. [283] durch die Delignifizierung von Douglasienholz gewonnene Zellstoff wies einen Acetylgehalt von 6,2 % auf und war nur zu 10 % enzymatisch hydrolysierbar. Nach einer Deacetylierung des Zellstoffes wurde dieser jedoch zu etwa 60 % durch die Enzyme abgebaut. Die Autoren schlussfolgerten, dass die Hydroxylgruppen der Cellulose während des Essigsäureaufschlusses teilweise acetyliert werden, was die produktive Anlagerung der Cellulasen an die Cellulose verhindert und somit die Hydrolyse inhibiert [283]. Baeza et al. [21] erhielten für die Delignifizierung von Kiefernholz mit Ameisensäure ähnliche Ergebnisse und stellten fest, dass die enzymatische Hydrolyse mit steigendem Formylierungsgrad immer stärker inhibiert wird. Neben der verringerten Hydrolysierbarkeit der Zellstoffe und Produktreinheit der Lignine ist auch der damit einhergehende Säureverbrauch eine negative Auswirkung dieser Anlagerung.

Tabelle 2.10: Für auf Alkoholen basierende Aufschlussprozesse typische Reaktionsbedingungen [197, 227, 282, 286, 290, 301, 317, 388].

Parameter	angewendet
L/S-Verhältnis	6–10 $\frac{1}{\text{kg}}$
Alkoholgehalt	50–80 %
optionale Zusätze	
SO ₂	≈ 12 %
H ₂ SO ₄	≈ 1 % bez. Holzmasse
Erdalkalisalze	≈ 0,025 M
NaOH	≈ 20 % bez. Holzmasse
AQ	≈ 0,2 % bez. Holzmasse
Temperatur	150–210 °C
Druck	bis zu 32 bar
Dauer	30–180 min

Alkohole

Aufschlussprozesse auf der Basis leichtsiedender Alkohole sind vor allem aufgrund der einfachen destillativen Lösemittelrückgewinnung attraktiv. Zudem zeichnen sich die Ligninfraktionen durch ihre Reinheit, geringen Aschegehalte und hohe chemische Aktivität aus [181, 282]. Reine Alkohole haben sich im Vergleich zu Alkohol-Wasser-Gemischen als weniger wirksam herausgestellt. Der Wasseranteil verstärkt dabei hydrolytische Depolymerisationsreaktionen, wogegen der Alkoholanteil für eine bessere Löslichkeit des abgebauten Lignins sorgt [286]. Um auch Nadelhölzer effektiv zu delignifizieren, müssen den Alkohol-Wasser-Gemischen saure, basische oder auf andere Weise katalytisch wirkende Substanzen zugesetzt werden [227].

Aufschlüsse auf Methanolbasis werden oft mit Alkoholgehalten von etwa 80 % und geringen Mengen gelöster Erdalkalisalze durchgeführt. Dabei werden vor allem Hemicellulosen und Lignin in hohem Maße gelöst, wodurch Zellstoffe mit hohem Cellulose- und einstelligem Restligningehalt produziert werden können [290, 388]. Lönnberg et al. [227] führten leicht saure (CaCl₂) und alkalische (NaOH und AQ) Aufschlüsse von Fichtenholz auf Methanol- und Ethanolbasis durch. Im Alkalischen stellte sich das Methanol-Wasser-Gemisch als wirkungsvoller heraus, im Säuren dagegen die Ethanolmischung. Für beide Alkohole wiesen die Zellstoffe nach dem alkalischen Aufschluss die

mit Abstand geringsten Restligningehalte auf. Unter leicht sauren Bedingungen wurden vorrangig Hemicellulosen abgebaut [227].

Auch mit leicht sauren Ethanol-Wasser-Gemischen lassen sich Nadelholz-zellstoffe mit einstelligen Restligningehalten erzeugen, welche im Anschluss mit Umsätzen von über 90 % enzymatisch hydrolysiert werden können [282]. Durch den Zusatz von Schwefeldioxid werden ebenfalls sehr wirksame alkoholische Lösungen hergestellt. Mit diesen Mischungen schlossen Yamamoto et al. Nadelholzschnittreste auf und lösten dabei unter 2 % der Cellulose und bis zu 88 % der Hemicellulose sowie 85 % des im Holz enthaltenen Lignins [384]. Die Autoren stellten weiterhin die Ligninbilanz des Aufschlusses auf und vermuten aufgrund der Summe von über 100 % undefinierte Kondensationsreaktionen, welche unlösliche ligninfremde Verbindungen in der festen Ligninfraktion zur Folge haben [384]. In einer anderen Veröffentlichung geben sie den Schwefelgehalt des gewonnenen Lignins mit 0,36 Schwefelatomen pro C₉-Ligninbaustein an, was einem Schwefelgehalt von etwa 5 % entspricht [385]. Der Einsatz von Schwefeldioxid sorgt demnach zwar für eine effektive Fraktionierung von Nadelholz, relativiert jedoch auch gleichzeitig einen der Vorteile von alkoholischen Organosolvverfahren gegenüber klassischen Aufschlussprozessen – die hohe Reinheit und vor allem Schwefelfreiheit der Ligninfraktion. Des Weiteren enthalten die erzeugten Aufschlusslösungen neben Monosacchariden auch erhöhte Konzentrationen an inhibierenden Substanzen wie Furfural [385], wodurch eine fermentative Weiterverarbeitung erschwert wird.

Pan et al. [286] nutzten ein mit Schwefelsäure versetztes Ethanol-Wasser-Gemisch, um von Schädlingen befallenes Kiefernholz, welches für die Zellstoffindustrie unbrauchbar war, aufzuschließen. Die erhaltenen Zellstoffe wurden mechanisch zerkleinert und anschließend enzymatisch hydrolysiert. Unter optimalen Bedingungen wurden auf diese Weise 80 % der im Holz enthaltenen Cellulose als Glucose gewonnen. Durch Verdünnung der Aufschlusslösung mit dem dreifachen Volumen an Wasser, konnten 79 % des gelösten Lignins ausgefällt werden. In der verbliebenen Lösung lag etwa die Hälfte der gelösten Hemicellulosen als Zucker vor, der Rest wurde zu Furfural, Hydroxymethylfurfural und vor allem Levulinsäure abgebaut [286].

Mit identischen Reaktionsbedingungen wie Pan et al. [286] (Ethanolgehalt, Schwefelsäuremenge, Temperatur, Zeit) erzielten Sannigrahi et al. [317]

beim Aufschluss von nicht befallenem Nadelholz deutlich schlechtere Ergebnisse. Wurden bei Pan et al. 83 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst, so waren es bei Sannigrahi et al. lediglich 61 %. Die enzymatische Hydrolyse des Zellstoffes mit einem Restligningehalt von 26 % war dementsprechend weniger effektiv [317]. Eventuell wurden die Unterschiede durch die Ligningehalte der Rohstoffe hervorgerufen. Das von Sannigrahi et al. verwendete Nadelholz wies einen für diese Pflanzen typischen Ligningehalt (29,9 %) auf, wogegen das befallene Kiefernholz von Pan et al. deutlich weniger Lignin (25,1 %) enthielt. Die sehr geringen Fällungsausbeuten von Sannigrahi et al. lassen sich mit diesem Umstand jedoch nicht erklären. Wie Pan et al. gaben auch Sannigrahi et al. die dreifache Menge Wasser zur alkoholischen Aufschlusslösung. Jedoch fielen dabei nur knapp 30 % des gelösten Lignins aus.

Ein typisches Phänomen saurer und neutraler Ethanolauflösungen von Lignocellulose ist die Rekondensation eines Teils des gelösten Lignins und dessen Niederschlagen auf der Zellstoffoberfläche in Form kleiner kugelig Partikel [184, 289, 383]. Dieses Lignin inhibiert die enzymatische Zellstoffhydrolyse und wird nur durch eine basische Wäsche effektiv entfernt [184, 383].

Die niedrigen Siedetemperaturen der Alkohole erleichtern auf der einen Seite deren destillative Regeneration, verursachen jedoch auch die bei den erforderlichen Aufschlusstemperaturen herrschenden sehr hohen Drücke und den damit verbundenen erhöhten Investitionsaufwand für Hochdruckreaktoren. Die unter Druck stehenden, teilweise giftigen (Methanol) und brennbaren Reaktionsgemische stellen darüber hinaus eine besondere Gefahrenquelle für das Anlagenpersonal dar.

Aceton

Auch angesäuerte Aceton-Wasser-Gemische wurden bereits für den Aufschluss von Nadelholz eingesetzt. Da sie jedoch nicht sehr selektiv wirken, lösen sie neben Hemicellulosen und Lignin auch große Teile der Cellulose [15]. Die Fraktionierung der Lignocellulose ist dementsprechend ineffektiv.

2.2.2.2 Schwersieder

Der größte Vorteil hochsiedender Aufschlusslösungen besteht darin, dass die Prozesse auch bei hohen Reaktionstemperaturen unter Umgebungs- bzw. nur leichtem Überdruck ablaufen können. Die Regeneration des reinen Lösungs-

mittels stellt dafür eine größere Herausforderung dar als im Falle der leicht-siedenden Aufschlussmedien.

Glycerin

Liu et al. [223] führten einen Mikrowellenaufschluss von Nadelholz in einer Mischung aus 91 % Glycerin und 9 % Wasser, der 0,1 % Salzsäure zugesetzt waren, durch. Bei 180 °C wurden in nur sechs Minuten 14 % der Cellulose, 82 % der Hemicellulose und 50 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst. Die im Zellstoff enthaltenen Polysaccharide konnten im Anschluss zu über 95 % enzymatisch hydrolysiert werden. Die Autoren machten jedoch keine Angaben zur Verwendung der anderen Produktfraktionen.

Auch alkalische Glycerin-Wasser-Gemische wurden bereits für den Aufschluss von Nadelhölzern verwendet. Kucuk und Demirbas [193] behandelten Fichtenholz mit einem Gemisch aus 64 % Glycerin und 36 % Wasser, in dem 0,41 M Natriumhydroxid gelöst waren, für neun Stunden bei 225 °C. Trotz der langen Aufschlusszeit wurden dabei nur 8 % der Cellulose, 71 % der Hemicellulose und 19 % des Lignins gelöst.

Amine

Einige Vertreter aus der Gruppe der Amine eignen sich ebenfalls für die Fraktionierung von Lignocellulose und benötigen dabei keine weiteren Zusätze, da sie bereits selbst basisch wirken. Wallis [363] verglich Mono-, Di- und Triethanolamin hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Kiefernholz in Aufschlüssen unter Normaldruck zu delignifizieren. Mit Mono- und Diethanolamin ließen sich dabei Zellstoffe mit Ausbeuten von 63 bzw. 64 % und Restligningehalten von weniger als 5 % herstellen. Lediglich Triethanolamin, die unter den getesteten Aminen schwächste Base, stellte sich als weniger effektiv heraus. Der größte Nachteil dieser Hochsieder ist, dass sie sich teilweise in die Aufschlussprodukte einlagern [363]. In einer weiteren Studie stellte Wallis fest, dass nach dem Aufschluss bis zu 36 % des Amins in den festen und flüssigen Produkten gebunden sind [364]. Dieser Umstand führt zu kostenintensiven Lösungsmittelverlusten und Beeinträchtigungen der Produktqualität.

2.2.3 Andere

Lignocelluloseabbauende Pilze

Um verholzte Biomasse schonend zu delignifizieren, bietet sich der Einsatz von Weißfäulepilzen an. Diese produzieren ligninabbauende Enzyme und können es dadurch für ihren Stoffwechsel nutzen [90]. Munoz et al. [260] berichten von Versuchen, in denen durch Pilzbehandlung von Kiefernholz etwa 4 % der Cellulose und 12 % des ursprünglich vorhandenen Lignins abgebaut wurden. Andere fanden noch selektivere Spezies, welche vor allem Lignin und Hemicellulosen abbauen [32, 95, 250]. Die Behandlung des Holzes mit Pilzen kann auch als Vorstufe eines konventionellen Aufschlusses eingesetzt werden und ermöglicht dabei mildere Aufschlussbedingungen und bessere Zellstoffeigenschaften [248]. Diese Verbesserungen ergeben sich aber hauptsächlich nach unvollständigen Aufschlüssen. Für eine möglichst vollständige Fraktionierung der Lignocellulose sind höhere Delignifizierungsgrade nötig. Jedoch schwächt sich mit fortschreitendem Aufschluss der positive Einfluss der vorherigen Pilzbehandlung immer weiter ab und ist schließlich kaum noch spürbar [95, 249, 250].

Der größte Schwachpunkt dieses sogenannten Biopulping sind die extrem langen Reaktionszeiten. In den oben zitierten Arbeiten wurden die Hölzer bis zu 90 Tage unter kontrollierten Bedingungen abgebaut. Die dabei verstoffwechselten Lignocellulosebestandteile sind verloren und stehen nicht mehr für die Bioraffinerie zur Verfügung.

Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze mit Schmelztemperaturen von unter 100 °C [359]. Ihre Fähigkeit, Lignocellulose zu lösen, macht sie für die Anwendung in der Bioraffinerie interessant. Lee et al. [210] behandelten Ahornmehl mit einer ionischen Flüssigkeit und lösten dabei 16 % der Cellulose, 26 % des Xylans und 63 % des im Holz enthaltenen Lignins. Die gelösten Bestandteile können durch Hinzufügen eines Antisolvens wie Wasser aus der ionischen Flüssigkeit zurückgewonnen werden [210, 293]. Während mehrstündigen Behandlungen bei über 100 °C kommt es auch zum Abbau der gelösten Kohlenhydrate, wodurch Produktausbeuten verringert und die Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit erschwert werden [293, 359]. Viell et al. [359]

konnten aus Buchenholz selektiv 18 % des Lignins lösen. Sie stellten jedoch auch fest, dass Fichtenholz deutlich resistenter gegenüber der ionischen Flüssigkeit ist und sich daher für diese Art der Vorbehandlung weniger eignet.

Eine effektive Fraktionierung von Nadelhölzern durch ionische Flüssigkeiten konnte bisher nicht realisiert werden. Es müssen Salze gefunden werden, welche die Lignocellulosebestandteile in größerem Umfang und deutlich selektiver lösen. Bisher können ionische Flüssigkeiten daher nur eingesetzt werden, um die Hydrolysierbarkeit der Polysaccharide zu verbessern [201, 210, 293, 359]. Aufgrund ihres sehr hohen Preises werden sie bisher nur im Gramm- und Milligramm-Maßstab angewendet und sind daher noch weit von technischen Applikationen entfernt [14]. Des Weiteren müssen energieeffiziente Rückgewinnungsmethoden für ionische Flüssigkeiten entwickelt sowie deren Giftigkeit für Enzyme und Mikroorganismen untersucht werden [14].

Überkritische Fluide

Überkritische Fluide können dank ihrer speziellen Eigenschaften Lignocellulosebestandteile lösen. Jedoch sind sie aufgrund der extremen Reaktionsbedingungen noch weit von einer technischen Anwendung entfernt. Li und Kiran [216] berichten beispielsweise von der Delignifizierung von Fichtenholz mit überkritischem Methylamin. Nach einer Behandlung bei 276 bar und 185 °C erhielten sie Zellstoffe mit einem Restligningehalt von etwa 7 %.

2.2.4 Zusammenfassung

Die klassischen, mit schwefelhaltigen Verbindungen arbeitenden Aufschlussverfahren aus der Zellstoffindustrie ermöglichen zwar eine umfassende Fraktionierung von Lignocellulose, erfüllen jedoch nur noch bedingt die an moderne Prozesse gestellten hohen Anforderungen bezüglich der Umweltverträglichkeit. Der auch in den zugehörigen Ligninen enthaltene Schwefel erschwert außerdem eine profitable Vermarktung dieser wichtigen Produktfraktion [226]. Mit umweltfreundlicheren Organosolvprozessen lassen sich die eingesetzten Rohstoffe fast vollständig ausnutzen und höherwertige Lignine gewinnen [181]. Die oft hohen Preise der angewendeten Lösungsmittel erfordern deren möglichst vollständige Rückgewinnung, welche jedoch für viele der untersuchten Prozesse noch nicht realisiert wurde. Leichtsieder sind destillativ

2.2 AUFSCHLUSSPROZESSE FÜR LIGNOCELLULOSE

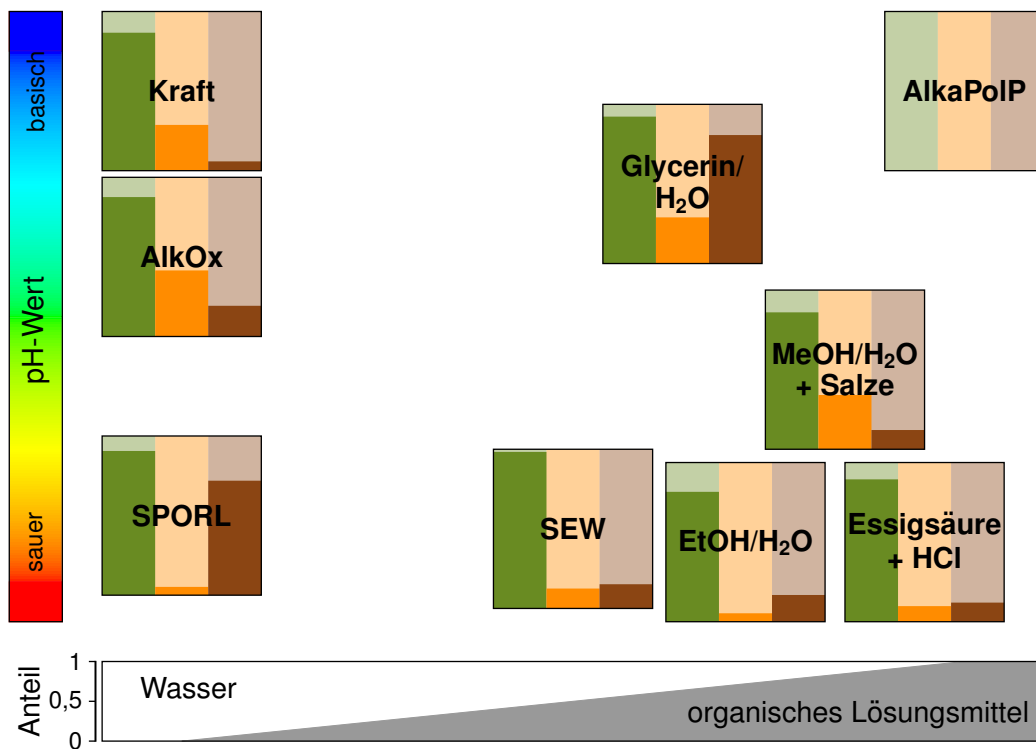


Abbildung 2.12: Vergleich von Aufschlussprozessen für Nadelholz hinsichtlich des Reaktionsmediums sowie der Lösungsgrade für Cellulose, Hemicellulose und Lignin (vgl. Abb. 2.11). Die genauen Angaben sind in Tab. A.2 auf S. 299 zu finden.

einfach zu regenerieren, führen aber bei den für eine effektive Lignocellulosefraktionierung nötigen Reaktionstemperaturen zu Reaktordrücken von bis zu 32 bar. Die unter Druck stehenden, brennbaren und teilweise gesundheitsschädlichen Lösungsmittel erfordern besondere Sicherheitsmaßnahmen.

Aufgrund der geschilderten Nachteile und Risiken besteht weiterhin die Notwendigkeit, neue Aufschlussverfahren für lignocellulosehaltige Biomasse zu entwickeln bzw. bereits bekannte Prozesse zu optimieren. Diese sollten eine echte Fraktionierung der Lignocellulose, insbesondere eine möglichst vollständige Delignifizierung, ermöglichen. In typischen Verfahren zur Herstellung von lignocellulosebasiertem Bioethanol wird lediglich die enzymatische Hydrolysierbarkeit der in der Biomasse enthaltenen Polysaccharide erhöht. Um aus diesen Prozessen eine hochwertige Ligninfraktion zu gewinnen, muss das in der vorbehandelten Lignocellulose bzw. im festen Hydrolyserückstand enthaltene Lignin mit organischen Lösungsmitteln oder alkalischen Lösungen

extrahiert werden, um es anschließend in möglichst reiner Form ausfällen zu können [226].

In Abb. 2.12 werden einige der bisher genannten Verfahren im Hinblick auf die mit ihnen bei der Fraktionierung von Nadelholz erzielten Lösungsgrade der drei Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin verglichen. Die Anordnung der Prozesse innerhalb des Schemas erfolgte anhand des während des Aufschlusses herrschenden pH-Wertes sowie des Anteils an organischem Lösungsmittel. Ein Vergleich der von anderen Autoren publizierten Ergebnisse wird in vielen Fällen durch das Fehlen wichtiger Angaben erschwert. Zur Berechnung der in Abb. 2.12 dargestellten Lösungsgrade der Holzbestandteile werden vollständige Angaben zur Zusammensetzung des eingesetzten Holzes sowie des erhaltenen Zellstoffes und zu den erzielten Zellstoffausbeuten benötigt. Bereits bei dem Fehlen einer dieser Informationen konnten die Lösungsgrade nicht berechnet werden. In den meisten Fällen werden lediglich die Zellstoffausbeuten und Restligningehalte genannt. Der in Abb. 2.11 auf S. 24 dargestellte Idealfall eines vollständigen und selektiven Lösens der Hemicellulosen und des Lignins wird am ehesten unter stark alkalischen, wässrigen Bedingungen (Kraft) oder mit sauren Aufschlusslösungen, welche mindestens zur Hälfte aus einem organischen Lösungsmittel bestehen, erreicht (s. Abb. 2.12).

Der am Lehrstuhl entwickelte AlkaPolP-Prozess soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden. In Abb. 2.12 ist jedoch bereits zu erkennen, dass der Aufschluss unter alkalischen Bedingungen in einem nahezu wasserfreien Lösungsmittel stattfindet.

Kapitel 3

Lignocellulosefraktionierung durch den AlkaPolP-Prozess

3.1	Aufschlussmedium	46
3.2	Vorgänge auf molekularer Ebene	47
3.2.1	Polysaccharidabbau	48
3.2.1.1	Schrittweise Depolymerisation	49
3.2.1.2	Alkalische Hydrolyse	53
3.2.1.3	Wichtige Abbauprodukte	54
3.2.2	Delignifizierung	56
3.2.2.1	Spaltung von Etherbindungen	59
3.2.2.2	Sonstige Reaktionen	61
3.2.2.3	Zeitlicher Verlauf	64
3.2.3	Ligninfällung	67
3.2.3.1	Die Ligninlösung als Dispersionskolloid	67
3.2.3.2	Koagulation durch Neutralisation	70
3.2.3.3	Elektrolytkoagulation	72
3.3	Fraktionen des AlkaPolP-Prozesses	72
3.3.1	Rohstoffe und Produktfraktionen	72
3.3.2	Charakterisierung der Fraktionen	74
3.3.3	Sonstige Analysen	77
3.3.4	Zusammensetzung der Lignocellulosen	78

In diesem Kapitel soll dargestellt werden, welche Art von Aufschlusslösung im Rahmen des AlkaPolP-Prozesses zum Einsatz kommt und warum mit dieser eine Fraktionierung von Lignocellulose überhaupt möglich ist. Dazu werden die während des Aufschlusses auf molekularer Ebene ablaufenden Vorgänge sowohl für Polysaccharide als auch für Lignin betrachtet. Des Weiteren soll gezeigt werden, wie das in der Schwarzlauge gelöste Lignin gefällt werden kann und welche Phänomene diese Fällungen ermöglichen. Schließlich werden die Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses und die zu deren Charakterisierung angewendeten Analysemethoden vorgestellt.

3.1 Aufschlussmedium

Der Name des am Lehrstuhl entwickelten AlkaPolP-Prozesses leitet sich von *Alkaline Polyol Pulping* ab. Viele Polyhydroxy-Verbindungen könnten prinzipiell als entsprechendes Polyol eingesetzt werden. Bisher wurde jedoch nur Glycerin angewendet. Als unbedenkliche, hochsiedende Flüssigkeit ist Glycerin sehr gut für die Entwicklung eines umweltfreundlichen Prozesses geeignet, von dem auch für den Menschen keinerlei Gefahr ausgeht. Des Weiteren fällt es als Nebenprodukt der Biodieselproduktion an und ist daher in großen Mengen verfügbar. Für den AlkaPolP-Prozess wird möglichst wasserfreies Glycerin eingesetzt. Der daraus resultierende hohe Siedepunkt der Aufschlusslösung ermöglicht es, den Prozess auch bei den für eine effektive Fraktionierung von Nadelholz notwendigen Temperaturen von über 200 °C bei Umgebungsdruck durchzuführen. Dadurch werden zusätzliche Kosten für Hochdruckreaktoren eingespart und die Prozesssicherheit erhöht.

Die von anderen Autoren zwischen einzelnen Lösungsmitteln beobachteten Unterschiede in der Fähigkeit, Lignocellulose zu delignifizieren, konnten mit deren Hildebrand- bzw. Hansenparametern erklärt werden (vgl. Kap. 2.2.2), welche demnach durchaus auf die Lignocellulosefraktionierung anwendbar sind. Eine Betrachtung der entsprechenden Hildebrand- [323] und Hansenparameter [129] deutet darauf hin, dass Glycerin im Vergleich zu Wasser ein besseres Lösungsmittel für die Delignifizierung von Lignocellulose darstellt. Die von Hydroxylgruppen dominierte Struktur des Glycerins wirkt sich dabei positiv auf die Quellbarkeit der Lignocellulose, die Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Löslichkeit der Holzbestandteile aus. Die Verwendung eines

organischen Lösungsmittels verspricht außerdem eine chemisch aktivere Ligninfraktion, welche als Ausgangsstoff für die Herstellung hochwertiger Produkte eingesetzt werden kann [199].

Die alkalischen Bedingungen des AlkaPolP-Prozesses werden durch die Zugabe von Kaliumhydroxid gewährleistet. Alkalische Aufschlussprozesse zeichnen sich durch ihre hohe Flexibilität hinsichtlich des eingesetzten Rohstoffes aus. Saure Delignifizierungsprozesse werden teilweise durch im Holz enthaltene Extraktstoffe inhibiert [119]. Unter alkalischen Bedingungen werden diese jedoch in großem Umfang gelöst, ohne den Lignocelluloseaufschluss zu beeinträchtigen [119]. Daher sind alkalische Prozesse auch für Hölzer mit hohem Extraktstoffgehalt geeignet. Auch für den Aufschluss einjähriger Pflanzen und landwirtschaftlicher Rohstoffe, wie Bambus, Zuckerrohrbagasse und Stroh, sind alkalische Reaktionsbedingungen besser geeignet, da diese Pflanzen hohe Siliciumanteile enthalten [119].

Des Weiteren neigen vor allem unter sauren Bedingungen gelöste Lignine zu Kondensationsreaktionen, welche die Delignifizierung verlangsamen und den phenolischen Charakter der Ligninstruktur abschwächen [119, 215, 225, 318]. Gerade sein hoher Anteil an phenolischen Hydroxylgruppen macht Lignin jedoch zu einem sehr interessanten Ausgangsstoff für eine Vielzahl von möglichen Anwendungen. In alkalischen Prozessen gewonnene Lignine sollten daher vielseitiger einsetzbar sein.

3.2 Vorgänge auf molekularer Ebene

Ein grundlegendes Verständnis der für die alkalische Lignocellulosefraktionierung verantwortlichen Phänomene ist eine Voraussetzung für die spätere Interpretation der in den Experimenten erzielten Resultate sowie für eine Optimierung des gesamten Bioraffineriekonzeptes. Deshalb sollen in diesem Abschnitt die für Polysaccharide und Lignin bekannten alkalischen Abbaureaktionen beschrieben werden, welche den Aufschluss überhaupt erst ermöglichen. Da das Lignin im Laufe der Prozesskette als Feststoff gewonnen wird, soll außerdem auf die Vorgänge während der Ligninfällung aus der Schwarzlauge eingegangen werden.

Im Laufe der Literaturrecherche stellte sich heraus, dass zwar Publikationen zur Behandlung von Lignocellulose mit alkalischem Glycerin existieren,

jedoch wurde in keiner der gefundenen Quellen der Versuch unternommen, die grundlegenden Vorgänge des Aufschlusses der Biomasse oder der Fällung gelöster Komponenten umfassend zu ergründen. Daher beruhen die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Phänomene auf Untersuchungen in wässrigen alkalischen Lösungen. Man kann jedoch annehmen, dass die in organischen Lösungsmitteln ablaufenden Mechanismen denen der entsprechenden wässrigen Prozesse sehr ähnlich sind [246]. Nakano und Schuerch [264] führten Versuche zur Chlorierung von Lignin, Ligninmonomeren und Holz in verschiedenen Lösungsmitteln durch. Aufgrund ihrer Ergebnisse kamen sie zu dem Schluss, dass die Art des Lösungsmittels keinen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus hat. Das Ausmaß der Chlorierung des Holzmehls hing viel mehr von der Fähigkeit des Lösungsmittels ab, ein Quellen der Lignocellulosestruktur zu bewirken. Auch Hansen und April [131] schlussfolgerten, dass das Lösungsmittel vor allem das Quellen des Substrates und die Effektivität des Stofftransportes beeinflussen. Die Mechanismen der Delignifizierung und des Lösens der Polysaccharide werden dagegen durch den pH-Wert und andere Zusätze, wie Anthrachinon, Sulfit und Sulfid, bestimmt [131].

In diesem Kapitel werden auch Reaktionen mit Beteiligung von Wassermolekülen beschrieben. Diese können jedoch auch für den AlkaPolP-Aufschluss von Lignocellulose angenommen werden, da in der Praxis auch ohne die Zugabe von Wasser zum alkalischen Glycerin die Reaktionsmischung nicht wasserfrei ist. Im Falle der für diese Arbeit durchgeführten Aufschlüsse, wurde Wasser durch das zugegebene Kaliumhydroxid (14 % Wasseranteil), die luftgetrocknete Lignocellulose (ca. 10 %) sowie das bereits im technischen Glycerin enthaltene Wasser (3 %) in das Reaktionsgemisch eingetragen. Für die Versuche im Rührreaktor ergab sich je nach eingestellter Kaliumhydroxidbeladung somit ein Gesamtwasseranteil von 4–5 %. Durch den Einsatz von ungetrocknetem Holz und die Erhöhung des Feststoffanteiles könnte der Wassergehalt im Reaktionsgemisch sogar auf bis zu etwa 15 % steigen. Reaktionen mit Wasserbeteiligung finden, wenn auch möglicherweise verlangsamt, demnach auch während des AlkaPolP-Prozesses statt.

3.2.1 Polysaccharidabbau

Um die Mechanismen des alkalischen Abbaus der in Lignocellulose enthaltenen Polysaccharide zu verstehen, eignen sich Versuche mit Modellsubstan-

zen bekannter Zusammensetzung. Richards und Sephton [307] behandelten Baumwollcellulose mit sauerstofffreier 0,5 M Natronlauge bei 100 °C und untersuchten anschließend die gelösten Substanzen. Als Hauptprodukt fanden sie dabei Glucoisosaccharinsäure, gefolgt von Ameisen-, Milch- und Essigsäure. Über 40% der Produkte konnten jedoch nicht identifiziert werden. Da die Produktzusammensetzung stark von der Temperatur abhing, schlussfolgerten die Autoren, dass die am Celluloseabbau beteiligten Reaktionen wahrscheinlich sehr unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen [307]. Machell und Richards [231] untersuchten den Abbau von 4-*O*-Methylglucose mit 0,5 M Natronlauge bei 100 °C, um Rückschlüsse auf das Verhalten der endständigen Glucoseeinheiten einer Cellulosekette zu ziehen. Sie fanden in der erhaltenen Lösung hauptsächlich Produkte mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen, was auf eine umfassende Fragmentierung der Glucosebausteine im Alkalischen hindeutet. Vor allem in der Anfangsphase des Abbaus entstanden größere Mengen an Glycol- und Dihydroxybutansäure. Milchsäure wurde zunehmend bei höheren Temperaturen gewonnen. Die Hauptreaktionsprodukte waren jedoch Ameisen- und Glucoisosaccharinsäure [231]. In einer anderen Studie untersuchte die Forschergruppe die Veränderungen an den endständigen Gruppen von Baumwollcellulose durch alkalische Behandlung bei den vorher genannten Bedingungen [230]. Dazu wurde der verbliebene Feststoff im Anschluss mit Säure hydrolysiert, und die erhaltene Lösung analysiert. Neben Glucose wurde hauptsächlich Glucometasaccharinsäure gefunden. Die Autoren schlussfolgerten, dass diese Säuren durch alkalische Umlagerung der reduzierenden Endgruppen der Cellulosekette entstehen und ihr so ihre Stabilität unter alkalischen Bedingungen verleihen [230].

3.2.1.1 Schrittweise Depolymerisation

Der dominierende Mechanismus des alkalischen Celluloseabbaus ist die Bildung von Glucoisosaccharinsäure [232]. Da dabei das kettenförmige Polysaccharid schrittweise von den Enden her abgebaut wird, spricht man in diesem Zusammenhang vom sogenannten Peeling [291]. Die dazu konkurrierende Stoppreaktion liefert alkalistabile Säureendgruppen [230, 329]. Die in diesem Abschnitt folgenden Angaben in Form von Großbuchstaben und römischen Zahlen beziehen sich auf Abb. 3.1. Darin sind die wichtigsten Reaktionspfade der Peeling- (unten) und Stoppreaktionen (oben) dargestellt.

3.2 VORGÄNGE AUF MOLEKULARER EBENE

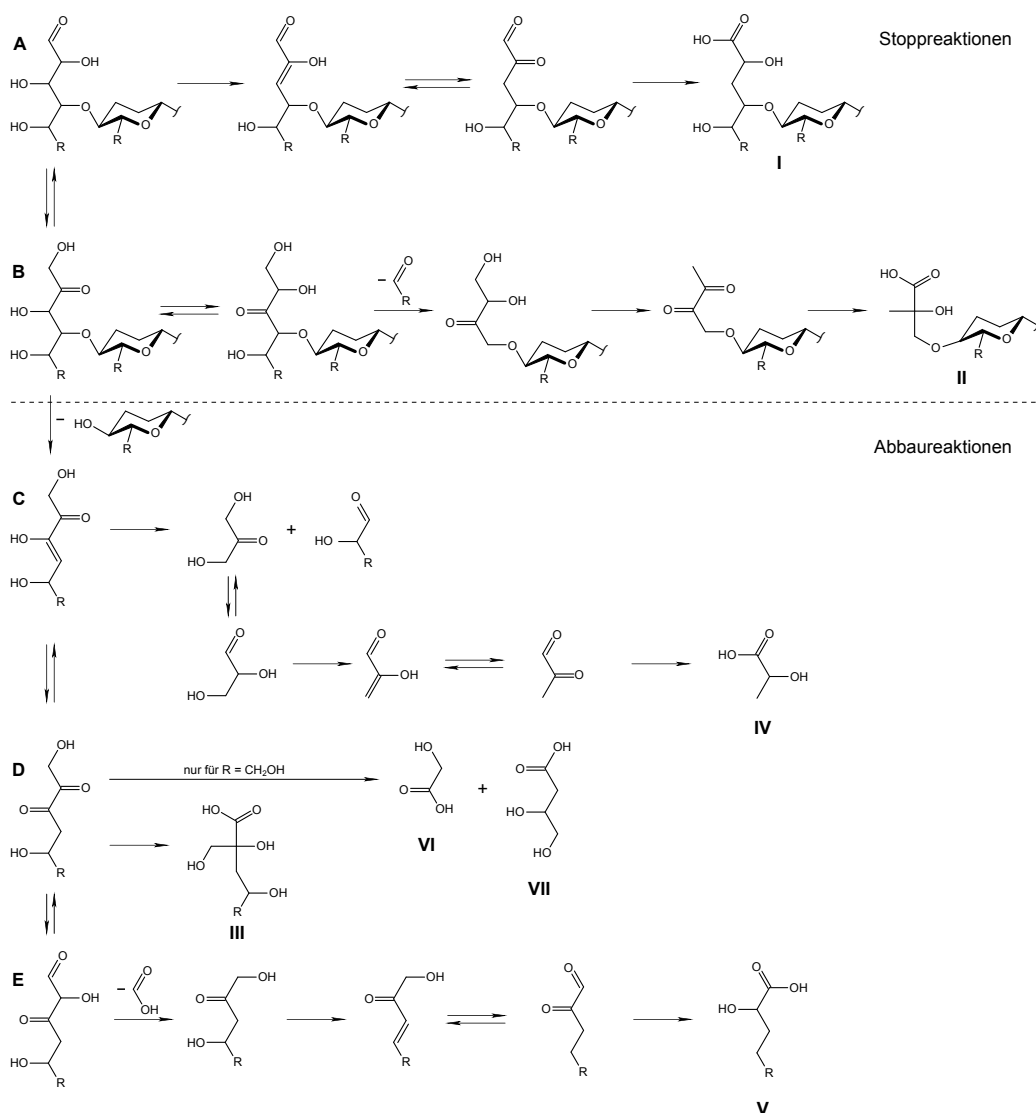


Abbildung 3.1: Die wichtigsten Reaktionspfade und -endprodukte von Polysacchariden während des alkalischen Lignocelluloseaufschlusses [231, 232, 329]. Für Cellulose und Glucomannan gilt: R = CH₂OH, A = Glucose/Mannoseendgruppe, B = Fructoseendgruppe, D = 4-Deoxy-3-oxo-D-fructose, I = Metasaccharinsäureendgruppe, II = 2-Methylglycerinsäureendgruppe, III = Glucoisaccharinsäure, IV = Milchsäure, V = 2,5-Dihydroxypentansäure, VI = Glycolsäure, VII = 3,4-Dihydroxybutansäure. Für Xylan gilt: R = H, A = Xyloseendgruppe, B = Xyluloseendgruppe, D = 4-Deoxy-3-oxo-xylulose, III = Xyloisaccharinsäure, IV = Milchsäure, V = 2-Hydroxybutansäure. Die Ringstruktur repräsentiert eine Polysaccharidkette.

Ausgangspunkt für beide Reaktionsarten sind die reduzierenden Endgruppen der Polysaccharidketten (A) [329]. Diese können über Keto-Enol-Tautomerie, Endioldeprotonierung und β -Hydroxyeliminierung in eine endständige Dicarboxylzwischenform übergehen, welche dann durch Benzilsäureumlagerung zur stabilen Metasaccharinsäureendgruppe (I) umgewandelt wird (Zeile A) [180, 329]. Die reduzierende Endgruppe (A) kann jedoch auch durch Umlagerung in die entsprechende 2-Ketoform (B) übergehen [329]. Die durch weitere mögliche Umlagerung entstehende 3-Ketoform der Endgruppe ist instabil und kann über unterschiedliche Reaktionswege durch Abspaltung verschiedener C1- und C2-Verbindungen eine Vielzahl an Säureendgruppen bilden [161]. Insgesamt konnten Johansson und Samuelson in ihren Studien mehr als ein Dutzend stabile Säureendgruppen mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen nachweisen [158, 159, 161]. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abb. 3.1 jedoch nur der wichtigste Reaktionspfad dargestellt (Zeile B). Darin wird von der 3-Ketoform Glycolaldehyd über eine Retroaldolkondensation abgespalten und die verbliebene Endgruppe dann durch β -Hydroxyeliminierung und Benzilsäureumlagerung in eine stabile 2-Methylglycerinsäureendgruppe (II) umgewandelt [329].

Aufgrund der entsprechenden chemischen Gleichgewichte ist die Stoppreaktion zur Metasaccharinsäureendgruppe deutlich langsamer als die Abbaureaktion zur Glucoisosaccharinsäure, weshalb es vor der Stabilisierung eines Polysaccharids erst zu dessen beträchtlichem Abbau kommt [180, 230]. Johansson und Samuelson [159] behandelten Baumwolle mit Natronlauge bei 95 °C und stellten fest, dass im Schnitt 170 Glucosebausteine von der Cellulosekette abgespalten wurden, bevor sich eine stabilisierende Säureendgruppe bildete. Die Abspaltung der Endgruppe erfolgt durch β -Alkoxyeliminierung (von B zu C) [180, 329]. Die um die abgespaltene Endgruppe verkürzte Polysaccharidkette besitzt nun wieder eine reduzierende Endgruppe (A), an der erneut Stabilisierungs- oder Abbaureaktionen ablaufen können [291]. Ohne die Stoppreaktionen könnte die gesamte Polysaccharidkette auf diese Weise Stück für Stück abgebaut werden.

Als Ketose liegt die abgespaltene Endgruppe in alkalischer Lösung durch Keto-Enol-Tautomerie in Form eines Isomerengemisches vor und kann daher an einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktionen teilnehmen [232, 291], von denen hier auch wieder nur die wichtigsten betrachtet werden sollen.

Die Enolform kann über Retroaldolkondensation zu Glycerinaldehyd gespalten werden (Zeile C), welches dann über Methylglyoxal in Milchsäure (IV) umgewandelt wird [329]. Aus dem Diketotautomer (D) wird über Benzilsäureumlagerung schließlich Glucoisosaccharin- bzw. Xyloisosaccharinsäure (III) gebildet [180, 329]. Im Falle von Hexosen handelt es sich bei (D) um 4-Deoxy-3-oxo-D-Fructose, welche von Machell und Richards [232] beim alkalischen Abbau von Maltose isoliert werden konnte. Der alkalische Abbau dieses Diketons lieferte neben Glucoisosaccharin-, Ameisen- und Milchsäure auch Glycol- (VI) und 3,4-Dihydroxybutansäure (VII) [232]. Ausgehend von der 3-Ketoform des abgespaltenen Monosaccharids (E) kann nach Eliminierung von Ameisensäure und Benzilsäureumlagerung letztlich 2,5-Dihydroxypentan- bzw. 2-Hydroxybutansäure (V) entstehen [329].

Hemicellulosen unterliegen im Alkalischen grundsätzlich den gleichen Abbaumechanismen wie Cellulose. Die Fragmentierung von Glucomannan verläuft analog zu dem der Cellulose, wobei Mannoseendgruppen langsamer reagieren als Glucoseendgruppen [236]. Der Abbau von Xylan führt hauptsächlich zu Xyloisosaccharinsäure [180]. Der deutlichste Unterschied zwischen Xylan und Cellulose besteht im Vorhandensein anderer Monomerbausteine als Seitenkette, wie z.B. 4-*O*-Methylglucuronsäure, wodurch es zu einer noch größeren Vielfalt an Abbauprodukten kommt [180]. Das Abspalten der Säuregruppen des Xylans im Alkalischen wurde von Johansson und Samuelson [160] anhand einer dimeren Modellsubstanz untersucht. Sie stellten fest, dass zunächst durch β -Eliminierung der Methoxylgruppe Methanol abgespalten wird. Erst dann wird die Bindung zwischen der entstandenen 4-Deoxy-hex-4-enuronsäuregruppe und dem Xylanmolekül getrennt [160]. Teleman et al. [345] wiesen die Umwandlung der Methylglucuronsäure- in Hexenuronsäuregruppen für den Kraftaufschluss von Kiefernholz nach. Für den schwefelfreien alkalischen Aufschluss von Fichtenholz wurde dieser Vorgang von Gustavsson und Al-Dajani [126] beobachtet. Sie stellten fest, dass die Hexenuronsäuren deutlich schneller abgebaut werden als die Hemicellulosen. Man kann also davon ausgehen, dass die im Feststoff enthaltenen Hemicellulosen ab einem bestimmten Zeitpunkt des alkalischen Aufschlusses nahezu frei von Glucuronsäureseitenketten sind.

Im Allgemeinen ist die Abbaurate der Hemicellulosen aufgrund des niedrigeren Polymerisationsgrades und der geringeren Kristallinität im Vergleich

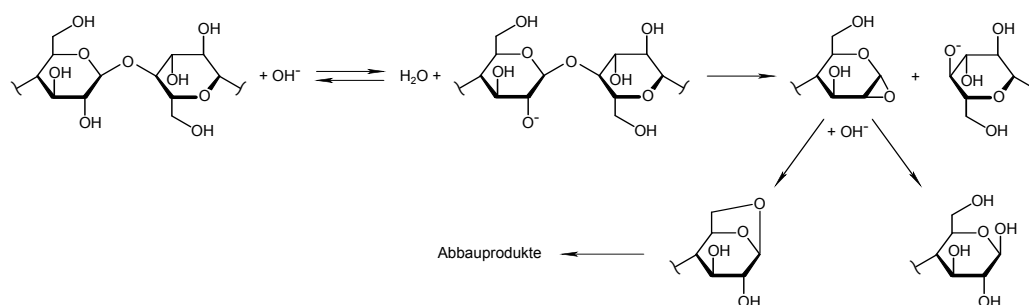


Abbildung 3.2: Alkalische Hydrolyse einer β -(1 \rightarrow 4)-glycosidischen Bindung [91, 202].

zur Cellulose deutlich höher [126]. Im Falle von Xylan beobachtet man jedoch eine für Hemicellulosen erhöhte Stabilität gegenüber alkalischem Peeling [236]. Aurell und Hartler [19] führen diese Tatsache auf die Arabinosesubstituenten an den C3-Positionen einiger Xyloseeinheiten im Xylan zurück, da diese die Bildung stabilisierender Xylometasaccharinsäureendgruppen ermöglichen. Bei hohen Alkalikonzentrationen wird jedoch auch Xylan in großem Umfang abgebaut [19]. Schild et al. [322] sehen den Grund für die erhöhte Stabilität des Xylans eher in der Umwandlung der 4-*O*-Methylglucuronsäuregruppen in die bereits erwähnten Hexenuronsäuren. Sie erklären damit auch die höheren Zellstoffausbeuten für Eukalyptusholz, da dieses einen besonders hohen Gehalt an Säureseitenketten aufweist. Laut Teleman [344] befinden sich an den reduzierenden Enden der Xylanketten Galacturonsäure- und Rhamnosesubstituenten, die das Hemicellulosemolekül gegenüber alkalischem Peeling stabilisieren.

3.2.1.2 Alkalische Hydrolyse

Die einzelnen Bausteine einer Polysaccharidkette sind über recht stabile β -glycosidische Bindungen miteinander verknüpft. Bei Temperaturen von über 170 °C können diese jedoch unter alkalischen Bedingungen hydrolysiert werden [91, 180]. Ein in der Literatur oft vorgeschlagener Reaktionsmechanismus über eine 1,2-Anhydridstruktur ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die β -Eliminierung der Alkoxygruppe wird dabei durch den Nachbargruppeneffekt der ionisierten Hydroxylgruppe am C2-Atom ermöglicht [202]. Infolge der Spaltung entstehen neue reduzierende Endgruppen, welche wiederum Ausgangspunkte für die in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen schrittweisen Abbaureaktionen dar-

stellen. Das zufällig verteilte Auftrennen der Polysaccharidkette durch alkalische Hydrolyse ermöglicht somit das sogenannte sekundäre Peeling und verstärkt den gesamten Polysaccharidabbau [329]. Neben den neuen reduzierenden Endgruppen ist auch die Bildung von 1,6-Anhydridendgruppen möglich, welche jedoch im Alkalischen leicht weiter abgebaut werden [91, 202].

3.2.1.3 Wichtige Abbauprodukte

Aufgrund der bereits beschriebenen Vielzahl an möglichen Abbaureaktionen und der Diversität der eingesetzten Rohstoffe entsteht während des alkalischen Polysaccharidabbaus ein sehr breites Spektrum an Reaktionsprodukten, darunter hauptsächlich unverzweigte und verzweigte Hydroxycarbon- und Hydroxycarbonsäuren. Tab. A.1, welche im Anhang auf S. 297 zu finden ist, bietet einen Überblick über von anderen Autoren berichtete Produktzusammensetzungen, welche im Hinblick auf die Bedingungen des AlkaPolP-Aufschlusses hilfreiche Informationen darstellen. Dabei wurden Säuren mit unter 1 % Anteil am Produktgemisch in der Zeile *sonstige* zusammengefasst. Insgesamt wurden bis zu 65 Abbauprodukte identifiziert [269].

Für Kraftaufschlüsse von Laub- und Nadelholz wird berichtet, dass am Ende 14–20 % der eingesetzten Holzmasse als Hydroxycarbonsäuren vorliegen (s. Tab. A.1). Die wichtigsten Produkte sind dabei Ameisen-, Essig-, Milch-, 2-Hydroxybutan-, Xyloisosaccharin- und Glucoisosaccharinsäure, welche 60–90 % der gefundenen Säuren ausmachten. Die Ergebnisse von Hellsten et al. [133] und Sjöström [329, 330] ermöglichen einen Vergleich zwischen Laub- und Nadelholz, da diese Autoren beide Arten unter vergleichbaren Bedingungen aufgeschlossen sowie die Produkte analysiert haben. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass Ameisen- und Milchsäure für Nadel- und Laubholz in etwa gleichem Ausmaß gebildet werden. Die Anteile von Essig-, 2-Hydroxybutan- und Xyloisosaccharinsäure sind im Falle von Laubholz höher, wogegen Glucoisosaccharinsäure eher in den Schwarzlaugen von Nadelholzaufschlüssen gefunden wird. Diese Beobachtungen bekräftigen die für Pentosen und Hexosen in Abb. ;3.1 vorgeschlagenen Reaktionsschemata genauso wie die Ergebnisse des alkalischen Abbaus von Xylan- und Cellulosestandards [192, 267–269]. Der Abbau von Xylan, welches vorrangig in Laubhölzern enthalten ist, mit 1 M Natronlauge bei 190 °C liefert hauptsächlich Milch-, 2-Hydroxybutan- und Xyloisosaccharinsäure. Bei höheren Alkalikon-

zentrationen steigt vor allem der Anteil an Dicarbonsäuren, unter denen auch Vertreter mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen zu finden sind, was auf Kondensationsreaktionen hindeutet [267]. Bei vergleichbaren Bedingungen wird Cellulose hauptsächlich zu Glucoisosaccharinsäure abgebaut [269]. Wird Cellulose jedoch bei drastischeren Bedingungen behandelt, ist in der resultierenden Lösung hauptsächlich Milchsäure und nahezu keine Glucoisosaccharinsäure mehr enthalten [192, 268]. Dass bei 190 °C und 1 M Natronlauge bereits über die Hälfte der Cellulose abgebaut wird, zeigt, dass unter diesen Bedingungen auch die alkalische Hydrolyse wirksam ist. Die Stoppreaktionen können den schrittweisen Polysaccharidabbau dann nicht mehr aufhalten, weil immer wieder neue reduzierende Endgruppen gebildet werden (vgl. Kap. 3.2.1.2). Dass die Anteile der kurzkettigen Säuren, darunter Milch- und 2-Hydroxybutansäure, mit steigender Temperatur zunehmen, wurde auch von Alen et al. [9] bei der alkalischen Behandlung von Kiefernholz festgestellt.

Bei einem Vergleich von Kraft- und Soda-AQ-Aufschluss wurde von Alen et al. [8] gezeigt, dass bei gleicher Alkalikonzentration, Reaktionszeit und Aufschlussstemperatur die anderen Bestandteile der Aufschlusslösung nahezu keinen Einfluss auf die sauren Abbauprodukte haben. Zwischen Kiefern- und Fichtenholz konnte dahingehend auch kein Unterschied festgestellt werden. Die in Roggenstroh enthaltenen Polysaccharide werden unter alkalischen Bedingungen bei 190 °C in hohem Maße abgebaut. Dabei werden hauptsächlich Milch- und Glucoisosaccharinsäure, aber auch eine größere Menge an niedermolekularen Hydroxycarbonsäuren und -dicarbonsäuren gebildet [330].

In Lösung befindliche Saccharide werden im Alkalischen sehr schnell abgebaut. Bhaskaran und von Koeppen [29] stellten fest, dass während des Kraftaufschlusses von Nadel- und Laubholz je nach Polysaccharidtyp zwischen 76 und 100 % der gelösten Bestandteile abgebaut werden. Green et al. [120] behandelten eine Cellobioselösung mit Natronlauge bei bis zu 170 °C. Der Dimer wurde zu Glucose und diese wiederum zu Glucoisosaccharinsäure abgebaut. Die Halbwertszeit der Cellobiose lag dabei deutlich unter einer Sekunde. Die Reaktionsgeschwindigkeit stieg linear mit steigender Temperatur und war ab 0,5 M unabhängig von der Natriumhydroxidkonzentration [120].

Gelöste Monosaccharide werden außerdem in cyclische Verbindungen, wie Hydroxycyclopentenone, Brenzcatechin, diverse alkylierte Hydroxy-, Dihy-

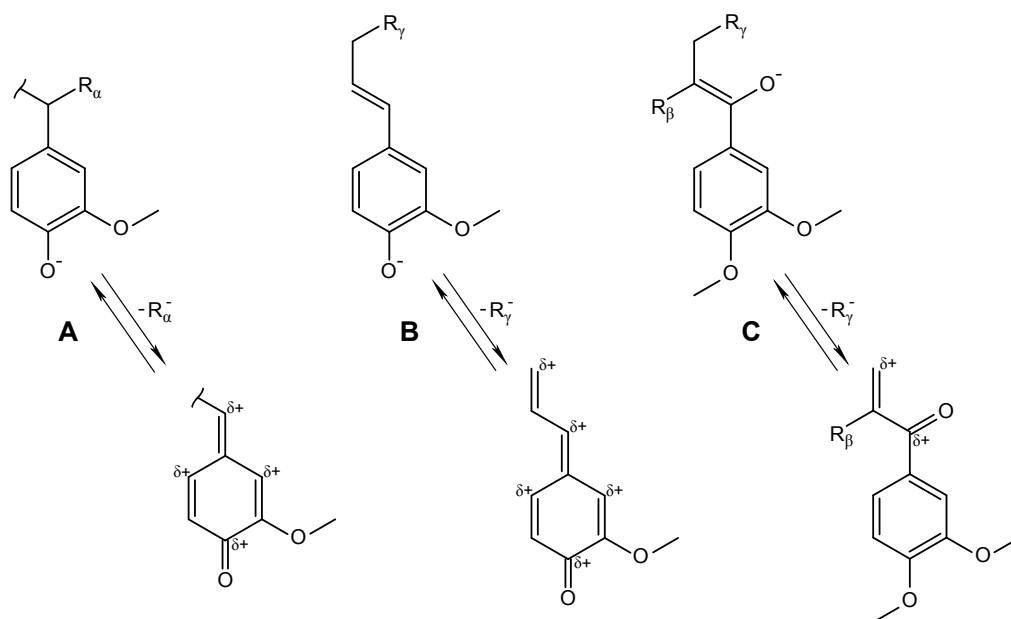


Abbildung 3.3: Entstehung von Zentren geringer Elektronendichte ($\delta+$) in Arylalkan- (A), Arylpropen- (B) und in eine α -Carbonylgruppe enthaltenen Einheiten (C) unter alkalischen Bedingungen nach Gierer [109], wobei $R_\alpha = \text{OH}$, O -Aryl oder O -Alkyl, $R_\beta = O$ -Aryl, Aryl oder Alkyl und $R_\gamma = \text{OH}$, O -Aryl oder O -Alkyl.

droxy- und Trihydroxybenzole sowie Acetophenone abgebaut [101]. Betrachtet man die während des alkalischen Holzaufschlusses entstehenden Mengen dieser Verbindungen, stellt man jedoch fest, dass diese in Summe deutlich weniger als 1% der eingesetzten Holzmasse ausmachen [266]. Diese Ergebnisse verdeutlichen jedoch den komplexen Charakter der ablaufenden Abbaureaktionen. Außerdem deutet ein Teil der gefundenen Verbindungen auf Reaktionen dieser Stoffe mit Ligninabbauprodukten oder -makromolekülen hin [266].

3.2.2 Delignifizierung

Die alkalische Delignifizierung von Lignocellulose wird durch nukleophile Reaktionen bestimmt [109]. Dabei greift ein Reaktand mit einem freien Elektronenpaar ein Atom mit lokalem Elektronenmangel an und bildet mit diesem eine kovalente Bindung aus. Unter alkalischen Bedingungen gehen Phenolationen von p -Hydroxyarylpropaneinheiten (freie phenolische Hydroxylgruppe) durch Eliminierung eines α - (s. Abb. 3.3 A) oder, in konjugierten Strukturen,

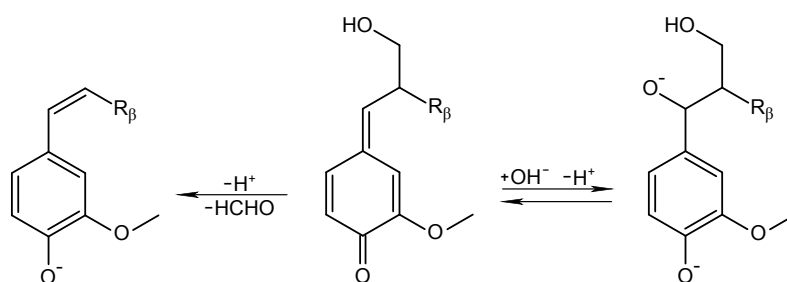


Abbildung 3.4: Rearomatisierung eines Chinonmethidzwischenproduktes durch Addition eines Hydroxidions (rechts) oder Eliminierung von Formaldehyd (links) nach Gierer [109], wobei $R_\beta = O\text{-Aryl, Aryl oder Alkyl}$.

eines γ -Substituenten (s. Abb. 3.3 B) in ein Chinonmethid über [109]. Bei diesen Transformationen verliert das ursprünglich aromatische System zwei Elektronen, wodurch an mehreren Kohlenstoffatomen der Lignineinheit Zentren geringer Elektronendichte (δ^+) entstehen [109]. In *p*-Alkoxyarylpropan-einheiten (veretherte phenolische Hydroxylgruppe) mit Enolstruktur entstehen diese Zentren durch den Übergang zur α -Carbonylstruktur (s. Abb. 3.3 C). Die Bereiche mit lokalem Elektronenmangel sind anfällig für den Angriff sowohl durch externe (Hydroxidionen der alkalischen Aufschlusslösung) als auch interne (durch Abspaltung freigesetzte Verbindungen mit Elektronenüberschuss) Nucleophile [109]. Die nucleophile Spezies attackiert und fragmentiert das Lignin meist nicht direkt durch Substitutionsreaktionen, sondern reagiert viel mehr mit den Zwischenstufen des Chinonmethid- oder Enontyps [109].

Die gebildeten Chinonmethide sind sehr reaktiv und gehen grundsätzlich zwei Arten von Reaktionen ein, deren treibende Kraft in beiden Fällen die Wiederherstellung der aromatischen Struktur ist [109, 119]. Die erste Möglichkeit zur Rückkehr in diese energieärmere Form stellt die Addition eines Nucleophils dar (s. rechte Seite in Abb. 3.4) [109, 119]. Die benötigten Elektronen können auch durch die Eliminierung eines Protons des benachbarten C β -Atoms geliefert werden [112]. Die zweite Möglichkeit der Rearomatisierung ist die Enolisierung des Chinonmethids, welche auf der linken Seite von Abb. 3.4 dargestellt ist. Dabei führt der Verlust der endständigen Hydroxymethylgruppe durch Deprotonierung und Eliminierung von Formaldehyd zur korrespondierenden, ungesättigten, ringkonjugierten phenolischen Struktur (linke Seite in Abb. 3.4) [109, 112]. Diese Reaktionen sind üblich für im

Tabelle 3.1: Reaktionen der während des alkalischen Lignocelluloseaufschlusses vorhandenen Nukleophile nach Gierer [109].

Reaktand	Reaktionstyp	Stelle des Angriffs	(Zwischen)Produkte
OH^-	Deprotonierung	phenolische und aliphatische Hydroxylgruppen	Phenolat- und Alkoholatstrukturen
	nukleophile Addition	$\text{C}^{\delta+}$ in Chinonmethidzwischenstufen	Benzyl- und Zimt-alkoholstrukturen
	nukleophile Addition	andere Enonzwischenstufen	Hydroxyenole
ionisierte Gruppe an $\text{C}\alpha$ oder $\text{C}\gamma$	nukleophile Substitution (Nachbargruppenbeteiligung)	$\text{C}\beta$ in β -Aryletherstrukturen	Oxirane

Lignin sehr häufig vorkommende β -aroxy-, β -aryl- und β -alkylsubstituierte Strukturen und führen zur Bildung der entsprechenden Additions- oder Eliminierungsprodukte [108, 109]. Welche der beiden konkurrierenden Reaktionen bevorzugt abläuft, hängt von dem basischen und nukleophilen Charakter der Aufschlusschemikalien ab [109].

Eine weitere Art nukleophiler Reaktionen läuft während des alkalischen Lignocelluloseaufschlusses mit Beteiligung benachbarter Atomgruppen ab [109]. Diese Reaktionen benötigen keine Zentren geringer Elektronendichte und können auch am $\text{C}\beta$ -Atom der Seitenkette stattfinden [109]. Dabei greift eine ionisierte benachbarte Gruppe am $\text{C}\beta$ -Atom der Seitenkette von β -Aryletherstrukturen an, wodurch eine oxiranartige Übergangsstruktur gebildet wird [109]. Nukleophile Substitutionsreaktionen mit Nachbargruppenbeteiligung laufen um mehrere Größenordnungen schneller ab als vergleichbare intermolekulare Reaktionen [109]. Die wichtigsten Reaktionen, welche mit Beteiligung von Hydroxidionen oder internen Nukleophilen die Ligninspaltung initiieren können, sind in Tab. 3.1 zusammengefasst.

Im Folgenden werden die wichtigsten Reaktionen, an denen das Lignin während des alkalischen Lignocelluloseaufschlusses beteiligt ist, näher beschrieben. Zur Vereinfachung und um den Fokus auf die ablaufende Reaktion zu legen, wurden nur Ligninbausteine vom Guajacyltyp mit in der Regel unsubstituiertem $\text{C}5$ -Atom dargestellt. Die gezeigten Mechanismen gelten jedoch auch für über das $\text{C}5$ -Atom mit weiteren Ligninbausteinen verknüpfte

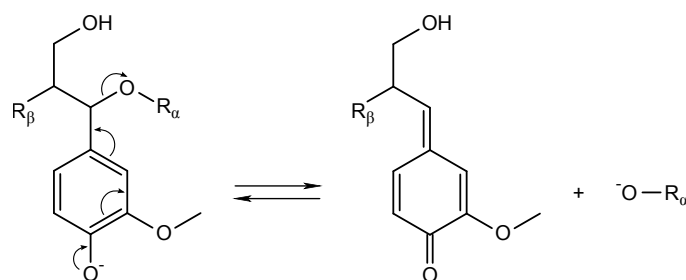


Abbildung 3.5: Spaltung einer phenolischen α -Etherbindung durch Bildung eines Chinonmethidzwischenproduktes nach Gratzl und Chen [119], wobei R_α = Aryl und R_β = *O*-Aryl oder Aryl.

Einheiten sowie für Syringyl- und Hydroxyphenyllignine.

3.2.2.1 Spaltung von Etherbindungen

Phenolische α -Aryletherbindungen

Gierer und Noren [112] fanden durch Versuche zur Spaltung von Modellsubstanzen mit 2 M Natronlauge bei 170 °C heraus, dass α -Aryletherbindungen mit freier phenolischer Hydroxylgruppe in *para*-Stellung unter diesen Bedingungen gespalten werden, wohingegen solche mit veretherter phenolischer Hydroxylgruppe im Allgemeinen stabil waren. Die freie phenolische Hydroxylgruppe wird unter alkalischen Bedingungen deprotoniert, wodurch das Phenolat entsteht. Für den Fall, dass ein α -Substituent eliminiert werden kann, wird das Phenolat leicht in eine Chinonmethidzwischenstufe umgewandelt [109]. Falls der eliminierte α -Substituent die Aroxygruppe einer angrenzenden Lignineinheit ist und diese nicht noch zusätzlich über eine Kohlenstoffbrücke mit dem C β -Atom verbunden ist, führt die Eliminierung wie in Abb. 3.5 dargestellt zur Ligninspaltung [112]. Da die Transformation in die Chinonmethidzwischenstufe im Alkalischen eine freie phenolische Hydroxylgruppe voraussetzt, ist diese Art der Ligninfragmentierung auf phenolische Strukturen begrenzt [108].

Phenolische β -Aryletherbindungen

Phenolische β -Aryletherbindungen stellten sich in den Versuchen von Gierer und Noren [112] bei 170 °C als stabil gegenüber 2 M Natronlauge heraus. Die Spaltung kann jedoch durch die Addition eines Nukleophils an das

C α -Atom des Chinonmethids und die damit verbundene Wiederherstellung der aromatischen Struktur initiiert werden [119]. Durch den Angriff des α -Substituenten auf das C β -Atom über Nachbargruppenbeteiligung kann es zur Eliminierung des Aroxylsubstituenten am C β -Atom und somit zur Ligninspaltung kommen [119]. Im alkalischen Lignocelluloseaufschluss scheint diese Reaktion jedoch nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, da die Hydroxidionen eher als Base denn als Nukleophil wirken [109]. In Abb. 3.4 wird also der linke Pfad bevorzugt, über den das Chinonmethid in alkalistabile Styren-, Stilben- oder 1,4-Diarylbuta-1,3-dienstrukturen umgewandelt wird [108, 109]. Die im Kraftprozess wirksamen Hydrogensulfid- und Sulfidionen sind schwächere Basen, aber stärkere Nukleophile als Hydroxidionen, was im Vergleich zum reinen Alkaliaufschluss zu einer vermehrten Spaltung phenolischer β -Aryletherbindungen führt [108].

Nichtphenolische Aryletherbindungen

In ihren Versuchen fanden Gierer und Noren [112] weiterhin heraus, dass α - und β -Aryletherbindungen mit veretherter phenolischer Hydroxylgruppe in para-Stellung, jedoch freier benachbarter Hydroxylgruppe, in 2 M Natronlauge bei 170°C spaltbar sind. Die Spaltung einer nichtphenolischen α - oder β -Aryletherbindung benötigt also die Beteiligung einer ionisierten benachbarten Gruppe, welche entweder bereits ursprünglich vorhanden ist, wie z. B. eine Hydroxylgruppe, oder während des Aufschlusses durch die Addition an ein Enon entsteht [109]. Da die Spaltung der β -Aryletherbindungen in nichtphenolischen Einheiten der bei der alkalischen Ligninspaltung dominierende Prozess ist [109], soll der entsprechende Reaktionsmechanismus im Folgenden für diesen Fall erläutert werden.

Die Einbeziehung von benachbarten ionisierten Hydroxylgruppen am C α - oder C γ -Atom der Seitenkette geht mit der Bildung von Oxiranzwischenstufen und gleichzeitiger Freisetzung des β -Aroxylsubstituenten als Phenolation einher [109, 112]. Die deprotonierte Hydroxylgruppe wirkt somit als Nukleophil und ersetzt den Substituenten am C β -Atom (s. Abb. 3.6). Die gebildeten Oxiranstrukturen reagieren leicht mit den nukleophilen Hydroxidionen in der Aufschlusslösung und bilden dabei die entsprechenden Hydroxyderivate (1,2-Glykole) [109]. Der Mechanismus dieses letzten Reaktionsschrittes ist vergleichbar mit der alkalischen Hydrolyse von Polysacchariden [119]. Die Spaltung der nichtphenolischen Arylether benötigt hinsichtlich Alkalikonzen-

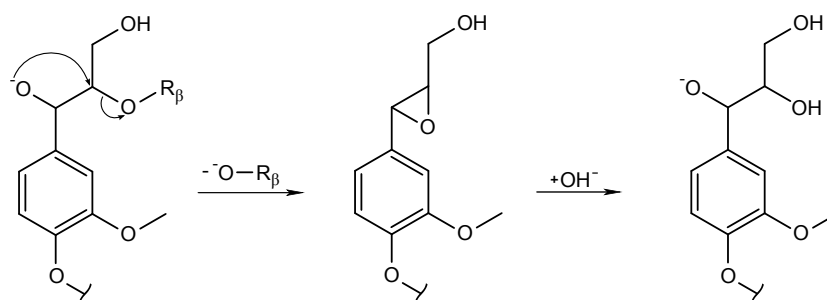


Abbildung 3.6: Spaltung nichtphenolischer Aryletherbindungen im Alkalischen am Beispiel einer β -Aryletherbindung mit benachbarter ionisierter α -Hydroxylgruppe nach Gierer [109], wobei $R_\beta = \text{Aryl}$.

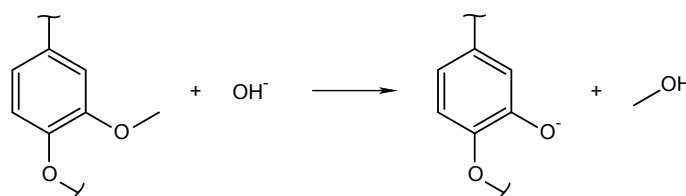


Abbildung 3.7: Spaltung einer Arylmethyletherbindung mit Methanolfreisetzung und Bildung einer neuen phenolischen Hydroxylgruppe.

tration und Temperatur relativ drastische Bedingungen und bestimmt die Geschwindigkeit der Delignifizierung von Lignocellulose [113, 119].

Arylmethyletherbindungen

Da Hydroxidionen relativ schwache Nukleophile sind, reagieren sie mit den Methoxygruppen der aromatischen Strukturen nur in geringem Umfang [109, 119]. Für jede abgespaltene Methoxygruppe entsteht ein Methanolkemol (s. Abb. 3.7). Am aromatischen Ring verbleibt dabei eine phenolische Hydroxylgruppe, wodurch der phenolische Charakter des Lignins und somit dessen Löslichkeit im alkalischen Aufschlussmedium erhöht wird [119].

3.2.2.2 Sonstige Reaktionen

Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen

Während des alkalischen Aufschlusses findet ein geringer Anteil der Ligninfragmentierung auch durch die Spaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in den Seitenketten der aromatischen Einheiten statt [109]. Es han-

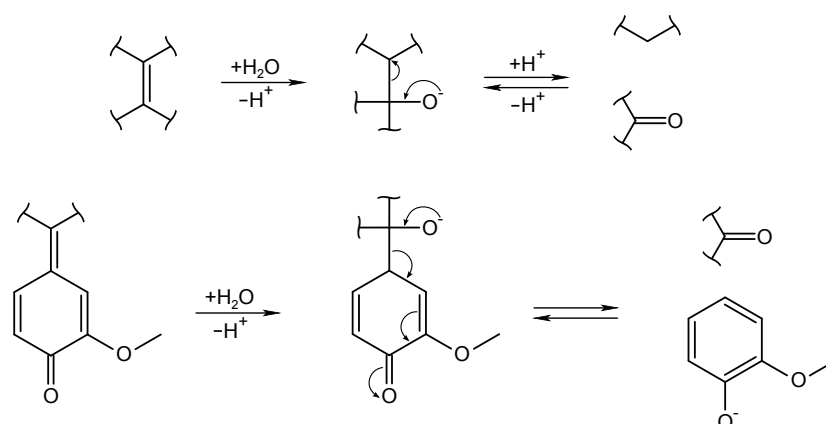


Abbildung 3.8: Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch basenkatalysierte Retroaldolreaktionen innerhalb der Seitenkette (oben) und zwischen Seitenkette und aromatischem Ring (unten) nach Gierer [109].

delt sich dabei um eine basenkatalysierte Retroaldolreaktion, die unter anderem zur Bildung von carbonylhaltigen Fragmenten führt (s. Abb. 3.8) [109]. Einheiten mit hydroxylierten Seitenketten, welche entweder ursprünglich vorhanden sind oder durch Addition von Wasser an ungesättigte Strukturen gebildet wurden, können diese Reaktion in unterschiedlichem Umfang eingehen [109]. Unter drastischen Bedingungen kann es zur Abspaltung der gesamten Seitenkette kommen [112].

Kondensationsreaktionen

Die im Laufe des Ligninabbaus abgespaltenen phenolischen oder enolischen Einheiten liegen aufgrund der Delokalisierung ihrer negativen Ladung durch Resonanz in unterschiedlichen Grenzstrukturen vor [246]. Zu diesen Grenzstrukturen gehören auch nukleophile Carbanionen mit Zentren hoher Elektronendichte, welche mit den in Lösung befindlichen Hydroxidionen um die Addition an Zentren geringer Elektronendichte konkurrieren und mit Chinonmethiden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden können [109, 119]. Da diese Reaktionen jedoch reversibel sind, ist die Kondensation nur dauerhaft, wenn das Zwischenprodukt direkt eine irreversible Reaktion eingehen kann [109]. Der Umfang der Kondensation ist strukturabhängig und wird vor allem von den benachbarten Gruppen beeinflusst [109]. Somit können die Hydroxidionen als stärkeres externes Nukleophil die Kondensation nur abschwächen, jedoch nicht völlig unterbinden [109].

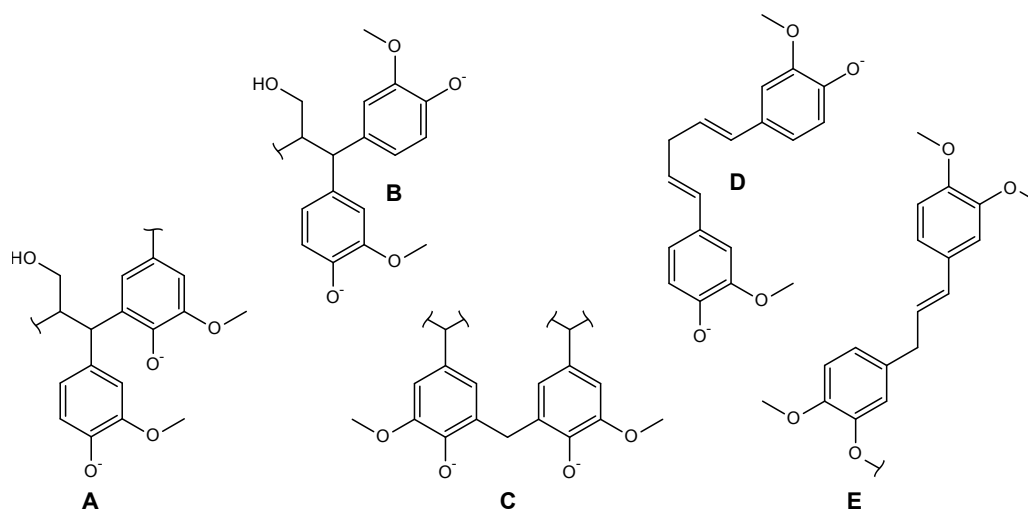


Abbildung 3.9: Durch Kondensationsreaktionen gebildete Ligninstrukturen [108, 109, 119].

Mögliche Diarylmethanstrukturen, welche bei der nukleophilen Addition eines vom Phenolat abgeleiteten Carbanions an das $C\alpha$ -Atom eines Chinonmethids entstehen, sind in Abb. 3.9 A und B dargestellt. Durch $C\beta$ - $C\gamma$ -Spaltung freigesetztes Formaldehyd (s. linke Seite von Abb. 3.4) kann auch als Akzeptor für Nukleophile wirken, wodurch letztlich ebenfalls eine Diarylmethanstruktur entstehen kann (s. Abb. 3.9 C) [109]. Wird ein Chinonmethid am $C\gamma$ -Atom durch das β -Carbanion eines zweiten Chinonmethids angegriffen, entsteht durch Retroaldolkondensation unter Eliminierung von Formaldehyd eine Bindung zwischen diesen beiden aliphatischen Kohlenstoffatomen (s. Abb. 3.9 D) [119]. Durch Kondensation nichtphenolischer β -Arylether über β -Carbonyl- und Oxiranzwischenstufen können 1,3-Diaryl-1-propenstrukturen gebildet werden (s. Abb. 3.9 E) [114, 119].

Auch wenn es nach der Addition eines Carbanions an ein Chinonmethid zu schnellen irreversiblen Folgereaktionen kommt, können gewisse gebildete Strukturen auch wieder leicht im Basischen gespalten werden [109]. Die Fragmentierung einer solchen Struktur ist in Abb. 3.10 dargestellt. Dabei greift die kondensierte phenolische Einheit am $C\beta$ -Atom an, wodurch der β -Aroxysubstituent eliminiert und somit die β - O -4-Bindung aufgebrochen wird [109]. Sowohl para- als auch ortho-kondensierte Diarylmethanstrukturen sind anfällig für diese Spaltung der β -Aryletherbindung durch Nachbargruppeneffekt [111]. Einige Kondensationsreaktionen ermöglichen somit eine

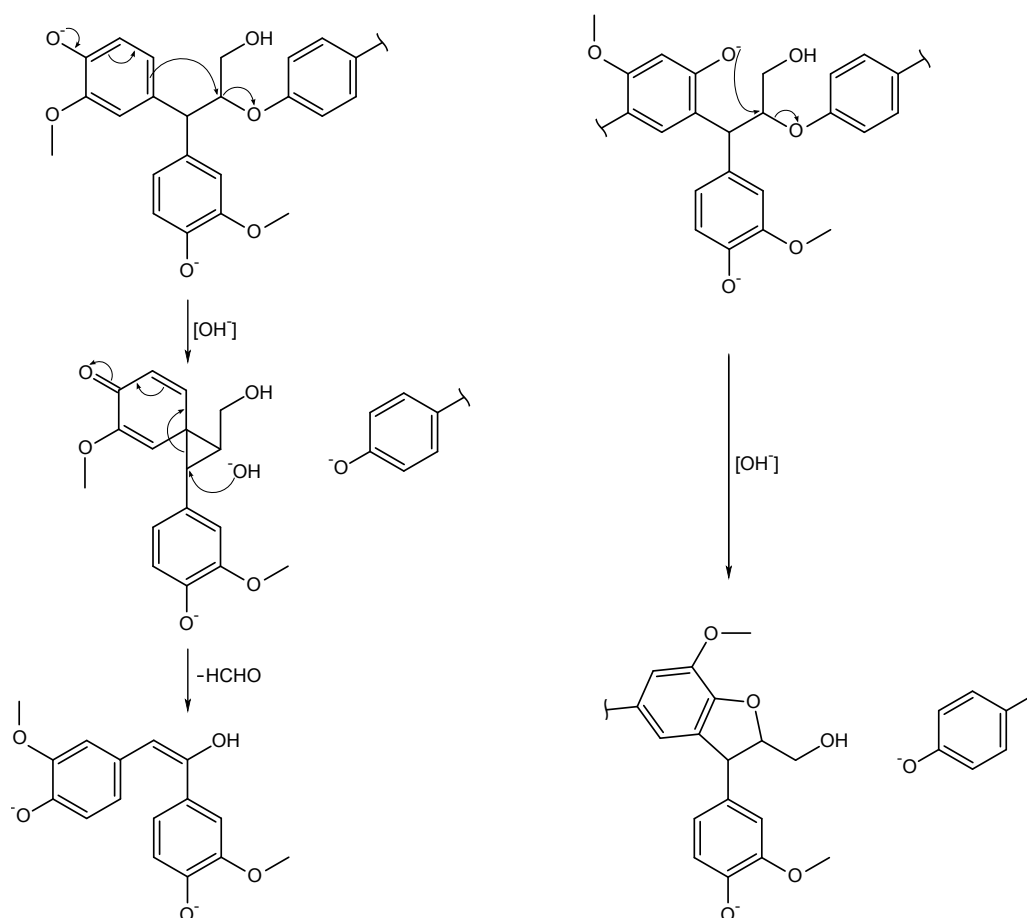


Abbildung 3.10: Spaltung der β -Aryletherbindung in kondensierten Strukturen vom Typ β -O-4 nach Gierer [109]. Dabei entstehen die entsprechenden stabilen Stilben- (links) und Arylcumaranstrukturen (rechts).

Sonderform der Spaltung phenolischer β -Arylether und können dadurch sogar förderlich für die alkalische Delignifizierung sein [119].

3.2.2.3 Zeitlicher Verlauf

Die Unterschiede in der Stabilität der im Lignin vorhandenen Bindungsarten sowie die für deren Spaltung verantwortlichen Reaktionsmechanismen haben Auswirkungen auf den zeitlichen Verlauf der alkalischen Delignifizierung von Lignocellulose. Gierer und Noren [113] führten Kraftaufschlüsse mit vorher gezielt methyliertem Kiefernholz durch. Ihre Ergebnisse bestätigen die Annahme, dass in der Anfangsphase des Aufschlusses, in der bis zu 35 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst werden, die Delignifizierung vor allem durch

die Spaltung von α - und β -Aryletherbindungen in phenolischen Arylpropaneinheiten erfolgt. Dabei werden Ligninbausteine mit einer freien phenolischen Hydroxylgruppe in Chinonmethide umgewandelt, was die Spaltung von α - und β -Aryletherbindungen ermöglicht [113]. Aufgrund der höheren Stabilität von phenolischen β -Aryletherbindungen gegenüber alkalischen Bedingungen (s. S. 59) ist jedoch davon auszugehen, dass während der Anfangsphase eines schwefelfreien alkalischen Aufschlusses überwiegend die entsprechenden α -Aryletherbindungen gespalten werden [108].

Die nichtphenolischen Ether sind deutlich stabiler als jene mit freier phenolischer Hydroxylgruppe, wodurch ihre Spaltung meist erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzt und hauptsächlich von der Basenkonzentration abhängt [119]. Während der Hauptphase der Delignifizierung stellt die Spaltung von β -Aryletherbindungen in nichtphenolischen Einheiten den geschwindigkeitslimitierenden Teilschritt dar [113]. Bei diesen Spaltungen werden jedoch wieder neue phenolische Strukturen gebildet, welche dann wiederum den bereits beschriebenen Abbaureaktionen (s. S. 59) unterliegen, falls sie eine α - oder β -Arylstruktur aufweisen [113]. Man spricht hierbei in Analogie zum Polysaccharidabbau auch vom alkalischen Ligninpeeling [109]. Die beschriebenen Spaltungsreaktionen unterstützen und ergänzen sich also gegenseitig im Rahmen der Gesamtdelignifizierung [109]. Sie beruhen auf den für das Lignin spezifischen Struktureigenschaften. Es werden phenolische Einheiten benötigt, welche Chinonmethide bilden sowie benachbarte nukleophile Gruppen, welche an den Kohlenstoffatomen der aliphatischen Seitenketten angreifen können [113]. Als Ergebnis des umfangreichen Ligninabbaus liegen am Ende des Kraftaufschlusses knapp 5% des gelösten Lignins in Form monomerer Bestandteile vor [13].

Kondo und McCarthy [182] delignifizierten Nadelholz schrittweise mit einer Kraft-Aufschlusslösung und untersuchten im Anschluss die Molekulargewichtsverteilungen der erhaltenen Ligninfraktionen. Sie stellten fest, dass das mittlere Molekulargewicht des herausgelösten Lignins im Laufe der Delignifizierung immer weiter ansteigt und gleichzeitig der Anteil an niedermolekularem Lignin sinkt [182]. Basierend auf ihren Ergebnissen schlugen sie folgenden Mechanismus vor: Zu Beginn des Aufschlusses werden niedermolekulare Ligninbausteine durch Aufbrechen nichtzyklischer α -Aryletherbindungen in phenolischen Phenylpropaneinheiten bzw. durch das Lösen nativer klei-

ner Ligninfragmente im Alkalischen erhalten. Im weiteren Verlauf kommt es zum Aufbrechen von nativen oder durch Aufschluss gebildeten β -Aryletherbindungen in phenolischen Arylpropaneinheiten. In der Anfangsphase findet das Aufspalten der Bindungen vornehmlich an den phenolischen Endgruppen am Rand des Ligninmakromoleküls statt, wodurch kleinere Bruchstücke und phenolische Einheiten, welche wiederum α - und β -Aryletherspaltung unterliegen können, freigesetzt werden. In der Hauptphase der Delignifizierung wird das Aufbrechen von nichtphenolischen β -Aryletherbindungen vorherrschend und es entstehen höhermolekulare Fragmente. Als Resultat der umfangreichen Spaltung dieser nichtphenolischen Aryletherbindungen mit zufällig verteilter Auftrennung des aromatischen Netzwerks werden schließlich auch zunehmend hochmolekulare Lignine gelöst [182].

Prinsen et al. [299] stellten bei ihren Versuchen zum Kraft- und Soda-Aufschluss von Eukalyptusholz im Gegensatz zu Kondo und McCarthy [182] fest, dass die Molekulargewichte sowohl des gelösten als auch des im Zellstoff verbliebenen Restlignins mit zunehmendem Delignifizierungsgrad sinken. Sie fanden zudem heraus, dass der Gehalt an Etherbindungen im Restlignin im Laufe des Aufschlusses immer weiter sinkt und das gelöste Lignin überhaupt keine Etherbindungen mehr enthält. In dem in der Schwarzlauge gelösten Lignin wurde als einziger Bindungstyp die β - β -Bindung, welche auf Resinolstrukturen hindeutet, gefunden [299]. Im Vergleich zu *Milled Wood Lignin*, welches dem nativen Lignin noch sehr ähnlich ist, veränderten sich die Gehalte bestimmter funktioneller Gruppen und Bindungstypen im gelösten Lignin durch alkalischen Aufschluss wie folgt: Aliphatische Hydroxylgruppen nahmen ab wogegen phenolische Hydroxylgruppen, kondensierte Strukturen, β - β -Bindungen und Carboxylgruppen deutlich zunahmten [299]. Liu et al. [225] stellten in Kraftligninen im Vergleich zu neutralen Aufschlüssen höhere Gehalte an kondensierten phenolischen Hydroxylgruppen fest und schlossen daraus, dass die kondensierten Strukturen im Alkalischen eventuell besser löslich sind. Im Falle von Nadelholz enthielten sowohl das gelöste als auch das im Holz verbliebene Restlignin größere Mengen an kondensierten phenolischen Hydroxylgruppen als bei vergleichbar aufgeschlossenem Laubholz [225]. Die durch alkalischen Aufschluss deutlich steigenden Gehalte an freien phenolischen Hydroxylgruppen machen deutlich, dass die Spaltungen der Arylether

die für die Delignifizierung wichtigsten Reaktionen darstellen [225]. Die durch den alkalischen Aufschluss ebenfalls steigende Zahl an Carboxylgruppen, erhöht die Hydrophilie des Ligninmakromoleküls und fördert dessen Lösen im Aufschlussmedium [225].

Anhand der aufgeführten Beispiele wird deutlich, dass sich durch alkalischen Aufschluss gewonnenes Lignin erheblich von nativem Lignin unterscheidet. Um Lignin effektiv aus der widerstandsfähigen Lignocellulosematrix herauszulösen, muss es zunächst durch eine Vielzahl von Abbaureaktionen fragmentiert werden. Die damit einhergehenden Veränderungen in der Struktur und Molekülgröße sowie der daraus resultierenden Löslichkeit des Lignins sind dabei abhängig vom Rohstoff, den eingesetzten Chemikalien und weiteren Aufschlussbedingungen wie Reaktionszeit und -temperatur.

3.2.3 Ligninfällung

Um die Fraktionierung der Lignocellulose abzuschließen, muss das während des alkalischen Aufschlusses gelöste Lignin aus der Schwarzlauge abgetrennt werden. In diesem Abschnitt soll erklärt werden, warum das gelöste Lignin den Kolloiden zugeordnet werden kann und welche Möglichkeiten der Ligninabtrennung sich daraus ergeben.

3.2.3.1 Die Ligninlösung als Dispersionskolloid

Dispersionskolloide sind thermodynamisch instabile Systeme hydrophober Partikel, welche aus einem Dispersionsmittel und einer dispersen Phase bestehen [67]. Die kolloide Verteilung ist überwiegend polydispers und polyform, die Teilchen variieren also in Größe und Gestalt [67]. Kolloide weisen Teilchengrößen von etwa 1 bis 1000 nm auf [67, 76]. Garver und Callaghan [104] bestimmten den hydrodynamischen Durchmesser eines Ligninmakromoleküls zu etwa 4–5 nm. Ligninmoleküle besitzen also für Kolloide typischen Eigenschaften und sollten daher auch an für Kolloide charakteristischen Reaktionen teilnehmen [104, 336, 369]. Von diesem Standpunkt her wäre es angebracht, im Falle von Lignin nicht von Lösen und Fällern, sondern von Dispergieren und Koagulieren zu sprechen. Da in der Fachliteratur zur Lignocellulosefraktionierung jedoch fast ausschließlich das erstere Begriffspaar genutzt wird, soll in den anderen Kapiteln dieser Arbeit an den Begriffen des Ligninlösen und -fällens festgehalten werden.

3.2 VORGÄNGE AUF MOLEKULARER EBENE

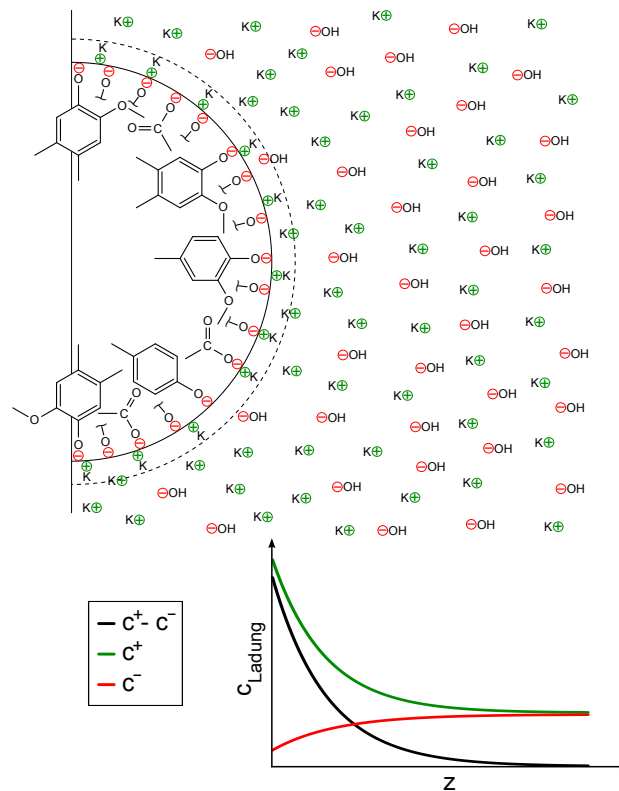


Abbildung 3.11: Ausbildung einer positiv geladenen Ionenatmosphäre um ein negativ geladenes Ligninteilchen bei hohem pH-Wert in Anlehnung an Dörfler [68] und Everett [77]. Im unteren Bereich ist der Überschuss an positiver Ladung in Abhängigkeit vom Abstand zur Ligninoberfläche dargestellt.

Eine kolloidale Dispersion stellt einen Zustand höherer freier Energie als das zu einem Agglomerat vereinigte Material dar [78]. Somit wird ein dispergiertes Kolloid spontan koagulieren, es sei denn eine Energiebarriere hindert es daran [78]. In letzterem Falle ist das Kolloid metastabil und kann eine sehr lange Zeit in diesem Zustand verbleiben [78]. Die Stabilität der Dispersion beruht auf einem Wechselspiel von Anziehungs- und Abstoßungskräften zwischen den kolloiden Partikeln [68]. Die DLVO-Theorie, benannt nach Derjagin, Landau, Verwey und Overbeek, führt die Abstoßungskräfte auf die Wirkung einer elektrochemischen Doppelschicht zurück, welche sich um das kolloide Teilchen als räumliche Ladungsstruktur aufbaut [68]. Im Falle des alkalischen Lignocelluloseaufschlusses liegen die Carboxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins aufgrund des hohen pH-Wertes dissoziiert vor, wodurch die Ligninoberfläche negativ geladen ist. Infolgedessen werden im Aufschlussmedium vorhandene Kationen, hier speziell die Kaliumkationen

3.2 VORGÄNGE AUF MOLEKULARER EBENE

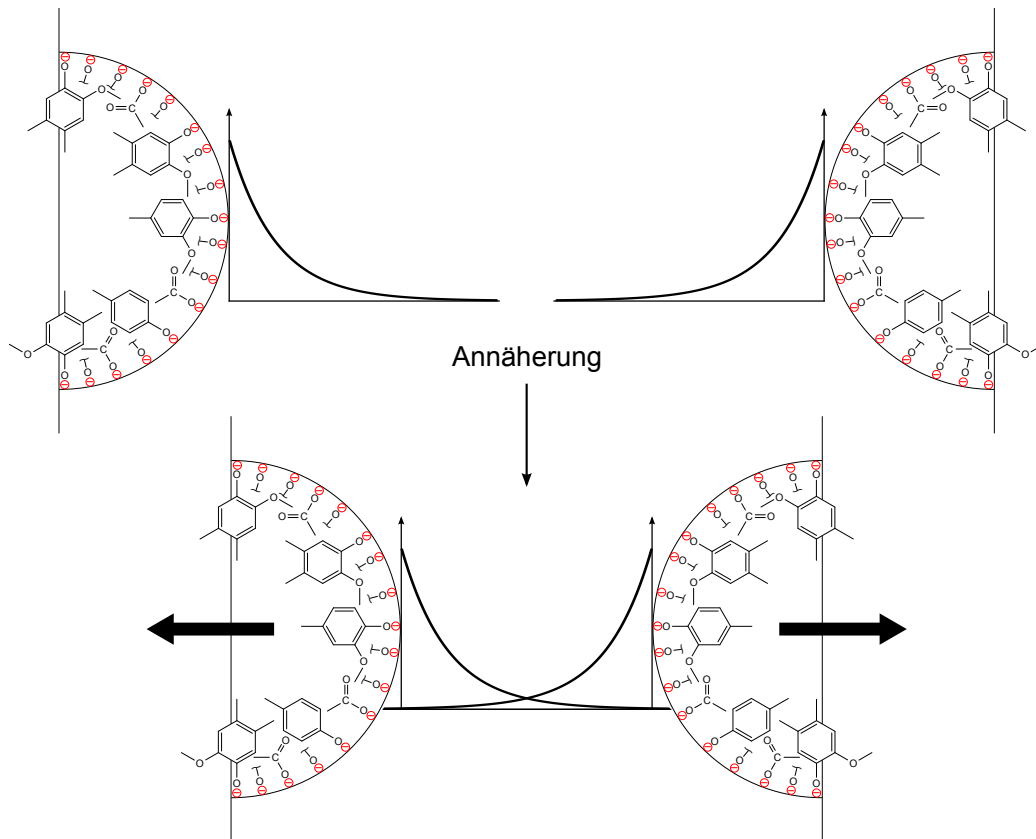


Abbildung 3.12: Annäherung zweier Ligninpartikel in der alkalischen Aufschlusslösung. Durch die Überlappung der Bereiche mit positiver Überschussladung stoßen sich die Partikel ab, noch bevor die Anziehungskräfte wirksam werden können. Unter diesen Bedingungen ist die Lignindispersion stabil.

des Kaliumhydroxids, an den kolloiden Ligninpartikeln adsorbiert und bilden um diese eine teils starre, teils diffusive elektrochemische Doppelschicht [68]. Um das negativ geladene Ligninteilchen besteht dabei ein Überschuss an positiver Ladung in Form einer Ionenatmosphäre, die sich symmetrisch um das Teilchen aufbaut [68, 77]. Ein solcher Zustand ist für einen Teil eines als kugelförmig angenommenen Ligninteilchens in Abb. 3.11 dargestellt.

Die Ladung des Ligninpartikels ist über seine Oberfläche verteilt und wird durch die gesamte Ladung der Doppelschicht, in welcher sich ein Überschuss an positiv geladenen Ionen befindet, genau ausgeglichen [68, 77]. Die Elektroneutralität nach außen wird jedoch erst ab einer gewissen Entfernung erreicht. In näherer Umgebung des Ligninteilchens herrscht ein Überschuss an positiver Ladung, welcher mit zunehmendem Abstand von der Ligninober-

fläche exponentiell abnimmt [77]. Nähern sich nun zwei Ligninpartikel mit ausgedehnter elektrochemischer Doppelschicht an, überlappen sich lediglich die äußeren Bereiche der beiden Doppelschichten und es überwiegen die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den beiden Teilchen, da die kurzreichenden Van-der-Waalsschen Anziehungskräfte nicht wirksam werden können [68]. Die Lignindispersion ist daher unter diesen Bedingungen metastabil (s. Abb. 3.12).

Die Existenz einer diffusen elektrochemischen Doppelschicht lässt sich nachweisen, indem die das Teilchen umgebenden Lösungsschichten Scherkräften durch mechanische Bewegung ausgesetzt werden [68]. Die Scherkräfte bewirken, dass lediglich der starre Anteil der Doppelschicht am geladenen Partikel verbleibt, und dessen Ladung nun nicht mehr vollständig nach außen hin abgeschirmt wird. Das dadurch messbare elektrokinetische Potenzial wird ζ -Potenzial genannt und bezieht sich auf den Potentialsprung an der Gleitebene zwischen dem beweglichen und dem stationären Teil der elektrochemischen Doppelschicht [68]. Die Bestimmung dieses ζ -Potenzials stellt eine Möglichkeit dar, den Ladungszustand des Partikels zu charakterisieren.

3.2.3.2 Koagulation durch Neutralisation

Wird der pH-Wert der Lignindispersion durch Säurezugabe abgesenkt, werden die negativ geladenen Phenolat- und Carboxylationen des Lignins wieder protoniert und somit die Ladung auf der Partikeloberfläche neutralisiert [104, 369]. Durch die verringerte Oberflächenladung verkleinert sich auch die elektrochemische Doppelschicht, die jedes Ligninteilchen umgibt. Die Energiebarriere, welche bei höheren pH-Werten eine Annäherung der Ligninpartikel noch verhindert hatte, ist nun deutlich abgeschwächt bzw. verschwunden. Infolgedessen wird das Kolloid instabil, da nun bereits die Energie der Brownschen Molekularbewegung der Ligninteilchen ausreicht, um die verbliebene Barriere zu überwinden [78]. Die Ligninpartikel können sich soweit annähern, dass die Anziehungskräfte wirksam werden und Koagulation einsetzt (s. Abb. 3.13). Im weiteren Verlauf koagulieren immer mehr Partikel, wodurch deren Ansammlungen wachsen und letztlich fraktale Ligninclusterstrukturen bilden, welche aufgrund ihrer Größe ausfallen [271].

Wang und Chen [369] konnten die Koagulation anhand des ζ -Potenzials des Lignins nachvollziehen. Unter alkalischen Bedingungen wies das Lignin

3.2 VORGÄNGE AUF MOLEKULARER EBENE

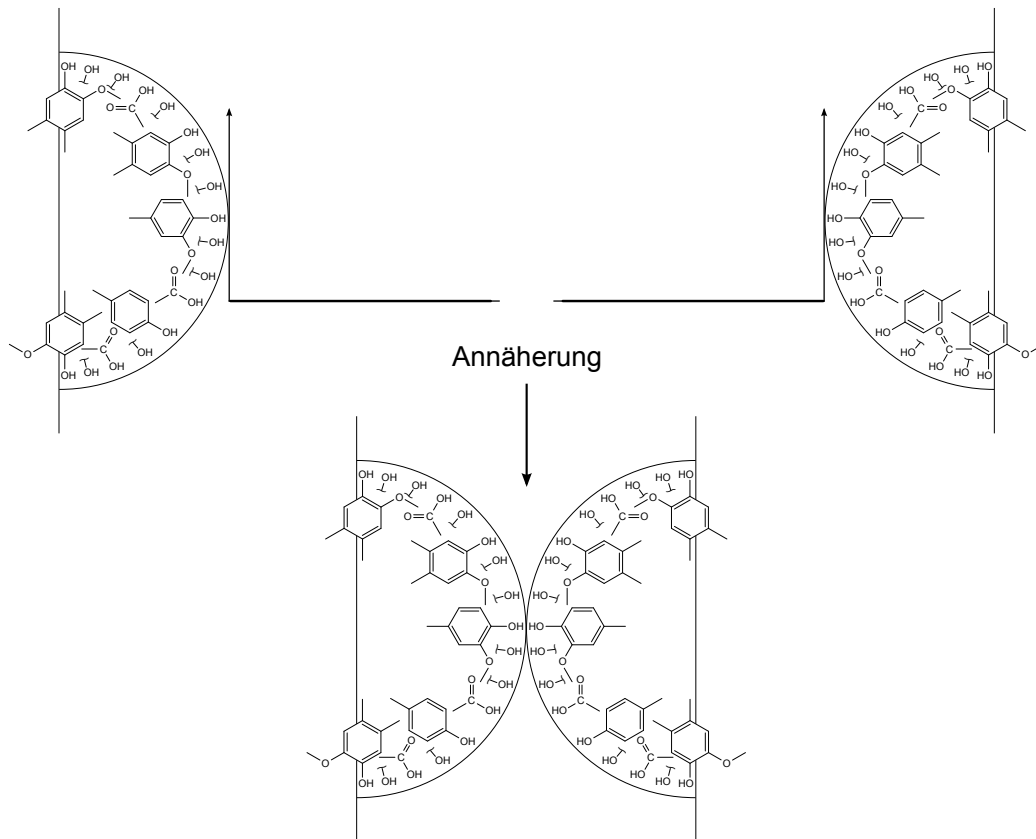


Abbildung 3.13: Annäherung zweier Ligninpartikel nach der Neutralisation der Aufschlusslösung. Ohne elektrochemische Doppelschicht können sich die Teilchen soweit annähern, dass die Anziehungskräfte wirksam werden und Koagulation einsetzt. Unter diesen Bedingungen ist die Lignindispersion instabil.

ein negatives ζ -Potenzial auf. Mit sinkendem pH-Wert stieg das ζ -Potenzial der Ligninkolloide, dessen Betrag sank also. Schließlich setzte bei einem bestimmten pH-Wert bzw. ζ -Potenzial Koagulation ein [369].

Die Änderung des pH-Wertes und somit des Ladungszustandes des Lignins hat auch einen Einfluss auf die Größe der Ligninmoleküle [104]. Die Ionisierung der Carboxyl- und phenolischen Hydroxylgruppen bei hohen pH-Werten erhöht den hydrodynamischen Durchmesser der Ligninmoleküle, da diese durch die Abstoßung ihrer negativ geladenen funktionellen Gruppen quellen [104].

3.2.3.3 Elektrolytkoagulation

Um die Oberflächenladung der dispergierten Teilchen nach außen hin zu neutralisieren, wird eine bestimmte Anzahl an Gegenionen benötigt, welche sich in der das Teilchen umgebenden Lösung befinden. Je höher die Konzentration der Gegenionen in der Lösung, umso geringer ist das Volumen der Lösung, welches für die Neutralisation benötigt wird. Die Dicke der elektrochemischen Doppelschicht hängt somit stark von der Ionenkonzentration ab [77]. Durch Elektrolytzusatz kann die Dicke des diffusiven Teils der Doppelschicht komprimiert werden [68, 336]. Die Wirksamkeit der Elektrolyte hängt von der Art und Wertigkeit der Ionen ab [68]. Je höher die Valenz der Ionen, umso stärker ist deren Effekt auf die Doppelschicht [336]. Der Haupteinfluss stammt dabei von den Ionen, die eine den kolloiden Teilchen entgegengesetzte Ladung tragen [68]. Ab einer bestimmten Ionenstärke ist die Doppelschicht so stark komprimiert, dass sich die geladenen Teilchen gerade so weit annähern können, dass deren gegenseitige Anziehungskräfte die Abstoßungskräfte überwiegen [68]. In einem solchen Falle spricht man von Elektrolytkoagulation.

Sundin und Hartler [336] untersuchten die Koagulation von Kraftlignin im Basischen durch Elektrolytzugabe. Sie stellten fest, dass der pH-Wert, an dem das Lignin beginnt zu koagulieren, mit wachsender Kationenkonzentration steigt. Der beobachtete Effekt hing dabei auch von der Ionenspezies ab. Calciumkationen hatten beispielsweise einen deutlich größeren Effekt als Natriumkationen und bewirkten selbst bei einem pH-Wert von 13 die Koagulation des Lignins [336].

3.3 Fraktionen des AlkaPolP-Prozesses

3.3.1 Rohstoffe und Produktfraktionen

Die Hauptprodukte der Lignocellulosefraktionierung durch den AlkaPolP-Prozess sind in Abb. 3.14 dargestellt. Als Einsatzstoffe sollen neben Nadelholz auch Laubholz und einjährige Pflanzen untersucht werden, um die Flexibilität des Prozesses zu demonstrieren. Während des Aufschlusses werden die im Rohstoff enthaltenen Hemicellulosen und Lignin in großem Umfang gelöst. Als Feststoff verbleibt eine cellulosereiche Zellstofffraktion, welche aus der

3.3 FRAKTIONEN DES ALKAPOLP-PROZESSES

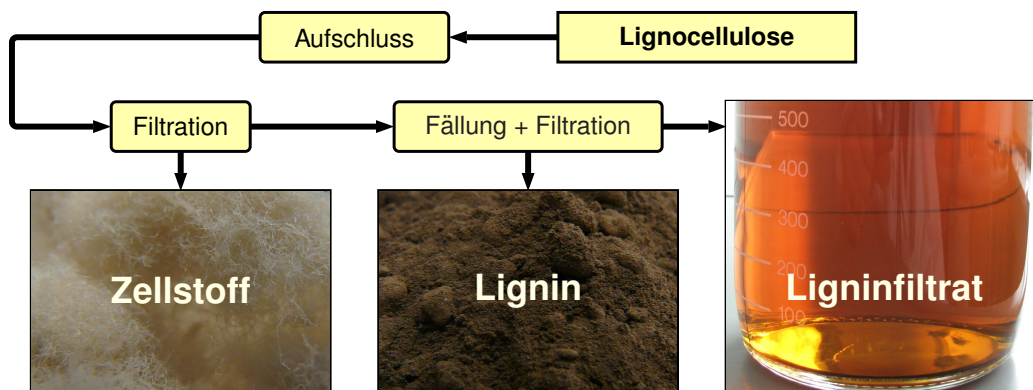


Abbildung 3.14: Die grundsätzlichen Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses.

Produktmischung abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Die Schwarzlauge wird mit dem Filtrat der Zellstoffwaschung verdünnt und durch Zugabe von Essigsäure angesäuert. Nach der anschließenden Filtration stehen der Ligninfeststoff sowie das Ligninfiltrat als weitere Produktfraktionen für Analysen und nachgeschaltete Prozesse zur Verfügung. Fotos der Einsatzstoffe und Produktfraktionen sind in Anhang C ab S. 307 zu finden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass unter alkalischen Bedingungen gelöste Hemicellulosen durch Zugabe einer vielfachen Menge Ethanol ausgefällt werden können [163, 265]. In einer Reihe von Versuchen wurde daher sowohl zu angesäuerter Schwarzlauge als auch zu Ligninfiltrat so viel Ethanol gegeben, dass daraus eine Mischung mit einem Ethanolgehalt von 80 % resultierte. Die dabei in lediglich geringen Mengen ausgefallenen Feststoffe bestanden im Schnitt nur zu etwa 12 % aus Sacchariden, welche somit nur etwa 0,4 % der eingesetzten Holzmasse ausmachten. Daher wurde in der Folge auf diesen sehr aufwendigen und wenig effektiven Zwischenschritt verzichtet. Offensichtlich werden die während des Aufschlusses gelösten Polysaccharide sehr schnell nahezu vollständig abgebaut und liegen in der resultierenden Schwarzlauge weder als Oligo- noch als Monosaccharide vor (vgl. Kap. 3.2.1.3 auf S. 55).

Um eine Hemicellulosefraktion zu erhalten, müsste diese vor dem eigentlichen Aufschluss aus der Lignocellulose extrahiert werden. Song et al. [332] extrahierten Galactoglucomannan aus Fichtenholz mit Wasser unter hohem Druck bei 180 °C für 60 min und lösten dabei knapp 18 % der Holzmasse. Sie gewannen auf diese Weise lediglich 41 % der im Holz enthaltenen

Hemicellulosen, lösten dabei jedoch auch größere Mengen Lignin [332]. Die in Laubholz enthaltenen Glucuronoxylane lassen sich durch Extraktion mit höherkonzentrierten Alkalihydroxidlösungen (1,3–5,6 M) bei Temperaturen von 20–70 °C sowie anschließender Neutralisation und Ethanolzugabe gewinnen [134, 163, 265]. Die dabei erzielten Ausbeuten hängen jedoch stark von der eingesetzten Holzart ab und können weniger als 40 % betragen [349]. Eigene Versuche haben gezeigt, dass durch mehrstündige Extraktion von Kiefern- und Fichtenholz mit 3 M Kalilauge bei Temperaturen bis 80 °C und anschließender Fällung durch Essigsäure- und Ethanolzugabe nicht mehr als 5 % der im Nadelholz enthaltenen Hemicellulosen gewonnen werden können [145].

Aufgrund der trotz hohem Chemikalieneinsatz niedrigen Ausbeuten und Selektivitäten wird auf einen, dem eigentlichen Aufschluss vorgeschalteten, Extraktionsschritt der Hemicellulosen verzichtet. Es muss daher eine Möglichkeit gefunden werden, die Abbauprodukte der gelösten Polysaccharide aus dem Ligninfiltrat abzutrennen.

3.3.2 Charakterisierung der Fraktionen

Um die Effektivität der einzelnen Prozessschritte sowie die Qualität der Produktfraktionen beurteilen zu können, müssen verschiedenste Analysen durchgeführt werden. Die während einer Abfolge der Verfahrensstufen von der Lignocellulose bis hin zum Ligninfiltrat standardmäßig bestimmten Größen und Eigenschaften sind in Abb. 3.15 aufgeführt.

Lignocellulose

Die Anteile der ethanollöslichen Extraktstoffe sowie die Aschegehalte der eingesetzten Rohstoffe wurden nach Vorschriften des *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) bestimmt [70, 331]. Um die Anteile der einzelnen Saccharide in den Lignocellulosen zu bestimmen, wurden die Proben gemäß einer NREL-Vorschrift hydrolysiert [314]. Die Monosaccharidkonzentrationen der erhaltenen Lösungen wurden anschließend mithilfe der an anderer Stelle ausführlich beschriebenen HPLC-Methode bestimmt und daraus die Anteile der entsprechenden Polysaccharide im Rohstoff berechnet [146]. Der Gehalt an säureunlöslichem Lignin wurde gemäß der von der *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) empfohlenen Methode durch zweistufige Hydrolyse des Feststoffes bestimmt [341]. Die dabei gelösten Ligninanteile

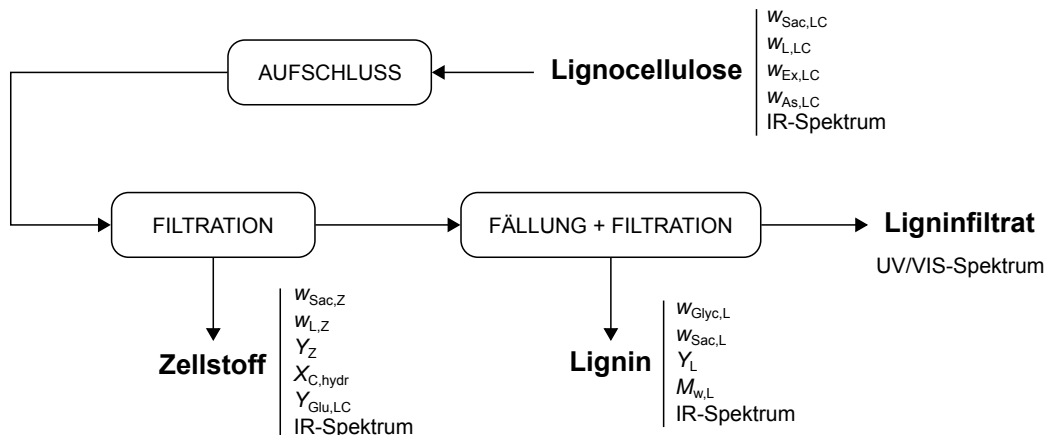


Abbildung 3.15: Zur Charakterisierung der Einsatzstoffe und grundsätzlichen Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses bestimmte Größen.

wurden in Anlehnung an die entsprechende NREL-Vorschrift ermittelt [71]. Die Summe aus säurelöslichem und säureunlöslichem Lignin ergibt den Gesamtlingingehalt der Probe. Nachdem die Ligningehalte einiger Proben auf diese Weise bestimmt waren, konnte mit diesen Werten die bereits in einer zurückliegenden Publikation ausführlich beschriebene Acetyl bromidmethode zur Bestimmung des Gesamtlingingehaltes einer Lignocelluloseprobe entwickelt und fortan angewendet werden [146]. Die Infrarotspektren der zuvor in einer Kugelmühle zermahlene [146] Proben wurden mit einem Spektrometer vom Typ Alpha-E (Bruker Optik) im ATR-Betrieb aufgenommen.

Zellstoff

Im Falle der Zellstofffraktionen wurde auf eine Bestimmung der Extraktstoffgehalte verzichtet, da allgemein bekannt ist, dass die Extraktstoffe in alkalischen Aufschlussprozessen nahezu vollständig aus der Lignocellulose herausgelöst werden [31, 66, 227, 280]. Die Bestimmung der Lignin- und Saccharidgehalte sowie die Aufzeichnung der Infrarotspektren der Zellstoffe erfolgte mit den bereits für Lignocellulose genannten Methoden. Zur Bestimmung der Zellstoffausbeute wurde die Trockenmasse des Zellstoffes benötigt. Dazu wurden die Proben entweder vor dem Auswiegen bei 105 °C im Trockenschrank gelagert oder deren Trockensubstanz mit einem Feuchtebestimmer (MLS 65 3A, KERN & SOHN GmbH) ermittelt. Die Hydrolysierbarkeit der Zellstoffe wurde durch eine an anderer Stelle ausführlich beschriebene, stan-

standardisierte enzymatische Hydrolyse [148] und anschließende HPLC-Analysen bestimmt. Die auf die ursprüngliche Lignocellulosemasse bezogene Glucoseausbeute wurde aus der enzymatischen Hydrolysierbarkeit, dem Cellulosegehalt des Zellstoffes und der zugehörigen Zellstoffausbeute berechnet.

Lignin

Die Saccharidgehalte der Ligninfraktionen wurden mit der für Lignocellulose genannten Methode bestimmt. Da dabei außerdem die Glycerinkonzentration der resultierenden Lösung gemessen wurde, konnten mit diesen Ergebnissen auch die Glyceringehalte der untersuchten Ligninproben bestimmt werden. Mit diesen Werten und der gravimetrisch bestimmten Ligninmasse wurde die entsprechende, auf die in der Lignocellulose ursprünglich enthaltene Ligninmenge bezogene, Ligninausbeute berechnet. Die Infrarotspektren der Ligninfraktionen wurden nach vorherigem Mörsern, wie für Zellstoffe und Lignocellulose beschrieben, aufgezeichnet. Für Holz, Lignin und Zellstoff typische Infrarotspektren sind in Anhang B ab S. 302 für Kiefern- und Buchenfraktionen dargestellt. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die durch Ligninbestandteile verursachten Banden im Falle der Holzproben noch deutlich, für die delignifizierten Zellstoffe jedoch nahezu nicht mehr zu erkennen sind.

Die Molekulargewichtsverteilungen der Ligninfraktionen wurden mit der bereits in einer anderen Publikation beschriebenen GPC-Methode bestimmt [147]. Dabei werden die Substanzen jedoch nicht nach ihrem Molekulargewicht, sondern nach ihrem hydrodynamischen Durchmesser getrennt. Die Berechnung der Molekulargewichte der Lignine durch die Gerätesoftware basiert daher auf der Annahme, dass das Verhältnis aus Molekulargewicht und hydrodynamischem Durchmesser für Probe und Kalibrierstandard gleich ist [243]. Da die Lignine eine amorphe, die zur Kalibrierung verwendeten Polystyrolstandards dagegen eine lineare Struktur aufweisen, sollten die von der Software berechneten Werte nicht als absolute Molekulargewichte betrachtet werden. Die realen Molekulargewichte der Lignine liegen über den berechneten Werten, da die eher kugelförmigen Ligninmoleküle bei gleicher Masse einen im Vergleich zum linearen Polystyrolmolekül geringeren hydrodynamischen Durchmesser aufweisen. Für einen Vergleich der Ligninfraktionen untereinander sind die ermittelten Werte jedoch gut geeignet [104, 187]. Des Weiteren beeinflusst auch die Polarität der Probe die Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial und somit das scheinbare Molekulargewicht des

Lignins [309].

Ligninfiltrat

Von den anfallenden Ligninfiltraten wurden standardmäßig nach geeigneter Verdünnung lediglich die UV/VIS-Spektren (Lambda 25, PerkinElmer) im Bereich von 240–600 nm aufgezeichnet. Darüber hinausgehende Analysen wurden nur für ausgewählte Proben durchgeführt und werden im Folgenden beschrieben.

3.3.3 Sonstige Analysen

Im Rahmen einer Versuchsreihe wurden zusätzlich zu den üblichen Analysen der Zellstofffraktionen auch deren Kappazahlen in Anlehnung an die entsprechende TAPPI-Vorschrift [340] sowie deren Kristallinitätsindizes nach der bereits an anderer Stelle beschriebenen Methode [149] bestimmt. Da diese Kenngrößen sich jedoch als für die Beschreibung der Effektivität der Lignocellulosefraktionierung weniger geeignet herausstellten [149], wurden sie in der Folge nicht mehr bestimmt.

Von einigen Ligninfiltraten wurden in Analogie zur Molekulargewichtsbestimmung der Ligninfraktionen ebenfalls GPC-Analysen durchgeführt. Eine beispielhafte Molekulargewichtsverteilung eines Kiefernigninfiltrates ist in Anhang B auf S. 304 zu finden. Die einzelnen Peaks deuten dabei auf die nach der Ligninfällung weiterhin gelösten mono-, di-, tri- und oligomere Ligninderivate hin. Mit einem für die Trennung niedermolekularer aromatischer Verbindungen geeigneten HPLC-System¹ sollten die im Ligninfiltrat enthaltenen aromatischen Monomere bestimmt werden. Aufgrund der großen Anzahl unbekannter, sich teilweise überlagernder Peaks konnten die Chromatogramme jedoch nur qualitativ ausgewertet werden. Mehrere Ligninfiltrate wurden gemäß einer NREL-Vorschrift [315] für die Bestimmung gelöster Saccharide vorbereitet und mit der bereits erwähnten HPLC-Methode zur Messung der Monosaccharidkonzentrationen untersucht. Da jedoch in keiner dieser Proben Saccharide detektiert werden konnten, wurde in der Folge auf diese Analyse verzichtet.

Die im Ligninfiltrat enthaltenen Salze machten eine direkte Untersuchung

¹Säule: Kinetex 5 μ Biphenyl 100 Å 250 \times 4,6 mm von Phenomenex, betrieben mit einem Methanol-Wasser-Gemisch in Gradientenfahweise, UV-Detektion

der Proben mittels Gaschromatographie unmöglich. Daher wurden die Filtrate mit *n*-Butylacetat extrahiert. Um die Extraktion saurer Komponenten zu verbessern, wurde der pH-Wert der Proben teilweise mit Salzsäure auf 1 abgesenkt. Die in die Extraktphase übergegangenen Verbindungen bestehen zum Großteil aus niedermolekularen Aromaten und Carbonsäuren, welche sich in dem anwendbaren Temperaturbereich der Analysengeräte nur schwer verdampfen lassen. Die extrahierten Stoffe wurden deshalb durch Zugabe von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid (BSTFA) und Chlortrimethylsilan (TMCS) derivatisiert und ihre Siedepunkte somit deutlich herabgesetzt. Die Konzentrationen der Substanzen, von denen ein entsprechender Kalibrierstandard vorlag, wurden mit einem GC-System mit Flammenionisationsdetektor² bestimmt. Alle anderen Verbindungen konnten mit einem GC-System mit Massenspektrometer³ zumindest qualitativ nachgewiesen bzw. analysiert werden.

Im Rahmen der Versuche zur Fermentation von Zellstoffhydrolysaten wurde die Biomassekonzentration über die Messung des dekadischen Absorptionsmaßes der Lösung bei 600 nm mit dem bereits erwähnten UV/VIS-Spektrometer bestimmt. Die zugehörigen Ethanolkonzentrationen wurden mittels Headspace-GC⁴ ermittelt. Mit einer auf 130 °C erhöhten Autosamplertemperatur wurde dieses Headspace-GC-System außerdem genutzt, um von einzelnen, mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuerten, Schwarzlaugeproben die Essigsäurekonzentration zu bestimmen.

3.3.4 Zusammensetzung der Lignocellulosen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vertreter verschiedener Lignocellulosearten als Einsatzstoffe für Aufschlussversuche verwendet, um die Rohstoffflexibilität des AlkaPolP-Prozesses zu untersuchen. Kiefern- und Fichtenholzhackschnitzel der Spezies *Pinus sylvestris* und *Picea abies* wurden freundlicherweise von der Binderholz GmbH zur Verfügung gestellt. Die durchschnittliche Korngröße der, der laufenden Produktion entnommenen, Hackschnitzel

²Säule: ZB-5 30 m×0,25 mm von Phenomenex, Trägergas Stickstoff, Temperaturprogramm 100–290 °C

³Säule: DB-5MS 30 m×0,25 mm von Agilent Technologies, Trägergas Helium, Temperaturprogramm 100–290 °C

⁴Autosampler HSS 86.50 von Dani mit 60 °C, gepackte Säule mit 180 °C, Trägergas Stickstoff, Flammenionisationsdetektor

Tabelle 3.2: Zusammensetzungen der im Rahmen dieser Arbeit vorrangig verwendeten Lignocellulosen. Die Anteile der einzelnen Komponenten sind in Ma% angegeben. Kiefer: *Pinus sylvestris*, Buche: *Fagus sylvatica*, Miscanthus: *Miscanthus × giganteus*, Rinde: Rinde von *Pinus sylvestris*.

Bestandteil	Kiefer	Buche	Miscanthus	Rinde
Cellulose	42,9	39,0	37,6	17,2
Glucomannan	15,6			
Xylan	4,3	18,0	17,3	2,8
Lignin	27,9	21,3	24,2	54,9
Extraktstoffe	2,6	1,5	9,0	15,9
Asche	0,4	0,5	4,6	2,0
Summe	93,7	80,3	92,7	92,8
zum Vergleich	[173, 214, 376]	[62]	[127]	[355]

musste für Anwendungen im Labormaßstab zunächst weiter verringert werden. Dazu wurden diese in einer Schneidmühle (SM 2000, Retsch GmbH), welche mit einem Siebboden mit quadratischen 10 mm großen Öffnungen versehen war, weiter zerkleinert. Die resultierende Partikelgrößenverteilung ist in Abb. B.1 dargestellt. Anfangs wurde die gesamte Fraktion, später vorrangig Holzschnitzel der Korngrößen 2–4 mm, für Aufschlussversuche eingesetzt. Riesen-Chinaschilf (*Miscanthus × giganteus*) und Rinde von *Pinus sylvestris* wurden ebenfalls in der Schneidmühle zerkleinert und durch Klassierung in verschiedene Partikelgrößenfraktionen aufgeteilt.

Beim Zuschnitt von Buchen- und Birkenholz angefallene Sägespäne der Spezies *Fagus sylvatica* und (vermutlich) *Betula pendula* konnten ohne weitere Zerkleinerung verwendet werden. Durch Siebklassierung wurden verschiedene Partikelgrößenfraktionen erzeugt, von denen hauptsächlich die Fraktion mit 2–4 mm für Aufschlussversuche eingesetzt wurde. Im Gegensatz zu den Nadelholzhackschnitzeln enthielten die Sägespäne der Laubhölzer in geringem Maße auch Rinden- und Grasanteile, welche jedoch nicht entfernt wurden. Die Lignocellulosen wurden über den gesamten Versuchszeitraum bei normalem Raumklima gelagert. Repräsentative Fotos der eingesetzten Rohstoffe sind in Anhang C.1 ab S. 307 zu finden.

Die ermittelten Zusammensetzungen der überwiegend als Ausgangsstoff eingesetzten Lignocellulosen sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Die Massenanteile

der einzelnen Komponenten liegen jeweils in einem von Literaturdaten abgedeckten Bereich. Die Summe der mit den angewendeten Analysemethoden quantifizierbaren Rohstoffbestandteile ergibt für Buchenholz lediglich 80 %, für die übrigen Spezies 93–94 %. Summiert man die von anderen Autoren berichteten Anteile von Lignin, neutralen Polysacchariden, Asche und Extraktstoffen in Nadelholz, erhält man meist nur zwischen 91 und 95 % [15, 53, 80, 168, 380, 395, 401, 402]. Wird das Holz jedoch mit alkalischen oder Organosolvprozessen aufgeschlossen, ergibt die gleiche Rechnung für die Zellstoffzusammensetzung 97–100 % [15, 53, 168, 380, 395, 401]. Der Grund dafür sind vor allem schwerer zu bestimmende Acetylgruppen und Uronsäuren, welche in der nativen Lignocellulose vorkommen [53, 87], durch die meisten Aufschlussprozesse jedoch nahezu vollständig gelöst werden und somit nicht mehr im resultierenden Zellstoff enthalten sind [126].

Laubholz enthält offenbar höhere Anteile dieser leicht abbaubaren NebenkompONENTEN. Die von Dapia et al. [62] ermittelten Werte für *Fagus sylvatica* ergeben selbst mit einem Acetylanteil von fast 6 % in Summe nur 91 %. Die von Koo et al. [183–184] genannten Werte ergeben für Laubholz 86 bzw. 89 %, für die zugehörigen Zellstoffe jedoch 103 bzw. 98 %. Kallioinen et al. [168] berichten für Birke von Werten, welche in Summe lediglich 84 % ergeben. Nach alkalisch oxidativer Behandlung ergibt die gleiche Rechnung für den verbliebenen Feststoff jedoch 100 % [168].

Galactose, Mannose und Arabinose sind mit der vorhandenen Analytik messbar und laut Literatur auch zu insgesamt etwa 3 % in Buchenholz enthalten [87], konnten jedoch in den Buchenhydrolysaten aufgrund ihrer geringen Konzentration nicht festgestellt werden. Das Gleiche trifft für Arabinose und Galactose auch auf Kiefernholz zu. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache liegen auch die Analysenergebnisse für Buchenholz innerhalb der in der Literatur angegebenen Wertebereiche.

Kapitel 4

Technische Umsetzung des Aufschlusses und Weiterverarbeitung der Produktfraktionen

4.1	Zielgrößen zur Bewertung des Aufschlussprozesses	83
4.2	Aufschluss im Batch-Reaktor	85
4.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung	85
4.2.2	Einflüsse der Betriebsbedingungen	86
4.2.2.1	Reaktionszeit und -temperatur	87
4.2.2.2	Alkalikonzentration	97
4.2.2.3	Modifizierter Belastungsfaktor	104
4.2.3	Einflüsse der Rohstoffeigenschaften	106
4.2.3.1	Lignocellulosespezies und Rindenanteil . .	108
4.2.3.2	Partikelgröße	121
4.2.4	Zusammenfassung	125
4.3	Downstream Processing	133
4.3.1	Schwarzlaugenverarbeitung	133
4.3.1.1	Ligninfällung	133
4.3.1.2	Fällen des Kaliums mit Oxalsäure	146
4.3.1.3	Extraktion und Adsorption	148
4.3.1.4	Behandlung mit Laccasen	155

4.3.2	Enzymatische Zellstoffhydrolyse	166
4.3.2.1	Grundlagen	166
4.3.2.2	Wichtige Einflussgrößen	168
4.3.3	Fermentation der Hydrolysate	176
4.3.4	Zusammenfassung	178

Nach einer kurzen Vorstellung der Zielgrößen, mit denen die Effektivität der Lignocellulosefraktionierung bewertet werden kann, sollen in diesem Kapitel die Ergebnisse der im Batch-Reaktor durchgeführten Aufschlussversuche dargestellt werden. Dabei wurden sowohl die Einflüsse von Betriebsparametern als auch von Rohstoffeigenschaften untersucht. Einen weiteren Schwerpunkt dieses Kapitels bildet das Downstream Processing des Zellstoffes sowie der Schwarzlauge, da erst durch eine geeignete Weiterverarbeitung der aus dem Aufschluss hervorgehenden Prozessströme eine hohe Qualität und Ausbeute der Produkte des AlkaPolP-Prozesses gewährleistet werden kann.

4.1 Zielgrößen zur Bewertung des Aufschlussprozesses

Ziel des Lignocelluloseaufschlusses ist es, die Ausgangsstoffe in möglichst klar definierte und leicht weiterzuverarbeitende Zwischenprodukte zu fraktionieren. Die im Rohstoff enthaltene Cellulose soll möglichst nicht abgebaut werden und vollständig in der nach dem Aufschluss vorliegenden Zellstofffraktion enthalten sein. Der Zellstoff besteht dabei im Idealfall aus reiner Cellulose, um für vielfältige Anwendungen geeignet zu sein. Da die meisten Bioraffineriekonzepte eine Verzuckerung der Zellstofffraktion vorsehen, sollte sich diese effektiv mit geeigneten Enzymen hydrolysieren lassen.

Das Lignin sollte möglichst vollständig gelöst werden. Dadurch werden neben einer hohen Zellstoffreinheit auch maximale Ligninausbeuten ermöglicht, da nur das Lignin durch Fällung gewonnen werden kann, welches vorher aus der Lignocellulose herausgelöst wurde. Das Molekulargewicht des erhaltenen Lignins sollte möglichst gering sein, da unter alkalischen Bedingungen abgebaute Lignine mit sinkender Molekülgröße immer mehr freie Hydroxylgruppen besitzen und daher besser für die Herstellung von Polymeren geeignet sind. Das integrale dekadische Absorptionsmaß des nach der Ligninfällung vorliegenden Filtrates entspricht der Fläche unterhalb des UV/VIS-Spektrums und spiegelt die Konzentration der in Lösung verbliebenen aromatischen Verbindungen wider. Es sollte daher möglichst gering sein.

Mit den genannten Anforderungen lassen sich für die in den Gleichungen 4.1–4.11 dargestellten Zielgrößen der Lignocellulosefraktionierung die durch die entsprechenden Pfeile angegebenen Optimierungsziele formulieren.

4.1 ZIELGRÖSSEN ZUR BEWERTUNG DES AUFSCHLUSSPROZESSES

Die jeweiligen Massenanteile, Lösungsgrade, Ausbeuten und Umsätze werden anschließend in % angegeben.

$$\uparrow \text{ Zellstoffausbeute} \quad Y_Z = \frac{m_Z}{m_{L,C}} \quad (4.1)$$

$$\downarrow \text{ Restligningehalt des Zellstoffes} \quad w_{L,Z} = \frac{m_{L,Z}}{m_Z} \quad (4.2)$$

$$\uparrow \text{ Cellulosegehalt des Zellstoffes} \quad w_{C,Z} = \frac{m_{C,Z}}{m_Z} \quad (4.3)$$

$$\downarrow \text{ Xylangehalt des Zellstoffes} \quad w_{X,Z} = \frac{m_{X,Z}}{m_Z} \quad (4.4)$$

$$\uparrow \text{ Cellulosehydrolysierbarkeit} \quad X_{C,\text{hydr}} = 0,9 \frac{m_{\text{Glu}}}{w_{C,Z} m_Z} \quad (4.5)$$

$$\uparrow \text{ Glucoseausbeute} \quad Y_{\text{Glu},LC} = X_{C,\text{hydr}} w_{C,Z} Y_Z \quad (4.6)$$

$$\uparrow \text{ Delignifizierungsgrad} \quad LS = \frac{m_{L,\text{sol}}}{m_{L,LC}} = 1 - \frac{m_{L,Z}}{m_{L,LC}} \quad (4.7)$$

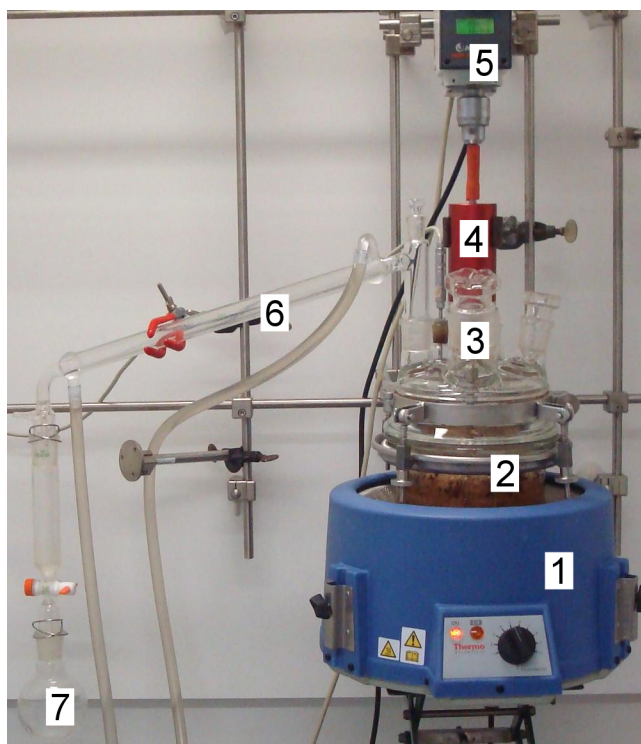
$$\downarrow \text{ Celluloselösungsgrad} \quad CS = \frac{m_{C,\text{sol}}}{m_{C,LC}} = 1 - \frac{m_{C,Z}}{m_{C,LC}} \quad (4.8)$$

$$\uparrow \text{ Ligninausbeute} \quad Y_L = \frac{m_L}{m_{L,LC}} (1 - w_{\text{Glyc},L} - w_{\text{Sac},L}) \quad (4.9)$$

$$\downarrow \text{ Molekulargewicht des Lignins} \quad M_{w,L} \quad (4.10)$$

$$\downarrow \text{ Absorption des Ligninfiltrates} \quad A_{\lambda,i-y} \quad (4.11)$$

Die Pfeilrichtungen zeigen die wünschenswerten Szenarien an, welche jedoch nicht in gleichem Maße erfüllt werden können. Die Veränderung einer Prozessvariable – egal ob Reaktionsbedingung oder Rohstoffeigenschaft – wirkt sich in der Regel auf einige Zielgrößen positiv, auf andere wiederum negativ aus. Um einen für alle Zielgrößen möglichst optimalen Kompromiss hinsichtlich der Prozessparameter zu finden, mussten die entsprechenden Einflüsse der Aufschlussbedingungen sowie der eingesetzten Lignocellulosen untersucht werden. Die Ergebnisse der zu diesem Zweck durchgeführten Experimente stehen im Mittelpunkt dieses Kapitels.



- 1 Heizhaube
- 2 Reaktionsgefäß
- 3 Einfüllöffnung für Lignocellulose
- 4 Magnetkupplung
- 5 Rührerantrieb
- 6 Liebigkühler
- 7 Sammelbehälter für Kopfprodukte

Abbildung 4.1: Versuchsstand für Lignocelluloseaufschlüsse im Batch-Reaktor.

4.2 Aufschluss im Batch-Reaktor

4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die ersten Aufschlussversuche wurden in einem 0,5-l-Stahlautoklaven durchgeführt. Dieser wies kein Sichtfenster auf und erlaubte es nicht, das alkalische Glycerin erst vorzuheizen und dann die Lignocellulose zuzugeben, um die Reaktion zu starten. Stattdessen mussten alle Edukte zusammen in den Reaktor gegeben werden. Die anschließende Aufheizphase war nicht gut reproduzierbar und dauerte länger als die eigentliche Reaktion bei der entsprechenden Zieltemperatur. Auch die Öffnung und Entleerung des Reaktors gestaltete sich schwierig und nahm einige Minuten in Anspruch, in denen die Reaktion weiterlaufen konnte.

Aufgrund der schnellen Reaktion, der zu dem Zeitpunkt noch unbekannt Vorgänge während des Aufschlusses und des starken Schäumens wurde ein größeres Reaktionsgefäß benötigt, das eine Beobachtung der Reaktions-

mischung, eine Feststoffzugabe erst nach dem Aufheizen des Glycerins sowie eine schnelle Entleerung ermöglicht. Diese Anforderungen werden von dem in Abb. 4.1 gezeigten Versuchsaufbau erfüllt.

Die Vorgehensweise vom Befüllen des Reaktors bis zum Abfiltrieren des verbliebenen Zellstoffes von der Schwarzlauge wurde bereits in einer Veröffentlichung beschrieben [149]. Als Kopfprodukt fällt während des Aufschlusses hauptsächlich Wasser an, welches im Glycerin und der Biomasse enthalten ist und bei den im Reaktor herrschenden Temperaturen verdampft. Nach der Extraktion der kondensierten Kopfprodukte mit *n*-Butylacetat wurden durch GC/MS-Analysen unter anderem diverse Alkohole, Aromaten, Terpene und Cyclopentenone gefunden. Eine ausführlichere Auflistung ist in Anhang B auf S. 306 zu finden. Die Kopfprodukte lagerten sich zum Teil als sehr zähe Flüssigkeit im Liebigkühler ab und wurden erst bei einem der folgenden Aufschlüsse in den Sammelbehälter gespült. Eine quantitative Bestimmung dieser Substanzen wurde daher nicht in Betracht gezogen, zumal nur für einen geringen Teil der gefundenen Verbindungen Kalibrierstandards erhältlich sind. Der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die flüchtigen Produkte wurde daher auch nicht genauer untersucht.

Die entstandene Schwarzlauge wurde mit Filtraten aus der Zellstoffwäsche und destilliertem Wasser verdünnt und mit konzentrierter Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,7 angesäuert [146]. Am darauffolgenden Tag wurde das ausgefällte Lignin durch Vakuumfiltration abgetrennt. Das verbliebene Ligninfiltrat mit einem Glyceringehalt von etwa 21 Vol% stellt das dritte Hauptprodukt der Lignocellulosefraktionierung durch den AlkaPolP-Prozess dar. Die Einflüsse wichtiger Reaktionsbedingungen und Rohstoffeigenschaften auf die Produktfraktionen werden in den folgenden Abschnitten ausführlicher dargestellt.

4.2.2 Einflüsse der Betriebsbedingungen

In den kommenden beiden Unterabschnitten werden Einflüsse der Reaktionsdauer und -temperatur sowie der Alkalikonzentration auf die Produktausbeuten und -eigenschaften beschrieben. Für Nadelholzaufschlüsse betrug die Alkalikonzentration standardmäßig 1,93 M, für Laubholzaufschlüsse 1,54 M. Das Liquid-Solid-Verhältnis (L/S-Verhältnis) hat ebenfalls Auswirkungen auf den Aufschlussprozess, wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter

untersucht. Sämtliche Aufschlüsse im Batch-Reaktor wurden bei einem L/S-Verhältnis von $11 \frac{1}{\text{kg}}$ durchgeführt.

Höhere Werte würden den Aufschluss aufgrund der geringeren Viskosität des Reaktionsgemisches und des dadurch verbesserten Stofftransportes positiv beeinflussen, wären jedoch weit von den für einen wirtschaftlichen Prozess notwendigen Bedingungen entfernt. Außerdem würden sich die pro Aufschluss gewonnenen Mengen der Produktfraktionen verringern. Einige Folgeprozesse und Analysen benötigen jedoch größere Probenmassen bzw. -volumina.

Geringere L/S-Verhältnisse hatten zur Folge, dass die Vermischung des alkalischen Glycerins und des zugegebenen Feststoffes vor allem in der Anfangsphase des Aufschlusses erschwert wurde. Dies kann zu großen Temperatur- und Konzentrationsgradienten innerhalb des Reaktionsgemisches führen und würde sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auswirken. Das hier gewählte L/S-Verhältnis stellte sich unter Beachtung dieser beiden Effekte als guter Kompromiss heraus.

4.2.2.1 Reaktionszeit und -temperatur

Die Temperatur des Reaktorinhalts wurde mit einem Pt100-Sensor aufgenommen, an einen Computer übermittelt und mit einer Frequenz von 1 Hz aufgezeichnet. Ein für einen Batch-Aufschluss typisches Temperaturprofil wurde bereits an anderer Stelle gezeigt [148]. Durch Zugabe der Lignocellulose sinkt die Temperatur des alkalischen Glycerins schlagartig um etwa 6–12 K. In den ersten Sekunden der Reaktion verdampft ein Großteil des in der Biomasse enthaltenen Wassers, was zu einer starken Schaumbildung führt. Bereits nach kurzer Zeit ist die Lignocellulose sichtlich gequollen und das Reaktionsgemisch aufgrund der schnellen Delignifizierung dunkelbraun gefärbt. Ab dieser Phase des Aufschlusses steigt die Temperatur wieder langsam an und wird bei Erreichen des Sollwerts für die restliche Dauer der Reaktion konstant gehalten. Die mittlere Reaktionstemperatur liegt daher stets einige K unterhalb des Sollwertes [148].

Da eine hohe Reproduzierbarkeit der Reaktionstemperatur bzw. des Temperaturverlaufs in Lignocelluloseaufschlüssen nur schwer gewährleistet werden kann, wurden bereits vor mehreren Jahrzehnten halbempirische Formeln entwickelt, in denen die Einflüsse von Reaktionstemperatur und -dauer in ei-

ner einzigen Kennzahl vereinigt werden [34, 361]. Mithilfe eines solchen Faktors kann z. B. die für den Ausgleich der auftretenden Temperaturabweichungen notwendige Anpassung der Reaktionsdauer berechnet werden [34, 361]. Zwar basieren diese Ansätze teilweise auf Annahmen bezüglich der Reaktionskinetik. Sie sollten jedoch nicht verwendet werden, um absolute Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen [34]. Die Entwicklung dieser Faktoren wurde bereits an anderer Stelle ausführlicher betrachtet [146, 147].

Zur Beschreibung des AlkaPolP-Prozesses wird der von Overend und Chornet [279] veröffentlichte Ansatz für den Belastungsfaktor R_0 verwendet. Aufgrund der auftretenden Temperaturschwankungen wird jedoch für jedes Messintervall ein eigener Belastungsfaktor berechnet. Die Summe aller dieser Werte ergibt dann den kumulierten Belastungsfaktor des Aufschlusses (s. Gl. 4.12). Dabei werden die Zeit in min und die Temperatur in °C eingesetzt. Die im Folgenden ausgewerteten Experimente wurden für 15–60 min bei Solltemperaturen von 180–230 °C durchgeführt. Als Rohstoffe dienten dabei Kiefernholzschnitzel mit Korngrößen unter 10 mm (zur Partikelgrößenverteilung s. Abb. B.1 auf S. 301) bzw. Buchenholzspäne mit 2–4 mm. Auch bei gleichen Sollwerten für Reaktionsdauer und Temperatur ergaben sich mitunter größere Abweichungen, welche jedoch in die Berechnung des Belastungsfaktors einfließen und somit in den Auswertungen der Versuche berücksichtigt wurden.

$$R_0 = \sum_i \left[\Delta t_i \cdot \exp \left(\frac{T_i - 100}{14,75} \right) \right] \quad (4.12)$$

Zellstoffausbeute und Delignifizierung

Der Einfluss des Belastungsfaktors auf die Zellstoffausbeute und Ligninlöslichkeit von Kiefernauflüssen ist in Abb. 4.2 dargestellt. Durch die gewählten Kombinationen aus Reaktionstemperatur und -dauer konnte ein sehr großer Bereich für den Belastungsfaktor abgedeckt werden. Je schärfer die Aufschlussbedingungen, umso geringer ist die resultierende Zellstoffausbeute. Mit zunehmendem Belastungsfaktor verlangsamt sich deren Abfall, da bereits ein Großteil der leichter löslichen Komponenten entfernt wurde und folglich der Anteil der resistenteren Bestandteile im Zellstoff steigt.

Selbst unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen werden bereits mehr als 90 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst (s. Abb. 4.2). Ein ge-

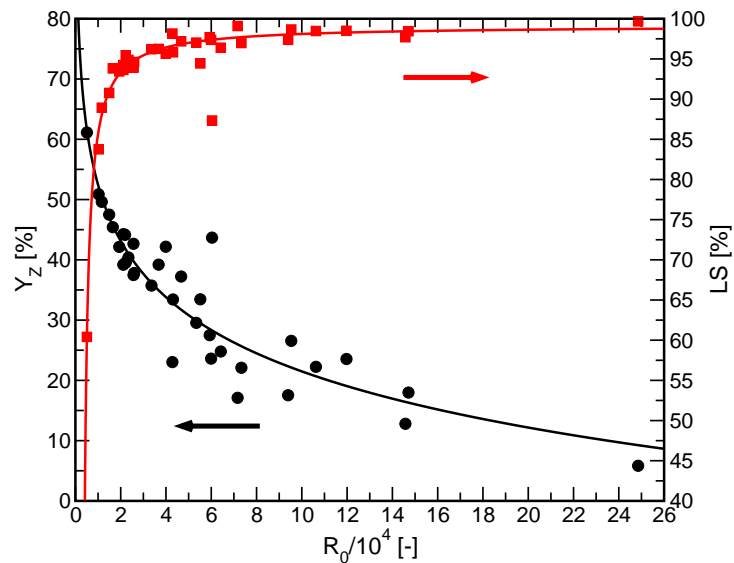


Abbildung 4.2: Aufschluss von Kiefernholz im Batch-Reaktor: Einfluss des Belastungsfaktors auf die Zellstoffausbeute und den Grad der Delignifizierung [149]¹.

ringer Teil des Lignins scheint jedoch resistenter zu sein und wird auch bei sehr hohen Belastungsfaktoren nicht gelöst. Rekunen et al. [305] fanden für den Kraftaufschluss von Kiefernholz einen ähnlichen Verlauf der Ligninlöslichkeit und erreichten Werte von bis zu 94 %. Möglicherweise liegen die widerstandfähigen Ligninbestandteile in kondensierter Form vor oder sind in Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen gebunden (vgl. Kap. 2.1.1.4 auf S. 16 und Kap. 3.2.2.2 auf S. 62). Eine tabellarische Zusammenfassung und ausführlichere Diskussion der Versuche sind in einem bereits publizierten Beitrag zu finden [149]. Im Falle von Buchenholz wurden ähnliche Beobachtungen gemacht [148].

Zellstoffzusammensetzung

Neben Cellulose konnten im Kiefernzellstoff nur Xylan und Lignin in quantifizierbaren Mengen gefunden werden. Obwohl im Ausgangsmaterial Mannose der vorherrschende Hemicellulosebaustein ist, konnte sie in den Zellstoffen nur nach sehr milden Aufschlüssen in Spuren nachgewiesen werden. Andere

¹Verwendet mit Genehmigung von HUNDT, M.; SCHNITZLEIN, K.; SCHNITZLEIN, M. G.: Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of softwood: Effect of pulping severity and pulp properties on cellulase activity and overall sugar yield. *Bioresource Technology* 134, S. 307–315, Elsevier, Copyright 2013.

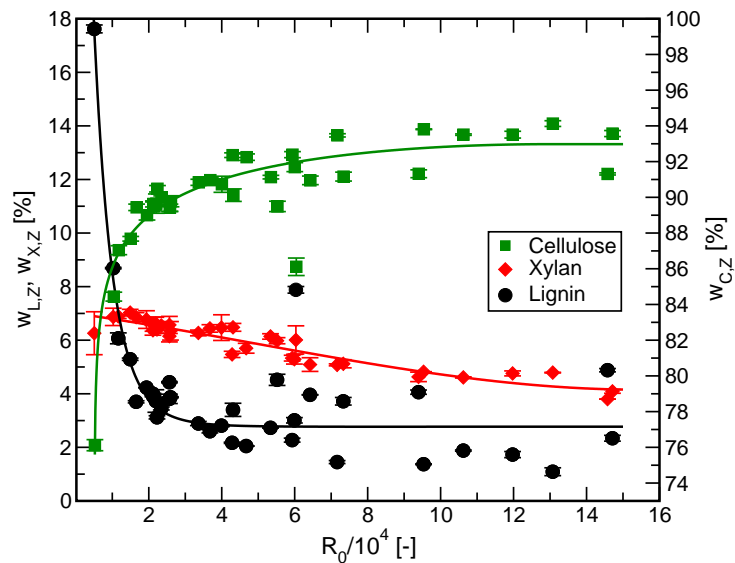


Abbildung 4.3: Aufschluss von Kiefernholz im Batch-Reaktor: Einfluss des Belastungsfaktors auf die Zusammensetzung der Zellstofffraktion [149]¹.

Autoren stellten für wässrige alkalische Aufschlüsse von Nadelholz ebenfalls eine höhere Resistenz des Xylans fest, konnten jedoch auch noch größere Mengen Mannan im Zellstoff finden [29, 128, 177, 235, 376]. Mögliche Gründe für die erhöhte Alkalistabilität des Xylans wurden bereits in Kap 3.2.1.1 auf S. 53 genannt.

Die Zusammensetzung der Kiefernzellstoffe hängt vor allem im Bereich milder Aufschlussbedingungen vom Belastungsfaktor ab (s. Abb. 4.3). Aufgrund der effektiven Delignifizierung werden bereits mit geringen Belastungsfaktoren einstellige Restligningehalte erreicht. Mit fortschreitendem Aufschluss steigt der Cellulosegehalt des Zellstoffes. Gleichzeitig sinken dessen Restgehalte an Xylan und Lignin. Ab einem gewissen Aufschlussgrad wirkt sich eine Erhöhung des Belastungsfaktors kaum noch auf die Zellstoffzusammensetzung aus. Die Lignocellulosebestandteile werden dann unselektiv zu nahezu gleichen Anteilen abgebaut. Eine detailliertere Darstellung dieser Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht [149]. Die Massenanteile der Komponenten von Buchenzellstoffen zeigen ähnliche Abhängigkeiten von den Aufschlussbedingungen. Deren Xylangehalte liegen jedoch aufgrund artspezifischer Unterschiede mit über 20 % deutlich über den für Nadelhölzer typischen Werten [148].

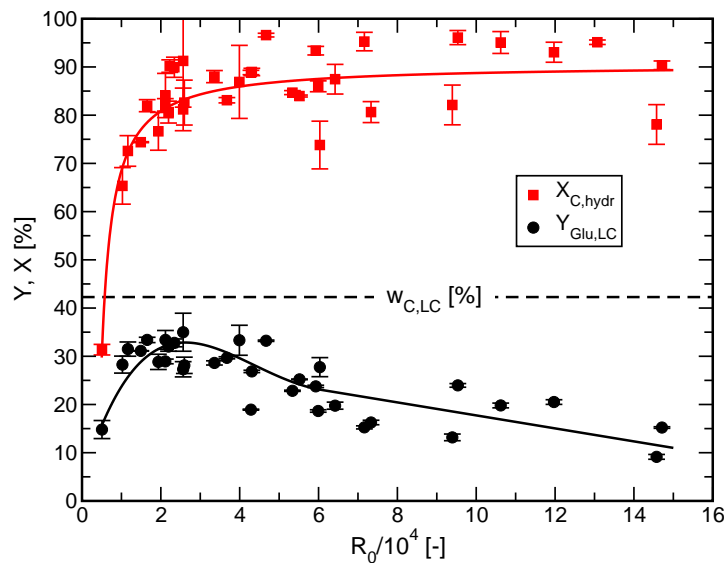


Abbildung 4.4: Enzymatische Hydrolyse der Kiefernzellstoffe: Einfluss des Belastungsfaktors auf den Celluloseumsatz und die Glucoseausbeute [149]¹.

Zellstoffhydrolysierbarkeit und Glucoseausbeute

Unbehandelte Lignocellulose, insbesondere Nadelholz, ist sehr widerstandsfähig gegen enzymatischen Angriff. Nach 48-stündiger Behandlung mit Cellulasen und β -Glucosidasen konnte rein visuell kein Abbau des Holzes festgestellt werden. In der entsprechenden Lösung wurden lediglich geringe Mengen Galactose gefunden. Dieser Monosaccharidbaustein bildet einige der in Nadelholzhemicellulosen vorkommenden Seitenketten, die mit dem Hauptstrang über β -(1 \rightarrow 6)-glycosidische Bindungen verknüpft sind und deshalb vergleichsweise leicht abgespalten werden (vgl. Abb. 2.4 auf S. 10) [344].

Mit dem AlkaPolP-Prozess aufgeschlossenes Kiefernholz wird dagegen effektiv von polysaccharidabbauenden Enzymen verzuckert (s. Abb. 4.4). Mit steigendem Belastungsfaktor verbessert sich die enzymatische Hydrolysierbarkeit der Kiefernzellstoffe und erreicht schon nach relativ milden Aufschlüssen Werte von 80–90%. Für eine Bewertung des gesamten Prozesses vom Ausgangsstoff bis zur Glucose muss die Glucoseausbeute jedoch auf die eingesetzte Lignocellulosemasse bezogen werden. Diese Größe zeigt bei Belastungsfaktoren von etwa 25000 einen optimalen Bereich. Bei milderer Aufschlüssen sinkt die Hydrolysierbarkeit, bei schärferen Aufschlussbedingungen sinkt die Zellstoffausbeute, wodurch weniger Cellulose verzuckert

werden kann. Im optimalen Fall konnten 35 % der Kiefernmasse als Glucose gewonnen werden, was 82 % der im Holz enthaltenen Cellulose entspricht [149]. Diese Werte sind vergleichbar mit den Resultaten, welche andere Autoren [168, 223, 260, 286, 401, 402] für Aufschlüsse und enzymatische Hydrolysen von Nadelhölzern berichteten. Andere erreichten mit den von ihnen angewendeten Verfahren niedrigere Werte [15, 53, 280, 317]. Die maximalen Ausbeuten der zitierten Berichte sind unter anderem in Tab. A.2 im Anhang auf S. 299 zusammengefasst.

Die entsprechenden Resultate der Aufschlüsse und enzymatischen Hydrolysen von Buchenholz wurden bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben [148]. Die Buchenzellstoffe waren bereits nach Aufschlüssen bei den geringsten angewendeten Belastungsfaktoren zu etwa 90 % hydrolysierbar. Die auf die eingesetzte Holzmasse bezogene Glucoseausbeute hing dadurch hauptsächlich von der Zellstoffausbeute des Aufschlusses ab. Unter optimalen Bedingungen wurden 37 % der Holzmasse als Glucose gewonnen, was 95 % der im Buchenholz enthaltenen Cellulose entspricht. Die Ergebnisse anderer Autoren sind in Tab. A.3 im Anhang auf S. 300 aufgelistet.

Molekulargewicht und Ausbeute des Lignins

Wie bereits in einer anderen Publikation gezeigt wurde, hat der Belastungsfaktor in einem gewissen Bereich einen deutlichen Einfluss auf das massenmittlere Molekulargewicht der Ligninfraktion (s. Abb. 4.5) [147]. Anfangs nimmt der Polymerisationsgrad des Lignins mit fortschreitendem Aufschluss stark ab, wobei der Abfall mit steigendem Belastungsfaktor immer flacher wird. Bei Belastungsfaktoren von über 100000 werden die niedrigsten Werte erreicht. Hergert et al. [137] postulierten, dass Lignin aus Modulen zu je sieben bis zehn über stabile Kohlenstoffbrücken miteinander verknüpften Ligninmonomeren besteht. Diese Module sind wiederum über Etherbrücken mit anderen Ligninmodulen verbunden. Beim Lignocelluloseaufschluss werden jedoch nur die Etherbrücken aufgespalten. Die Autoren erklären mit dieser Theorie ihre Beobachtung, dass auch nach einer extremen Verlängerung des Aufschlusses das mittlere Molekulargewicht des Lignins nicht weiter abnahm [137].

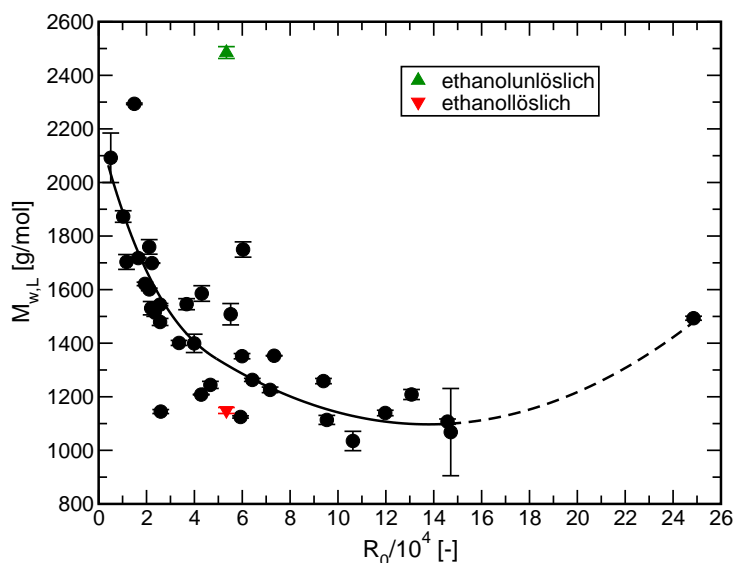


Abbildung 4.5: Massenmittleres Molekulargewicht der Ligninfraktionen aus Kiefernauflüssen als Funktion des Belastungsfaktors (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [147]²).

Der weitere Verlauf der in Abb. 4.5 dargestellten Trendkurve ist nur angedeutet, da dieser auf nur einem Aufschluss basiert, welcher ungewollt mit einem sehr hohen Belastungsfaktor durchgeführt wurde. Es ist jedoch durchaus plausibel, dass das Molekulargewicht des Lignins bei sehr hohen Temperaturen bzw. langen Aufschlüssen aufgrund einsetzender Kondensationsreaktionen wieder zunimmt (vgl. Kap. 3.2.2.2 ab S. 62) [369].

Am Beispiel von Ethanol wurde gezeigt, dass sich das erhaltene Lignin mit geeigneten Lösungsmitteln fraktionieren lässt. Die unlösliche Fraktion weist dabei ein deutlich höheres Molekulargewicht auf als die ethanollösliche (s. Abb. 4.5). Der Polydispersitätsindex ist ein Maß für die Breite der Molekulargewichtsverteilung und sinkt ähnlich dem mittleren Molekulargewicht mit steigendem Belastungsfaktor von etwa 2,7 auf Werte um 1,6. Je weiter der Aufschluss voranschreitet, umso einheitlicher ist somit die Molekulargewichtsverteilung der Ligninfraktion.

Aus Abb. 4.6 wird ersichtlich, dass die Werte der erzielten Ligninausbeuten sehr stark streuen und deshalb keine Abhängigkeit vom Belastungsfaktor

²Verwendet mit Genehmigung von HUNDT, M.; ENGEL, N.; SCHNITZLEIN, K.; SCHNITZLEIN, M. G.: Alkalischer Polyolaufschluss als Basis für eine Lignocellulose-Bioraffinerie. *Chemie Ingenieur Technik* 134 (2013), S. 758–763, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

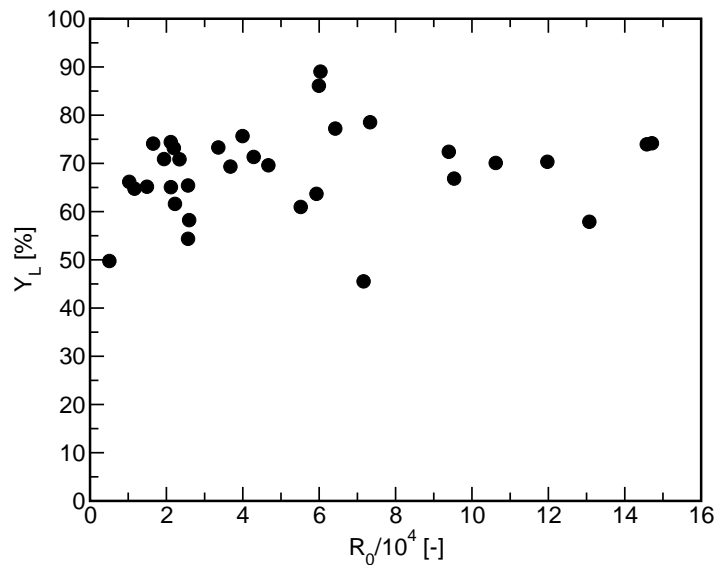


Abbildung 4.6: Durch Fällung aus Kiefern-schwarzlaug e erreichte Lignin-ausbeuten bezüglich der im Holz enthaltenen Ligninmenge in Abhängigkeit des Belastungsfaktors.

der Aufschlüsse erkennen lassen. Der größte Teil der Werte liegt im Bereich zwischen 60 und 80 %. Unter den Publikationen zum Aufschluss von Lignocellulose enthalten nur sehr wenige Angaben zu Ligninausbeuten. Pan et al. [286] gewannen maximal 78 % des im Kiefernholz enthaltenen Lignins, Li et al. [214] und Sannigrahi et al. [317] dagegen weniger als 30 %.

Im Falle von Buchenholz konnte ebenfalls kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Belastungsfaktor und der Ligninausbeute gefunden werden. In der Regel streuten die Werte zwischen 40 und 60 %. Da bereits gezeigt wurde, dass die Ligninlöslichkeiten sowohl für Kiefern- als auch für Buchenholz eindeutige Funktionen des Belastungsfaktors sind, muss die Ursache der Streuung in der Fällung des Lignins liegen. Wahrscheinlich wird diese von sehr vielen Faktoren beeinflusst, von denen einige innerhalb der Versuchsreihen nicht reproduziert werden konnten und dadurch die starke Streuung der Werte verursachen.

Zusammensetzung des Ligninfiltrates

Den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung der im Ligninfiltrat gelösten Abbauprodukte verdeutlichen die in Abb. 4.7 dargestellten Ergebnisse der GC/MS-Analysen. Im Allgemeinen wachsen die Peakflä-

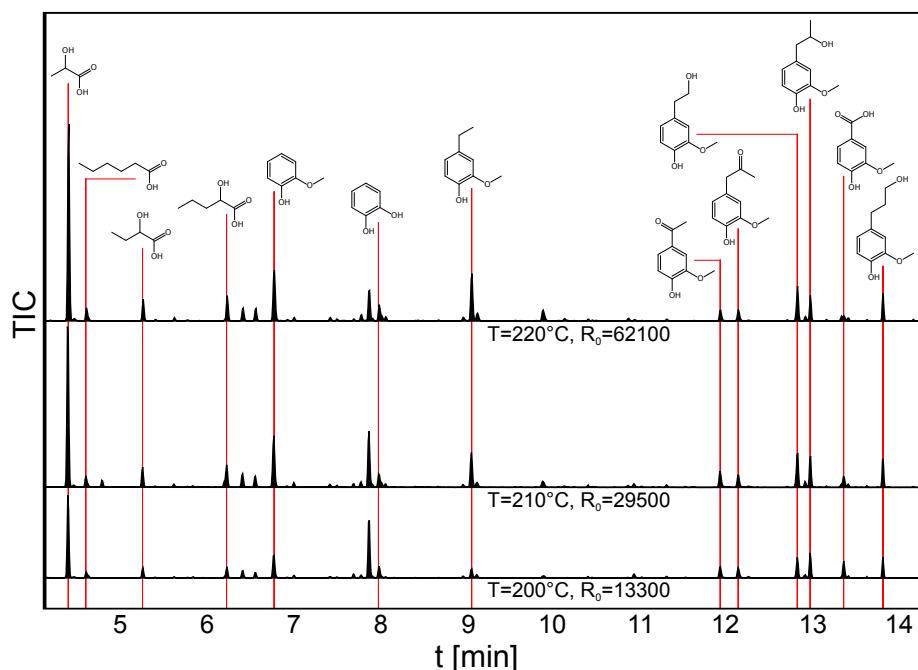


Abbildung 4.7: Auf den internen Standard normierte Totalionenstrom-Chromatogramme von Ligninfiltratextrakten, welche nach Aufschlüssen von Kiefernholz bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen wurden. Die Peaks von Glycerin und des internen Standards wurden ausgeblendet.

chen mit steigendem Belastungsfaktor. Dies gilt sowohl für die aliphatischen Säuren, welche durch Polysaccharidabbau gebildet werden (vgl. Kap. 3.2.1), als auch für die meisten Peaks, welche monomeren Ligninderivaten zugeordnet werden konnten. Je schärfer die gewählten Aufschlussbedingungen, desto umfassender werden die Polysaccharide und das Lignin abgebaut und desto höher sind die Konzentrationen der zugehörigen niedermolekularen Abbauprodukte im Ligninfiltrat.

Im Falle von Milchsäure, 2-Hydroxybutansäure und einiger Ligninabbau- produkte konnten mithilfe vorhandener Kalibrierstandards die Konzentrationen über GC/FID-Analysen bestimmt werden. Anders als die Größenverhältnisse im Totalionenstrom-Chromatogramm vermuten lassen, liegen die Konzentrationen der aromatischen Verbindungen um ein bis zwei Größenordnungen unter der der Milchsäure. Sie machen in Summe nur etwa 2–3% des während des Aufschlusses gelösten Lignins aus. Ein deutlich größerer Teil des gelösten Lignins lässt sich nicht durch die Absenkung des pH-Wertes ausfällen und ist somit ebenfalls im Ligninfiltrat gelöst. Die Konzentrationen

Tabelle 4.1: Als Produkte des Polysaccharidabbaus im Ligninfiltrat gefundene Hydroxycarbonsäuren nach Aufschlüssen bei verschiedenen Temperaturen. Die Reaktionszeit sowie die Kaliumhydroxidkonzentration wurden nicht verändert. Bei der Berechnung der prozentualen Anteile wurden die Unterschiede im Verhältnis aus Molekulargewicht und Anzahl der Kohlenstoffatome berücksichtigt.

T [°C]	R_0 [–]	Milchsäure		2-Hydroxybutansäure		Summen bez.	
		c [$\frac{g}{l}$]	bez. c_{PS} [%]	c [$\frac{g}{l}$]	bez. c_{PS} [%]	c_{PS} [%]	c_{LC} [%]
200	13300	1,20	22,6	0,07	1,5	24,1	5,3
210	29500	1,91	27,9	0,09	1,6	29,5	8,2
220	62100	3,59	40,6	0,14	1,9	42,5	15,4

dieser größtenteils oligomeren Lignine ließen sich nicht mithilfe chromatographischer Methoden bestimmen, können jedoch über die Differenz aus gelöstem und gefälltem Lignin sowie mit der Menge der gelösten Ligninmonomere abgeschätzt werden. Je nach Effektivität der vorangegangenen Ligninfällung bleiben etwa 15–40 % des während des Aufschlusses gelösten Lignins auch nach dem Ansäuern in Lösung.

Die meisten der im Ligninfiltrat enthaltenen Monomere lassen sich im Temperaturbereich bis 200 °C nicht verdampfen und müssen deshalb vor der Analyse im Gaschromatographen derivatisiert werden. Für die Derivatisierung müssen die Substanzen in ein hydroxylgruppenfreies Lösungsmittel überführt werden. Da bei dieser Extraktion jedoch nur ein kleiner Teil der Milchsäure in die Lösemittelphase übergeht, bedeuten im Gaschromatogramm bereits relative kleine Peaks hohe Milchsäurekonzentrationen im Ligninfiltrat. Die in Tab. 4.1 aufgelisteten Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Belastungsfaktor ein immer größerer Anteil der gelösten Polysaccharide zu Hydroxycarbonsäuren abgebaut wird. Bei einem Belastungsfaktor von 62100 werden bereits 42,5 % der gelösten Polysaccharide zu Milch- und 2-Hydroxybutansäure abgebaut. 2-Hydroxypentansäure konnte ebenfalls nachgewiesen, jedoch nicht quantifiziert werden. Die in Tab. A.1 zusammengefassten Ergebnisse anderer Autoren deuten ebenfalls daraufhin, dass beim alkalischen Polysaccharidabbau mit steigender Temperatur verstärkt kurzkettige Säuren wie Milchsäure gebildet werden (vgl. Kap. 3.2.1.3 auf S. 54).

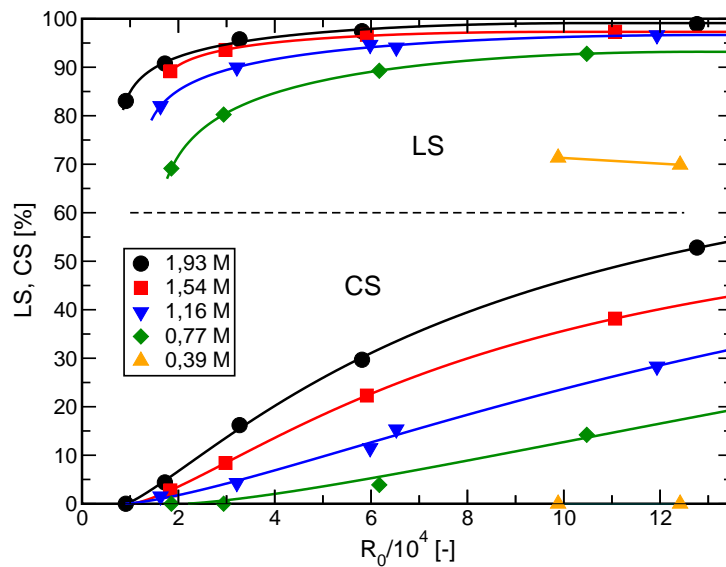


Abbildung 4.8: Kiefernauflösung im Batch-Reaktor: Grad der Delignifizierung und des Celluloseabbaus als Funktionen des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

4.2.2.2 Alkalikonzentration

Der Einfluss der Alkalikonzentration auf den AlkaPolP-Prozess wurde im Rahmen einer Versuchsreihe mit 20 Auflösungen untersucht. Als Rohstoff dienten dabei Kiefernholzschnitzel mit einer Korngröße von 2–4 mm. Die Ergebnisse dieser Experimente wurden bereits veröffentlicht sowie ausführlich diskutiert [146] und sollen daher an dieser Stelle lediglich zusammengefasst werden.

Zellstoffausbeute und Delignifizierung

Der Einfluss der Kaliumhydroxidkonzentration auf den Delignifizierungsgrad von Kiefernholz ist in Abb. 4.8 dargestellt. Der bereits bekannte Zusammenhang zwischen Delignifizierung und Belastungsfaktor (s. Kap. 4.2.2.1) wird hier bestätigt und bleibt auch bei einer Absenkung der Basizität auf bis zu 40 % des üblichen Wertes grundsätzlich erhalten. Dabei wird jedoch mit sinkender Alkalikonzentration bei gleichen Belastungsfaktoren weniger Lignin

³Verwendet mit Genehmigung von HUNDT, M.; ENGEL, N.; SCHNITZLEIN, K.; SCHNITZLEIN, M. G.: Combining the effects of pulping severity and alkali concentration to optimize the lignocellulose-based AlkaPolP biorefinery concept. *Bioresource Technology* 166, S. 411–419, Elsevier, Copyright 2014.

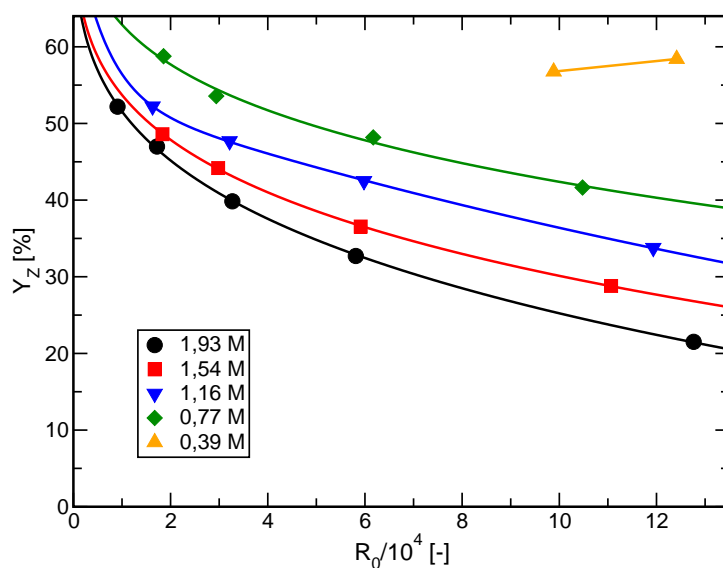


Abbildung 4.9: Kiefernauflösung im Batch-Reaktor: Die Zellstoffausbeute als Funktion des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

gelöst. Rekunen et al. [305] stellten bei der Untersuchung des Kraftprozesses einen ähnlichen Einfluss der Alkalikonzentration fest. Kanungo et al. [170] begründen diesen Zusammenhang mit der bei hohen Alkalikonzentrationen verlangsamten Ligninkondensation. Da mit steigender Alkalikonzentration auch der Dissoziationsgrad der phenolischen Hydroxylgruppen zunimmt, verstärken sich die Abstoßungskräfte zwischen den negativ geladenen Ligninmolekülen [170].

Mit der niedrigsten hier untersuchten Alkalikonzentration wurden lediglich zwei Aufschlüsse durchgeführt, da selbst bei sehr hohen Belastungsfaktoren nur etwa 70 % des Lignins gelöst werden. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, werden die gelösten Polysaccharide in großen Mengen zu aliphatischen Säuren abgebaut. Des Weiteren wird bei der Abspaltung von Acetylgruppen aus den Hemicellulosen Essigsäure freigesetzt. Die gebildeten Säuren neutralisieren einen Teil des Kaliumhydroxids. Weitere Teile der Lauge werden beim Lösen des Lignins und der Extraktstoffe verbraucht. Im Falle der geringsten untersuchten Alkalikonzentration wird auf diese Weise etwa die Hälfte der eingesetzten Lauge während des Aufschlusses neutralisiert. Die Ergebnisse anderer Autoren lassen vermuten, dass der Anteil der neutralisierten Lauge noch größer sein könnte. Rekunen et al. [305] schlossen

Kiefernholz im Kraftprozess mit einer im Verhältnis höheren Alkalimenge auf und stellten fest, dass dabei die Alkalikonzentration in der Aufschlusslösung um 71 % abnahm. Der relative Verlust an Basizität und somit die Abschwächung der Wirksamkeit der Aufschlusslösung ist umso geringer, je größer die ursprünglich eingestellte Alkalikonzentration ist. Pu et al. [300] stellten diesen Zusammenhang für den Kraftaufschluss von Nadelholz fest.

Wie in Kap. 3.2.2.1 auf S. 60 beschrieben, benötigt vor allem die Spaltung nichtphenolischer β -Aryletherbindungen im Lignin relativ hohe Alkalikonzentrationen. Im Falle der geringsten getesteten Alkalikonzentration ist die durch Säurebildung reduzierte Basizität eventuell nicht mehr ausreichend, um die genannten Ligninstrukturen abzubauen und somit die Lignocellulose weiter zu delignifizieren. Kucuk und Demirbas [193] behandelten Fichtenholz in einem Glycerin-Wasser-Gemisch bei einer Alkalikonzentration von 0,41 M und 225 °C über mehrere Stunden und lösten dabei lediglich 19 % des im Holz enthaltenen Lignins. Offensichtlich wird für eine effektive Delignifizierung von Nadelholz in alkalischem Glycerin eine bestimmte Mindestalkalikonzentration benötigt. Im Falle der hier gezeigten Versuche betrug diese Mindestkonzentration 0,77 M.

Der Celluloseabbau wird ebenfalls durch höhere Belastungsfaktoren und Alkalikonzentrationen verstärkt (s. Abb. 4.8). Unter milden Aufschlussbedingungen werden knapp 90 % des Lignins gelöst, während die im Holz enthaltene Cellulose noch nahezu vollständig erhalten bleibt. Ab einem bestimmten Belastungsfaktor wird jedoch auch zunehmend Cellulose gelöst. Dieser kritische Belastungsfaktor ist umso höher, je niedriger die Alkalikonzentration ist. Mit der geringsten untersuchten Alkalikonzentration wurde selbst bei sehr hohen Belastungsfaktoren während der Aufschlüsse noch keine Cellulose gelöst. Auch Gustavsson und Al-Dajani [126] berichten für den alkalischen Sodaaufschluss von Fichtenholz von einem mit steigender Alkalikonzentration zunehmenden Celluloseabbau.

Höhere Alkalikonzentrationen verstärken sowohl das Lösen des Lignins als auch der Cellulose und führen daher bei gleichen Belastungsfaktoren zu geringeren Zellstoffausbeuten (s. Abb. 4.9). Ähnliche Ergebnisse wurden von Rautiainen und Alen [303] für den Kraftaufschluss von Kiefernholz erzielt. Der im vorherigen Abschnitt für eine konstante Alkalikonzentration gezeigte Zusammenhang zwischen Zellstoffausbeute und Belastungsfaktor wurde

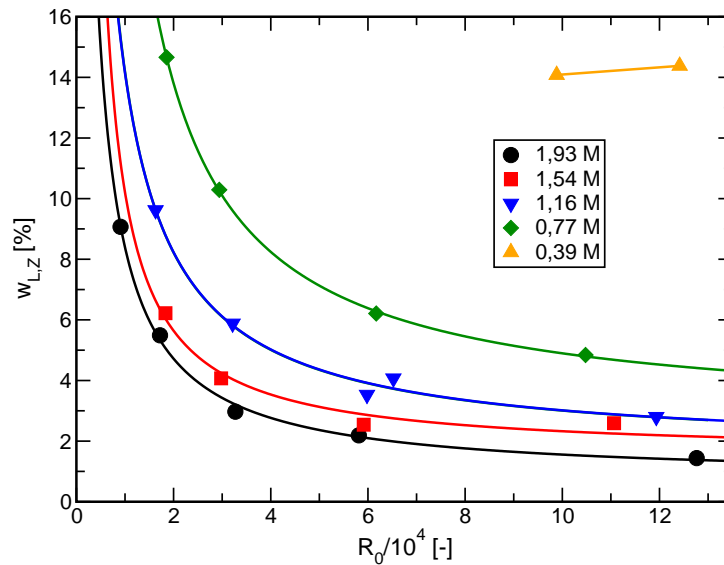


Abbildung 4.10: Kiefernaufschluss im Batch-Reaktor: Der Restligningehalt der Zellstofffraktion als Funktion des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

durch die hier ausgewerteten Versuche bestätigt [146].

Restligningehalt

Auch anhand des Restligningehaltes der Zellstofffraktion wird deutlich, dass höhere Alkalikonzentrationen die Delignifizierung der Lignocellulose unterstützen. Bei gleichen Belastungsfaktoren steigt der Ligningehalt der Zellstoffe mit sinkender Alkalikonzentration. Bei einer Reduzierung der üblichen Alkalikonzentration auf 20 % kann der Restligningehalt des Zellstoffes auch bei hoher thermischer Belastung aufgrund der verschlechterten Delignifizierung nicht unter 14 % abgesenkt werden (s. Abb. 4.10). Im Falle der anderen Alkalikonzentrationen wurde der bereits bekannte Einfluss des Belastungsfaktors auf den Restligningehalt beobachtet [146].

Zellstoffhydrolysierbarkeit und Zuckerausbeute

Die Korrelationen zwischen der Cellulosehydrolysierbarkeit und dem Belastungsfaktor für die untersuchten Alkalikonzentrationen sind in Abb. 4.11 dargestellt. In allen Fällen steigt die Hydrolysierbarkeit mit zunehmender thermischer Belastung. Dabei ist der Anstieg jedoch umso steiler, je höher die

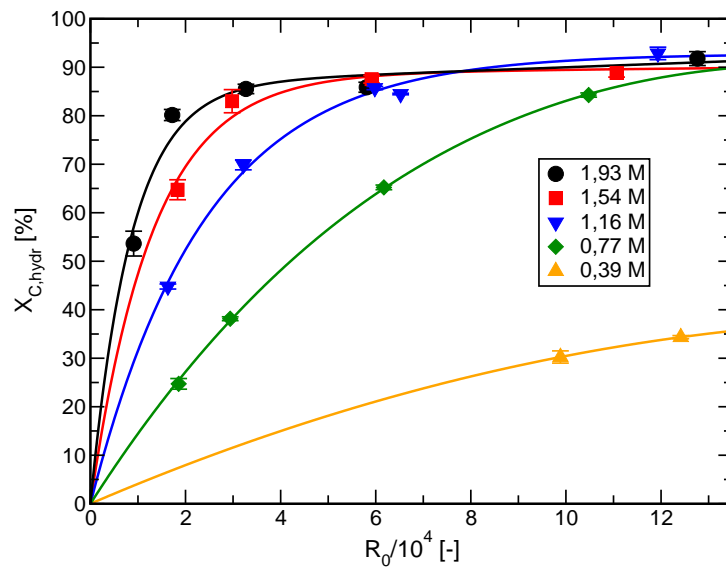


Abbildung 4.11: Kiefernaufschluss im Batch-Reaktor: Die enzymatische Hydrolysierbarkeit der in der ungetrockneten Zellstofffraktion enthaltenen Cellulose als Funktion des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

Alkalikonzentration ist. Mit Ausnahme der niedrigsten Alkalikonzentration nähern sich alle Kurven einem Grenzwert zwischen 90 und 93 % an. Vor Erreichen dieses Grenzwertes werden bei gleichen Belastungsfaktoren mit steigender Alkalikonzentration mehr Hemicellulosen und Lignin gelöst, wodurch die im Zellstoff verbliebene Cellulose für Enzyme leichter zugänglich und abbaubar wird.

Schärfere Aufschlussbedingungen führen zwar zu einer Verbesserung der Cellulosehydrolysierbarkeit, im weiteren Verlauf jedoch auch zu einem verstärkten Celluloseabbau. Die auf das Ausgangsmaterial bezogene Glucoseausbeute nach enzymatischer Hydrolyse steigt daher zunächst mit fortschreitendem Aufschluss, durchläuft ein Maximum und sinkt anschließend entsprechend der abnehmenden Zellstoffausbeuten (s. Abb. 4.12). Der Anstieg bis zum Maximum ist umso steiler, je höher die Alkalikonzentration während des Aufschlusses ist. Mit sinkender Alkalikonzentration wird das entsprechende Maximum erst bei höheren Belastungsfaktoren erreicht. Im Falle der geringsten getesteten Alkalikonzentration wurde dieses Maximum aufgrund der begrenzten thermischen Belastung noch nicht beobachtet. Die Höhe der durch nichtlineare Regression ermittelten Maxima nimmt mit sinkender Al-

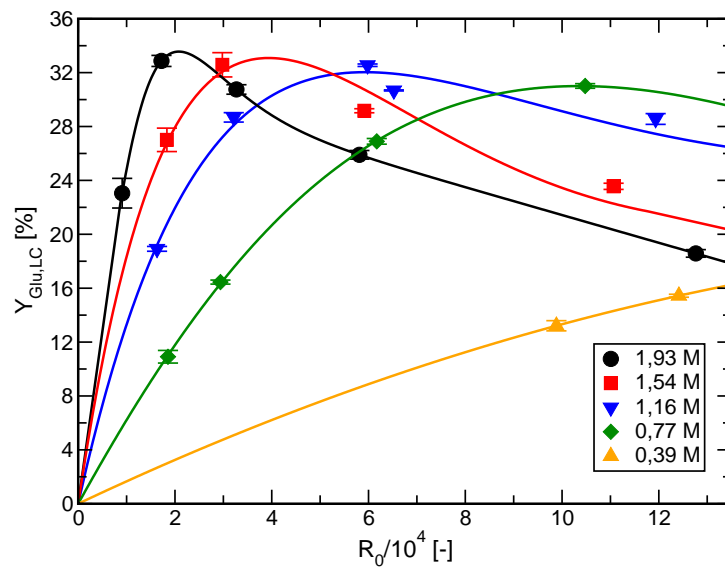


Abbildung 4.12: Kiefernaufschluss im Batch-Reaktor: Die auf die Holzmasse bezogene Glucoseausbeute nach enzymatischer Hydrolyse der ungetrockneten Zellstofffraktion als Funktion des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

kalikonzentration leicht ab [146].

Molekulargewicht und Ausbeute des Lignins

Wie in Abb. 4.13 deutlich wird, hat die gewählte Alkalikonzentration keinen erkennbaren Einfluss auf das massenmittlere Molekulargewicht der aus der Schwarzlauge gefällten Ligninfraktion. Bezüglich des Belastungsfaktors zeigen die Werte des Molekulargewichtes jedoch den bereits bekannten Verlauf (vgl. Abb. 4.5 auf S. 93). Da in dieser Versuchsreihe jedoch keine extremen Reaktionsbedingungen angewendet wurden, konnte kein Wiederanstieg des Molekulargewichtes beobachtet werden.

Es kann nur das Lignin aus der Schwarzlauge gefällt werden, welches vorher aus der Lignocellulose herausgelöst wurde. Wie in Abb. 4.14 (links) erkennbar ist, lässt sich die gewonnene Ligninmenge jedoch nicht einfach steigern, indem mehr Lignin gelöst wird. Ab einem kritischen Delignifizierungsgrad von etwa 90 % sinkt die Ligninausbeute, obwohl während des Aufschlusses mehr Lignin gelöst wird. Wie in Kap. 3.2.2.3 auf S. 64 dargelegt wurde, entstehen während alkalischer Aufschlussprozesse im Lignin neue phe-

4.2 AUFSCHLUSS IM BATCH-REAKTOR

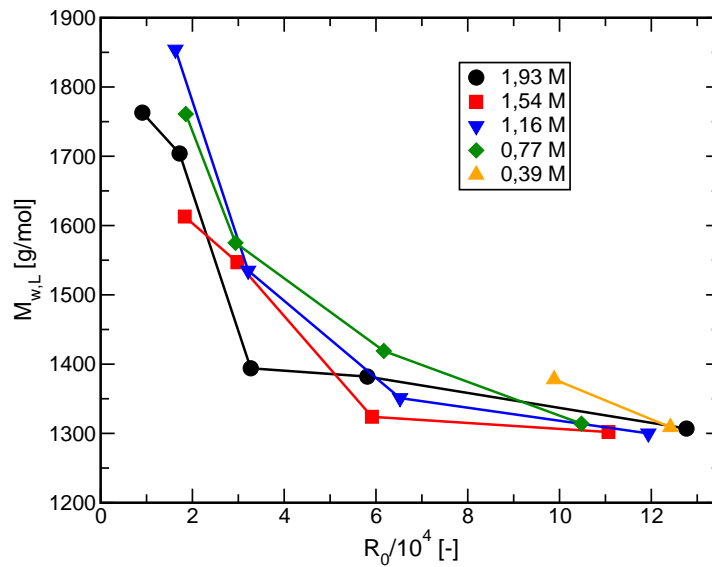


Abbildung 4.13: Kiefernauflösung im Batch-Reaktor: Das massenmittlere Molekulargewicht der Ligninfraktion als Funktion des Belastungsfaktors bei verschiedenen Alkalikonzentrationen (in leicht abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

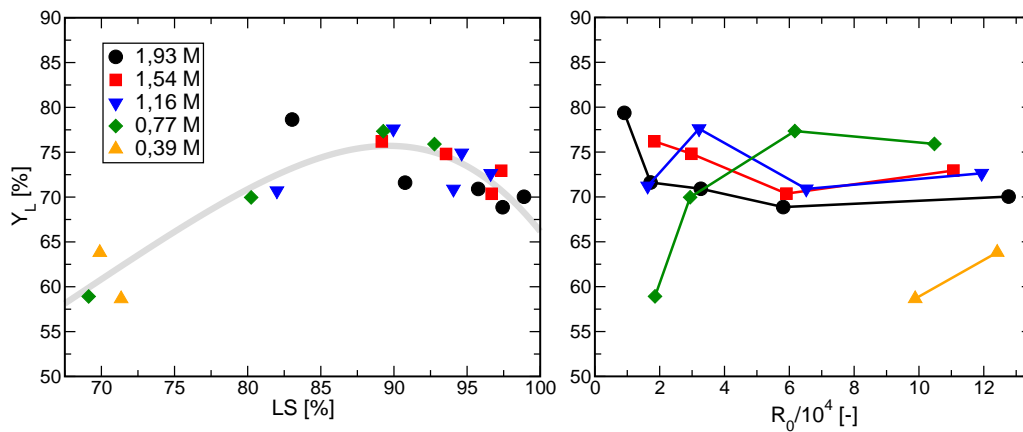


Abbildung 4.14: Durch Fällung aus Kiefern-schwarzlauge erreichte Lignin-ausbeuten bezüglich der im Holz enthaltenen Ligninmenge in Abhängigkeit des Delignifizierungsgrades (links) und des Belastungsfaktors (rechts) für verschiedene Alkalikonzentrationen. Die rechte Abbildung wurde bereits in leicht abgeänderter Form veröffentlicht [146]³.

nolische Hydroxylgruppen, wodurch die Ligninmoleküle hydrophiler werden. Dieser Vorgang sorgt zusammen mit dem abnehmenden Molekulargewicht der Lignine mit fortschreitendem Aufschluss für eine verbesserte Löslichkeit der Ligninmoleküle, was deren Ausfällung durch Ansäuern der Schwarzlauge erschwert.

Da der kritische Delignifizierungsgrad mit zunehmender Alkalikonzentration schon bei geringeren Belastungsfaktoren erreicht wird, nehmen die erzielten Ligninausbeuten auch bereits ab geringeren Belastungsfaktoren wieder ab (s. Abb. 4.14, rechts). Für die beiden höchsten angewendeten Alkalikonzentrationen liegen die Maxima wahrscheinlich bei im Vergleich zum untersuchten Bereich kleineren, für die niedrigste Alkalikonzentration dagegen bei höheren Werten. Lediglich für zwei der fünf Alkalikonzentrationen wurden im untersuchten Bereich schwach ausgeprägte Maxima gefunden [146].

4.2.2.3 Modifizierter Belastungsfaktor

Wie gezeigt wurde, verstärkt eine Erhöhung der Alkalikonzentration den AlkaPolP-Aufschluss ähnlich wie eine Verlängerung der Reaktionszeit oder eine Erhöhung der Reaktionstemperatur. Deshalb bietet es sich an, den Ansatz für den Belastungsfaktor so zu modifizieren, dass dieser auch als gemeinsame Reaktionskoordinate für Aufschlüsse bei verschiedenen Alkalikonzentrationen genutzt werden kann. Welche Ansätze andere Autoren für die Einbeziehung der Katalysatorkonzentration in die Berechnung des Belastungsfaktors wählten, wurde bereits in einer anderen Publikation ausführlich dargestellt [146]. Weiterhin wurde erläutert, warum für den AlkaPolP-Prozess letztlich der in Gl. 4.13 gezeigte Ansatz für die Berechnung des modifizierten Belastungsfaktors R'_0 ausgewählt wurde.

$$R'_0 = R_0 \cdot c_{\text{OH}^-}^n \quad (4.13)$$

Da die Alkalikonzentration die verschiedenen Zielgrößen des AlkaPolP-Prozesses jedoch in unterschiedlichem Ausmaß beeinflusst, musste deren Exponent (n in Gl. 4.13) für jede dieser Zielgrößen bestimmt werden. Die dabei praktizierte Vorgehensweise wurde in der bereits genannten Veröffentlichung ausführlich beschrieben und soll hier lediglich am Beispiel der auf die Holzmasse bezogenen Glucoseausbeute erklärt werden.

Zu Beginn wurden von den 20 Datensätzen genau 15 für die Regressionsanalysen ausgewählt. Dabei wurde darauf geachtet, dass die verbleibenden fünf Datensätze jeweils einen Versuch jeder angewendeten Alkalikonzentration enthalten und dabei einen möglichst großen Bereich des Reaktionsfortschrittes abdecken. Diese fünf Datensätze wurden anschließend für die Validierung der gefundenen Regressionen genutzt [146]. Werden diese Validierungsdaten aus Abb. 4.12 auf S. 102 entfernt, so verbleiben immer noch 15 in Abhängigkeit des Belastungsfaktors stark streuende Werte der Glucoseausbeute, welche nicht durch eine einzelne Regressionskurve beschrieben werden können.

Es wurde daher ein möglichst einfacher funktioneller Zusammenhang gesucht, der als Argument den in Gl. 4.13 gezeigten Ansatz enthält und für eine Beschreibung der Zielgröße geeignet ist. Im Falle der Glucoseausbeute fiel die Wahl auf die Funktion $Y_{\text{Glu,LC}} = \frac{abx}{(b+x)(c+x)} + d + ex$, wobei x für R'_0 steht. Nun wurde ein Wert für den Exponenten n benötigt, bei dem der Einfluss der Alkalikonzentration kompensiert wird und die Werte der Glucoseausbeute durch eine einzige Regressionskurve repräsentiert werden können. Beginnend bei 0,1 wurde der Exponent schrittweise um 0,1 erhöht. Nach jeder Erhöhung wurden die Werte der Glucoseausbeute mit einer Regressionsfunktion der Form $Y_{\text{Glu,LC}} = f(R'_0)$ angepasst und der zugehörige Regressionskoeffizient R_{reg}^2 ermittelt. Die auf diese Weise im Bereich von $0,1 \leq n \leq 4$ bestimmten Werte des Regressionskoeffizienten sind in Abb. 4.15 (links) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für $n = 2,0$ die beste Anpassung mit einem Wert für R_{reg}^2 von 0,9795 erzielt wurde. Mit dem gefundenen Wert des Exponenten n lassen sich die 15 Datensätze der Glucoseausbeute in guter Näherung unabhängig von der Alkalikonzentration durch eine einzige Regressionskurve darstellen (s. Abb. 4.15, links). Die fünf verbliebenen Validierungsdatensätze werden ebenfalls in guter Näherung mit der gefundenen Anpassung beschrieben. Der entsprechende Wert des Regressionskoeffizienten für die Validierung R_{val}^2 beträgt 0,9893. Die Funktionsgleichungen sowie die gefundenen Werte der Exponenten und Regressionskoeffizienten der übrigen Prozesszielgrößen sind in der bereits genannten Veröffentlichung zu finden [146].

Bei einem Vergleich der Abbildungen 4.12 und 4.15 wird deutlich, wie durch die Modifikation des Belastungsfaktors die fünf Kurven der verschiedenen Alkalikonzentrationen in einer einzigen, von der Alkalikonzentration

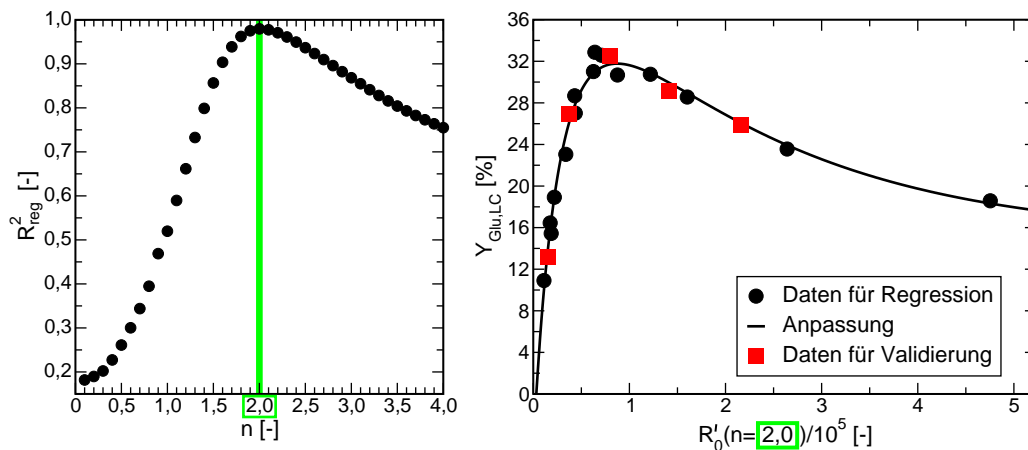


Abbildung 4.15: Ermittlung und Bewertung des modifizierten Belastungsfaktors am Beispiel der Glucoseausbeute nach enzymatischer Hydrolyse der ungetrockneten Zellstofffraktion: Ermittlung des Exponenten zur Berechnung von R'_0 (links) und Validierung der gefundenen Funktion zur Anpassung der experimentellen Daten (rechts, in abgeänderter Form bereits veröffentlicht [146]³).

unabhängigen Kurve zusammengefasst werden können. Mit diesem funktionellen Zusammenhang ist es nun möglich, für eine im untersuchten Bereich beliebige Kombination aus Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur und Alkalikonzentration, die nach der enzymatischen Hydrolyse resultierende Glucoseausbeute vorherzusagen bzw. für eine vorgegebene Glucoseausbeute geeignete Aufschlussbedingungen zu berechnen [146].

4.2.3 Einflüsse der Rohstoffeigenschaften

Die Produktausbeuten und -eigenschaften des Lignocelluloseaufschlusses werden nicht nur durch die Reaktionsbedingungen, sondern in hohem Maße auch durch die eingesetzte Biomasse bestimmt. Am offensichtlichsten ist der Einfluss des verwendeten Rohstoffes natürlich dann, wenn unterschiedliche Typen wie Nadel- und Laubhölzer oder Grasartige aufgeschlossen werden. Diese unterscheiden sich nicht nur äußerlich, sondern auch in den Anteilen und Strukturen ihrer Hauptbestandteile (vgl. Kap. 2.1). Aufgrund dieser Unterschiede ist beispielsweise Nadelholz in der Regel widerstandsfähiger als andere Lignocellulosen und somit nur mit höherem Aufwand aufzuschließen (vgl. Kap. 2.2). In Abb. 4.16 sind Ausschnitte aus den Infrarotspektren von

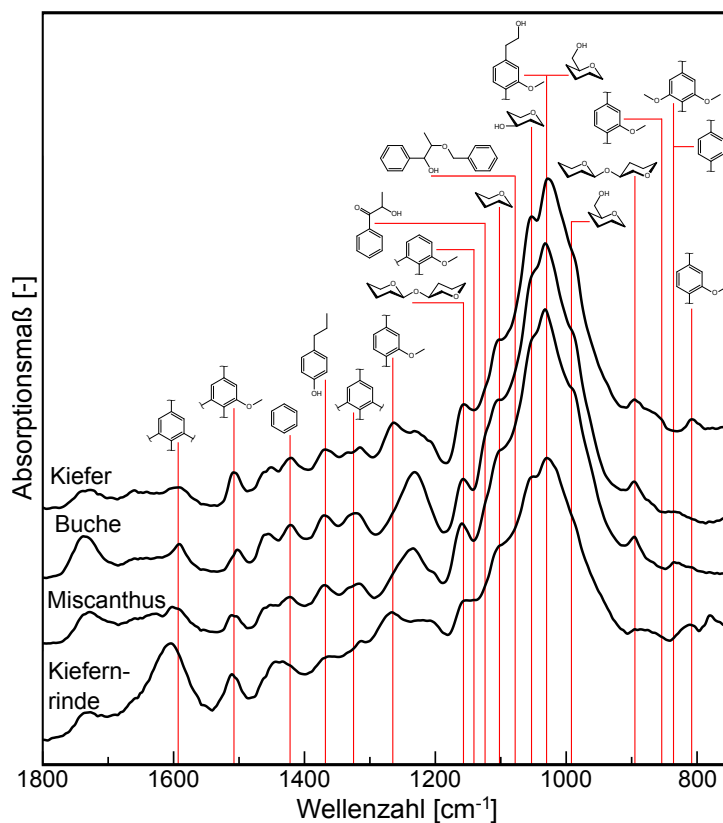


Abbildung 4.16: Vergleich der Infrarotspektren verschiedener Lignocellulosen, welche als Rohstoffe für den AlkaPolP-Prozess eingesetzt wurden. Die Banden wurden mithilfe der in Tab. B.1 auf S. 305 aufgeführten Literaturdaten interpretiert.

vier verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten, Lignocellulosen dargestellt. In allen Fällen ist der für unbehandelte Lignocellulose typische Spektrenverlauf zu erkennen. Werden jedoch die Höhen und Formen der einzelnen Banden miteinander verglichen, lassen sich Unterschiede erkennen, welche durch typspezifische Strukturen hervorgerufen werden.

Selbst innerhalb einer Holzart, wie z. B. *Pinus sylvestris*, können einzelne Individuen, je nach Alter und Standort des Baumes, sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auch innerhalb eines Individuums treten strukturelle Unterschiede z. B. zwischen Kern- und Splintholz, Zug- und Druckholz oder zwischen Früh- und Spätholz auf [89, 92].

Neben der Molekülstruktur und chemischen Zusammensetzung beeinflussen auch die Größe und Form der eingesetzten Lignocellulosepartikel den Aufschlussprozess. Diese haben Auswirkungen auf die spezifische Oberfläche

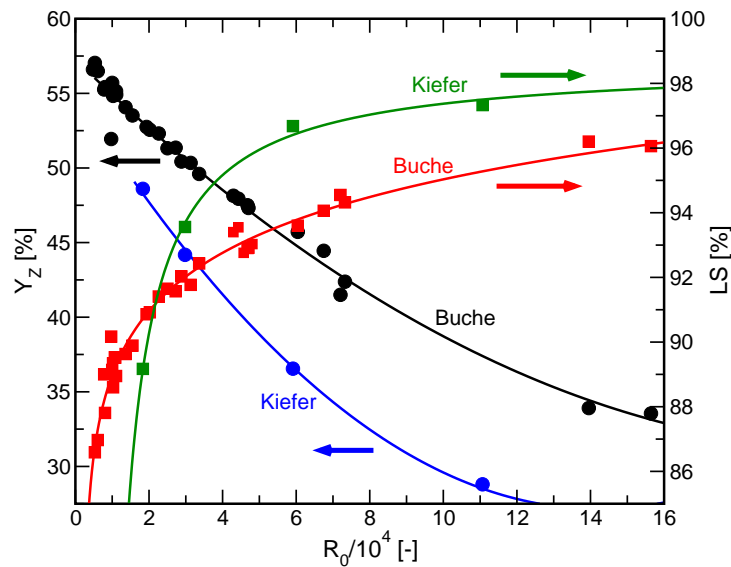


Abbildung 4.17: Zellstoffausbeuten und Delignifizierungsgrade von Kiefern- und Buchenaufschlüssen bei $c_{\text{OH}^-} = 1,54 \text{ M}$ als Funktion des Belastungsfaktors (in abgeänderter Form bereits veröffentlicht [148]⁴).

der Teilchen und somit auch auf den Stoff- und Wärmetransport zwischen Biomasse und Aufschlusslösung. Eine gewisse Heterogenität der Lignocellulose lässt sich jedoch auch nicht bei vorheriger Zerkleinerung und Klassierung vermeiden, da die Teilchen auch innerhalb einer engen Partikelgrößenfraktion unterschiedliche Größen und Formen aufweisen.

4.2.3.1 Lignocellulosespezies und Rindenanteil

Zellstoffausbeute und Delignifizierung

Die Verläufe der Zellstoffausbeuten und Delignifizierungsgrade für Kiefern- und Buchenholz sind in Abb. 4.17 als Funktionen des Belastungsfaktors dargestellt. Es wurden dabei nur jene Kiefern- und Buchenaufschlüsse für den Vergleich herangezogen, welche ebenfalls bei einer Alkalikonzentration von 1,54 M durchgeführt wurden. Die Zellstoffausbeuten der untersuchten Kiefern- und Buchenaufschlüsse liegen stets unter denen der Buchenaufschlüsse, auch wenn das Buchenholz unter milden Reaktionsbedingungen deutlich besser delignifiziert wird. Die

⁴Verwendet mit Genehmigung von HUNDT, M.; SCHNITZLEIN, K.; SCHNITZLEIN, M. G.: Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of hardwood: Effect of pulping severity and pulp composition on cellulase activity and overall sugar yield. *Bioresource Technology* 136, S. 672–679, Elsevier, Copyright 2013.

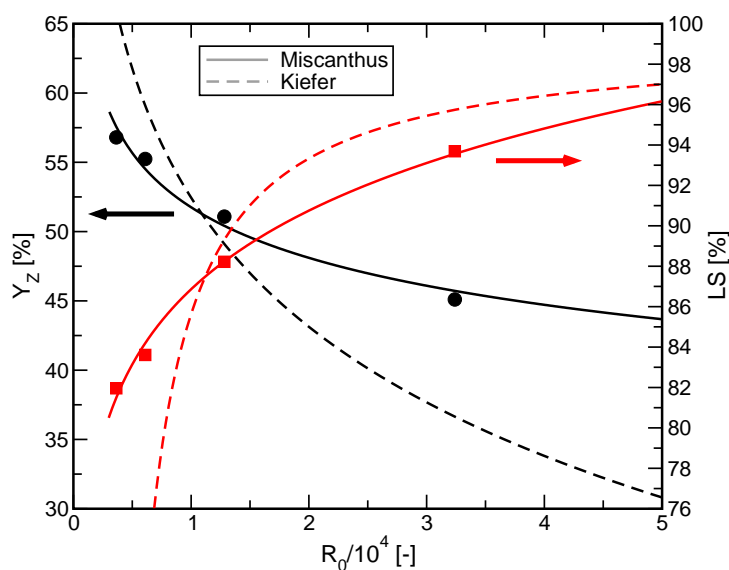


Abbildung 4.18: Zellstoffausbeuten und Delignifizierungsgrade von Kiefern- und Miscanthusaufschlüssen bei $c_{\text{OH}^-} = 1,93 \text{ M}$ als Funktion des Belastungsfaktors. Die gestrichelten Linien stellen die Trendkurven für Kiefer aus Abb. 4.2 dar.

im Falle von Laubhölzern höheren Zellstoffausbeuten sind typisch für alkalische Aufschlussprozesse, da Laubhölzer einen höheren Anteil an Xylan aufweisen, welches relativ widerstandsfähig gegen alkalischen Abbau ist [329].

Ab einem Delignifizierungsgrad von etwa 91 % ist das im Buchenzellstoff verbliebene Lignin resistenter gegen alkalischen Abbau. In Kap. 2.1.1.4 wurde gezeigt, dass das Lignin in Hölzern vor allem mit Hemicellulosen sogenannte Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe bildet. Es wurde außerdem bereits gezeigt, dass die erhaltenen Buchenzellstoffe deutlich höhere Xylananteile aufweisen als vergleichbare Kiefernzellstoffe. Eventuell ist das Restlignin in weit aufgeschlossenem Buchenholz zu einem großen Anteil in Lignin-Kohlenhydrat-Komplexen über kovalente Bindungen mit Xylan verknüpft und so in einem gewissen Maße vor weiterem alkalischen Abbau geschützt.

Der entsprechende Vergleich zwischen Kiefernholz und Miscanthus zeigt ein ähnliches Bild (s. Abb. 4.18). Zunächst wird Miscanthus effektiver delignifiziert. Ab einem Delignifizierungsgrad von etwa 88 % scheint das verbliebene Lignin jedoch auch hier im Vergleich zum Kiefernholz resistenter gegen weiteren alkalischen Abbau zu sein. Auch Miscanthus weist ähnlich wie Buchenholz einen gegenüber Kiefernholz deutlich höheren Xylangehalt

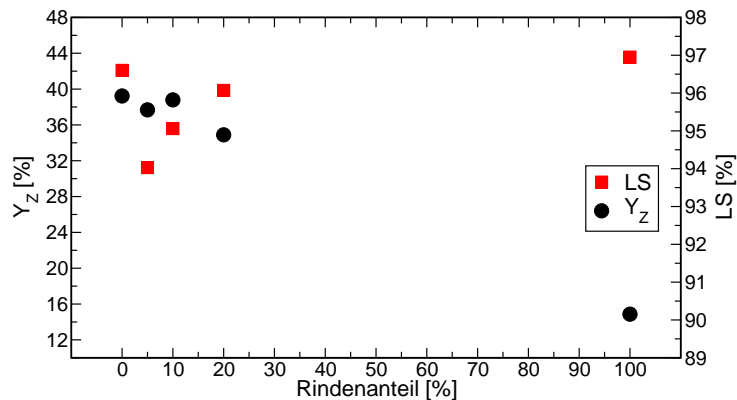


Abbildung 4.19: Einfluss des Rindenanteils auf die Zellstoffausbeute und Delignifizierung von Kiefer bei Belastungsfaktoren von 29150–34590.

auf. Somit könnten auch hier Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe die Ursache für die schwierigere Entfernung des Restlignins sein. Es kann jedoch festgehalten werden, dass auch grasartige Lignocellulose durch den AlkaPolP-Prozess innerhalb weniger Minuten effektiv delignifiziert wird.

Der höhere Anteil an alkalistabilem Xylan ist auch die Ursache für die im Vergleich zum Kiefernholz höheren Zellstoffausbeuten. Lediglich bei sehr milden Bedingungen ($R_0 < 10000$) ergeben die Miscanthusaufschlüsse aufgrund der in diesem Bereich höheren Ligninlöslichkeit geringere Zellstoffausbeuten. Außerdem weist Miscanthus einen deutlich höheren Anteil an Extraktstoffen auf, welche ebenfalls während alkalischen Aufschlüssen gelöst werden (vgl. Kap. 3.3.2).

Um den Einfluss von Rindenbestandteilen auf den AlkaPolP-Prozess zu untersuchen, wurden Mischungen aus Kiefernholz und dessen Rinde mit Rindenanteilen von 0, 5, 10, 20 und 100 % unter möglichst gleichen Bedingungen aufgeschlossen. Abb. 4.19 zeigt die Zellstoffausbeuten und Delignifizierungsgrade dieser Versuche. Ein Zusammenhang zwischen der Ligninlöslichkeit und dem Rindenanteil kann nicht festgestellt werden. Unabhängig vom Mischungsverhältnis wurden zwischen 94 und 97 % des in der Lignocellulose enthaltenen Lignins gelöst. Kotani et al. [186] untersuchten den Kraftaufschluss von Fichtenholz mit Rindenanteilen von 0, 10 und 20 % und beobachteten eine sich mit steigender Rindenbeimischung verlangsamende Delignifizierung. Der Ligninabbau während des AlkaPolP-Prozesses wird dagegen selbst von höheren Rindenanteilen nicht beeinträchtigt, da das in der Rinde enthaltene

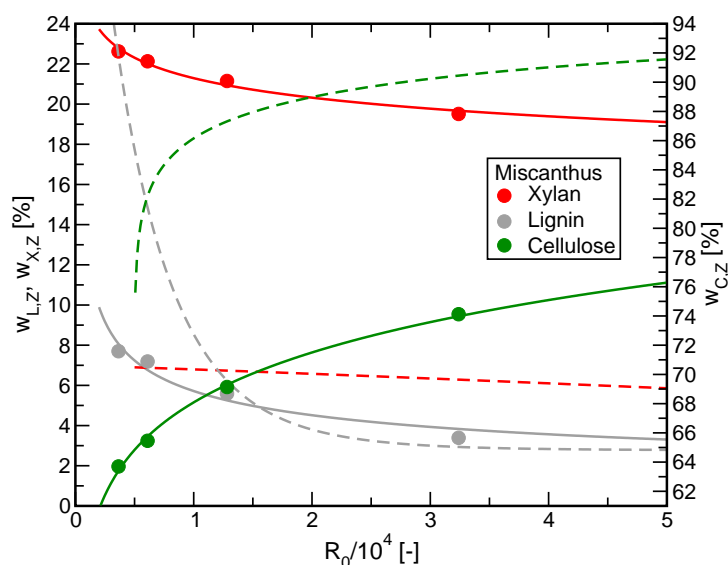


Abbildung 4.20: Die Zusammensetzung von Zellstoffen aus Kiefern- und Miscanthusaufschlüssen bei $c_{\text{OH}^-} = 1,93 \text{ M}$ als Funktion des Belastungsfaktors. Die gestrichelten Linien stellen die Trendkurven für Kiefer aus Abb. 4.3 dar.

Lignin genauso effektiv gelöst wird wie das Holzlignin.

Die Zellstoffausbeute nimmt bis zu einem Rindenanteil von 10 % nur leicht ab. Danach sinkt sie aufgrund des immer weiter abnehmenden Cellulosegehaltes der Mischung und beträgt für reine Rinde schließlich nur noch etwa 15 %. Andere Autoren stellten auch für den Kraftaufschluss von Nadelholz eine mit steigendem Rindenanteil sinkende Zellstoffausbeute fest [186, 378]. Melcerova und Melcer [247] behandelten reine Fichtenrinde mit 0,75 M Natronlauge bei 170 °C und erzielten eine Zellstoffausbeute von 26,5 %. Jedoch geben sie für die Rinde einen im Vergleich zur hier untersuchten Kiefernrinde höheren Cellulosegehalt von knapp 30 % an.

Zellstoffzusammensetzung

Die Zusammensetzung der Zellstofffraktion hängt in erster Linie von den Bestandteilen der unbehandelten Lignocellulose ab. Lignin und Mannan werden bereits bei milden Aufschlussbedingungen in großem Umfang gelöst. Cellulose und Xylan zeigen dagegen eine erhöhte Stabilität und reichern sich im Vergleich zum Ausgangsstoff in der Zellstofffraktion an. Die aus Buchenholz gewonnenen Zellstoffe bestanden zu 68–78 % aus Cellulose, zu 19–28 % aus

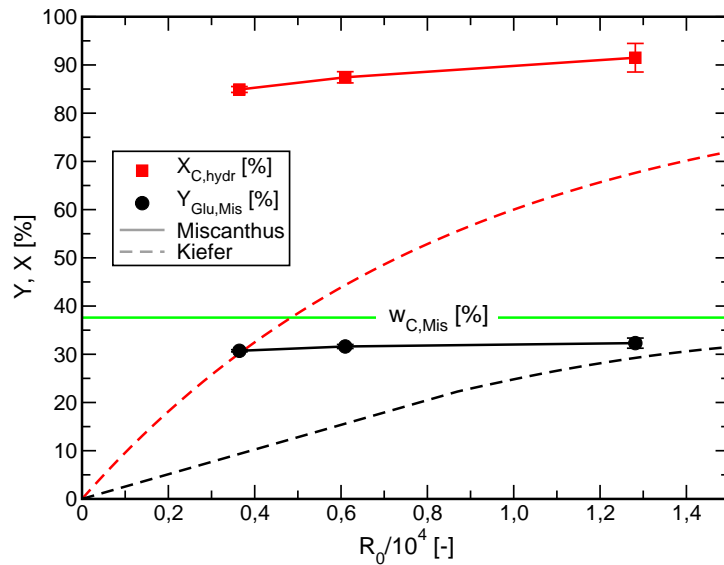


Abbildung 4.21: Enzymatische Hydrolysierbarkeit der Cellulose in ungetrockneten Kiefern- und Miscanthuszellstoffen sowie die zugehörigen Glucoseausbeuten als Funktionen des Belastungsfaktors. Die gestrichelten Linien stellen die Trendkurven für Kiefer aus den Abbildungen 4.11 und 4.12 dar.

Xylan und zu 2,4–5,0 % aus Lignin [148]. Aufgrund des deutlich geringeren Xylangehaltes von Kiefernholz weisen die entsprechenden Zellstoffe auch nur einstellige Xylangehalte auf und bestehen zu etwa 90 % aus Cellulose.

Ein Vergleich der Zusammensetzungen von Miscanthus- und Kiefernzellstoffen in Abhängigkeit des Belastungsfaktors ist in Abb. 4.20 dargestellt. Vor allem nach sehr milden Aufschlüssen ($R_0 < 10000$) weisen die Miscanthuszellstoffe deutlich geringere Ligningehalte auf. Als Folge des höheren Xylangehaltes des Ausgangsstoffes enthalten die Miscanthuszellstoffe mit 19–23 % auch deutlich mehr Xylan als die Kiefernzellstoffe.

Bis zu einem Anteil von 20 % hat die Beimischung von Rinde zu Kiefernholz keinen erkennbaren Einfluss auf die Zusammensetzung der erhaltenen Zellstoffe. Der Ligningehalt schwankt in diesem Bereich zwischen 2,4 und 4,6 %, der Xylangehalt zwischen 6,3 und 6,7 %. Der Zellstoff, welcher aus reiner Kiefernrinde gewonnen wurde, weist einen Restligningehalt von 11,2 % und einen Xylangehalt von 6,5 % auf.

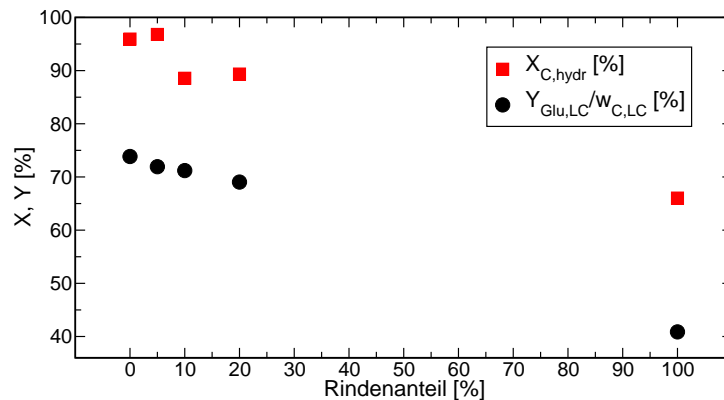


Abbildung 4.22: Einfluss des Rindenanteils auf die Cellulosehydrolysierbarkeit und Glucoseausbeuten von ungetrockneten Kiefernzellstoffen, welche durch Aufschlüsse mit Belastungsfaktoren von 29150–34590 gewonnen wurden.

Zellstoffhydrolysierbarkeit und Zuckerausbeute

Die in den Buchenzellstoffen enthaltenen Polysaccharide wurden durch Cellulasen zu 85–95 % hydrolysiert. Dabei konnte kein eindeutiger Einfluss des Belastungsfaktors des vorangegangenen Aufschlusses festgestellt werden. Die auf die Holzmasse bezogene Glucoseausbeute hing somit hauptsächlich von der Zellstoffausbeute ab und nahm folglich mit steigendem Belastungsfaktor ab [148].

Wie aus Abb. 4.21 hervorgeht, werden auch die aus Miscanthusaufschlüssen gewonnenen Zellstoffe effektiv enzymatisch hydrolysiert, obwohl sie unter zum Teil sehr milden Aufschlussbedingungen erzeugt wurden. Somit werden nach vergleichbaren Aufschlüssen deutlich bessere Hydrolysierbarkeiten und höhere Zuckerausbeuten als im Falle von Kiefernholz erreicht. Selbst ohne eine Optimierung des Prozesses wurden bereits 86 % der in Miscanthus enthaltenen Cellulose nach der Zellstoffhydrolyse in Form von Glucose gewonnen.

Wie sich ein steigender Rindenanteil auf die Hydrolysierbarkeit des Zellstoffes auswirkt, ist in Abb. 4.22 dargestellt. Bis etwa 5 % Rindenbeimischung wurde die enzymatische Hydrolyse des Zellstoffes nicht spürbar beeinträchtigt. Auch bei Rindenanteilen von 10 und 20 % wurden noch fast 90 % der in den Zellstoffen enthaltenen Cellulose in Glucose umgewandelt. Der aus reiner Kiefernrinde gewonnene Zellstoff wurde jedoch nur noch zu 66 % enzymatisch abgebaut. Wahrscheinlich verbleiben in den Rindenzellstoffen größere Anteile

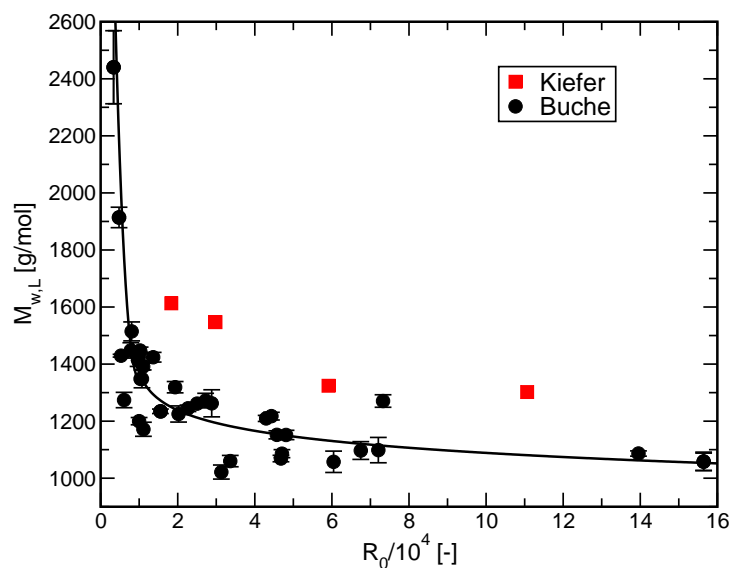


Abbildung 4.23: Massenmittlere Molekulargewichte der Ligninfraktionen aus Buchen- und Kiefernauflüssen bei $c_{\text{OH}^-} = 1,54 \text{ M}$ als Funktion des Belastungsfaktors.

an enzyminhibierenden Substanzen, welche eine Verringerung der Hydrolyseausbeuten zur Folge haben. Etwas deutlicher fällt die Abnahme der Glucoseausbeute, welche auf die in der Lignocellulosemischung enthaltene Cellulose bezogen wird, aus. Ursächlich dafür ist der im Vergleich zu Kiefernholz verstärkte Abbau der Rindencellulose während des Aufschlussprozesses.

Molekulargewicht und Ausbeute des Lignins

Sowohl für Kiefern- als auch für Buchenholz nimmt das massenmittlere Molekulargewicht der aus der Schwarzlauge gefällten Ligninfraktion mit steigendem Belastungsfaktor ab (vgl. Kap. 4.2.2.1). Dabei liegen die Werte des Nadelholzlignins stets über denen von Laubholz (s. Abb. 4.23). Aufgrund der bereits in Kap. 2.1.1.3 auf S. 14 beschriebenen strukturellen Unterschiede zwischen Nadel- und Laubholzlignin ist das letztere anfälliger für alkalischen Abbau und weist daher bei vergleichbaren Aufschlussbedingungen niedrigere Molekulargewichte auf. Wallmo et al. [366] gewannen Lignine aus Kraftschwarzlaugen von Nadel- und Laubholz und bestimmten für das Laubholzlignin einen deutlich höheren Anteil an säurelöslichem Lignin sowie ein deutlich geringeres Molekulargewicht. Tab. 4.2 listet die massenmittleren Molekulargewichte der Ligninfraktionen unterschiedlicher Herkunft nach vergleichbaren

Tabelle 4.2: Einfluss der Lignocellulosespezies auf das Molekulargewicht der Ligninfraktion und das integrale dekadische Absorptionsmaß des Ligninfiltrates.

Lignocellulose	R_0 [-]	$M_{w,L}$ [$\frac{g}{mol}$]	$A_{\lambda,250-600}$ [nm]
Kiefer	44300	1304	92,9
50 % Rindenanteil		1602	112,3
Kiefer	29500	1353	82,8
Buche	30200	1126	125,3
Birke	29600	1171	114,6
Miscanthus	32400	1281	110,4

Aufschlüssen auf. Dabei ordnet sich das aus Miscanthus gewonnene Lignin zwischen denen aus Nadel- und Laubholz ein. Durch die Beimischung von Rinde erhöhte sich das Molekulargewicht des ausgefällten Lignins deutlich.

Die grundlegenden strukturellen Unterschiede zwischen den aus verschiedenen Lignocellulosen gewonnenen Ligninfraktionen lassen sich durch einen Vergleich der entsprechenden Infrarotspektren nachvollziehen (s. Abb. 4.24). Am auffälligsten sind die Unterschiede in den Banden, welche die drei Grundtypen Guajacyl-, Syringyl- und Hydroxyphenyllignin repräsentieren. Die Banden bei 1265, 1141 und 1030 cm^{-1} werden vorrangig durch Guajacylstrukturen hervorgerufen und sind vor allem im Spektrum des Kiefernignins ausgeprägt. Eine für den Syringyltyp charakteristische Bande bei 836 cm^{-1} ist dagegen nur in den Spektren von Buchen- und Miscanthuslignin vorhanden. Diese Beobachtungen stimmen mit den unterschiedlichen Anteilen der Lignintypen in Nadel- und Laubhölzern sowie Grasartigen überein (vgl. Tab. 2.2 auf S. 13).

Bezüglich der erzielten Ligninausbeuten lässt sich ebenfalls ein Einfluss der eingesetzten Lignocellulosespezies erkennen. Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, wurden mit Kiefernholz (60–80 %) im Vergleich zu Buchenholz (40–60 %) höhere Ligninausbeuten erzielt, obwohl in beiden Fällen während der Aufschlüsse mehr als 90 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst wurden. Die Ursache für die Unterschiede in der Ligninausbeute liegt demnach in einer für Buchenholz weniger effektiven Ligninfällung. Gründe für die höhere Restlöslichkeit des Buchenlignins sind dessen geringeres Molekulargewicht sowie die bereits erwähnten strukturellen Unterschiede

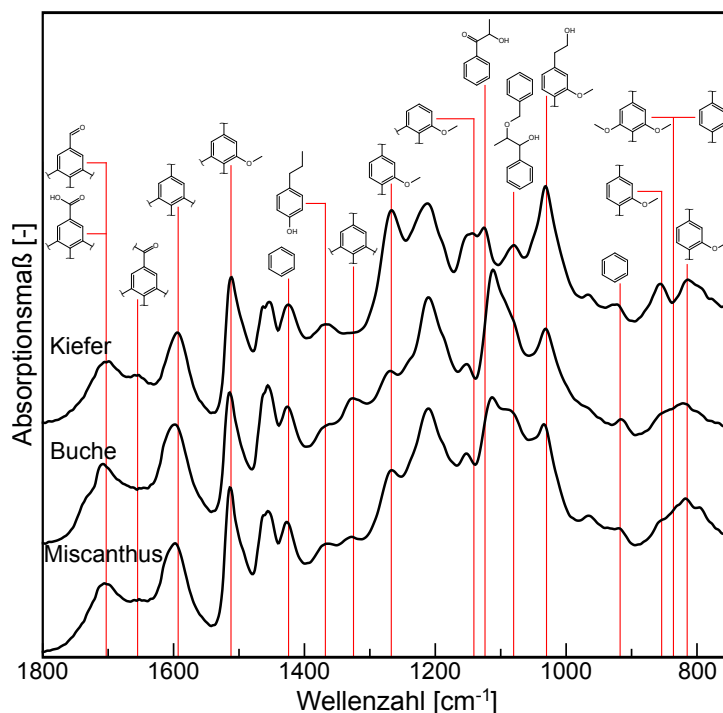


Abbildung 4.24: Vergleich der Infrarotspektren von Ligninen, welche unter ähnlichen Bedingungen aus Kiefer, Buche und Miscanthus gewonnen wurden. Die Banden wurden mithilfe der in Tab. B.1 auf S. 305 aufgeführten Literaturdaten interpretiert.

(vgl. S. 14). Auch andere Autoren berichten für Laubholzschwarzlaugen von höheren Anteilen an säurelöslichem Lignin [365, 403]. Die Ligninausbeuten aus Miscanthus liegen zwischen 50 und 60 % und ordnen sich ähnlich wie das Molekulargewicht des Lignins zwischen Kiefern- und Buchenholz ein.

Die Beimischung von Rinde hat bis zu einem Anteil von 20 % keinen eindeutigen Einfluss auf die Ligninausbeute. Nach dem Aufschluss von reiner Kiefernrinde wurde jedoch eine deutlich höhere Ausbeute von 91 % erreicht. Möglicherweise sorgen besondere strukturelle Eigenschaften des Rindenlignins für dessen geringere Restlöslichkeit in der angesäuerten Schwarzlauge. Diese wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht.

Das nach der Ligninfällung verbliebene integrale dekadische Absorptionsmaß des Ligninfiltrates wird vorrangig von UV-aktiven Ligninderivaten bestimmt und kann daher als ein Maß für die Restligninkonzentration verwendet werden. Die in Tab. 4.2 aufgeführten Werte zeigen, dass die Restligninkonzentration in den Ligninfiltraten mit zunehmendem Molekularge-

wicht der Ligninfraktionen abnimmt. Es bestätigt sich damit die generelle Annahme, dass die Löslichkeit einer Substanz mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Lediglich der Wert des Aufschlusses mit 50 % Rindenbeimischung passt nicht in dieses Bild. Aufgrund des sehr hohen Ligningehaltes der Rinde, ist die Ligninkonzentration der Schwarzlauge ebenfalls erhöht. Selbst nach einer sehr effektiven Ligninfällung verbleiben absolut gesehen trotzdem mehr UV-aktive Substanzen im Ligninfiltrat und bewirken dessen hohes Absorptionsmaß.

Bestandteile des Ligninfiltrates

Die Wahl des Rohstoffes hat erwartungsgemäß auch einen Einfluss auf die Zusammensetzung des resultierenden Ligninfiltrates. Die Totalionenstrom-Chromatogramme für Ligninfiltrate aus Aufschlüssen unterschiedlicher Biomassen sind in Abb. 4.25 dargestellt. Die Ligninfiltrate der Laubhölzer und von Miscanthus enthalten deutlich mehr 2-Hydroxybutansäure als die Filtrate aus Aufschlüssen von Kiefernholz, was mit den in Tab. A.1 auf S. 297 dargestellten Literaturwerten übereinstimmt. Im Chromatogramm von Miscanthus fällt der große Peak für 4-Ethylphenol auf, welcher in den anderen Chromatogrammen nicht vorhanden ist. Da diese Verbindung keine Methoxylgruppe aufweist, leitet sie sich wahrscheinlich von Ligninbausteinen des Hydroxyphenyltyps ab, welcher vor allem im Lignin von Grasartigen, zu denen Miscanthus zählt, enthalten ist (vgl. Tab. 2.2 auf S. 13).

Da Nadelholzlignin nahezu keine Syringyleinheiten enthält, wurden Verbindungen dieses Typs nur in den Ligninfiltraten der Laubhölzer und von Miscanthus detektiert. Besonders hervorzuheben sind dabei die großen Peaks für 4-Ethylsyringol im Falle der untersuchten Laubhölzer. 1,2,3-Trihydroxybenzol wurde im Ligninfiltrat von Miscanthus, vor allem aber im Falle der beiden Laubhölzer gefunden. Da diese Substanz jedoch nicht im Kiefernligninfiltrat detektiert wurde, leitet sie sich wahrscheinlich von Syringyleinheiten ab. Wie in Kap. 3.2.2.1 beschrieben, können die Methylphenylether, das heißt die Methoxylgruppen, unter alkalischen Bedingungen aufgespalten werden. Dabei wird Methanol freigesetzt und es verbleibt eine phenolische Hydroxylgruppe am aromatischen Ring. Werden auf diese Weise beide Methoxylgruppen einer Syringyleinheit abgespalten, entsteht eine 1,2,3-Trihydroxybenzolstruktur. Aromatische Verbindungen mit nur einer Methoxylgruppe waren dagegen wie erwartet vor allem in den Ligninfiltraten von

4.2 AUFSCHLUSS IM BATCH-REAKTOR

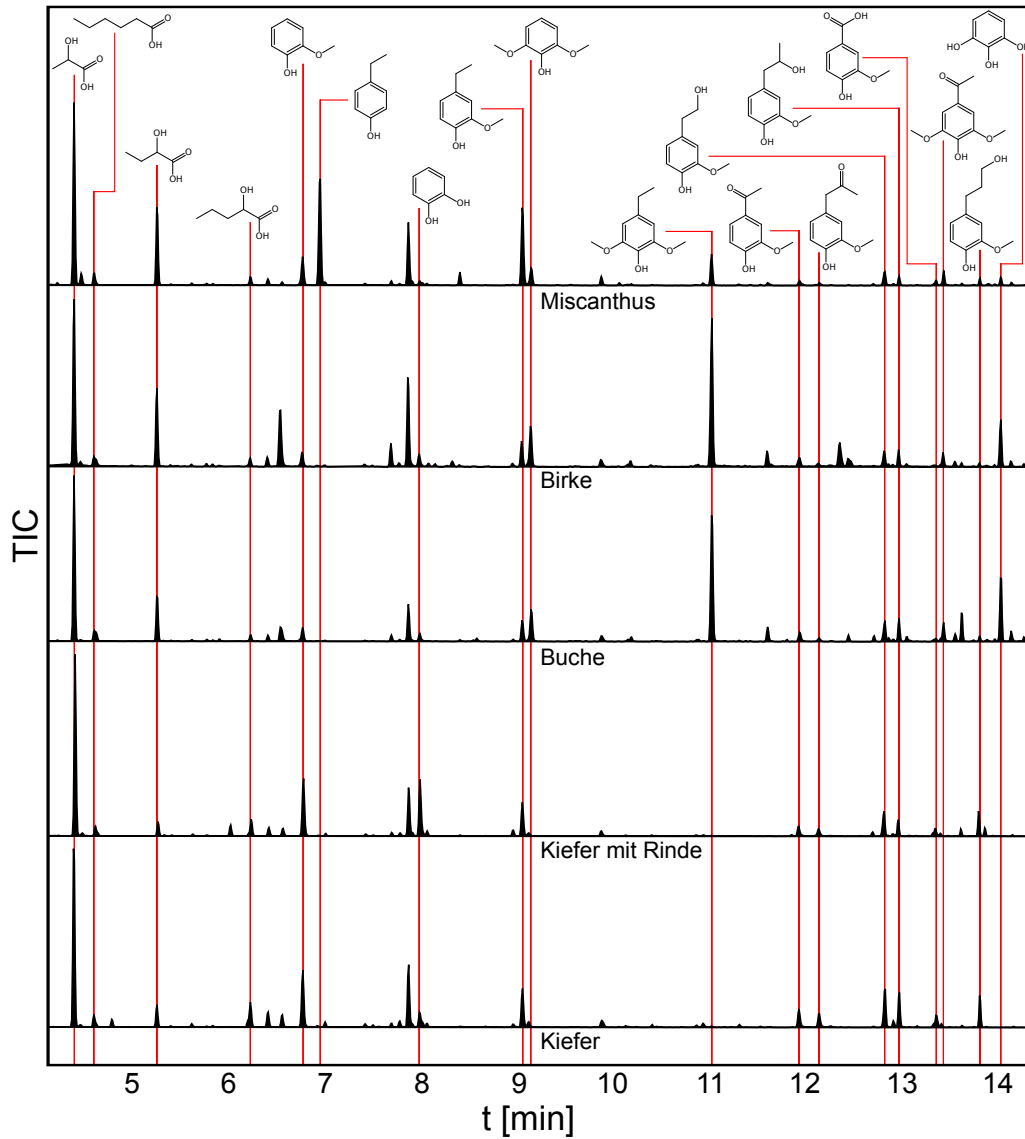


Abbildung 4.25: Auf den internen Standard normierte Totalionenstrom-Chromatogramme von Ligninfiltratextrakten, welche nach Aufschlüssen verschiedener Rohstoffe bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen gewonnen wurden. Die Peaks von Glycerin und des internen Standards wurden ausgeblendet.

Tabelle 4.3: Als Produkte des Polysaccharidabbaus im Ligninfiltrat gefundene Hydroxycarbonsäuren nach Aufschlüssen verschiedener Rohstoffe. Bei der Berechnung der prozentualen Anteile wurden die Unterschiede im Verhältnis aus Molekulargewicht und Anzahl der Kohlenstoffatome berücksichtigt.

	R_0	Milchsäure		2-Hydroxybutansäure		Summen bez.	
		c [$\frac{g}{l}$]	bez. cps [%]	c [$\frac{g}{l}$]	bez. cps [%]	cps [%]	c_{LC} [%]
Lignocellulose	[–]						
Kiefer	44300	2,67	33,7	0,13	1,9	35,6	11,2
50 % Rindenanteil		2,30	44,8	0,08	1,8	46,6	10,7
Kiefer	29500	1,91	27,9	0,09	1,6	29,5	8,2
Buche	30200	2,37	27,7	0,27	3,6	31,3	11,1
Birke	29600	1,89	28,9	0,30	5,4	34,3	9,0
Miscanthus	32400	2,04	37,8	0,34	7,3	45,1	9,3

Nadelholz und Miscanthus zu finden, da Laubholzlignine einen im Vergleich dazu geringeren Anteil an Guajacyleinheiten aufweisen.

Der Zusatz von Rinde im Kiefernauflschluss spiegelte sich vor allem in einem vergrößerten Peak für 1,2-Dihydroxybenzol wider. Wahrscheinlich leitet sich dieses Monomer von in der Rinde enthaltenen Polyphenolen ab, welche unter anderem 1,2-Dihydroxybenzoleinheiten enthalten [93].

Wie bereits für die in Abb. 4.7 auf S. 95 dargestellten Ergebnisse erläutert, machen die gefundenen monomeren aromatischen Verbindungen nur einen sehr geringen Anteil des gelösten Lignins aus. Die gelösten Polysaccharide werden dagegen in großem Umfang zu niedermolekularen Verbindungen abgebaut. Nach den Aufschlüssen verschiedener Lignocellulosen bei Belastungsfaktoren um 30000 wurde Milchsäure als Hauptabbauprodukt gefunden. Aus den in Tab. 4.3 aufgeführten Daten geht deutlich hervor, dass die gelösten Polysaccharide für Laub- und Nadelholz zu etwa gleichen Teilen zu Milchsäure abgebaut werden. 2-Hydroxybutansäure wird dagegen eher aus Laubholzpolysacchariden gebildet. Diese Resultate bestätigen die Angaben anderer Autoren zu den alkalischen Abbauprodukten von Nadel- und Laubhölzern (vgl. Kap. 3.2.1.3 auf S. 54 und Tab. A.1 auf S. 297). Der Abbau der aus Miscanthus gelösten Polysaccharide verläuft noch selektiver bezüglich der beiden genannten Säuren und liefert unter den gegebenen Aufschlussbedin-

Tabelle 4.4: In Birken- und Kiefern-schwarzlauge gefundene Essigsäure. Die Konzentrationen wurden auf ein Ligninfiltrat mit 21 Vol% Glycerin heruntergerechnet und mit den Ergebnissen für Milch- und 2-Hydroxybutansäure aus vergleichbaren Experimenten kombiniert.

	R_0	Essigsäure		mit Milch- u. 2-Hydroxybutansäure	
		Δc [$\frac{g}{l}$]	bez. cPS [%]	bez. cPS [%]	bez. c _{LC} [%]
Lignocellulose	[-]				
Birke	28000	1,10	16,9	51,2	13,4
Kiefer	29000	0,48	7,0	36,5	10,1

gungen etwa 38 % Milch- und 7 % 2-Hydroxybutansäure. Die Beimischung von Kiefernrinde hat keinen großen Einfluss auf die Hauptprodukte des alkalischen Polysaccharidabbaus. Die beiden Säuren machen dabei jedoch in Summe einen größeren Anteil des Produktspektrums aus.

Aufgrund der in Kap. 3.2.1.3 und Tab. A.1 erwähnten Publikationen ist davon auszugehen, dass während des Lignocelluloseaufschlusses in alkalischem Glycerin unter anderem auch größere Mengen an Ameisen- und Essigsäure gebildet werden, welche dann als Kaliumformiat bzw. -acetat in der Schwarzlauge vorliegen. Ameisen- und Essigsäure ließen sich jedoch nicht über Gaschromatographie des Ligninfiltratextraktes bestimmen. Die beiden Säuren eluierten zur etwa gleichen Zeit wie das Lösungsmittel und waren dadurch mit der Standardmethode nicht quantifizierbar. Aus diesem Grund wurde je eine Schwarzlaugenprobe eines Kiefern- und Birkenaufschlusses mit Schwefelsäure angesäuert. Dadurch wurden das Formiat und Acetat aus ihren Salzen verdrängt. Die so gebildeten Säuren sollten anschließend über Headspace-GC/FID bestimmt werden. Dabei konnte jedoch lediglich Essigsäure eindeutig nachgewiesen und mittels Standard-Additionsverfahren kalibriert sowie quantifiziert werden. Die Ameisensäure hatte sich eventuell bereits vor Erreichen der Trennsäule aufgrund der hohen Autosamplertemperatur von 130 °C zersetzt.

Die erhaltenen Essigsäurekonzentrationen wurden auf ein Ligninfiltrat mit 21 Vol% Glycerin heruntergerechnet und sind in Tab. 4.4 als Konzentrationsänderungen aufgeführt, da die Ligninfiltrate durch das Ansäuern bereits große Mengen an Essigsäure enthalten. Am Ende der beiden Aufschlüsse lagen 5,8 % der eingesetzten Birkenmasse und 2,5 % der eingesetzten Kie-

fernmasse als Essigsäure vor. Auch andere Autoren stellten einen derartigen Unterschied fest. Sjoestroem [329] berichtet für den Kraftauschluss von Birke und Kiefer bezüglich der eingesetzten Holzmasse von 5,5 bzw. 1,9 % Essigsäure. Hellsten et al. [133] nennen für den Alkaliaufschluss von Laub- und Nadelholz 5,4 bzw. 1,8 % Essigsäure.

Die auf ein entsprechendes Ligninfiltrat bezogenen Essigsäuremengen wurden mit den Ergebnissen für Milch- und 2-Hydroxybutansäure der vergleichbaren Kiefern- und Birkenligninfiltrate aus Tab. 4.3 kombiniert (s. Tab. 4.4). Die drei genannten Säuren machen für Birken- und Kiefernholz unter den gegebenen Aufschlussbedingungen in Summe 51,2 und 36,5 % der gelösten Polysaccharide bzw. 13,4 und 10,1 % der eingesetzten Holzmasse aus.

4.2.3.2 Partikelgröße

Da die zu Beginn des Aufschlusses für eine Reaktion zur Verfügung stehende Lignocelluloseoberfläche von der Partikelgröße der eingesetzten Biomasse abhängt, ist es wahrscheinlich, dass diese einen merklichen Einfluss auf den Prozess hat. Um dies zu prüfen, wurden unter vergleichbaren Bedingungen sowohl für Kiefern- als auch für Buchenholz Fraktionen unterschiedlicher Korngrößen aufgeschlossen und die resultierenden Produktausbeuten sowie -eigenschaften verglichen.

Aufschluss

Die in Abb. 4.26 dargestellten Ergebnisse der Kiefernaufschlüsse zeigen eindeutig, dass mit abnehmender Anfangspartikelgröße des Holzes dieses bei konstanten Reaktionsbedingungen immer weitreichender aufgeschlossen wird. Je kleiner die Partikel, umso geringer die resultierende Zellstoffausbeute, umso höher der Delignifizierungsgrad und umso stärker der Celluloseabbau. Im untersuchten Korngrößenbereich veränderten sich diese Größen absolut um 7,1 (Zellstoffausbeute), 8,7 (Delignifizierungsgrad) bzw. 9,9 % (Celluloseabbau) und zeigten somit eine starke Abhängigkeit von der Partikelgröße der eingesetzten Lignocellulose. Bei Aufschlüssen unterschiedlicher Größenfraktionen von Buchenholzspänen wurden mit abnehmender Korngröße ebenfalls sinkende Zellstoffausbeuten beobachtet [148]. Nach einer Reduzierung der Korngröße stellten auch Kucuk und Demirbas [193] für den Aufschluss von Fichtenholz in einem alkalischen Glycerin-Wasser-Gemisch für alle Holz-

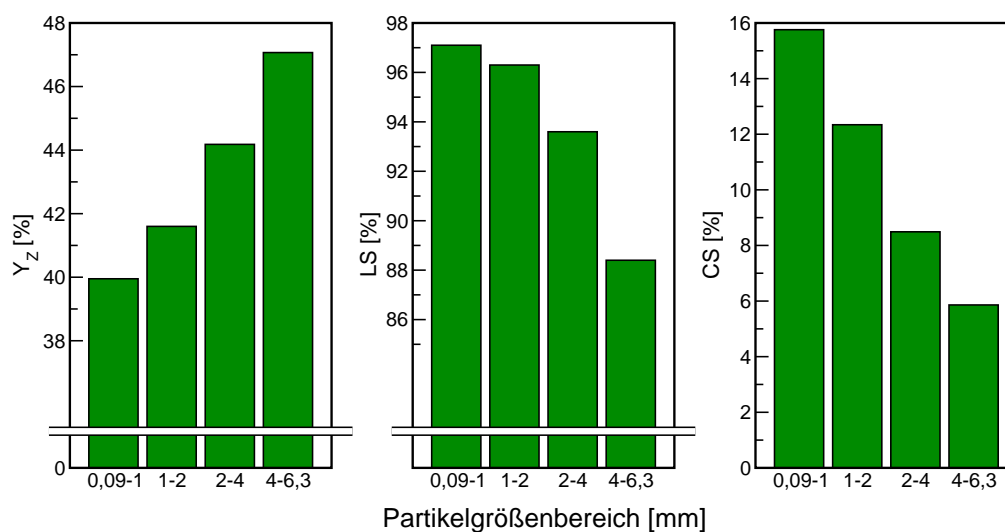


Abbildung 4.26: Einfluss der Partikelgröße auf die Zellstoffausbeuten, Delignifizierungsgrade und Celluloselöslichkeiten nach Kiefernaufrissen bei $c_{\text{OH}^-} = 1,54 \text{ M}$ und Belastungsfaktoren zwischen 29790 und 33750.

bestandteile gesteigerte Lösungsgrade fest. Für einen mit der ursprünglichen Korngröße vergleichbaren Aufschlussgrad konnten sie die Reaktionstemperatur mit der kleineren Korngröße um 40 K reduzieren.

Bei der Verstärkung der Aufschlussreaktionen durch eine Verringerung der Partikelgröße spielt neben der erhöhten spezifischen Oberfläche auch die Verbesserung des Stofftransportes eine wichtige Rolle. Der Aufschluss der Lignocellulose beginnt an der Feststoffoberfläche. Aufgrund der Konzentrationsgradienten und der Kapillareffekte durch Quellung der Lignocellulosestruktur dringen die Aufschlussreagenzien im Laufe der Reaktion durch Diffusion und Konvektion jedoch immer weiter in das Lignocellulosepartikel ein. Findet der Aufschlussprozess bei Überdruck statt, kann dieser Vorgang durch das Einströmen der Aufschlusslösung in die Holzporen infolge eines Druckgradienten unterstützt werden [125].

Der Stofftransportwiderstand über ein gesamtes Partikel verändert sich jedoch im Laufe des Aufchlusses. Zum einen dringt ein Teil der Aufschlusslösung immer weiter in das Partikel ein, wodurch sich die Diffusionswege des eindringenden Hydroxids sowie der abzutransportierenden gelösten Abbauprodukte verlängern und so der Stofftransport verlangsamt wird. Zum anderen vergrößern sich durch das Lösen der Holzbestandteile auch die Poren in der Lignocellulosestruktur, was den Stofftransport wiederum verbes-

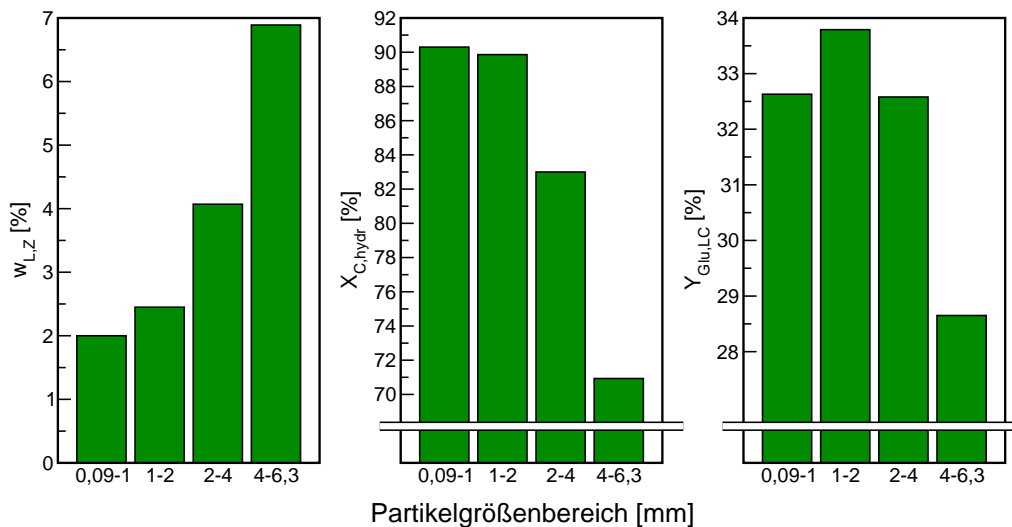


Abbildung 4.27: Einfluss der Partikelgröße des Kiefernholzes auf den Restligningehalt und die Hydrolysierbarkeit der ungetrockneten Zellstofffraktion nach Aufschlüssen bei $c_{OH^-} = 1,54$ M und Belastungsfaktoren zwischen 29790 und 33750.

sert. Ab einem bestimmten Zeitpunkt ist die Aufschlusslösung komplett in das Lignocellulosepartikel eingedrungen, wodurch der Transport des Alkalis und der Abbauprodukte nur noch durch Diffusion stattfindet [125]. Falls die Diffusion den für den Aufschluss limitierenden Teilschritt darstellt, wird der Aufschlussgrad innerhalb der Partikel ungleichmäßig, steigt der Ligningehalt von außen in Richtung Partikelzentrum an und erhöht sich generell die Heterogenität innerhalb des Partikels [125].

Wie bereits auf S. 98 beschrieben, wird ein Teil des Alkalis während des Aufschlusses neutralisiert. Je weiter ein Reaktionsort von der Partikeloberfläche entfernt ist, umso länger dauert es bis neues Hydroxid aus der Bulkphase der Aufschlusslösung an den Reaktionsort diffundiert, um das durch Neutralisation verbrauchte Hydroxid zu ersetzen. Wenn die Diffusion zu langsam ist, um die Verbrauchsrate auszugleichen, limitiert der Stofftransport den gesamten Reaktionsfortschritt [125]. Da die Limitierung durch Diffusion mit steigender Partikelgröße zunimmt, wird der Aufschluss durch weitere Zerkleinerung der eingesetzten Biomasse verstärkt bzw. beschleunigt [125].

Ligningehalt und Hydrolysierbarkeit der Zellstoffe

Der mit steigender Partikelgröße verlangsamte Aufschluss spiegelt sich auch in den Eigenschaften der erhaltenen Zellstofffraktionen wider (s. Abb. 4.27). Ausgehend von der feinsten eingesetzten Kiefernholzfraktion mit einem Restligningehalt von 2,0 % steigt dieser mit zunehmender Partikelgröße kontinuierlich und beträgt für die größte Fraktion schließlich 6,9 %. Die Hydrolysierbarkeit der im Zellstoff enthaltenen Cellulose sinkt dabei von 90,3 auf 70,9 %. Die höchste auf die Holzmasse bezogene Glucoseausbeute wurde jedoch mit der zweitfeinsten Fraktion erhalten, da im Falle der feinsten Fraktion zu viel Cellulose während des Aufschlusses abgebaut wurde.

Im Falle der Buchenholzspäne wurden bezüglich des Restligningehaltes andere Ergebnisse erzielt. Hier stieg der Ligningehalt leicht mit sinkender Partikelgröße. Im untersuchten Korngrößenbereich von 6,3 bis 0,1 mm erhöhte sich der Ligninanteil im Zellstoff jedoch nur von etwa 2,9 auf 3,6 % [148]. Ungeachtet der Richtung des Einflusses war dieser im Vergleich zu den Kiefernaufrschlüssen sehr gering. Die Ursache für die unterschiedlichen Beobachtungen könnte in der Form der Partikel liegen. Die Kiefernchnitzel weisen eine längliche Form und einen eher gleichmäßigen Durchmesser entlang ihres Umfangs auf. Dagegen sind die eingesetzten Laubholzspäne eher flach und blattförmig (s. Anhang C.1 ab S. 307). Die Aufteilung des Buchenholzes durch Klassierung erfolgte nach der Länge bzw. Breite. Die geringste Ausdehnung der Späne ist jedoch deren Dicke, welche nahezu keinen Einfluss auf die Klassierung hatte, da sie die Partikel ohnehin nicht am Durchtritt durch die Maschen der Siebböden hinderte. Die Beeinflussung des Stofftransportes durch Diffusion war im Falle der Buchenaufschlüsse wahrscheinlich für alle Größenfraktionen sehr ähnlich, da die geringste Ausdehnung der Späne deren gesamten Stofftransportwiderstand bestimmt.

Ligninfraktion

Hinsichtlich der Ausbeute und des massenmittleren Molekulargewichtes der Ligninfraktion konnte kein klarer Einfluss der Größe der Kiefernchnitzel festgestellt werden (s. Abb. 4.28). Mit sinkender Partikelgröße ist jedoch eine eindeutige Zunahme der Lichtabsorption des Ligninfiltrates festzustellen. Nach dem Aufschluss der feineren Fraktionen liegen aufgrund der fortgeschrittenen Reaktionen auch nach der Ligninfällung mehr UV-aktive Abbauprodukte

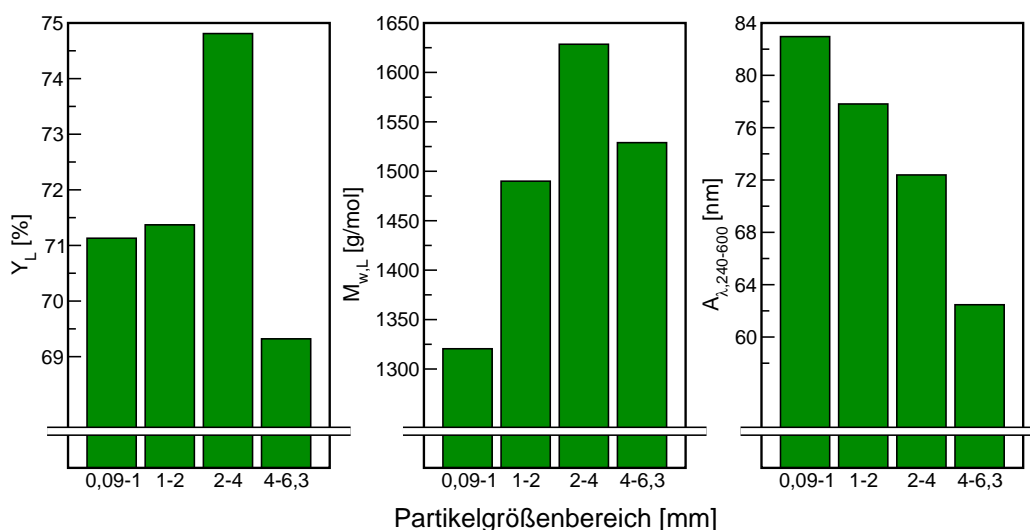


Abbildung 4.28: Einfluss der Partikelgröße des Kiefernholzes auf die Ligninausbeute, das massenmittlere Molekulargewicht der Ligninfraktion sowie das integrale dekadische Absorptionsmaß des Ligninfiltrates nach Aufschließen bei $c_{OH^-} = 1,54$ M und Belastungsfaktoren zwischen 29790 und 33750.

im Ligninfiltrat vor. Monavari et al. [258] beobachteten ebenfalls nach saurer Dampfentspannung von Nadelholz eine mit sinkender Korngröße steigende Konzentration an Abbauprodukten.

4.2.4 Zusammenfassung

Es wurde bisher gezeigt, dass mit dem AlkaPolP-Prozess verschiedene Nadel- und Laubhölzer, zum Teil mit Rindenanteilen, sowie grasartige Pflanzen erfolgreich aufgeschlossen werden können. Das in den Lignocellulosen enthaltene Lignin wird dabei innerhalb weniger Minuten fast vollständig gelöst, wogegen gleichzeitig nur geringe Teile der Cellulose abgebaut werden. Mit Ausnahme des gegenüber alkalischen Bedingungen resistenteren Xylans werden alle übrigen Hemicellulosen nahezu vollständig abgebaut und gelöst. Für alle eingesetzten Lignocellulosen wurden Zellstoffe mit Restligningehalten im unteren einstelligen Bereich erhalten. Der im Vergleich zu Nadelholz höhere Xylangehalt in Laubhölzern und grasartigen Pflanzen führt auch zu höheren Xylangehalten in den Zellstoffen. Daher werden lediglich im Falle von Nadelhölzern Zellstoffe mit Cellulosegehalten von über 90 % erhalten. Dies muss für die übrigen Lignocellulosen jedoch kein Nachteil sein. Wird die Zellstofffrak-

tion in einer späteren Bioraffinerie ohnehin enzymatisch hydrolysiert, stellen die aus den Hemicelluloseanteilen gewonnenen Monosaccharide zusätzliche Substrate für anschließende Fermentationsprozesse dar.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, wie die untersuchten Zielgrößen des AlkaPolP-Prozesses durch eine Veränderung der Aufschlussbedingungen gezielt beeinflusst werden können. Eine Variation der Alkalikonzentration der Aufschlusslösung hatte keinen erkennbaren Einfluss auf die Selektivitäten des Herauslösen der einzelnen Lignocellulosebestandteile. Es wurden mathematische Zusammenhänge gefunden, mit denen eine Absenkung der Alkalikonzentration durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur bzw. -dauer kompensiert werden kann. Eine bestimmte Mindestalkalikonzentration sollte dabei jedoch nicht unterschritten werden.

Eine Verringerung der Korngröße der eingesetzten Rohstoffe führte bei konstanten Reaktionsbedingungen zu einem umfangreicheren Aufschluss der Lignocellulose. Je kleiner die Partikel, umso weiter können Reaktionstemperatur und -dauer oder die Alkalikonzentration abgesenkt werden, um einen gewünschten Aufschlussgrad zu erreichen. Die für die Zerkleinerung der Biomasse benötigte Energie muss dabei im Falle einer praktischen Umsetzung des Prozesses stets berücksichtigt werden.

Da die Lignocellulosebestandteile in einem engen Verbund vorliegen und während des Aufschlusses komplexe Abbau- sowie Repolymerisationsreaktionen stattfinden, können die Auswirkungen der Änderung einer Prozessvariable nicht auf eine einzelne Produktfraktion oder Zielgröße beschränkt werden. Um Aufschlussbedingungen zu finden, die einen geeigneten Kompromiss darstellen, sollten daher alle Zielgrößen gemeinsam betrachtet werden. Die in Kap. 4.2.2.3 erwähnten, für den Aufschluss von Kiefernholz mit 2–4 mm gefundenen Abhängigkeiten der Zielgrößen von den Reaktionsbedingungen sind für eine Alkalikonzentration von 1,93 M in Abb. 4.29 gegenübergestellt. Niedrige Belastungsfaktoren führen zu erhöhten Lignin-, jedoch auch zu geringen Glucoseausbeuten, da die weniger aufgeschlossenen Zellstoffe noch nicht effektiv hydrolysiert werden. Hohe Belastungsfaktoren haben dagegen einen deutlich verstärkten Celluloseabbau zur Folge, wodurch die Gesamtglucoseausbeute trotz verbesserter Hydrolysierbarkeit des Zellstoffes abnimmt. Unter der Annahme, dass die Zellstofffraktion enzymatisch hydrolysiert werden soll, kann für den dargestellten Fall daher ein Belastungsfaktor

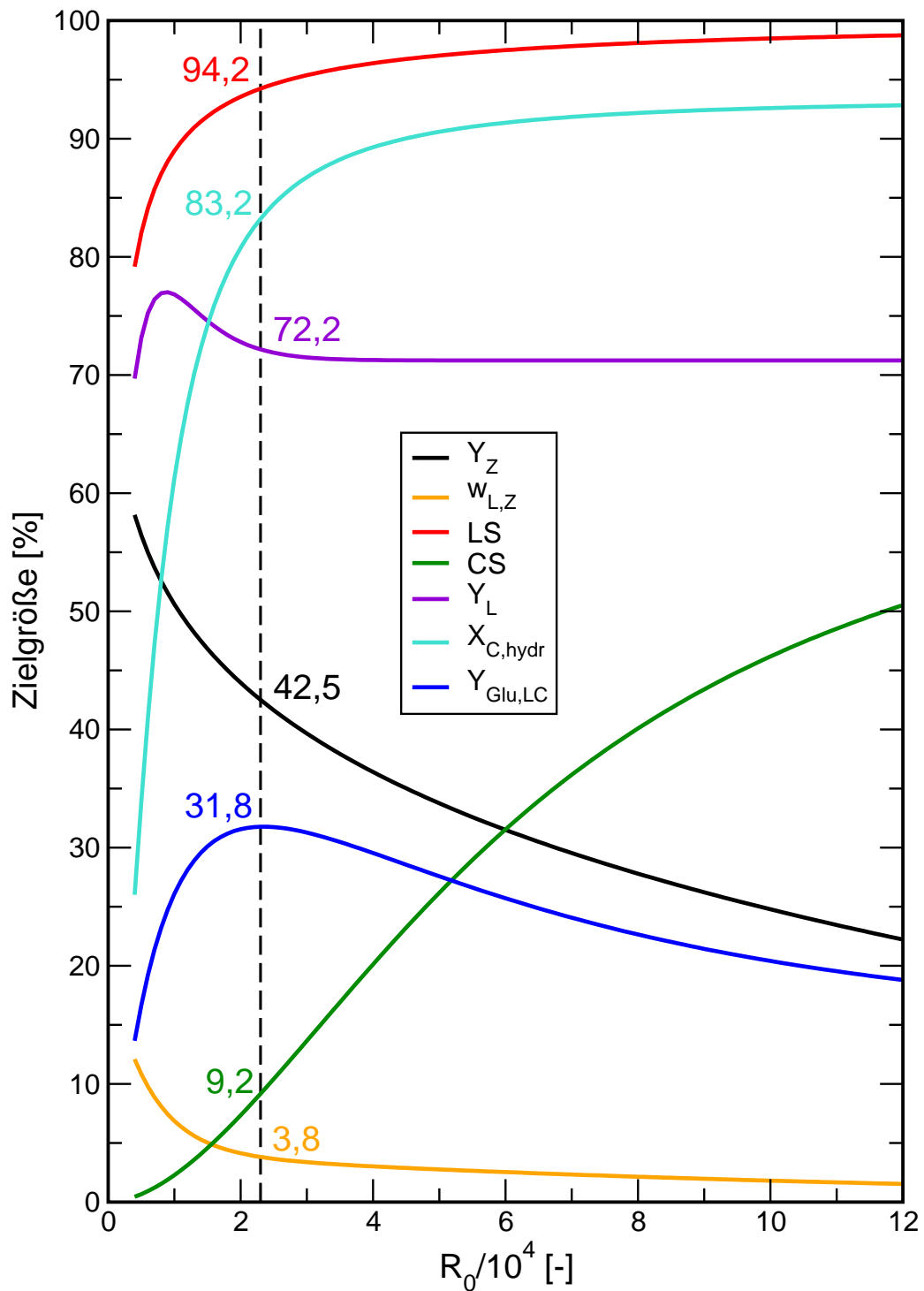


Abbildung 4.29: Einfluss des Belastungsfaktors auf wichtige Zielgrößen des AlkaPolP-Prozesses von Kiefernholz mit 2–4 mm bei $c_{OH^-} = 1,93$ M. Die Bestimmung der funktionalen Zusammenhänge wurde bereits in Kap. 4.2.2.3 dargestellt und ausführlicher an anderer Stelle beschrieben [146]. Die angegebenen Zahlen sind die Werte der jeweiligen Zielgröße bei $R_0 = 23000$.

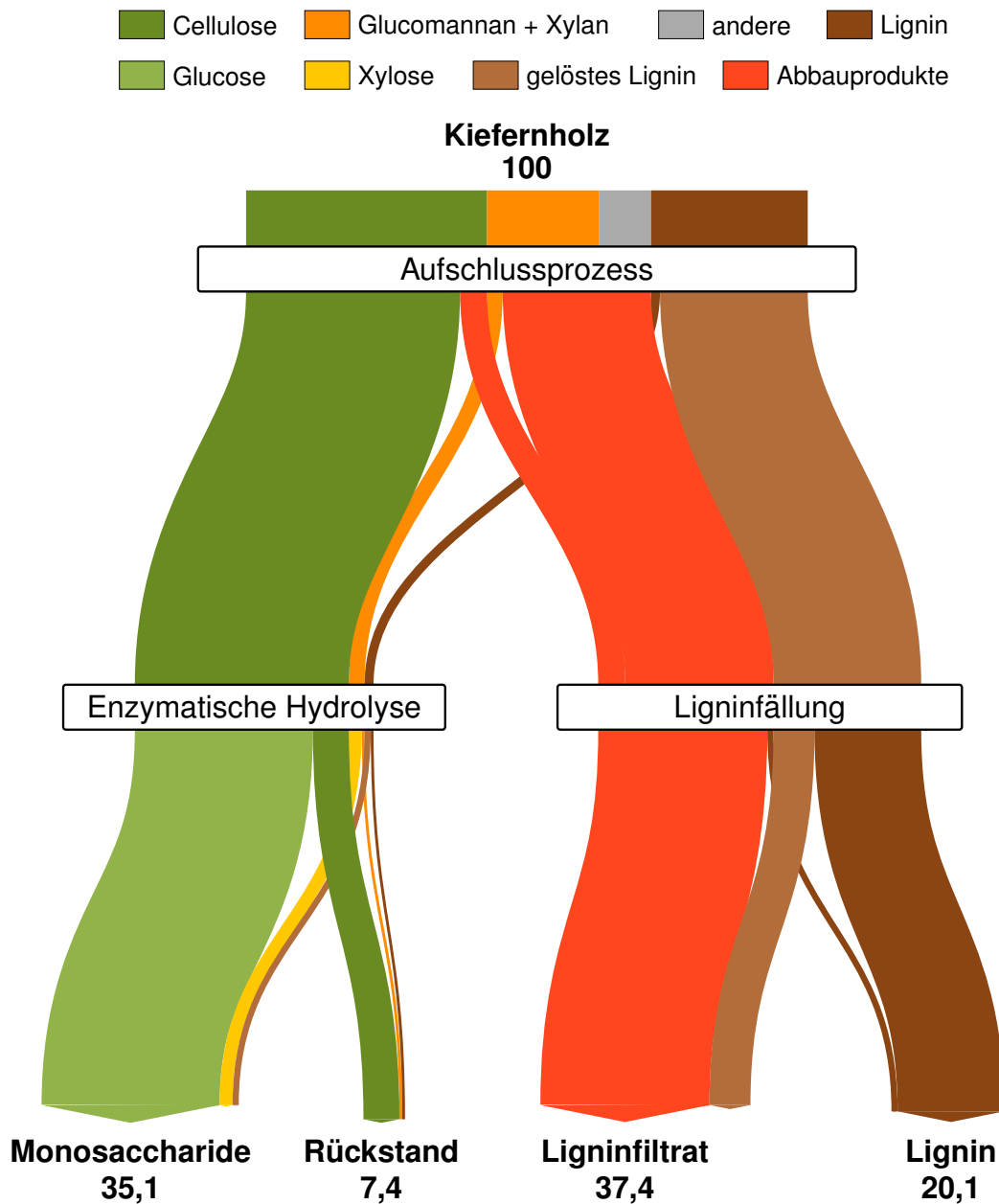


Abbildung 4.30: Sankey-Diagramm für den Aufschluss von Kiefernholz einschließlich enzymatischer Hydrolyse der Zellstofffraktion und Ligninfällung. Die Zahlen geben an, welchen prozentualen Anteil der eingesetzten Kiefernmasse die jeweilige Produktfraktion enthält. Unter *andere* geführte Bestandteile wie Extraktstoffe, Acetylgruppen und Uronsäuren werden nahezu vollständig gelöst.

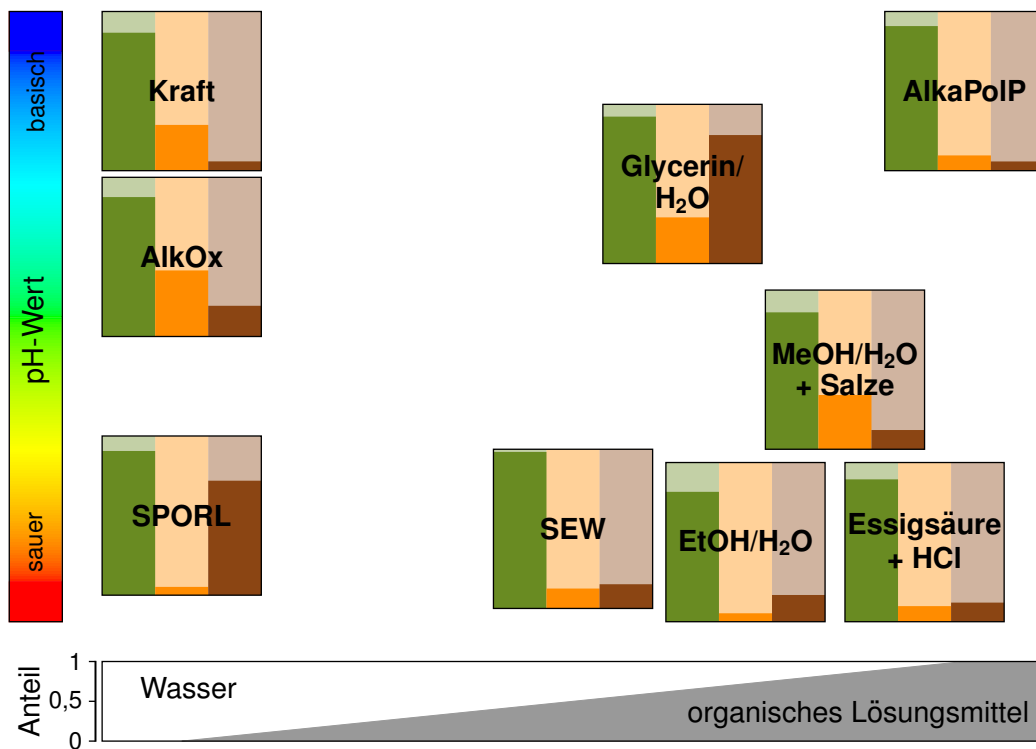


Abbildung 4.31: Vergleich des AlkaPolP-Prozesses mit anderen Aufschlussverfahren für Nadelholz hinsichtlich des Reaktionsmediums sowie der Lösungsgrade für Cellulose, Hemicellulose und Lignin (vgl. Abb. 2.11). Die genauen Angaben sind in Tab. A.2 auf S. 299 zu finden.

von etwa 23000 als optimal angesehen werden. Die unter diesen Bedingungen durchgeführte Fraktionierung des Kiefernholzes zeigt Abb. 4.30 in Form eines Sankey-Diagrammes. Dabei werden 42,5 % der Lignocellulose als Zellstoff gewonnen, welcher noch knapp 91 % der ursprünglichen Cellulose enthält und zu über 83 % enzymatisch hydrolysiert werden kann. Mehr als 94 % des im Holz enthaltenen Lignins werden während des Aufschlusses gelöst. Etwa drei Viertel dieses Lignins werden anschließend durch Ansäuern der Schwarzlaug ausgefällt und als Feststoff gewonnen.

Die Daten dieses Referenzaufschlusses werden in Abb. 4.31 in dem bereits bekannten Schema mit den von anderen Autoren für den Aufschluss von Nadelholz erzielten Ergebnissen verglichen. Neben dem AlkaPolP-Prozess wurde trotz intensiver Literaturrecherche kein Verfahren gefunden, dass ebenfalls mit einem rein organischen Lösungsmittel und stark alkalischen Bedingungen arbeitet. Eine genauere Beschreibung der jeweiligen Aufschlussbedingungen

sowie die konkreten Zahlen der dargestellten Lösungsgrade von Cellulose, Hemicellulose und Lignin sind in Tab. A.2 auf S. 299 zu finden. Der AlkaPolP-Prozess weist zusammen mit dem Kraftaufschluss die höchsten Delignifizierungsgrade auf, kommt jedoch ohne schwefelhaltige Chemikalien aus und benötigt nur etwa ein Sechstel der Reaktionszeit. Der Kraftprozess löst dabei weniger Hemicellulosen, baut jedoch mehr Cellulose ab. Ansonsten erreichen nur noch wenige Verfahren Delignifizierungsgrade um 90 %.

Die in Tab. A.2 aufgelisteten Daten zeigen weiterhin, wie selten die Fällung des in der Schwarzlauge gelösten Lignins untersucht wurde. Die Hydrolysierbarkeit der erhaltenen Zellstoffe wird zwar öfter angegeben, jedoch wird ein Vergleich der Daten durch Unterschiede in der Substratkonzentration sowie der Enzymbeladung erschwert. Einige Autoren zerfaserten und klassierten die Zellstoffe vor der enzymatischen Hydrolyse, was einen positiven Effekt auf die erzielte Hydrolysierbarkeit hatte, jedoch nicht in der Tabelle vermerkt ist. In einigen Fällen mussten Daten aus Diagrammen abgelesen, Ligningehalte aus Kappazahlen berechnet, der Ligningehalt des Rohstoffes angenommen oder die Reaktionsdauer aus einem angegebenen Belastungsfaktor berechnet werden, um die in der Tabelle aufgelisteten Daten zu komplettieren.

Die einzigen gefundenen Berichte über den Aufschluss von Nadelholz, welche sowohl die Zusammensetzungen des Holzes und der Zellstoffe als auch die Ausbeuten der enzymatischen Hydrolyse und der Ligninfällung angeben, stammen von Pan et al. [286] und Sannigrahi et al. [317]. Obwohl beide Autorengruppen die exakt gleichen Aufschlussbedingungen wählten⁵, erreichten Pan et al. einen Delignifizierungsgrad von 83,2 %, Sannigrahi et al. dagegen jedoch nur 61,2 %. Die Ursache für diesen Unterschied liegt eventuell im eingesetzten Kiefernholz. Sannigrahi et al. verwendeten gesundes Kiefernholz mit einem Ligningehalt von 29,9 %, Pan et al. nutzen dagegen Kiefernholz mit einem ungewöhnlich niedrigen Ligningehalt von nur 25,1 %, welches außerdem von einem Borkenkäfer befallen war. Pan et al. erreichen im Vergleich zum AlkaPolP-Prozess leicht höhere Glucose- und Ligninausbeuten. Da jedoch die Einflüsse des Schädlingsbefalls und des geringen Ligningehaltes nicht eingeschätzt werden können und Sannigrahi et al. mit dem gleichen Prozess deutlich geringere Ausbeuten erzielten, können die Ergebnisse des AlkaPolP-Prozesses gegenüber denen des sauren Ethanol-Wasser-Prozesses

⁵Ethanol/Wasser 65/35 mit 1,1 % Schwefelsäure bezüglich der Holzmasse, 170 °C, 60 min

als mindestens gleichwertig angesehen werden.

In Tab. A.3 auf S. 300 sind in der Literatur berichtete Ergebnisse von Laubholzaufschlüssen mit verschiedenen Verfahren aufgeführt. Die dort genannten Zahlen des AlkaPolP-Prozesses entsprechen den in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 für Buchenholzaufschlüsse bei einem Belastungsfaktor von 10000 berichteten Ergebnissen. Während eines solchen Aufschlusses werden 89 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst, von denen jedoch anschließend nur 55 % durch Ansäuern der Schwarzlauge gefällt werden können. Die ursprünglich vorhandene Cellulose bleibt unter diesen milden Aufschlussbedingungen vollständig erhalten. Auch das gegenüber Alkali widerstandsfähige Xylan wird nur zu geringen Teilen gelöst. Der daraus resultierende hohe Xylan-gehalt des Zellstoffes verhindert jedoch nicht dessen effektive enzymatische Hydrolyse. Das zugehörige Sankey-Diagramm ist in Abb. A.1 im Anhang auf S. 298 dargestellt. Hinsichtlich der auf die im Holz enthaltene Cellulose bezogene Glucoseausbeute wird nur für wenige Prozesse von vergleichbar hohen Werten berichtet (s. Tab. A.3). Ähnlich hohe Delignifizierungsgrade werden vor allem mit dem Kraftprozess und auf Ameisen- oder Essigsäure basierenden Prozessen erzielt. Trotz der mit Nadelholzaufschlüssen vergleichbaren Delignifizierungsgrade wurde für Laubholz deutlich weniger Lignin gewonnen. Li et al. [214] berichten zwar von Ligninausbeuten bis 86 %. Da in dem zugehörigen Aufschluss jedoch nach einem Vergleich der Holz- und Zellstoffzusammensetzung nur 73 % des im Holz enthaltenen Lignins gelöst wurden, ist der von den Autoren genannte Wert anzuzweifeln.

Der AlkaPolP-Aufschluss läuft bei Temperaturen ab, welche denen von Ethanol-Wasser-Prozessen entsprechen und über denen von Kraft- und Soda-Aufschlüssen liegen. Außerdem wird eine im Vergleich zu anderen alkalischen Prozessen höhere Hydroxidkonzentration eingesetzt. Ein weiterer Grund für die sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten des AlkaPolP-Prozesses ist, dass die Lignocellulose erst mit der Aufschlusslösung in Kontakt kommt, wenn diese bereits ihre Zieltemperatur von etwa 200 °C erreicht hat. Dadurch wird die luftgetrocknete Lignocellulose schlagartig aufgeheizt, wodurch das in ihrer Struktur enthaltene Kapillarwasser verdampft und den Feststoff dabei zerfasert. Die dadurch entstehenden Risse in Faserrichtung erhöhen die spezifische Oberfläche der Lignocellulose und erleichtern das Eindringen der Aufschlusslösung. Auf diese Weise wird das bereits ausgeprägte Quellen des Feststoffes

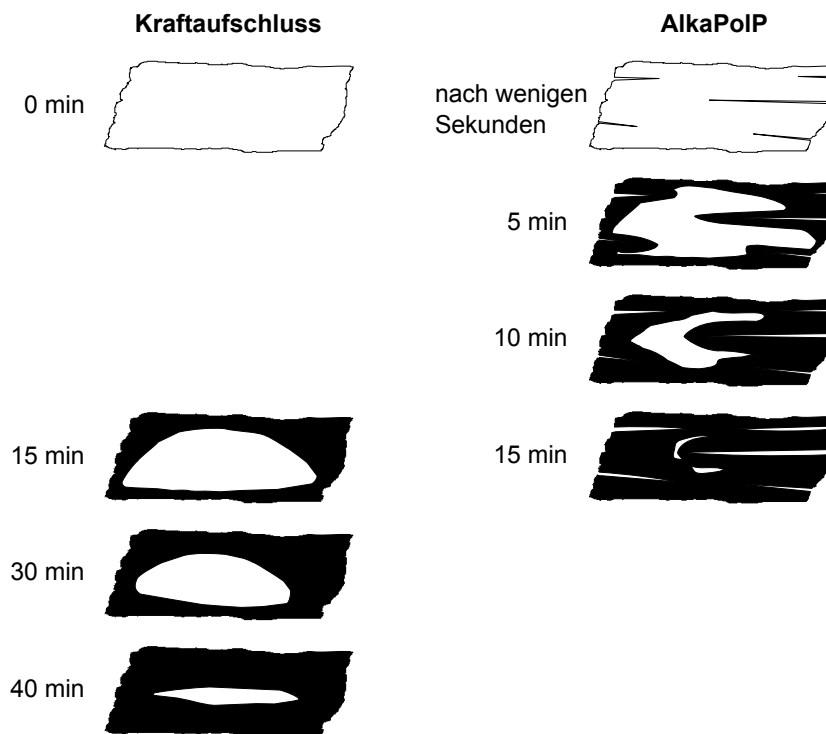


Abbildung 4.32: Links: Eindringen der Aufschlusslösung in 5 mm dicke luftgetrocknete Nadelholzschnitzen während der Aufheizphase des Kraftprozesses nach Gustafson et al. [125]. Rechts: Mögliche Penetration des alkalischen Glycerins in Nadelholzschnitzen während des AlkaPolP-Aufschlusses.

durch das alkalische Glycerin (vgl. Kap. 3.1 auf S. 46) weiter verstärkt. Gustafson et al. [125] untersuchten das Eindringen der alkalischen Aufschlusslösung in Nadelholzschnitzen während der Aufheizphase des Kraftprozesses und stellten fest, dass deren Penetration in Form eines schrumpfenden Kerns voranschreitet. Auch nach 40 min war die Aufschlusslösung noch nicht vollständig in die 5 mm dicken Holzschnitzen eingedrungen (s. Abb. 4.32). Im Falle des AlkaPolP-Prozesses kann dagegen davon ausgegangen werden, dass die Holzschnitzen schon nach 15 min nahezu vollständig mit alkalischem Glycerin durchsetzt sind, da bereits nach derart kurzen Aufschlüssen Delignifizierungsgrade von weit über 90 % erreicht wurden.

Die Verwendung von Glycerin ermöglicht somit im Gegensatz zu wässrigen alkalischen Prozessen zum Aufschluss von Nadelhölzern, auf den Einsatz schwefelhaltiger Chemikalien oder Zusätze wie Anthrachinon zu verzichten. Trotz dieser bereits vielversprechenden Ergebnisse ist noch großes Potenzial zur Verbesserung des AlkaPolP-Prozesses vorhanden. Im folgenden Abschnitt

soll daher die Behandlung der Zwischenprodukte nach dem Aufschluss im Mittelpunkt stehen.

4.3 Downstream Processing

Das Downstream Processing des AlkaPolP-Prozesses umfasst sämtliche Weiterverarbeitungsschritte der nach dem Aufschluss voneinander getrennten festen (Zellstoff) und gelösten Reaktionsprodukte (Schwarzlauge). Die Aufbereitung dieser Prozessströme hat einen großen Einfluss auf die Ausbeuten und Eigenschaften der im Rahmen einer lignocellulosebasierten Bioraffinerie gewonnenen Produkte. Im folgenden Abschnitt sollen daher die Abhängigkeiten der enzymatischen Zellstoffhydrolyse von den relevanten Betriebsparametern sowie die Fermentierbarkeit der daraus gewonnenen Hydrolysate untersucht werden. Des Weiteren soll geprüft werden, wie die Fällung des in der Schwarzlauge gelösten Lignins optimiert und das resultierende Ligninfiltrat in Vorbereitung einer Regeneration der Einsatzstoffe weiter aufgereinigt werden kann.

4.3.1 Schwarzlaugenverarbeitung

4.3.1.1 Ligninfällung

Ansäuern mit Essigsäure

Warum das in der Schwarzlauge gelöste Lignin durch Ansäuern ausgefällt werden kann, wurde bereits in Kap. 3.2.3.2 ab S. 70 ausführlich beschrieben. Es könnte auch im Alkalischen über geeignete Membranen durch Ultrafiltration abgetrennt werden. Eine so gewonnene Ligninfraktion würde jedoch einen hohen Anteil organischer und anorganischer Verunreinigungen enthalten [369]. Das Ansäuern der Schwarzlauge erfolgte im Rahmen dieser Arbeit standardmäßig mit Essigsäure. Zum einen wird dadurch ein Eintrag von zusätzlichen Heteroatomen, wie Schwefel, Chlor oder Phosphor, in den Prozess vermieden. Zum anderen entsteht Essigsäure während des alkalischen Lignocelluloseabbaus (vgl. Tab. 4.4 auf S. 120) und muss daher ohnehin für eine Regeneration der Aufschlusslösung aus dem Ligninfiltrat entfernt werden. Durch Verwendung von Essigsäure wird die Anzahl der zu extrahierenden Komponenten somit nicht erhöht.

Im Rahmen von ersten Vorversuchen wurde für die Ligninfällung mit Essigsäure ein optimaler pH-Wert von etwa 4,7 gefunden. Außerdem wurde festgestellt, dass die Ligninausbeute durch eine vorherige Verdünnung der Schwarzlauge mit Wasser gesteigert werden kann. Eine Reduktion des Schwarzlaugenanteils von 25 auf 20 Vol% führte zu einer weiteren relativen Ausbeutesteigerung von lediglich 1%. Daher wurde die nach den Aufschlüssen vorliegende Schwarzlauge mit Waschfiltraten und destilliertem Wasser standardmäßig auf etwa 23 Vol% verdünnt und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,7 angesäuert. Um weitere Ansatzpunkte für eine Optimierung des Gesamtprozesses zu finden, wurde zu einem späteren Zeitpunkt der Arbeit ausführlicher untersucht, wie die Ligninausbeute durch die Wahl der Prozessparameter der Fällung beeinflusst werden kann.

Wie die Ligninfällung mit Essigsäure durch die Schwarzlaugenverdünnung, den pH-Wert und die Temperatur beeinflusst wird, wurde in einer Versuchsreihe sowohl für eine Kiefern- als auch für eine Birken-schwarzlauge untersucht, welche bei den in Tab. 4.4 auf S. 120 aufgeführten Bedingungen gewonnen wurden. Dazu wurden Teilmengen der Schwarzlaugen auf Anteile von 5, 10, 20, 30 und 40 Vol% verdünnt. Von jeder Verdünnungsstufe wurden einzelne Proben bei Temperaturen von 20, 60 und 95 °C auf pH-Werte von jeweils 4,2; 4,7; 5,2 und 5,7 angesäuert, über Nacht bei den entsprechenden Temperaturen gelagert und schließlich mit Spritzenfiltern vom entstandenen Feststoff befreit.

Das dekadische Absorptionsmaß bei 280 nm kann für die Bestimmung der Ligninkonzentration in Schwarzlaugen und anderen Lösungen genutzt werden. Dazu müssen die Proben vor der Messung meist noch mit 0,1 M Natronlauge in geeigneter Weise verdünnt werden [10, 276, 336, 365, 403]. Die Berechnung der Konzentration aus dem gemessenen Absorptionsmaß setzt die Kenntnis des entsprechenden spezifischen Absorptionskoeffizienten des Lignins voraus, welcher vom jeweiligen Aufschlussverfahren abhängt und somit für den AlkaPolP-Prozess noch unbekannt ist. Auf eine Bestimmung des Koeffizienten konnte hier jedoch verzichtet werden, da für die Bewertung der Effektivität der jeweiligen Ligninfällung ohnehin nur die auf den Ausgangswert der Schwarzlauge bezogene Abnahme der Lichtabsorption betrachtet werden sollte.

Durch Messung der UV/VIS-Spektren von Standardlösungen diverser mo-

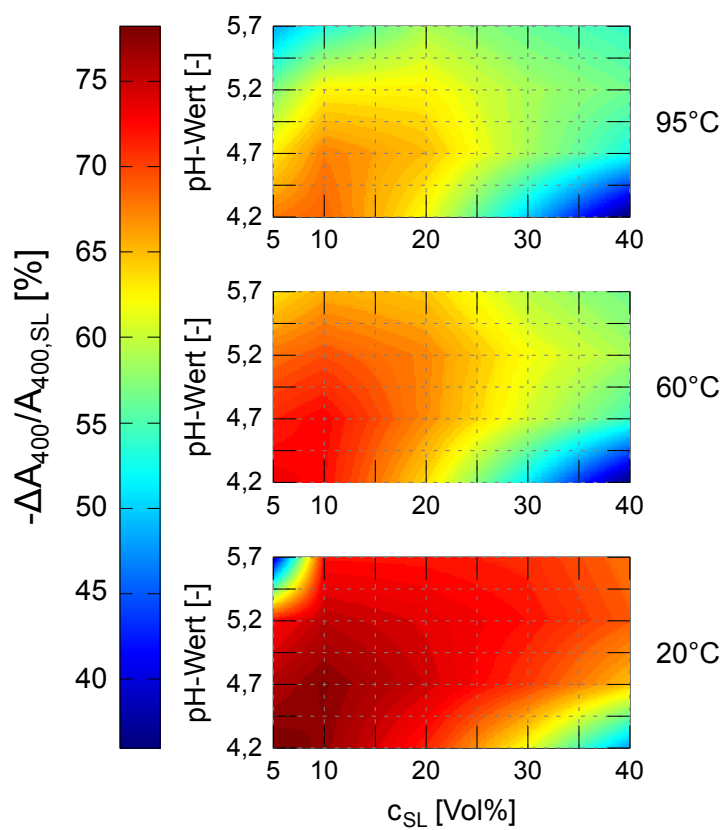


Abbildung 4.33: Ligninfällung aus Kiefern-schwarzlaug: Relative Absenkung des dekadischen Absorptionsmaßes von Kiefern-schwarzlaug bei 400 nm durch Zugabe von Essigsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Schwarzlaugenanteils bei verschiedenen Temperaturen.

nomerer Ligninderivate wurde festgestellt, dass diese das Licht im Vergleich zu höhermolekularem Lignin überproportional stark im Bereich um 280 nm absorbieren. Somit würde selbst nach einer vollständigen Fällung des Lignins das erhaltene Filtrat noch eine deutliche Restabsorption bei 280 nm aufweisen. Das Absorptionsmaß des Filtrates bei einer Wellenlänge von 400 nm wird dagegen kaum noch von gelösten monomeren Aromaten beeinflusst und ist daher besser geeignet, um die Effektivität der Ligninfällung zu beurteilen. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse basieren aus diesem Grund auf Absorptionsmessungen bei 400 nm. Die gefundenen Abhängigkeiten der Ligninfällung von den jeweiligen Einflussgrößen konnten jedoch – leicht abgeschwächt – auch durch Auswertung der Messungen bei 280 nm festgestellt werden.

Die Einflüsse der Fällungsparameter auf die Absenkung des Absorptionsmaßes der entsprechenden Lösungen sind in Abb. 4.33 dargestellt. Die Plots für die drei untersuchten Temperaturen enthalten jeweils 20 Kombinationen des pH-Wertes mit dem Schwarzlaugenanteil. Aus den für diese Kombinationen gemessenen Absenkungen des Absorptionsmaßes wurden mithilfe der Software GNU Octave⁶ über die Funktion *surf* mit der Option *shading interp* die Verläufe der Absorptionsabsenkungen für den gesamten untersuchten Bereich berechnet und in Abhängigkeit des entsprechenden Wertes farbig dargestellt. Je stärker die Abnahme des Absorptionsmaßes ist, umso effektiver war die Ligninfällung.

Ausgehend von hohen Schwarzlaugenanteilen und pH-Werten verbessert sich die Ligninfällung mit sinkendem Schwarzlaugenanteil und pH-Wert (s. Abb. 4.33). Für wässrige alkalische Ligninlösungen, wie im Falle von Kraftschwarzlaugen, wird oft von einer Verbesserung der Ligninfällung mit steigender Ligninkonzentration in der Lösung berichtet [12, 276, 365]. Im Falle des AlkaPolP-Prozesses muss die Schwarzlauge für eine effektive Fällung jedoch deutlich verdünnt werden. In Kap. 3.1 auf S. 46 wurde bereits gezeigt, dass anhand der entsprechenden Hansen-Parameter davon ausgegangen werden kann, dass Glycerin im Vergleich zu Wasser ein besseres Ligninlösungsmittel ist. Aus diesem Grund führt die mit der Verdünnung der Schwarzlauge verbundene Reduzierung des Glyceringehaltes in der Regel zu einer Verbesserung der Ligninfällung.

Der allgemein positive Einfluss eines sinkenden pH-Wertes kann mit den in Kap. 3.2.3.2 beschriebenen Grundlagen zur Ligninkoagulation durch Neutralisation erklärt werden. Bei dem höchsten untersuchten pH-Wert von 5,7 liegen die phenolischen Einheiten zwar nicht mehr ionisiert vor, die Säuregruppen der Ligninstruktur sind dagegen noch zu einem großen Teil dissoziiert und verstärken so das negative ζ -Potenzial der Ligninoberfläche, wodurch die Koagulation des Lignins behindert wird. Mit sinkendem pH-Wert werden immer mehr Carboxylatgruppen protoniert, wodurch sich das negative ζ -Potenzial des Lignins abschwächt und immer weniger Ligninpartikel am Koagulieren gehindert werden. Auch andere Autoren stellten bei der Ansäuerung von alkalischer Schwarzlauge eine mit sinkendem pH-Wert steigende Ligninausbeute fest [334, 353, 403].

⁶Version 3.6.4, Copyright 2013 John W. Eaton und andere

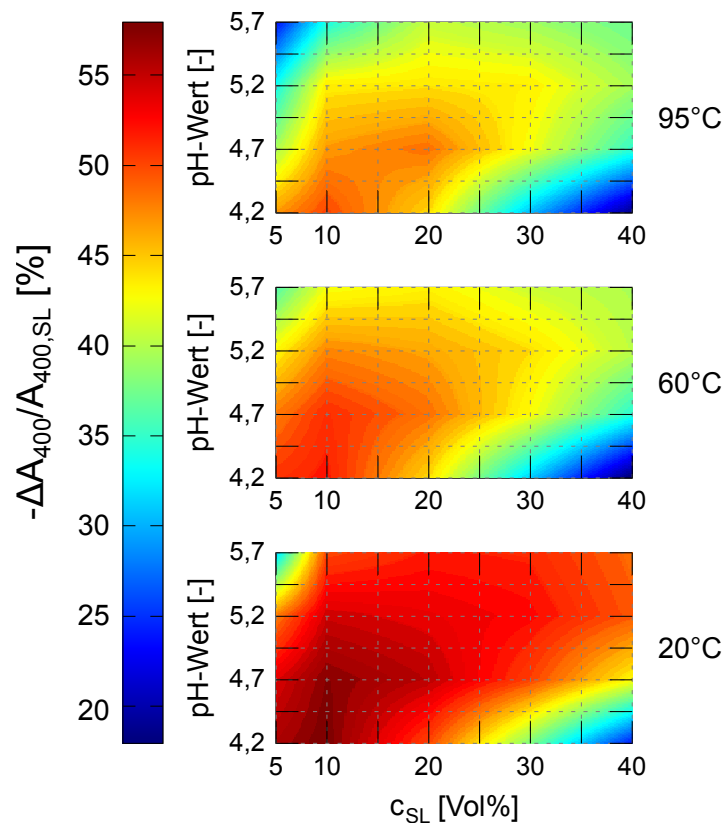


Abbildung 4.34: Ligninfällung aus Birkenschwarzlauge: Relative Absenkung des dekadischen Absorptionsmaßes von Birkenschwarzlauge bei 400 nm durch Zugabe von Essigsäure in Abhängigkeit des pH-Wertes und des Schwarzlaugenanteils bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund der Theorie, dass höhere Temperaturen die Koagulation der Ligninpartikel durch eine Verstärkung der Brownschen Bewegung fördern können [68, 79], wurden die Proben nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei 60 und 95°C angesäuert. Uloth und Wearing [353] berichten zudem von einem bei höheren Temperaturen verstärkten und länger anhaltenden Wachstum der Ligninpartikel in der angesäuerten Schwarzlauge. Im Gegensatz dazu verschlechterte sich die Ligninfällung aus AlkaPolP-Schwarzlauge ungeachtet der anderen Parameter mit steigender Temperatur (s. Abb. 4.33). Eine Erhöhung der Temperatur hat demnach eine verbesserte Ligninlöslichkeit zur Folge.

Im Falle der Birkenschwarzlauge wurden bezüglich der Einflüsse der Parameter vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die Werte der relativen Absenkung

des Absorptionsmaßes liegen jedoch in der Regel unter denen der Kiefern-schwarzlauge und bestätigen damit die bereits mehrfach erwähnten Unterschiede in den Ligninausbeuten zwischen Laub- und Nadelhölzern (s. Abb. 4.34). Die für einen Schwarzlaugenanteil von 20 Vol% bei 20 °C und einem pH-Wert von 4,7 erzielten Absorptionsabsenkungen liegen in den für die jeweilige Holzart typischen Bereichen der Ligninausbeute und verdeutlichen damit die Anwendbarkeit der Absorptionsmessungen für die Bewertung der Effektivität der Ligninfällung.

Sowohl für Kiefern- als auch für Birkenschwarzlauge fallen in den Plots jeweils zwei Bereiche mit deutlich verschlechterter Ligninfällung auf. Dies betrifft die Kombinationen von hohen Schwarzlaugenanteilen und niedrigem pH-Wert sowie von niedrigen Schwarzlaugenanteilen und hohem pH-Wert (s. Abb. 4.33 und Abb. 4.34). Der bei hohen pH-Werten noch ionisierte Anteil der funktionellen Gruppen im Lignin sorgt unter diesen Bedingungen für eine gewisse Restlöslichkeit des Lignins. Relativ betrachtet spielt diese Restlöslichkeit vor allem bei sehr geringen Schwarzlaugenanteilen eine Rolle.

Die ineffektive Ligninfällung bei hohen Schwarzlaugenanteilen und geringem pH-Wert lässt sich wie folgt erklären: Je höher die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist, umso mehr begünstigt es die Dissoziation der Essigsäure, da es den Zusammenhalt von Acetation und Proton abschwächt [198]. Glycerin weist jedoch im Vergleich zu Wasser eine deutlich geringere Dielektrizitätskonstante auf [6]. Deshalb sinkt mit steigendem Schwarzlaugen- und somit Glycerinanteil auch die Dielektrizitätskonstante der verdünnten Schwarzlauge, wodurch die Dissoziation der Essigsäure abgeschwächt wird [69]. Hinzu kommt, dass sich mit steigendem Schwarzlaugenanteil auch die Konzentration des beim Ansäuern entstehenden Acetatpuffers erhöht. Um einen bestimmten pH-Wert zu erreichen, muss demnach bezüglich der reinen Schwarzlauge umso mehr Essigsäure zugegeben werden, je höher der Schwarzlaugenanteil ist. Dieses Phänomen wurde sowohl für Kiefern- als auch für Birkenschwarzlauge beobachtet und ist umso stärker ausgeprägt, je niedriger der zu erzielende pH-Wert ist (s. Abb. 4.35). Da während des Aufschlusses von Birkenholz mehr Säure gebildet wird (vgl. Tab. 4.4), ist die im Anschluss benötigte Essigsäuremenge im Vergleich zu Kiefernholz jedoch etwas geringer.

Ein verringerter Dissoziationsgrad bei höherer Konzentration hat eine

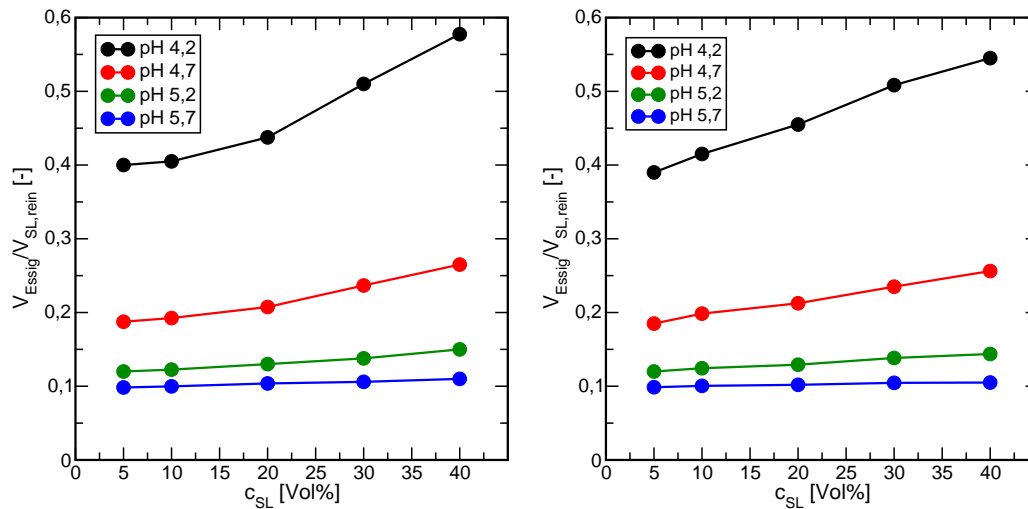


Abbildung 4.35: Für das Ansäuern von Kiefern- (links) und Birken-schwarzzlaug (rechts) auf die untersuchten pH-Werte benötigte, auf die reine Schwarzzlaug bezogene Menge Essigsäure als Funktionen des Schwarzzlaugenanteils.

erhöhte Konzentration an freier undissoziierter Essigsäure zur Folge. Diese ist ein gutes Ligninlösungsmittel und wird deshalb sowohl zur Ligninbestimmung [151, 162] als auch zur Delignifizierung von Lignocellulose eingesetzt [2, 24, 285, 288, 354, 356] (vgl. Kap. 2.2.2.1 ab S. 35). Die bei einer Kombination von 40 Vol% Schwarzzlaugenanteil und einem pH-Wert von 4,2 vorliegende erhöhte Konzentration an freier Essigsäure verhindert somit eine effektive Fällung des Lignins und bewirkt die in den Abbildungen 4.33 und 4.34 unter diesen Bedingungen erkennbaren geringen Werte der Absorptionsabsenkung.

Vergleich von Essig- und Schwefelsäure

Obwohl die Verwendung von Essigsäure zur Ligninfällung die oben genannten Vorteile hinsichtlich der Ligninqualität und des weiteren Downstream Processings mit sich bringt, sollten die mit ihr erzielbaren Ligninausbeuten durch den Vergleich mit einer Mineralsäure bewertet werden. Aus Berichten anderer Autoren ist bekannt, dass durch Ansäuern mit Schwefelsäure mehr als 80 % [12, 403] bzw. 90 % [10] des in Alkalischwartzlaugen enthaltenen Lignins ausgefällt werden können. Daher wurden Proben mit Schwarzzlaugenanteilen von 20 und 40 Vol% mithilfe von Schwefelsäure auf pH-Werte von 4,7 und

4.3 DOWNSTREAM PROCESSING

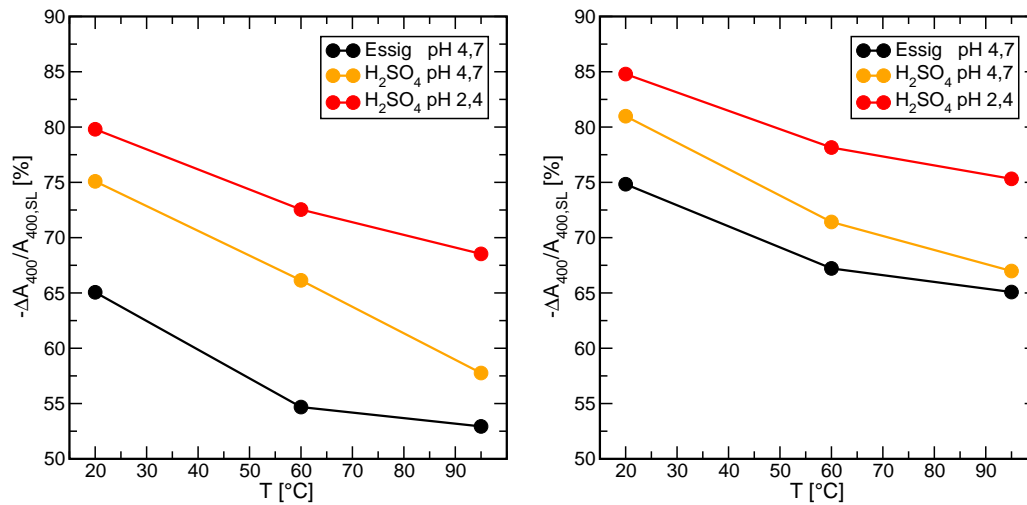


Abbildung 4.36: Effektivität der Kiefernigninfällung mit Essig- bzw. Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen und pH-Werten für 40 % (links) sowie 20 % Schwarzlaugenanteil (rechts).

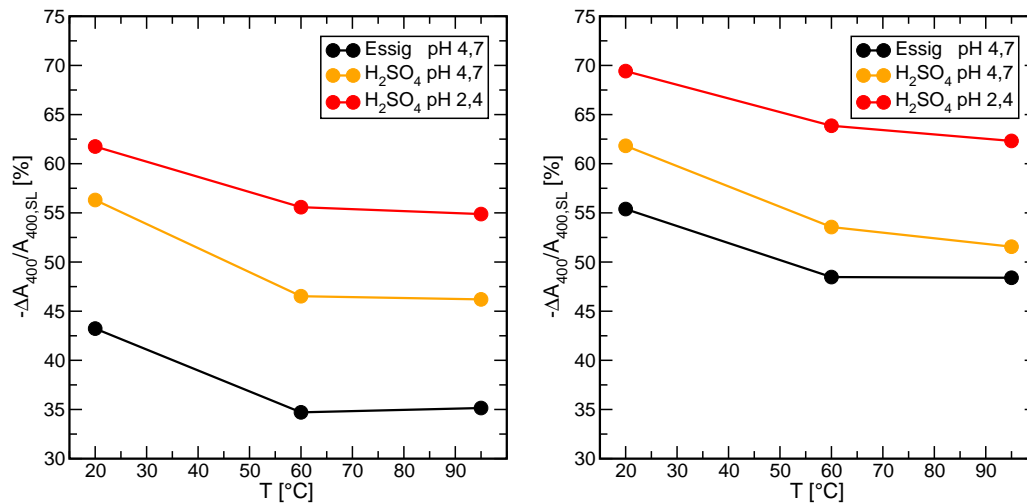


Abbildung 4.37: Effektivität der Birkenigninfällung mit Essig- bzw. Schwefelsäure bei unterschiedlichen Temperaturen und pH-Werten für 40 % (links) sowie 20 % Schwarzlaugenanteil (rechts).

2,4 angesäuert und die resultierenden Absenkungen des Absorptionsmaßes ermittelt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.36 und 4.37 für Kiefern- bzw. Birkenschwarzlaugung dargestellt und werden dort auch mit denen der Essigsäure verglichen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass unabhängig von der Temperatur oder dem Schwarzlaugenanteil bei einem pH-Wert von 4,7 die Ansäuerung mit Schwefelsäure eine effektivere Ligninfällung bewirkt. Bei einem Schwarzlaugenanteil von 40 Vol% fällt die Steigerung der Ligninausbeute höher aus als bei 20 Vol%. Außerdem ist ersichtlich, dass eine weitere Absenkung des pH-Wertes mit Schwefelsäure auf 2,4 auch im Falle des höchsten untersuchten Schwarzlaugenanteils eine Verbesserung der Ligninfällung bewirkt. Da Schwefelsäure eine starke Säure ist, dissoziiert sie selbst bei einer Absenkung der Dielektrizitätskonstante der Ligninlösung noch nahezu vollständig und zeigt daher im Gegensatz zu Essigsäure keine Verschlechterung der Ligninfällung bei hohen Schwarzlaugenanteilen und niedrigen pH-Werten. Folglich war, anders als im Falle der Essigsäure (vgl. Abb. 4.35), die zum Ansäuern der Schwarzlaugen benötigte, auf den reinen Schwarzlaugenanteil bezogene Schwefelsäuremenge unabhängig von der Schwarzlaugenverdünnung.

Auch mit Schwefelsäure werden bei gleichen Bedingungen mit Laubholzschwarzlaugen geringere Ligninausbeuten erzielt als mit Nadelholzschwarzlaugen. Die für Essigsäure beobachteten negativen Auswirkungen von erhöhten Fällungstemperaturen bleiben auch bei der Verwendung von Schwefelsäure erhalten (s. Abb. 4.36 und Abb. 4.37) und bestätigen damit die Ergebnisse von Wienhaus et al. [375].

Die höhere Effektivität der Schwefelsäure hinsichtlich der Ligninfällung ist nach Norgren und Mackin [271] vor allem auf den positiven Einfluss des Sulfations zurückzuführen. Die Autoren vermuten spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Sulfatanion und dem Lignin, welche sich positiv auf die Fällung auswirken. Während der hier diskutierten Versuche konnte das Absorptionsmaß der Ligninlösung jedoch auch mit Schwefelsäure nur um maximal 85 % abgesenkt werden. Ein Teil des Lignins bleibt demnach auch bei sehr niedrigen pH-Werten löslich. Wang und Chen [369] vermuten in solchen Fällen kleine Ligninbestandteile, welche einen hohen Gehalt an Carboxylgruppen aufweisen und daher auch noch bei pH-Werten von 2-3 das negative ζ -Potenzial der Ligninpartikel verstärken.

Die Verwendung von Schwefelsäure bringt jedoch auch einige Nachteile mit sich. Es wurde z. B. festgestellt, dass bei der Ansäuerung der 40 %igen Schwarzlauge ein Teil des gebildeten Kaliumsulfates zusammen mit dem Lignin ausfällt. Das Salz müsste nach der Abtrennung der Ligninfraktion gründlich aus dieser herausgewaschen werden, um eine Beeinträchtigung der Produktqualität zu vermeiden. Eine weitere Folge der Verwendung einer Mineralsäure wäre, dass das Ligninfiltrat von einer weiteren Spezies befreit werden muss, um die angestrebte Kreislauffahrweise der Einsatzstoffe zu ermöglichen.

Kohlenstoffdioxid und Elektrolytkoagulation

Durch zahlreiche Berichte anderer Autoren ist bekannt, dass im Alkalischen gelöstes Lignin durch die Begasung mit Kohlenstoffdioxid ausgefällt werden kann. Dabei wird der pH-Wert der Lösung üblicherweise auf 7,7–9 abgesenkt [10, 12, 276, 365, 375]. Es wird außerdem berichtet, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer leichten Verringerung der Ligninausbeute führt [365]. Gleichzeitig verbessert sich dadurch jedoch die Filtrierbarkeit des ausgefallenen Lignins, da es bei höheren Temperaturen größere Partikel bildet [10, 375]. Um die Anwendbarkeit der Fällung mit Kohlenstoffdioxid auf den AlkaPolP-Prozess zu untersuchen, wurden insgesamt vier Experimente bei jeweils zwei Temperaturen und Schwarzlaugenanteilen durchgeführt. Aufgrund der starken Schaumbildung während des ersten Versuches in einer Blasensäule, wurden die übrigen Fällungen in einem begasten Rührkessel durchgeführt. Die dabei aufgezeichneten zeitlichen Verläufe des pH-Wertes sind in Abb. 4.38 dargestellt.

In allen Experimenten konnte der pH-Wert der Schwarzlauge durch die Begasung mit Kohlenstoffdioxid deutlich abgesenkt werden. Die Neutralisation verläuft bei einem geringeren Schwarzlaugenanteil deutlich schneller. Zum einen muss bei niedrigen Schwarzlaugengehalten weniger Kaliumhydroxid neutralisiert werden, zum anderen verbessert die geringere Viskosität der Lösung den Stofftransport. Die durch den höheren Wasseranteil verbesserte Dissoziation der entstehenden Kohlensäure ermöglicht zudem einen niedrigeren End-pH-Wert (s. Abb. 4.38). Obwohl mit dem geringeren Schwarzlaugenanteil im Gegensatz zur weniger verdünnten Lösung sogar ein pH-Wert von knapp unter 7 erreicht wurde, was sich positiv auf die Fällung auswirken sollte [10, 375], fand keine Ligninkoagulation statt. Nur nach der Neutralisation der höher konzentrierten Schwarzlaugen konnte festes Lignin abfiltriert wer-

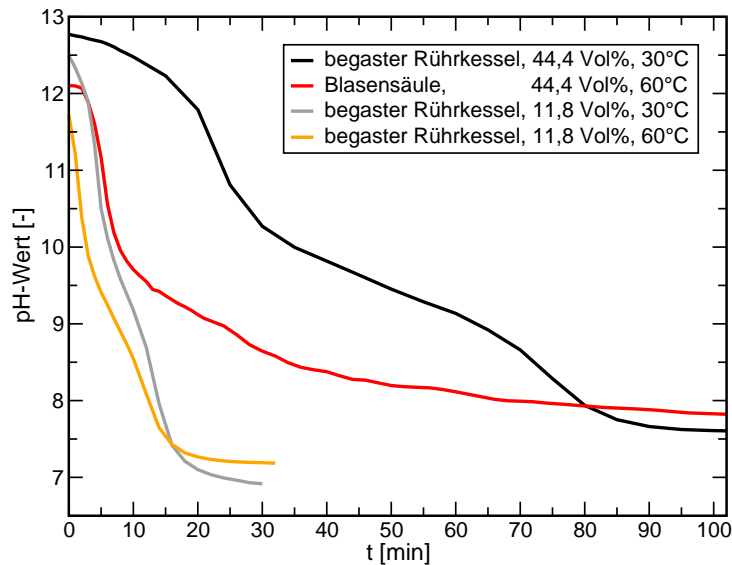


Abbildung 4.38: Zeitliche Verläufe des pH-Wertes während des Ansäuerns unterschiedlich stark verdünnter Schwarzlaugen bei verschiedenen Temperaturen.

den. Auch andere Autoren stellten in ähnlichen Versuchen eine deutliche Abnahme der Ligninausbeute mit sinkender Ligninkonzentration in der Schwarzlaug fest [10, 12, 276, 365]. Die durch Einleiten des Kohlenstoffdioxids gebildete Kohlensäure ist eine schwächere Säure als einige Carboxylgruppen im Lignin. Deshalb bleibt ein Teil der Kaliumionen in Kaliumligninsalzen gebunden und erhöht dadurch den Aschegehalt der Ligninfraktion [10]. Die beiden erhaltenen Lignine wiesen dementsprechend Aschegehalte von 16 bzw. 17% auf. Wienhaus et al. [375] berichten sogar von Aschegehalten von über 40%.

In Kap. 3.2.3.3 ab S. 72 wurde bereits beschrieben, wie die Koagulation des Lignins durch die Zugabe von Salzen ausgelöst werden kann. Es wurde auch erklärt, dass einwertige Ionen, wie die bereits in der Lösung vorhandenen Kaliumkationen, im Vergleich zu mehrwertigen Kationen einen deutlich schwächeren Effekt auf die Elektrolytkoagulation des Lignins haben. Unter den von ihnen untersuchten Salzen fanden Sundin und Hartler [336] Calciumchlorid als am besten geeignet, um die Koagulation von im Alkalischen gelösten Kraftlignin zu initiieren. Sie stellten unter anderem fest, dass dazu im Falle von Natriumkationen eine im Vergleich zu Calciumkationen 200-fache Konzentration benötigt wird.

Ob auch aus der Schwarzlaug des AlkaPolP-Prozesses Lignin durch Zu-

gabe von Calciumchlorid gewonnen werden kann, wurde in einem Experiment untersucht. Dabei wurde eine 23 Vol%ige Kiefern-schwarzlauge mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 11 gebracht und durch Calciumchloridzugabe eine Calciumkonzentration von 0,03 M eingestellt, was für die vorhandene Ligninbeladung etwa der 5-fachen, laut Sundin und Hartler [336] benötigten Calciumkonzentration entspricht. Unter diesen Bedingungen koagulierten etwa zwei Drittel des gelösten AlkaPolP-Lignins und konnten anschließend abfiltriert werden. Die Ligninausbeute wird bei der Elektrolytkoagulation vor allem durch kleinere Ligninbestandteile mit Molekulargewichten unter $1000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ limitiert [336]. Die Van-der-Waalsschen Anziehungskräfte weisen für kleine Ligninmoleküle eine sehr kurze Reichweite auf und können dadurch auch bei einer durch Salzzugabe stark komprimierten elektrochemischen Doppelschicht noch nicht wirksam werden und zur Koagulation führen [336].

Obwohl eine mit der Säurefällung vergleichbare Ligninausbeute erreicht wurde, bringt die Elektrolytkoagulation keine Vorteile für den AlkaPolP-Prozess. Zum einen weist das erhaltene Lignin einen sehr hohen Ascheanteil von über 25 % auf und müsste aufwendig gewaschen werden. Zum anderen nimmt der positive Effekt einer Elektrolytzugabe mit sinkendem pH-Wert ab [403]. Die Schwarzlauge muss für die folgenden Aufbereitungsschritte jedoch angesäuert werden. Des Weiteren würden gelöste mehrwertige Kationen eine mögliche Regeneration der eingesetzten Kalilauge durch Elektrodialyse erschweren.

Die Untersuchungen bezüglich der Einflüsse des pH-Wertes und unterschiedlicher Fällungsmethoden auf die erhaltene Ligninfraktion wurden durch Experimente ergänzt, in denen Proben der gleichen Nadelholz-schwarzlauge mit Phosphorsäure auf pH-Werte zwischen 2,0 und 5,4 angesäuert wurden. Eine Übersicht der Ergebnisse bietet Abb. 4.39. Eine Absenkung des pH-Wertes hat allgemein eine Steigerung der Ligninausbeute bei gleichzeitiger Abnahme des massenmittleren Molekulargewichtes des Lignins zur Folge, da mit sinkendem pH-Wert auch immer mehr kleinere Ligninbestandteile ausfallen [217, 334]. Die Werte des mit Kohlenstoffdioxid gewonnenen Lignins zeigen, dass dabei vorrangig größere Ligninmoleküle ausgefällt werden und die Ligninausbeute dadurch limitiert ist.

Die Infrarotspektren aller gewonnenen Feststoffe weisen die für Lignin typischen Banden auf. Deutliche Unterschiede können lediglich in der normier-

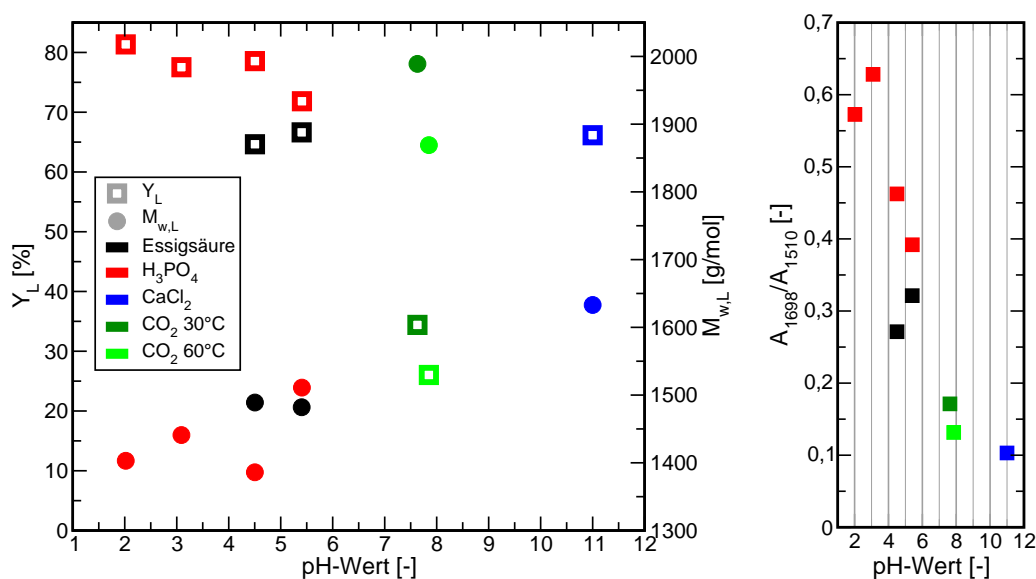


Abbildung 4.39: Auswirkungen des für die Fällung eingestellten pH-Wertes auf die Ausbeute und das Molekulargewicht (links) sowie den Carboxylgehalt (rechts) der resultierenden Ligninfraktion für unterschiedliche Fällungsmethoden.

ten Bande bei etwa 1698 cm^{-1} festgestellt werden, welche vorrangig durch Carboxylgruppen hervorgerufen wird (vgl. Tab. B.1 auf S. 305). Je niedriger der pH-Wert, umso mehr Säuregruppen des Lignins liegen undissoziiert vor und hindern die Ligninpartikel somit nicht mehr an der Koagulation. Daher nimmt der Gehalt an Carboxylgruppen im ausgefällten Lignin mit sinkendem pH-Wert zu (s. Abb. 4.39), was in ihren Versuchen mit Alkalilignin auch von Sun et al. [334] festgestellt wurde.

Ligninfiltration

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das ausgefällte Lignin in der Regel durch Vakuumfiltration mithilfe von Cellulosefilterpapieren mit einer Rückhalte Korngröße von $5\text{ }\mu\text{m}$ aus der entstandenen Suspension abgetrennt. Dabei wurde vor allem zu Beginn der Filtrationen ein Teil des Feststoffes oft nicht zurückgehalten. Innerhalb kurzer Zeit (meist unter einer Minute) enthielt das entstehende Filtrat jedoch keinen Feststoff mehr. Zu diesem Zeitpunkt wurde das zu Beginn der Filtration aufgefangene trübe Filtrat zurückgeführt und erneut filtriert. Die Fest-Flüssig-Trennung fand demnach nicht ausschließlich durch das Filterpapier, sondern ebenso durch den sich anfangs auf dem

Filterpapier ausbildenden, gelartigen Ligninfilm statt. Uloth und Wearing [353] stellten bei der Ultrafiltration von Lignin fest, dass der Permeatstrom nicht durch die Porengröße der Membran, sondern durch den sich auf den Membranen gebildeten Gelfilm limitiert wurde. Öhman et al. [276] fällten Kraftlignine unterschiedlichen Ursprungs unter gleichen Bedingungen und stellten dabei deutliche Unterschiede hinsichtlich des Filtrationswiderstandes fest. Sie können ihre Beobachtungen für das sehr komplexe System nicht genau erklären, machen jedoch hochmolekulare Ligninbestandteile für erhöhte Filtrationswiderstände verantwortlich [276]. Wallmo et al. [366] fanden für die Abtrennung von gefällttem Kraftlignin heraus, dass sich der Filtrationswiderstand mit steigendem pH-Wert erhöht und umso größer ist, je mehr Hemicellulosen in der Schwarzlauge gelöst sind.

Die Struktur und Zusammensetzung des ausgefällten Feststoffes beeinflusst demnach offensichtlich dessen Filtrierbarkeit. Da im Rahmen dieser Arbeit die Aufschlussbedingungen in einem weiten Bereich variiert wurden, unterschieden sich die Ligninfraktionen ebenfalls zum Teil stark voneinander. Diese Tatsache spiegelte sich auch in der Filtrierbarkeit der ausgefällten Lignine wider. Die Filtrationsdauer schwankte dabei zwischen etwa einer Stunde und – in Extremfällen – mehreren Tagen. Es wurde weiterhin festgestellt, dass der Permeatstrom durch eine periodische Änderung des Unterdruckes erhöht werden kann. Eine entsprechende Steuerung wurde bisher jedoch nicht umgesetzt, weshalb die Filtrationen standardmäßig bei einem konstanten Unterdruck durchgeführt wurden.

Die Filtrierbarkeit des Lignins könnte eventuell durch den Einsatz von Flockungsmitteln verbessert werden. Diese Möglichkeit wurde jedoch bisher nicht untersucht, da gängige Flockungsmittel, wie mehrwertige Aluminium- oder Eisensalze, zum einen die Ligninfraktion verunreinigen und zum anderen die Regeneration der Aufschlusschemikalien erschweren könnten [74, 143].

4.3.1.2 Fällen des Kaliums mit Oxalsäure

In Abhängigkeit der weiteren Aufbereitungsschritte kann es vorteilhaft sein, das Kaliumhydroxid außerhalb des Ligninfiltrates zurückzugewinnen. Eine solche Vorgehensweise erfordert die möglichst vollständige Abscheidung des Kaliums aus der flüssigen Phase. Da Oxalsäure eine im Vergleich zur Essigsäure stärkere Säure ist, kann mit dieser das Kalium aus dem gelösten

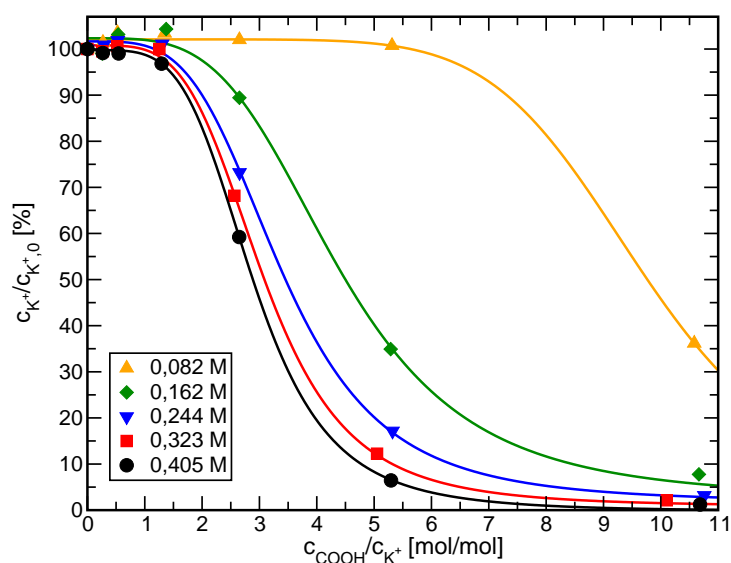


Abbildung 4.40: Restkaliumkonzentration im Ligninfiltrat als Funktion der auf die Anfangskaliumkonzentration bezogenen Menge zugegebener Säure bei unterschiedlichen Anfangskaliumkonzentrationen.

Kaliumacetat verdrängt werden. Einige Kaliumoxalate weisen zudem sehr geringe Wasserlöslichkeiten auf. Es wurde daher geprüft, ob das im Ligninfiltrat enthaltene Kalium durch Zugabe von Oxalsäure ausgefällt werden kann. Die Konzentration des gelösten Kaliums wurde dabei mittels Atomemissionsspektroskopie bei 766,5 nm bestimmt. Die Ergebnisse der Fällungsversuche sind in Abb. 4.40 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Effektivität der Kaliumfällung sowohl mit steigender Anfangskaliumkonzentration als auch mit zunehmendem molarem Überschuss an zugegebener Säure erhöht. Mit dem höchsten angewendeten Säureüberschuss konnten für Anfangskaliumkonzentrationen von über 0,2 M mehr als 95 % des ursprünglich gelösten Kaliums ausgefällt werden.

Die angestrebte Regeneration des Kaliumhydroxids erfordert auch nach der Fällung des Kaliums mit Oxalsäure weiterhin eine Elektrodialyse. Die hier gezeigte Abtrennung des Kaliums bietet lediglich die Möglichkeit, diesen Elektrodialyseschnitt unabhängig vom verbliebenen Ligninfiltrat durchzuführen. Ob diese Vorgehensweise tatsächlich Vorteile bietet, muss in zukünftigen Untersuchungen geklärt werden.

Tabelle 4.5: Zusammensetzung der Ligninfiltrate mit 21 Vol% Glycerin aus Nadelholzaufschlüssen bei einer Alkalikonzentration von 1,93 M. Die jeweils angegebenen Konzentrationsgrenzen beziehen sich auf den untersuchten Bereich des Belastungsfaktors.

Bestandteil	Konzentrationsbereich	
	$\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$
Kaliumacetat	39,75	0,405
Essigsäure	19,3–20,3	0,321–0,338
Milchsäure	1–5	0,011–0,056
2-Hydroxybutansäure	0,1–0,2	0,001–0,002
monomere Ligninderivate	0,09–0,16	0,0006–0,0011 ^a
oligomeres Lignin	0,84–1,92	0,001–0,002 ^b
unbekannte Abbauprodukte	2,6–2,9	– ^c

^afür $M_w = 150 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ^bfür $M_w = 800 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ^cunbekanntes Molekulargewicht

4.3.1.3 Extraktion und Adsorption

Das nach der Abtrennung der Ligninfraktion vorliegende Filtrat enthält neben Wasser und Glycerin unter anderem die in Tab. 4.5 aufgeführten Verbindungen. Im Falle der gelösten Ligninbestandteile wurden deren mittlere Molekulargewichte auf der Grundlage vorhandener Analysen für die Angabe der Stoffmengenkonzentrationen abgeschätzt. Aus der Differenz zwischen der gelösten Lignocellulosemasse und der Gesamtmasse der in den Schwarzlaugen nachgewiesenen Substanzen ergibt sich der Konzentrationsbereich der bisher nicht quantifizierten, unbekanntenen Abbauprodukte.

Um zum einen die Wertstoffausbeuten zu erhöhen und zum anderen das Ligninfiltrat im Hinblick auf eine Kreislauffahrweise der Einsatzstoffe weiter aufzureinigen, eignen sich prinzipiell Trennverfahren wie Flüssig-Flüssig-Extraktion und Adsorption. Mit diesen sollten vor allem die im Gegensatz zu den Hydroxycarbonsäuren relativ unpolaren Ligninderivate aus dem Ligninfiltrat entfernt werden.

Flüssig-Flüssig-Extraktion

An ein für die Flüssig-Flüssig-Extraktion des Ligninfiltrates aus dem AlkaPolP-Prozess geeignetes Lösungsmittel werden die folgenden Anforderungen gestellt:

- geringe Löslichkeit im Ligninfiltrat
- großer Dichteunterschied zum Ligninfiltrat
- geringe Siedetemperatur
- geringes Gefährdungspotenzial für Mensch und Umwelt
- hohe Stabilität
- gute Verfügbarkeit
- hohe Selektivität und Kapazität bezüglich der zu extrahierenden Substanzen

Im Hinblick auf diese Bedingungen wurde eine Vorauswahl an potenziellen Extraktionsmitteln getroffen, welche durch Vorversuche weiter eingengt werden sollte. Dazu wurden bestimmte Mengen *p*-Hydroxybenzaldehyd, Vanillin, Vanillinsäure und Syringaldehyd in einer den Ligninfiltraten entsprechenden Mischung aus Wasser, Glycerin, Kaliumhydroxid und Essigsäure gelöst, um im Vergleich zu einem typischen Ligninfiltrat jeweils repräsentative Konzentrationen zu erhalten. Anschließend wurden bei Raumtemperatur jeweils 12 ml der Standardlösung mit 1,5 ml des entsprechenden Lösungsmittels extrahiert.

Der Nernstsche Verteilungssatz besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines in zwei nicht mischbaren flüssigen Phasen gelösten Stoffes unabhängig von den Volumenanteilen der Phasen konstant bleibt (s. Gl. 4.14). Strenggenommen trifft dies jedoch nur auf ideale Lösungen zu und wäre dementsprechend nicht auf die hier beschriebene Lösung der Ligninderivate anwendbar. Trotz dieser Einschränkung stellt die Abschätzung des jeweiligen Verteilungskoeffizienten eine gute Möglichkeit dar, die Effektivitäten der einzelnen Extraktionsmittel zu vergleichen.

$$K = \frac{c_{i,E}}{c_{i,R}} \quad (4.14)$$

$$= \frac{c_{i,E}V_R}{n_{i,R}} = \frac{c_{i,E}V_R}{n_{i,F} - n_{i,E}} = \frac{c_{i,E}V_R}{c_{i,F}V_F - c_{i,E}V_E} \quad (4.15)$$

mit $V_R = V_F$ folgt:

$$K = \frac{c_{i,E}}{c_{i,F} - c_{i,E} \frac{V_E}{V_F}} \quad (4.16)$$

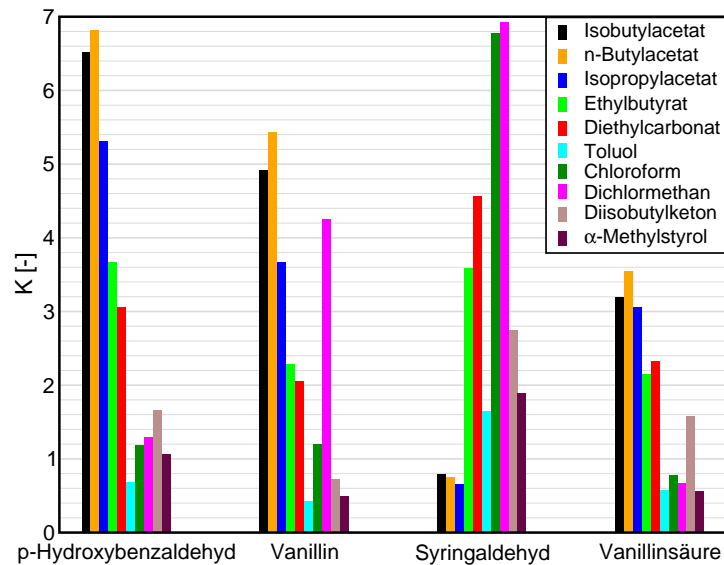


Abbildung 4.41: Nernstsche Verteilungskoeffizienten für die Extraktion verschiedener Standardsubstanzen aus einer Modelllösung mit ausgewählten Extraktionsmitteln.

Die Berechnung der Verteilungskoeffizienten erfolgte über Gl. 4.16. Die Konzentrationen des Feeds $c_{i,F}$ waren bekannt, die der Extraktphase $c_{i,E}$ wurden über Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion bestimmt. Das Volumenverhältnis von Extrakt- und Feedphase konnte unter Vernachlässigung etwaiger Volumenänderungen berechnet werden. Die so ermittelten Verteilungskoeffizienten sind nach Standardsubstanz und Extraktionsmittel aufgeschlüsselt in Abb. 4.41 dargestellt. Wie stark der Extraktionserfolg sowohl vom Extraktionsmittel als auch von der zu extrahierenden Substanz abhängt, wird durch die großen Unterschiede der berechneten Verteilungskoeffizienten innerhalb eines Extraktionsmittels (0,67–6,93 für Dichlormethan) sowie einer Standardsubstanz (0,42–5,43 für Vanillin) verdeutlicht. Der Extraktionserfolg hängt für einige Lösungsmittel deutlich von der Struktur der zu extrahierenden Substanz ab. Die mit *n*-Butylacetat erzielten Verteilungskoeffizienten sinken beispielsweise mit steigender Anzahl an Methoxygruppen der zu extrahierenden Substanz. Mit Dichlormethan werden im Hinblick auf den Methoxygehalt der Standardsubstanzen genau entgegengesetzte Ergebnisse erzielt. Die Extraktionserfolge mit Diethylcarbonat und Ethylbutyrat werden dagegen kaum von der Molekülstruktur beeinflusst (s. Abb. 4.41). Mit den bis dahin gewonnenen Erkenntnissen wurde die Anzahl der weiter

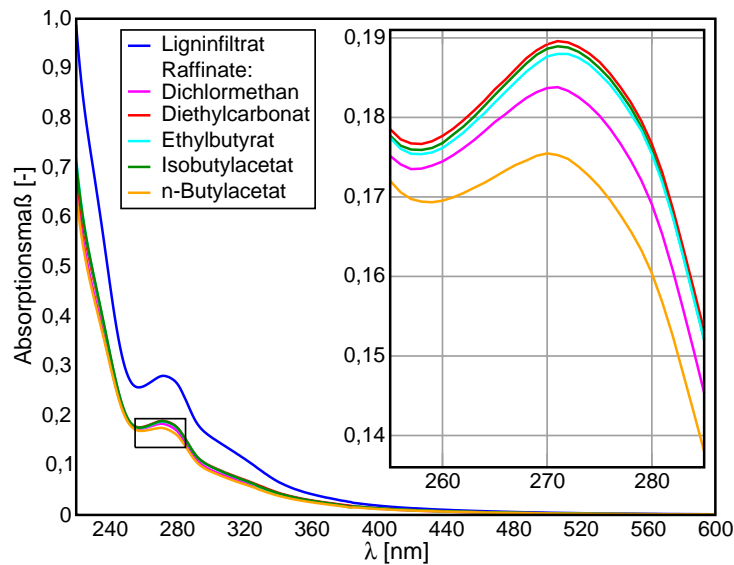


Abbildung 4.42: UV/VIS-Spektren eines Buchenligninfiltrates und mehrerer durch Flüssig-Flüssig-Extraktion dieses Filtrates mit verschiedenen Lösungsmitteln gewonnener Raffinate.

zu untersuchenden Extraktionsmittel halbiert.

Die verbliebenen Lösungsmittel sollten nun durch die Extraktion eines realen Buchenligninfiltrates verglichen werden. Ein Laubholzligninfiltrat schien für diesen Zweck am besten geeignet, da Laubholz- im Gegensatz zu Nadelholzlignin die beiden wichtigsten Lignintypen, sowohl Guajacyl- als auch Syringyllignin, in größeren Mengen enthält (vgl. Tab. 2.2 auf S. 13). Eine auf GC-Analysen gestützte, quantitative Auswertung der Extraktion war nicht möglich, da nur für einen kleinen Teil der mithilfe der Massenspektrometrie identifizierten Verbindungen entsprechende Kalibriersubstanzen vorlagen bzw. erhältlich waren. Die Effektivität der Extraktionen wurde daher durch einen Vergleich der UV/VIS-Spektren des Ligninfiltrates sowie der erhaltenen Raffinate bewertet. Je geringer das Absorptionsmaß des Raffinates ist, umso mehr optisch aktive Verbindungen wurden extrahiert. Aus den in Abb. 4.42 dargestellten Spektren geht hervor, dass die Lichtabsorption des Buchenligninfiltrates am deutlichsten durch eine Extraktion mit *n*-Butylacetat reduziert wird. Mit diesem Ester sollte nun geprüft werden, wie weit das Buchenligninfiltrat durch eine mehrstufige Flüssig-Flüssig-Extraktion aufgereinigt werden kann. Dabei wurde das Raffinat einer Extraktionsstufe als Feedlösung der folgenden Stufe eingesetzt und erneut mit

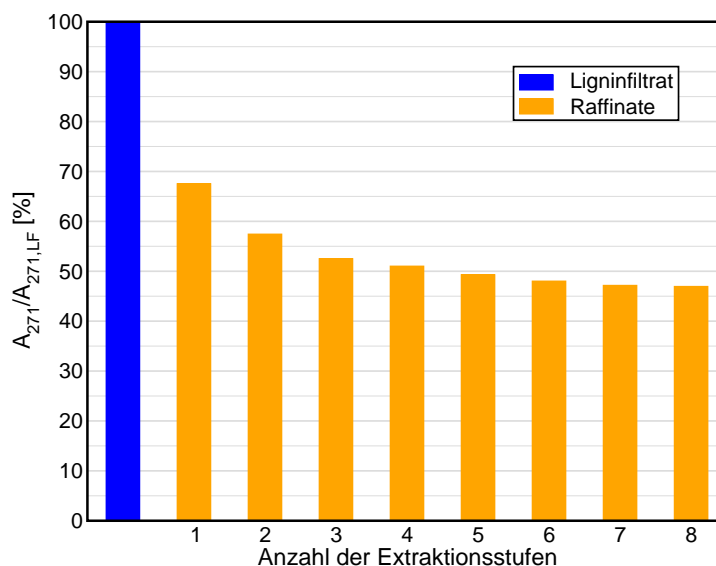


Abbildung 4.43: Mehrstufige Flüssig-Flüssig-Extraktion eines Buchenligninfiltrates mit *n*-Butylacetat: Abhängigkeit des auf den Anfangswert des Filtrates normierten dekadischen Absorptionsmaßes der Raffinate bei 271 nm von der Anzahl der Extraktionsstufen.

reinem *n*-Butylacetat extrahiert.

Die Bewertung des Extraktionserfolges jeder Stufe erfolgte über das dekadische Absorptionsmaß des lokalen Maximums im UV/VIS-Spektrum bei 271 nm. Die entsprechenden Werte des Ligninfiltrates sowie der Raffinate der insgesamt acht Extraktionsstufen sind in Abb. 4.43 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Absenkung des Absorptionsmaßes von Stufe zu Stufe mit steigender Stufenzahl immer schwächer wird. Von der siebten zur achten Stufe wird das dekadische Absorptionsmaß des Raffinates bei 271 nm schließlich nur noch um 0,45 % reduziert. Nach acht Extraktionsstufen wurde das dekadische Absorptionsmaß des Ligninfiltrates in Summe um 53 % verringert. Für die zu diesem Zeitpunkt noch im Raffinat gelösten Substanzen weist das *n*-Butylacetat offensichtlich einen Verteilungskoeffizienten von nahezu null auf. Bei diesen Verbindungen handelt es sich wahrscheinlich um polare Substanzen, welche daher eher in ein polares Lösungsmittel übergehen würden. Ein solches wäre jedoch auch im Ligninfiltrat löslich und kann daher nicht eingesetzt werden.

Enthält das Ligninfiltrat im Vergleich zu Essigsäure stärkere Säuren, so liegen diese bei einem pH-Wert von 4,7 größtenteils dissoziiert vor und lassen

sich daher nicht mit einem unpolaren Lösungsmittel extrahieren. In einzelnen Versuchen konnte bereits gezeigt werden, dass durch weitere Ansäuerung des Ligninfiltrates mit starken Mineralsäuren die Effektivität der anschließenden Flüssig-Flüssig-Extraktion mit *n*-Butylacetat deutlich gesteigert wird. Dadurch würde jedoch eine zusätzliche Anionenspezies in den Produktstrom eingebracht werden, was im Hinblick auf eine Kreislauffahrweise der Einsatzstoffe eventuell einen zusätzlichen Aufbereitungsschritt erforderlich macht. Daher wurde die Flüssig-Flüssig-Extraktion von stark angesäuerten Ligninfiltraten im Rahmen dieser Arbeit lediglich zur Probenvorbereitung von GC-Analysen durchgeführt.

Adsorptive Aufreinigung

Bei der adsorptiven Aufreinigung wird eine Lösung durch ein Festbett, welches aus Partikeln eines Adsorbens besteht, gefördert. Dabei wird ein Teil der gelösten Substanzen aufgrund unterschiedlicher Wechselwirkungen an der Oberfläche der Festbettpartikel adsorbiert. In einem Folgeschritt werden diese Substanzen mit einem geeigneten Lösungsmittel von der beladenen Feststoffoberfläche desorbiert. Das regenerierte Festbett steht anschließend wieder für einen Aufreinigungsschritt zur Verfügung.

Um die Anwendbarkeit der Adsorption zur Aufreinigung der Ligninfiltrate zu untersuchen, wurden Experimente mit den kommerziell erhältlichen Festbettphasen XAD-4 und XAD-7 (beide Alfa Aesar) sowie Strata-X 33 μ *reversed phase* (Phenomenex) durchgeführt. XAD-4 ist ein Vertreter des meistverbreiteten Adsorbens und besteht aus einem makroporösen Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit einer spezifischen Oberfläche von etwa $750 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [100]. Aufgrund des hydrophoben Charakters des Adsorbens besteht die Interaktion mit dem Adsorptiv hauptsächlich aus Wechselwirkungen mit den aromatischen Ringen der Polymerstruktur [100]. Es wurde bereits durch andere Autoren nachgewiesen, dass mithilfe von XAD-4 Phenole [4, 106] sowie Furfurale und niedermolekulare Ligninderivate [402] aus wässrigen Lösungen entfernt werden können. Die Effektivität der Adsorption verbessert sich dabei in der Regel bei niedrigeren pH- Werten [164].

Das Sorbensmaterial XAD-7 besteht aus einem Methacrylat-Divinylbenzol-Copolymer und besitzt eine spezifische Oberfläche von etwa $450 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [100]. Durch seine höhere Polarität erweist es sich gegenüber XAD-4 trotz der geringeren Oberfläche bei der Entfernung von phenolischen Kom-

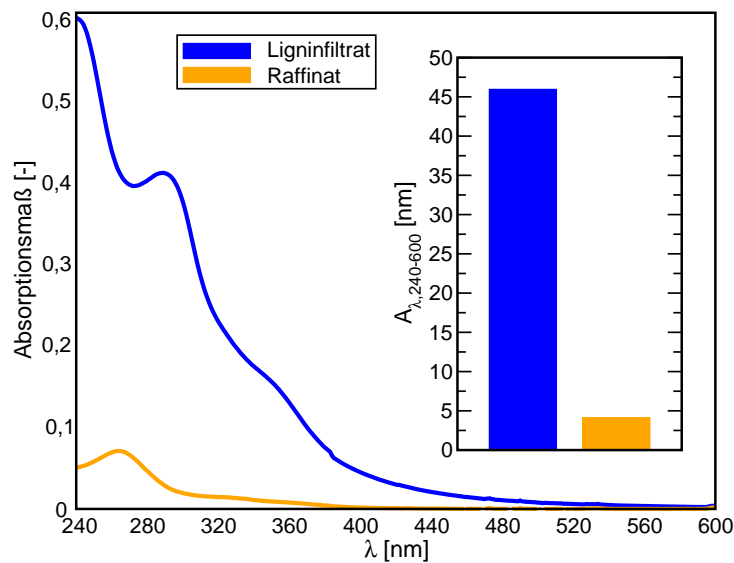


Abbildung 4.44: Absenkung des dekadischen Absorptionsmaßes eines Kiefern-ligninfiltrates durch adsorptive Aufreinigung mit Strata-X. 20 ml des Filtrates wurden durch ein Festbett aus 1 g Strata-X geleitet.

ponenten als vorteilhaft [100].

Bei Strata-X handelt es sich um ein Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit einer chemisch modifizierten Oberfläche von etwa $800 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ [100]. Die Interaktion mit dem Adsorptiv basiert auf hydrophoben und aromatischen Wechselwirkungen sowie auf Wasserstoffbrückenbindungen [100]. Es wird von der erfolgreichen Entfernung von Phenol und Hydrochinon [30, 100] sowie nach Ansäuern auch von Huminsäuren [116] mit Strata-X aus wässrigen Lösungen berichtet.

Eigene Versuche an Ligninfiltraten zeigten, dass die Effektivität der Aufreinigung mit den drei getesteten Festphasen in der Reihenfolge XAD-4, XAD-7 und Strata-X zunahm. Die Veränderung des UV/VIS-Spektrums eines Kiefern-ligninfiltrates durch adsorptive Aufreinigung mit Strata-X ist in Abb. 4.44 dargestellt. Bei der Aufreinigung von 20 ml des Filtrates mit 1 g Strata-X nahm das integrale dekadische Absorptionsmaß der Lösung im Bereich von 240–600 nm um über 90 % ab. Die Desorption des beladenen Festbettes erfolgte mit Methanol. Es wurde festgestellt, dass die Leistungsfähigkeit des Polymers auch nach über 50 Zyklen aus Adsorption und Desorption noch nicht beeinträchtigt ist.

Die adsorptive Aufreinigung wirkt offenbar nicht so selektiv wie die Flüssig-

Flüssig-Extraktion und ermöglicht daher eine mehr als 90 %ige Abreicherung der im Ligninfiltrat enthaltenen, lichtabsorbierenden Substanzen unterschiedlicher Strukturen. Nach der Desorption mit einem im Vergleich zur Filtratmenge geringeren Volumen an Methanol, liegen diese Substanzen in erhöhten Konzentrationen vor und könnten durch Verdampfung des Leicht sieders gewonnen oder einer weiteren Verwendung zugeführt werden.

4.3.1.4 Behandlung mit Laccasen

Die Löslichkeit einer Substanz hängt unter anderem von deren Partikelgröße ab, wobei größere Partikel geringere Löslichkeiten aufweisen [68]. Mit der Erkenntnis, dass Laccasen grundsätzlich in der Lage sind, Lignin bzw. phenolische Modellsubstanzen zu polymerisieren [243, 255, 308], entstand die Idee, mithilfe dieser Enzyme die Ligninausbeute des AlkaPolP-Prozesses zu erhöhen. Die Polymerisationsprodukte sollten verringerte Löslichkeiten aufweisen und sich demnach ebenfalls über eine Fest-Flüssig-Trennung gewinnen lassen.

Grundlagen

Laccasen sind Polyphenoloxidasen, welche Kupferatome als aktives Zentrum enthalten, und spielen sowohl in der Ligninbiosynthese als auch im natürlichen Ligninabbau eine wichtige Rolle [118, 308]. Sie katalysieren die Oxidation verschiedener phenolischer Verbindungen, indem sie molekularen Sauerstoff zu Wasser reduzieren [18, 118, 255]. Durch Wasserstoffabspaltung entsteht dabei das entsprechende Phenoxyradikal [178, 297, 308]. Diese Radikale unterliegen Resonanzstabilisierung und bilden verschiedene mesomere Grenzstrukturen, welche potenzielle Zentren für Verknüpfungsreaktionen enthalten. Auf diese Weise entstehen unter anderem über β -O-4-, β -5-, 5-5-, β - β - und 5-O-4-Brücken verbundene Strukturen [17, 18, 118, 243, 297]. Durch diese Vorgänge können sowohl intra- als auch intermolekulare Bindungen entstehen, wobei letztere den Polymerisationsgrad und somit das Molekulargewicht erhöhen [17]. Die aromatische Grundstruktur der Moleküle wird dabei nicht zerstört [118].

Das im Vergleich zu anderen Oxidoreduktasen relativ geringe Redoxpotential der Laccasen ermöglicht es ihnen lediglich, phenolische Endgruppen im Lignin zu oxidieren [17]. Nichtphenolische Aromaten werden durch Laccasen nicht verändert [18, 308]. Das aktive Zentrum des Enzyms ist nicht in

der Lage, auf die sehr starre Ligninstruktur einzuwirken und deren Oxidation sowie radikalische Spaltung einzuleiten [18]. In der Natur produzieren und oxidieren ligninabbauende Pilze niedermolekulare Redoxmediatoren, welche klein genug sind, um in die schwer zugängliche Ligninstruktur einzudringen und somit deren Spaltung zu bewirken [17]. Die aktivierte Form des Mediators besitzt ein erhöhtes Redoxpotenzial und kann auch Seitenketten nicht-phenolischer Aromaten oxidieren [18]. Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl an Verbindungen gefunden, welche in Kombination mit Laccasen als Mediator wirken.

Eine für die laccasenkatalysierte Polymerisation geeignete Ligninstruktur weist einen hohen Gehalt an freien phenolischen Hydroxylgruppen sowie möglichst viele Ligninbausteine vom Guajacyl- bzw. Hydroxyphenyltyp auf. In Syringyleinheiten sind sowohl die C3- als auch die C5-Position durch eine Methoxygruppe besetzt, wodurch die Anzahl möglicher Verknüpfungsstellen reduziert und die sterische Behinderung von Polymerisationsreaktionen verstärkt wird [18, 308].

Im Vergleich zu anderen Enzymen wirken Laccasen eher unspezifisch, wodurch sie ein breites Spektrum an geeigneten Substraten aufweisen [308]. Ein weiterer Vorteil von Laccasen ist, dass sie lediglich Sauerstoff als Oxidationsmittel benötigen, welcher im Vergleich zu Wasserstoffperoxid eine höhere Stabilität und einen niedrigeren Preis aufweist bzw. in Form von Luft kostenlos zur Verfügung steht [16, 17]. Als einziges Nebenprodukt der laccasen-katalysierten Reaktionen fällt Wasser an.

Die in dieser Arbeit verwendeten Laccasen (NS51003) stammen von einem Schlauchpilz der Art *Myceliophthora thermophila* und wurden freundlicherweise von Novozymes zur Verfügung gestellt. In der Literatur wird für diese Enzyme ein Redoxpotenzial von etwa 0,5 V angegeben [17]. Es wird außerdem von erfolgreichen Polymerisationen sowohl von phenolischen Monomeren [178] als auch technischen Ligninen [17] berichtet.

Anwendung auf Ligninfiltrate

Nachdem in ersten Experimenten die Modellsubstanzen Guajacol und Vanillin erfolgreich polymerisiert wurden, sollten die Laccasen auch auf reale Ligninfiltrate angewendet werden. Dazu wurden Ligninfiltrate aus Nadelholzaufschlüssen in einem temperierten Reaktor auf den gewünschten pH-Wert gebracht und unter Begasung mit einem Sauerstoff-Luft-Gemisch mit Lac-

casen behandelt. Da in dieser Arbeit Spaltungsreaktionen innerhalb der Ligninstruktur vermieden werden sollten, wurde kein externer Mediator eingesetzt. In Folge der Reaktion waren die Produktlösungen deutlich eingetrübt. Aufgrund der sehr geringen Partikelgrößen des entstandenen Feststoffes ließ sich dieser jedoch nur schwer abfiltrieren. Teilmengen der Suspensionen wurden durch Spritzenfilter geleitet und im UV/VIS-Spektrometer vermessen. Durch die Laccasenbehandlung wurde das integrale dekadische Absorptionsmaß der Filtrate im Bereich von 250–600 nm um bis zu 50 % reduziert, das massenmittlere Molekulargewicht stieg dabei von etwa 600 auf bis zu 1800 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Aufgrund der schlechten Filtrierbarkeit der Suspension und der Tatsache, dass diese Verfahrensweise eine zweite Ligninfiltrationsstufe erfordern würde, wurde ein alternativer Ablauf der Prozessschritte untersucht.

Dabei wurden die Laccasen nicht erst nach der Ligninfiltration, sondern bereits nach dem Ansäuern der Schwarzlauge zur entstandenen Ligninsuspension gegeben. Der erhoffte Vorteil dieser Verfahrensweise beruht auf der Annahme, dass das Lignin ab einer bestimmten Molekülgröße koaguliert und ausflockt. Im Ligninfiltrat müssen zum Erreichen dieser kritischen Molekülgröße viele der gelösten phenolischen Mono- und Oligomere durch zahlreiche Polymerisationsschritte zusammengefügt werden. Werden die Laccasen jedoch bereits vor dem Abfiltrieren des Lignins zugegeben, so steigt schon durch das Anfügen eines einzigen Mono- oder Oligomers an eine bestehende Ligninflocke in nur einem Polymerisationsschritt die Ligninausbeute um die Masse dieses Moleküls. Auch sollte bei dieser Prozessvariante der Anteil ineffektiver Polymerisationen, auf Molekülgrößen unterhalb der für die Koagulation kritischen Größe, geringer sein.

Da sich in den Vorversuchen hohe Ligninkonzentrationen als für die Polymerisation vorteilhaft herausstellten, wurde die Kiefern-schwarzlauge vor dem Ansäuern nur auf einen Glyceringehalt von etwa 45 Vol% verdünnt. Die Einflüsse der Reaktionstemperatur (50–70 °C), der Laccasenkonzentration (0,4–3,1 $\frac{\text{ml}}{\text{l}}$), des pH-Wertes (6–7) und des Sauerstoffdruckes (1,5–8,5 bar) wurden in einem 3⁴-Versuchsplan nach Box und Behnken untersucht. Das Reaktionsvolumen betrug 450 ml. Nach 24 h wurde die Suspension mit destilliertem Wasser auf einen Glyceringehalt von 21 Vol% verdünnt und mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 4,7 gebracht. Vom abfiltrierten und gewaschenen Lignin wurden anschließend die Ausbeute, das Infrarotspektrum

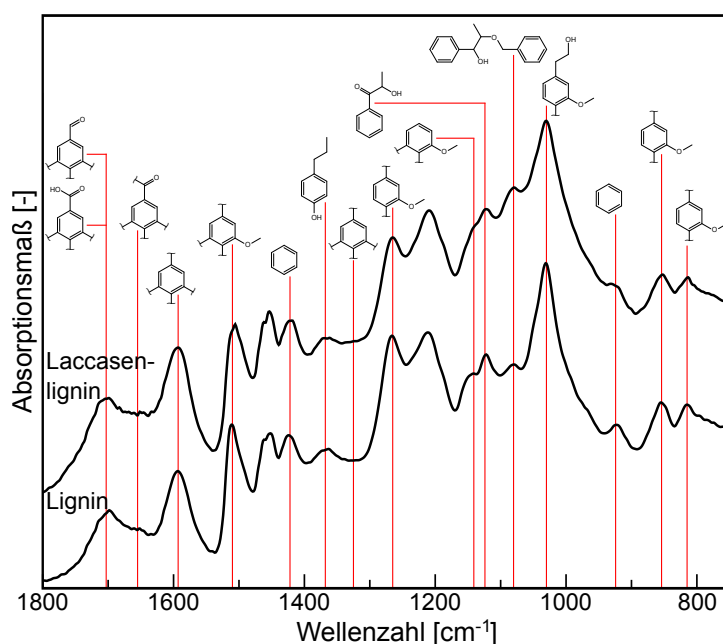


Abbildung 4.45: Veränderung des Infrarotspektrums der Ligninfraktion durch Laccasenbehandlung bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{Lac}} = 1,8 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$, $p_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ bar}$ und $\text{pH } 6,5$. Das massenmittlere Molekulargewicht stieg durch die enzymkatalysierte Polymerisation von 2131 auf $8203 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

und die Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Eine Probe wurde ohne Laccasenbehandlung gefällt sowie auf gleiche Weise analysiert und konnte so als Referenzlignin genutzt werden. Die UV/VIS-Spektren der resultierenden Ligninfiltrate wurden im Bereich von 240 bis 600 nm aufgenommen.

Auswirkungen auf die Ligninstruktur

Das Infrarotspektrum eines polymerisierten Lignins wird in Abb. 4.45 mit dem Spektrum des Referenzlignins verglichen. Es ist zu erkennen, dass die grundlegende Struktur des Lignins durch die Laccasenbehandlung nicht verändert wurde. Die leichte Zunahme der Banden für Carbonylverbindungen bei 1655 und 1703 cm^{-1} deutet auf die Oxidation einiger aliphatischer Hydroxylgruppen hin. Die Veränderung der Bande bei 1593 cm^{-1} könnte auf eine durch Polymerisationsreaktionen verursachte Zunahme des Anteils kondensierter Guajacyleinheiten zurückzuführen sein. Passend dazu schwächen sich die Banden für Guajacyleinheiten mit freiem C5-Atom bei 815 , 854 und 1265 cm^{-1} leicht ab. Die Zunahme der Bande für aliphatische Ether (1078 cm^{-1}) lässt sich ebenfalls mit der Polymerisation des Lignins erklären.

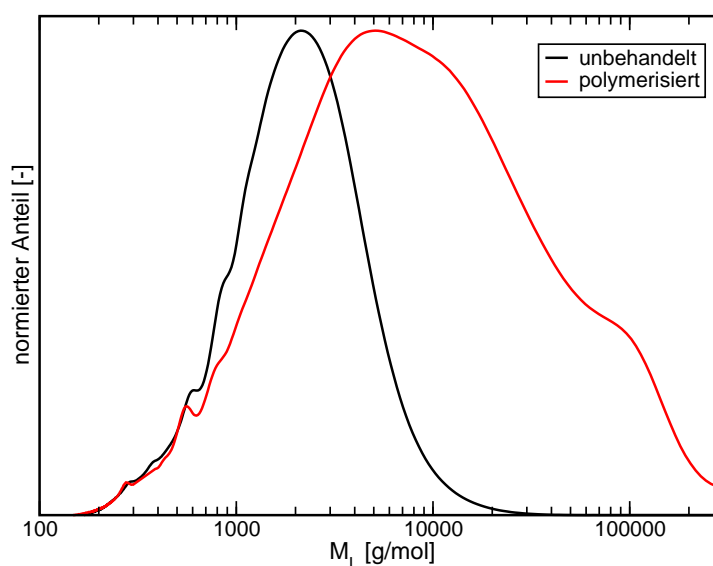


Abbildung 4.46: Veränderung der Molekulargewichtsverteilung des abfiltrierten Lignins durch Laccasenbehandlung bei 60 °C, $c_{\text{Lac}} = 1,8 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$, $p_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ bar}$ und pH 7,0. Das massenmittlere Molekulargewicht stieg durch die enzymkatalysierte Polymerisation von 2131 auf 15181 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, der Polydispersitätsindex von 2,10 auf 8,45.

An der kaum veränderten Bande für freie phenolische Hydroxylgruppen bei 1368 cm^{-1} ist erkennbar, dass die phenolische Struktur des Lignins, welche Voraussetzung für viele spätere technische Anwendungen ist, erhalten bleibt. Andere Autoren polymerisierten mit der gleichen Laccase erfolgreich Kraftlignin [118] und Lignosulfonate [17] und konnten ebenfalls keine substanzielle Veränderung der Ligninstruktur feststellen.

Die Molekulargewichtsverteilungen der unbehandelten Referenzprobe sowie eines polymerisierten Lignins sind in Abb. 4.46 dargestellt. Als Folge der Polymerisation hat sich die Verteilung deutlich verbreitert sowie in Richtung höherer Molekulargewichte verschoben. Mit steigendem massenmittleren Molekulargewicht wurden auch größere zahlenmittlere Molekulargewichte gemessen. Jedoch stieg das massenmittlere deutlich steiler als das zahlenmittlere Molekulargewicht. Als Folge erhöhte sich der Polydispersitätsindex der Molekulargewichtsverteilung in allen Versuchen durch die Laccasenbehandlung. Der Ausgangswert des unbehandelten Lignins lag bei 2,1; der Maximalwert nach erfolgter Polymerisation bei 10,3. Die Zunahme der Polydispersität bestätigt die Annahme, dass durch die Laccasenbehandlung die Grundstruk-

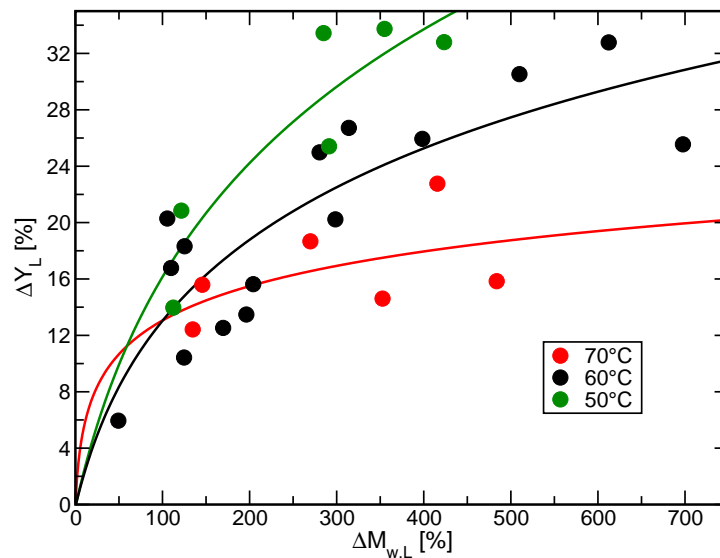


Abbildung 4.47: Relative Veränderung der Ligninausbeute in Abhängigkeit der Erhöhung des massenmittleren Molekulargewichtes des Lignins durch enzymkatalysierte Polymerisation bei verschiedenen Temperaturen.

tur des Lignins erhalten bleibt und lediglich Ligninpartikel zufällig miteinander verknüpft werden [118].

Auswirkungen auf die Ligninausbeute

Die allgemeine Annahme, dass mit steigendem Molekulargewicht die Löslichkeit des Lignins abnimmt [68], bestätigte sich im Laufe der Experimente. Abb. 4.47 zeigt den Zusammenhang zwischen der Ligninausbeute und dem Ausmaß der Polymerisation. Mit steigendem Molekulargewicht ist klar die Tendenz zu höheren Ligninausbeuten zu erkennen. Dabei wurde bei gleichem Molekulargewicht mit steigender Reaktionstemperatur weniger Lignin ausgefällt. Hohe Temperaturen erzeugen demnach während der Polymerisation besser lösliche Strukturen. Die anderen untersuchten Parameter beeinflussten die Ausbeute und das Molekulargewicht des Lignins in die jeweils gleiche Richtung und haben somit kaum einen Einfluss auf den Zusammenhang zwischen diesen Größen. Deshalb wurden die Punkte in Abb. 4.47 auch nur nach der Reaktionstemperatur aufgeschlüsselt.

Eine Erhöhung der Enzymmenge führte zu einer Erhöhung der Ligninausbeute und des -molekulargewichtes. Im untersuchten Bereich traten demnach noch keine Sättigungseffekte auf. Mit steigendem Sauerstoffdruck ver-

ringerten sich die erzielten Ligninausbeuten und -molekulargewichte. Hohe Sauerstoffkonzentrationen führen zum oxidativen Abbau der Ligninstruktur, wodurch sich dessen Wasserlöslichkeit erhöht und als Resultat weniger Lignin ausgefällt wird. Rovio et al. [312] delignifizierten Fichtenholz mittels alkalischer Oxidation. Obwohl sie die entstandene Schwarzlauge mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,5 absenkten, wurden nur maximal 46 % des gelösten Lignins ausgefällt. Die hohen Sauerstoffdrücke während des Aufschlusses führten auch dort zu einem Abbau und hohen Restlöslichkeiten des Lignins [312]. Der für eine Steigerung der Ligninausbeute optimale pH-Wert lag bei 6,7–7. Die höchsten Molekulargewichte wurden bei einem pH-Wert von 7 erreicht.

Es stellte sich heraus, dass in den Versuchen mit den größten Ausbeutezuwächsen bereits mehr Lignin ausgefällt wurde als überhaupt im Holz enthalten war und das, obwohl sich noch ein Teil des ursprünglichen Lignins im Zellstoff und ein anderer Teil weiterhin im Ligninfiltrat befanden. Wie in eigenen Versuchen mit Modellsubstanzen herausgefunden wurde, entstehen in heißem alkalischem Glycerin aus monomeren Zuckern und Zuckersäuren neben phenolischen Monomeren auch höhermolekulare Abbauprodukte (vgl. dazu auch Kap. 3.2.1.3 ab S. 54). Erstere werden von Laccasen radikalisiert und können so an den Polymerisationsreaktionen teilnehmen, Letztere sind zum Teil nicht wasserlöslich und fallen beim Ansäuern aus. In beiden Fällen tragen diese Zuckerabbauprodukte zu einer Erhöhung der ermittelten Ligninausbeute bei. Da die Infrarotspektren der polymerisierten Lignine nicht auf strukturelle Veränderungen hindeuten, bestehen die darin enthaltenen Abbauprodukte wahrscheinlich überwiegend ebenfalls aus aromatischen Strukturen und sollten die Eigenschaften des AlkaPolP-Lignins nicht beeinträchtigen.

Die nach der Laccasenbehandlung erhaltenen Ligninfiltrate wurden mit *n*-Butylacetat extrahiert. Anschließend wurden die Konzentrationen der in den Extraktphasen enthaltenen monomeren Ligninbausteine über GC/FID-Analysen bestimmt und mit den Werten des unbehandelten Ligninfiltrates verglichen. In Abb. 4.48 sind diese Ergebnisse für Guajacol, Vanillin, Acetovanillon und Vanillinsäure als Funktion des massenmittleren Molekulargewichtes des polymerisierten Lignins dargestellt. Für Polymerisationen des Lignins bis etwa $10000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ stiegen die Monomerkonzentrationen durch die

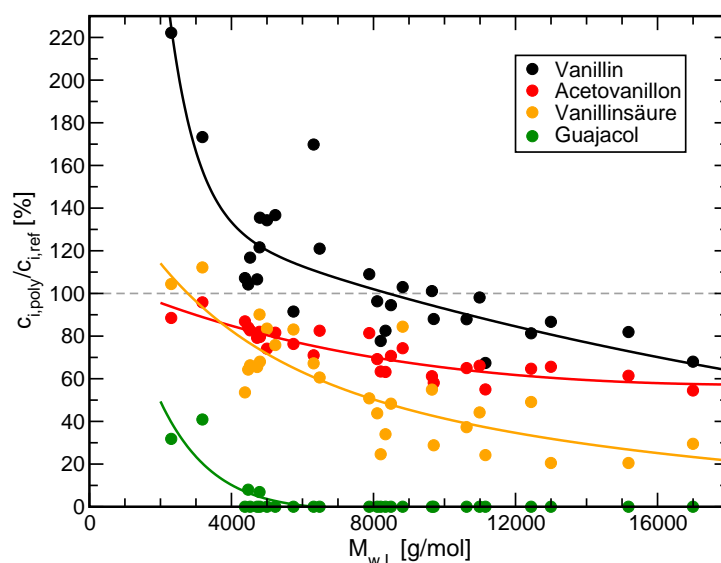


Abbildung 4.48: Konzentrationen monomerer Ligninbausteine im Ligninfiltrat nach Laccasenbehandlung bezogen auf die entsprechenden Konzentrationen im unbehandelten Referenzfiltrat in Abhängigkeit des massenmittleren Molekulargewichtes des abfiltrierten Lignins.

Laccasenbehandlung teilweise an, ganz besonders im Falle von Vanillin. Dieses Ergebnis ist durchaus plausibel, da die durch Sauerstoff- und Laccasenwirkung hervorgerufenen Oxidationsreaktionen sowohl zur Poly- als auch zur Depolymerisation der Ligninbestandteile führen kann. Die Konzentration eines Monomers kann durch Oxidation einer entsprechenden reduzierten Form des Moleküls oder durch Abspaltung von einem Makromolekül steigen. Der Abbau höhermolekularer Lignine wird durch Mediatoren verstärkt. Zwar wurde in den Versuchen kein Mediator zugesetzt, jedoch entstehen während des Lignocelluloseaufschlusses durch Ligninabbau eine Reihe von Substanzen, die auch als Mediator wirken können, nachdem sie durch Laccasen radikalisiert wurden. Camarero et al. [39] stellten unter anderem für Vanillin, Acetovanillon, Methylvanillat, Ethylvanillin, Vanillylalkohol und Vanillinsäure fest, dass diese Ligninderivate als wirkungsvolle natürliche Mediatoren die Oxidation bestimmter Substrate durch Laccasen erst ermöglichen.

Unter für die Ligninpolymerisation günstigen Bedingungen, welche zu massenmittleren Molekulargewichten des Lignins von über $10000 \frac{g}{mol}$ führten, lagen die Konzentrationen aller quantifizierten Ligninmonomere unter den entsprechenden Konzentrationen im unbehandelten Referenzfiltrat. Je

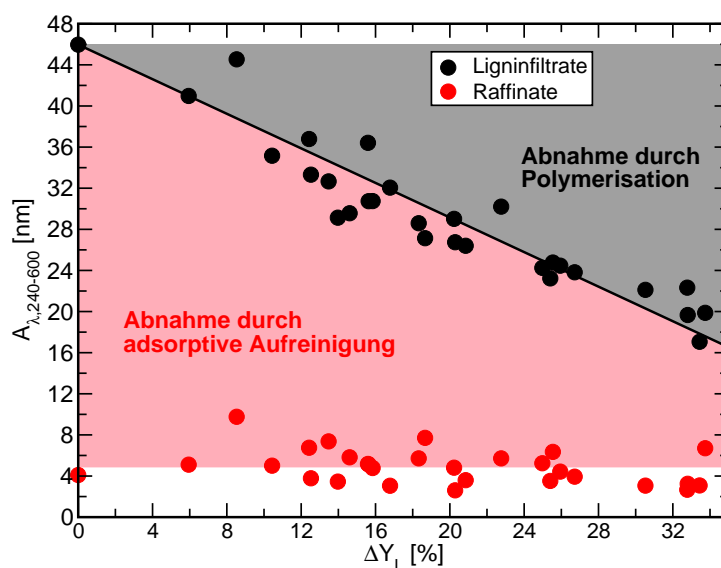


Abbildung 4.49: Integrales dekadisches Absorptionsmaß der Ligninfiltrate und durch adsorptive Aufreinigung erhaltenen Raffinate in Abhängigkeit der Ligninausbeutesteigerung durch Laccasenbehandlung.

effektiver die Polymerisation, umso geringer waren die Konzentrationen der quantifizierten Ligninmonomere. Guajacol zeigte unter den untersuchten Monomeren die höchste Reaktivität und konnte nur noch im Filtrat festgestellt werden, wenn das massenmittlere Molekulargewicht des Lignins unter $5000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ lag. Der aromatische Ring des Guajacolumoleküls weist im Gegensatz zu den Vanillinderivaten eine Seitenkette weniger auf. Die dadurch geringere sterische Hinderung könnte ein Grund für die höhere Reaktivität gegenüber den Laccasen sein.

Reinheit des Ligninfiltrates und weitere Aufreinigung

Die Laccasenbehandlung erhöht erwartungsgemäß neben der Ausbeute und dem Molekulargewicht des Lignins auch die Reinheit des Ligninfiltrates. Je mehr optisch aktive Substanzen ausgefällt werden, umso weniger bleiben im Ligninfiltrat gelöst. In Abb. 4.49 sind die Werte des integralen dekadischen Absorptionsmaßes der Ligninfiltrate sowie der Raffinate aus der adsorptiven Aufreinigung dieser Filtrate in Abhängigkeit der Ligninausbeutesteigerung durch Laccasenbehandlung dargestellt. Das Absorptionsmaß des Ligninfiltrates konnte durch enzymatische Polymerisation um bis zu 63 % abgesenkt werden. Aufgrund des klaren linearen Zusammenhanges kann das integrale

dekadische Absorptionsmaß der Ligninfiltrate als ein Maß für die Ausbeute-steigerung der Ligninfraktion genutzt werden. Mit dieser Erkenntnis können zukünftige Experimente unter Einsparung von Ressourcen in kleineren Maßstäben durchgeführt werden, da die Vermessung eines UV/VIS-Spektrums deutlich weniger fehleranfällig ist als das Auswiegen kleinster Ligninmengen.

Der Einfluss der Laccasenbehandlung auf eine anschließende adsorptive Aufreinigung des Ligninfiltrates lässt sich nicht genau bestimmen. Im Schnitt wurde das integrale dekadische Absorptionsmaß der Filtrate nach Laccasenbehandlung durch die adsorptive Aufreinigung um 83 % abgesenkt. Für das Referenzfiltrat ohne vorangegangene enzymatische Polymerisation betrug die Absenkung 91 %, jedoch resultiert dieser Wert eher aus der höheren optischen Aktivität der Feedlösung als aus einer höheren Reinheit der Raffinatfraktion (s. Abb. 4.49).

Zwar ist aufgrund der sehr effektiven adsorptiven Aufreinigung der positive Effekt der Ligninpolymerisation anhand der jeweiligen Raffinate kaum mehr zu erkennen, jedoch hat die Laccasenbehandlung trotzdem weiterhin entscheidende Vorteile. Zum einen erhöht sich die Ausbeute an hochwertigem Lignin, zum anderen können größere Mengen des Ligninfiltrates durch Adsorption aufgereinigt werden, bevor das Polymerbett aufgrund seiner Beladung regeneriert werden muss.

Vergleich mit Extraktion und Adsorption

Mit der in Kap. 3.3.3 auf S. 77 beschriebenen HPLC-Methode ist es möglich, wässrige und glycerinhaltige Ligninfiltrate und Raffinate auf niedermolekulare UV-aktive Substanzen hin zu untersuchen. Aufgrund eines offensichtlich starken Einflusses der Probenmatrix auf die Retentionszeiten der Substanzen, konnten die Peaks jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Die in Abb. 4.50 dargestellten Chromatogramme erlauben jedoch einen semi-quantitativen Vergleich von Flüssig-Flüssig-Extraktion, adsorptiver Aufreinigung sowie Laccasenbehandlung hinsichtlich ihres Potenzials, niedermolekulare UV-aktive Substanzen aus dem Ligninfiltrat zu entfernen. Die farbigen Flächen werden oben jeweils durch das Chromatogramm des unbehandelten Ligninfiltrates und unten durch das Chromatogramm des aufgereinigten Filtrates begrenzt. Je größer die eingefärbte Fläche ist, umso effektiver war die Aufreinigung.

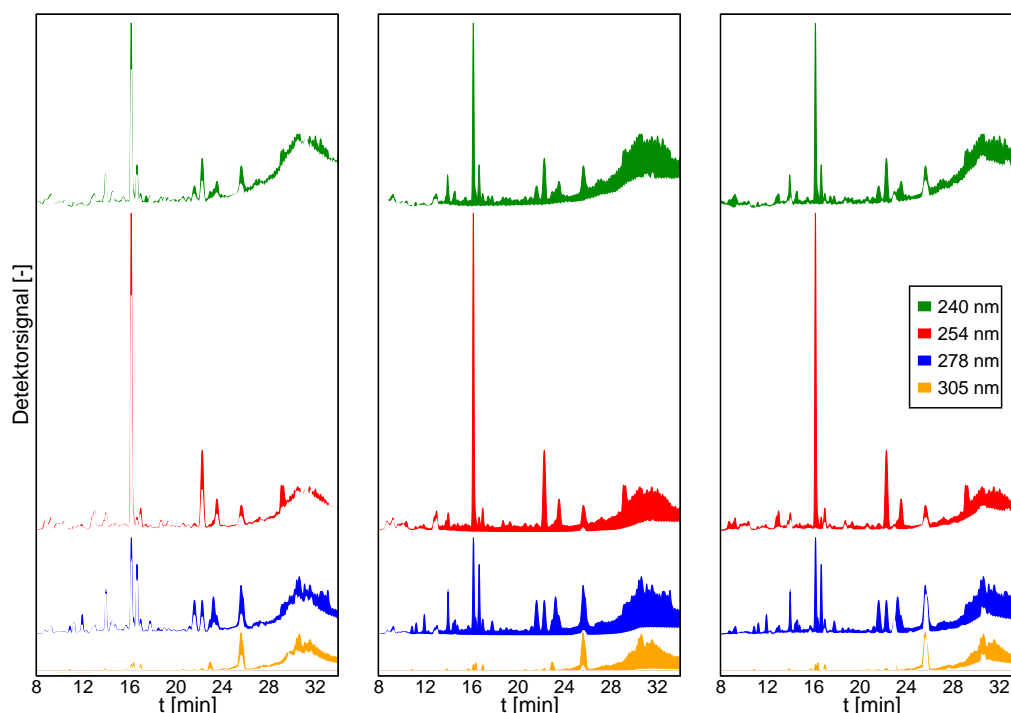


Abbildung 4.50: HPLC mit UV-Detektion bei vier verschiedenen Wellenlängen: Verringerung der UV-Aktivität eines Nadelholzligninfiltrates durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (links), adsorptive Aufreinigung (Mitte) und laccasenkatalysierte Polymerisation (rechts). Die eingefärbten Flächen stellen die Abnahme der Detektorsignale bei den entsprechenden Wellenlängen dar. Nach der Normierung der Signale auf den internen Standard wurde dieser ausgeblendet.

Fazit

Der Einsatz von Laccasen im Rahmen des AlkaPolP-Prozesses ist sehr vielversprechend. Die während des Aufschlusses gelösten Ligninbestandteile scheinen aufgrund ihres phenolischen Charakters und relativ geringen Molekulargewichtes für die getesteten Laccasen geeignete Substrate zu sein. Wie beschrieben, wird die Ligninausbeute deutlich gesteigert und das resultierende Ligninfiltrat gleichzeitig aufgereinigt. Die enzymatische Ligninpolymerisation erhöht somit die potenziellen Erträge aus den Produktfraktionen und verringert den Aufwand der weiteren Lösungsmittelregeneration. Da sich niedrige Sauerstoffdrücke als vorteilhaft erwiesen haben, kann die für eine effektive Ligninpolymerisation nötige Sauerstoffkonzentration auch durch eine deutlich kostengünstigere Begasung mit Luft eingestellt werden.

Durch weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen lässt sich wahrscheinlich viel Enzym einsparen. Es zeigte sich beispielsweise, dass die Polymerisation des Lignins mit einer Laccasenkonzentration von $3,1 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$ bei 5 bar Sauerstoff, 60°C und einem pH-Wert von 6,0 eine Zunahme der Ligninausbeute von 15,6 % ergab. Dagegen wurde bei gleichem Sauerstoffdruck, 50°C und pH 6,5 selbst mit einer deutlich reduzierten Laccasenkonzentration von $0,4 \frac{\text{ml}}{\text{l}}$ eine Steigerung der Ligninausbeute von 20,9 % erreicht. Auch sollten alternative Laccasen und Puffersysteme untersucht werden.

Eine Reduzierung des Liquid-Solid-Verhältnisses während des Lignocelluloseaufschlusses würde die Ligninkonzentration in der Schwarzlauge erhöhen und hätte, wie die bisherigen eigenen Ergebnisse und Berichte anderer Autoren [17] andeuten, auch einen positiven Einfluss auf das Ergebnis der Ligninpolymerisation. Die hier gezeigten Resultate wurden mit Nadelholzlignin, welches hauptsächlich aus Guajacyleinheiten besteht, erzielt. Lignine in Laubhölzern und Grasartigen enthalten mehr Syringyleinheiten (s. Tab. 2.2 auf S. 13), wodurch die Polymerisationsreaktionen sterisch stärker inhibiert werden. Die Laccasenaktivität abschwächende hydrophobe Wechselwirkungen sind dagegen vor allem in Nadelholzligninen ausgeprägt [243]. Somit sollten sich die positiven Auswirkungen einer Ligninpolymerisation für alle Arten von Lignocellulosen feststellen lassen.

4.3.2 Enzymatische Zellstoffhydrolyse

4.3.2.1 Grundlagen

Cellulose stellt den Hauptbestandteil lignocellulosehaltiger Biomasse dar. Im Laufe des Vorbehandlungs- und Aufschlussprozesses reichert sie sich im verbleibenden Feststoff an und bildet je nach Verfahren und Rohstoff zwischen 45 und 95 % der Zellstofffraktion. Die meisten Bioraffineriekonzepte sehen vor, die im Zellstoff enthaltene Cellulose zu verzuckern, um aus der freigesetzten Glucose anschließend mithilfe geeigneter Mikroorganismen Biokraftstoffe wie Ethanol und Butanol oder höherwertige Produkte und Synthesausgangsstoffe herzustellen. Die Hydrolyse der Cellulose kann dabei sowohl mit Säuren als auch mit celluloseabbauenden Enzymen, sogenannten Cellulasen, erfolgen. Trotz der längeren Reaktionszeiten und anfallenden Enzymkosten weist die enzymatische gegenüber der säurekatalysierten Hydrolyse

einige entscheidende Vorteile auf. Die saure Hydrolyse von Cellulose mit verdünnten Mineralsäuren muss in korrosionsbeständigen Reaktionsbehältern durchgeführt werden und benötigt hohe Reaktionstemperaturen. Unter diesen Bedingungen reagieren die gebildeten Monosaccharide jedoch weiter und werden teilweise zu aliphatischen Säuren und furanartigen Produkten abgebaut. Diese Stoffe wirken inhibierend auf Mikroorganismen und müssen unter Umständen vor der anschließenden Fermentation aus dem Hydrolysat entfernt werden [103, 402]. Die enzymatische Hydrolyse läuft dagegen unter milden Bedingungen ab und stellt keine besonderen Anforderungen an das Reaktormaterial. Aufgrund der Selektivität enzymatischer Reaktionen entsteht als Endprodukt nur Glucose, welche auch nicht weiter abgebaut wird. Somit bilden sich auch keine, die Folgeprozesse beeinträchtigenden Abbauprodukte. Da die Cellulasen die im Zellstoff enthaltene Cellulose jedoch nur nach geeigneter Behandlung der Lignocellulose abbauen können, kann die enzymatische Zellstoffhydrolyse auch genutzt werden, um die Effektivität des Aufschlussprozesses zu bewerten. Aus diesen Gründen wurde die Verzuckerung der Zellstofffraktion im Rahmen dieser Arbeit mithilfe von Enzymen durchgeführt.

Zur Gruppe der Cellulasen gehören drei Enzymtypen, deren Zusammenspiel die enzymatische Hydrolyse der Cellulose zu Glucose ermöglicht: Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen. Endoglucanasen hydrolysieren die β -glycosidischen Bindungen in den amorphen Regionen der Cellulose und produzieren dabei langkettige Oligomere [166]. Die Exoglucanasen bauen diese von den Kettenenden her ab und setzen dabei kurzkettige Oligosaccharide frei, welche schließlich von den β -Glucosidasen zu Glucose hydrolysiert werden [166]. Die aus Lignocelluloseaufschlüssen gewonnenen Zellstoffe enthalten in der Regel auch Hemicellulosen. Da die meisten Cellulasepräparate jedoch auch eine gewisse hemicellulosehydrolysierende Aktivität aufweisen, kann oft auf die Zugabe zusätzlicher Hemicellulasen verzichtet werden. Den Cellulasemischungen werden jedoch in der Regel weitere β -Glucosidasen zugegeben, um zu vermeiden, dass sich in der Lösung Cellobiose akkumuliert, da diese die Aktivität der Glucanasen besonders stark hemmt [103].

4.3.2.2 Wichtige Einflussgrößen

Für die Untersuchung der Einflüsse der Temperatur, des pH-Wertes und der Enzymbeladung auf die enzymatische Zellstoffhydrolyse wurde der gleiche Versuchsaufbau verwendet wie im Falle der Bestimmung der Zellstoffhydrolysierbarkeit (s. Abb. C.7 im Anhang auf S. 311). Um eine Überlagerung dieser Einflüsse durch schwankende Substrateigenschaften möglichst auszuschließen, wurden diese Versuche mit Proben einer einzigen Zellstofffraktion durchgeführt.

Temperatur und pH-Wert

Die Einflüsse der Reaktionstemperatur und des pH-Wertes auf die Glucoseausbeuten der enzymatischen Hydrolyse von AlkaPolP-Zellstoff mit einer Mischung aus dem Cellulasepräparat Celluclast 1.5L und der β -Glucosidase Novozyme 188 (beide von Novozymes) wurden bereits an anderer Stelle beschrieben [148]. Für das untersuchte System wurde eine Temperatur von 47,5°C und ein pH-Wert von 4,0 als optimale Reaktionsbedingungen gefunden.

Enzymbeladung

Die Aktivität der Cellulasen wurde anhand der Vorschrift von Ghose [107] zu $73,6 \frac{\text{FPU}}{\text{ml}}$ bestimmt. Für die Aktivität der β -Glucosidase wurde der vom Hersteller angegebene Wert von $250 \frac{\text{CBU}}{\text{g}}$ verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die enzymatischen Hydrolysen standardmäßig mit einer Enzymbeladung von $15 \frac{\text{FPU}}{\text{gz}}$ und $30 \frac{\text{CBU}}{\text{gz}}$ durchgeführt. Wie sich eine Reduktion der Enzymbeladung unter Beibehaltung des Verhältnisses aus FPU und CBU auf die Zuckerausbeuten der enzymatischen Zellstoffhydrolyse auswirkt, wurde bereits in einer früheren Publikation gezeigt [149]. Eine Halbierung der Enzymbeladung hatte beispielsweise nach 4 h eine Abnahme der Zuckerausbeute auf 53% zur Folge. Nach 48 h wurden mit der halbierten Enzymmenge jedoch 91% der Referenzausbeute erreicht [149]. Im Falle einer industriellen Anwendung muss daher immer ein optimaler Kompromiss zwischen hohen Zuckerausbeuten und reduzierten Enzymkosten gefunden werden.

Durch eine Auftragung der erhaltenen Glucoseausbeuten gegen die Enzymbeladung wurde ein für heterogene Reaktionssysteme mit Stofftransportlimitierung typisches Verhalten beobachtet. Bei geringen Enzymbeladungen

sind die Cellulasen vollständig an der Zellstoffoberfläche adsorbiert – die Glucoseausbeute erhöht sich mit steigender Enzymbeladung. Ab einer gewissen Beladung befinden sich jedoch so viele Enzymmoleküle in der Reaktionsmischung, dass die Zellstoffoberfläche komplett belegt ist – die Glucoseausbeute erhöht sich kaum noch mit steigender Enzymbeladung. Lediglich der Abbau der sehr kurzketigen, löslichen Oligomere wird dann noch durch eine gesteigerte Enzymmenge beschleunigt. Ähnliche Beobachtungen können ab mittleren Enzymbeladungen mit steigender Reaktionszeit gemacht werden. Da im Laufe der Hydrolyse Cellulose abgebaut und gelöst wird, sinkt die Zellstoffoberfläche. Durch das Schrumpfen der Oberfläche bei konstanter Enzymmenge, erhöht sich der Belegungsgrad der Oberfläche im Laufe der Reaktion bis zu einem Punkt, an dem sie vollständig belegt ist und sich dadurch der Vorteil einer höheren Enzymbeladung abschwächt [149].

Tensidzugabe

Die Aktivität der Cellulasen hängt unter anderem von Adsorptionsvorgängen ab, welche durch die Zugabe oberflächenaktiver Substanzen beeinflusst werden können. Im Idealfall wird die produktive Anlagerung der Enzyme auf der Celluloseoberfläche gefördert und unproduktive Anlagerungen wie z. B. an Lignin verringert. Zhang et al. [399] erzielten durch die Zugabe von Polyethylenglycol eine entsprechende Verbesserung der enzymatischen Hydrolyse. Wie bereits veröffentlicht [148], konnte in eigenen Versuchen zur Hydrolyse von Buchenzellstoffen durch Zugabe von Polyethylenglycol eine Erhöhung der Zuckerausbeuten nach 4 und 24 h erreicht werden. Nach 48 h waren die Umsatzsteigerungen dagegen nur noch marginal. Eventuell enthielt der verwendete Buchenzellstoff mit 3,4 % zu wenig Restlignin, um noch eine signifikante Verbesserung der enzymatischen Hydrolyse zu erreichen [148].

Restligningehalt

Wie bereits an anderer Stelle ausführlich berichtet wurde, verbessert sich die enzymatische Hydrolysierbarkeit von Kiefernzellstoffen mit sinkendem Restligningehalt [146, 149]. Für Miscanthuszellstoffe ist eine ähnliche Abhängigkeit zu beobachten, jedoch liegen deren Celluloseumsätze bei gleichen Restligningehalten über denen der Kiefernzellstoffe (s. Abb. 4.51). Die Inhibierung der Cellulaseaktivität durch im Zellstoff enthaltenes Lignin beruht auf zwei Phänomenen: Zum einen blockiert das Lignin die Celluloseoberfläche und

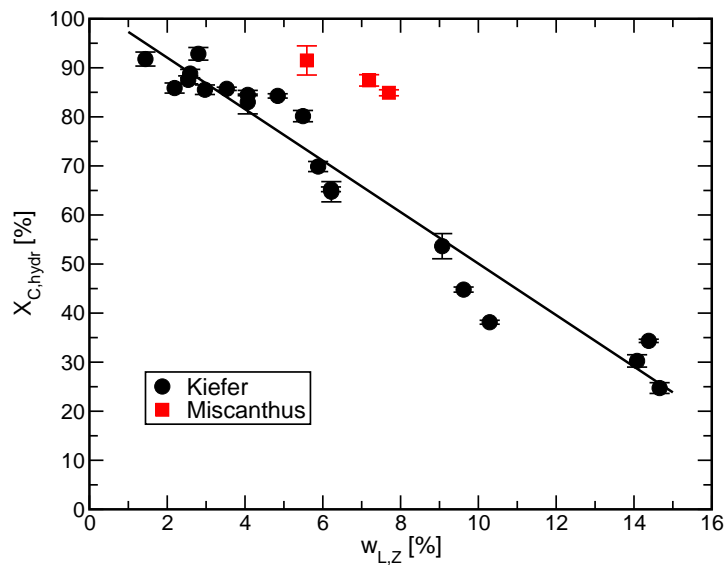


Abbildung 4.51: Einfluss des Restligningehaltes auf die enzymatische Hydrolysierbarkeit der ungetrockneten Zellstofffraktionen von Kiefernholz und Miscanthus. Die Daten für Kiefernzellstoffe wurden bereits veröffentlicht [146]³.

bewirkt so eine sterische Hinderung der Cellulasen. Je mehr Lignin während des Aufschlusses aus der Lignocellulosematrix herausgelöst wird, umso größer ist die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen sowie die durchschnittliche Porengröße und somit die Zugänglichkeit der Cellulose, was zu höheren Hydrolyseumsätzen führt. Zum anderen können Enzyme irreversibel an der Ligninoberfläche adsorbieren und stehen dann nicht mehr für den Polysaccharidabbau zur Verfügung [44, 254, 259, 263].

Aufgrund von Versuchen mit Modellsubstanzen schlussfolgert Pan [281], dass Cellulasen vor allem durch Wechselwirkungen mit freien phenolischen Hydroxylgruppen des Lignins inhibiert werden. Da im Laufe des alkalischen Ligninabbaus der Gehalt an freien phenolischen Hydroxylgruppen zunimmt (vgl. Kap. 3.2.2.3 ab S. 64), sollten die Zellstoffe alkalischer Aufschlussprozesse somit möglichst geringe Mengen Restlignin enthalten. Park et al. [289] schlossen Kiefernholz in einem Ethanol-Wasser-Gemisch unter sauren, neutralen und alkalischen Bedingungen auf. Eine deutliche Delignifizierung fand dabei nur im Alkalischen statt. Trotz des geringeren Restligningehaltes wurde der unter alkalischen Bedingungen gewonnene Zellstoff jedoch deutlich schlechter enzymatisch hydrolysiert. Die Autoren stellten fest, dass das Li-

gnin auf den Oberflächen der im Sauren und Neutralen gewonnenen Zellstoffe in Form kleiner Tröpfchen vorlag. In dieser kondensierten Form wirkt das Lignin offenbar weniger inhibierend auf Cellulasen [289]. Auch Kumar und Wyman [196] stellten fest, dass vor allem das in unter alkalischen Bedingungen gewonnenen Zellstoffen enthaltene Lignin die enzymatische Hydrolyse der Cellulose negativ beeinflusst.

Im Falle der Buchenzellstoffe konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Celluloseumsatz der enzymatischen Hydrolyse und dem Restligningehalt der Zellstoffe gefunden werden, wie bereits in einer früheren Publikation gezeigt wurde [148]. Yu et al. [395] behandelten Nadel- und Laubholz unter alkalischen Bedingungen und delignifizierten die Zellstoffe zusätzlich mit Natriumchlorit. Auch diese Autoren stellten anschließend eine bei gleichen Restligningehalten bessere Hydrolysierbarkeit der Laubholzzellstoffe fest [395]. Eventuell weist das Buchenlignin eine im Vergleich zu Kiefern- und Miscanthuslignin weniger inhibierende Struktur auf, obwohl die Infrarotspektren der Lignine nicht auf grundlegende strukturelle Unterschiede hindeuten (vgl. Abb. 4.24 auf S. 116). Nakagame et al. [263] beobachteten beispielsweise einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Carboxylgehalt des Lignins und der Hydrolyseausbeute. Die Carboxylgruppen verminderten dabei den inhibierenden Effekt des Lignins [263].

Zellstoffbehandlung

Die Lagerung bzw. Behandlung des Zellstoffes zwischen Aufschluss und enzymatischer Hydrolyse hat ebenfalls einen Einfluss auf dessen Hydrolysierbarkeit. Wie bereits an anderer Stelle für Buchenzellstoff gezeigt wurde [148], werden innerhalb der ersten 24 h höhere Zuckerausbeuten erzielt, wenn die Zellstoffsuspension vor der Enzymzugabe für wenige Minuten mit Ultraschall behandelt wird. Nach 48 h konnte dieser positive Effekt jedoch nicht mehr festgestellt werden. Eventuell war die Struktur des verwendeten Buchenzellstoffes bereits sehr gut für Cellulasen zugänglich, sodass durch eine Ultraschallbehandlung lediglich die Anfangshydrolyserate erhöht wurde [148].

Durch die Einwirkung der stark basischen Aufschlusslösung kann es zu einer Veränderung der Cellulosestruktur hin zu einer offeneren, für Enzyme besser zugänglichen Form kommen. Wird der Zellstoff nach dem Waschen mit Wasser jedoch getrocknet, geht diese Strukturänderung verloren und kann auch nicht durch eine erneute Befeuchtung wiederhergestellt werden [362]. In

eigenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die enzymatische Hydrolyse effektiver ist, wenn der Zellstoff feucht gelagert wurde [149]. Dabei wurde außerdem beobachtet, dass die nichtgetrocknete Zellstoffprobe bei Wasserzugabe stärker und schneller quillt, was auf eine intakte Porenstruktur mit deutlich größeren Hohlräumen hindeutet, welche die Adsorption der Cellulasen begünstigt.

Substratkonzentration

Die bisherigen Untersuchungen zur enzymatischen Hydrolyse wurden bei einer Zellstoffkonzentration von $11,5 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ durchgeführt. Die relativ geringe Substratkonzentration wurde gewählt, um eine effektive und reproduzierbare Durchmischung zu gewährleisten. Darüber hinaus haben hohe Substrat- auch hohe Glucosekonzentrationen zur Folge, welche zu einer Inhibierung der β -Glucosidasen führen [103, 141]. Gerade bei einer Untersuchung der Einflüsse der Substrateigenschaften oder der Reaktionsbedingungen muss jedoch möglichst ausgeschlossen werden, dass diese Einflüsse auf die Hydrolyseausbeuten durch Produktinhibierung überlagert und somit verfälscht werden.

In der praktischen Anwendung im Rahmen einer Bioraffinerie schließt sich an die enzymatische Hydrolyse in der Regel ein Fermentationsschritt an, in dem die Monosaccharide auf biotechnologischem Wege in höherwertige Produkte umgewandelt werden. Diese Stoffe liegen am Ende der Umsetzung in der Fermentationsbrühe gelöst vor und müssen mit geeigneten Trennverfahren in möglichst reiner Form gewonnen werden. Bei zu geringen Produktkonzentrationen ist deren mitunter sehr aufwendige Separation jedoch oft unwirtschaftlich. Im Falle einer Ethanol produzierenden Bioraffinerie ist beispielsweise der Destillationsaufwand umso geringer, je höher die Ethanolkonzentration am Ende der Fermentation ist. Für einen wirtschaftlichen Betrieb wird oft eine Mindestethanolkonzentration der Fermentationsbrühe von $40\text{--}50 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ angegeben [26, 103]. Bei einem Cellulosegehalt des Zellstoffes von 90% , einer Hydrolyseausbeute von 80% , einem Massenzuwachs durch Wasseranlagerung von $11,1\%$ und einer Ethanolausbeute von 45% würde für die enzymatische Hydrolyse eine Zellstoffkonzentration von $111\text{--}139 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ benötigt werden.

Da AlkaPolP-Zellstoffe bei Wasserzugabe stark quellen, sind Suspensionen mit mehr $50 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ bereits so viskos, dass sie sich nicht mehr effektiv durch einfaches Rühren vermischen lassen. Um Hydrolyseexperimente mit mehr

Tabelle 4.6: Enzymatische Hydrolyse von ungetrockneten Kiefernzellstoffen bei hohen Substratkonzentrationen, 49 °C, einem pH-Wert von 4,6 und einer Enzymbeladung von $20 \frac{\text{FPU}}{\text{g}_z}$.

R_0	$w_{L,Z}$	c_Z	$\frac{m_{\text{Res}}}{m_Z}$	$w_{L,\text{Res}}$	LS	$X_{C,\text{hydr}}$	c_{Glu}	c_{Xyl}
[—]	[%]	$[\frac{\text{g}}{\text{l}}]$	[%]	[%]	[%]	[%]	$[\frac{\text{g}}{\text{l}}]$	$[\frac{\text{g}}{\text{l}}]$
18823	5,7	100	3,6	32,1	79,8	75,7	74,0	5,5
25748	5,2	100	3,4	29,7	80,5	78,1	76,6	5,9
39517	3,1	100	2,8	28,4	74,6	77,1	77,5	5,6
18823	5,7	150	8,9	23,8	63,0	74,7	109,0	8,6
25748	5,2	150	4,0	30,0	76,8	74,6	109,7	8,4

als $100 \frac{\text{g}_z}{\text{l}}$ durchführen zu können, wurde ein zylindrischer Reaktor mit einem Innendurchmesser von 144 mm und einem Fassungsvermögen von etwa 3,25 l aus Polycarbonat konstruiert. In diesen können wahlweise bis zu vier Mitnehmerbleche aus Edelstahl eingesetzt werden. Der Reaktor ist in einem Edelstahlgestell gelagert und an einem Ende über einen Zahnriemen mit einem Gleichstrommotor verbunden, der den Reaktor in Rotation versetzt. Gestell und Reaktor werden während eines Hydrolyseversuches im Wasserbad eines Thermostaten platziert, wodurch eine konstante Reaktionstemperatur gewährleistet wird.

Die Versuchsbedingungen und -ergebnisse der Hydrolysen mit hoher Zellstoffkonzentration sind in Tab. 4.6 dargestellt. Die Enzymbeladung betrug für alle Versuche $20 \frac{\text{FPU}}{\text{g}_z}$. Es kamen dabei die Cellulase NS22086 sowie die β -Glucosidase NS22118 zum Einsatz, welche freundlicherweise von Novozymes zur Verfügung gestellt wurden. Die Aktivität der Cellulase wurde nach Ghose [107] zu $172 \frac{\text{FPU}}{\text{ml}}$ bestimmt. Die verwendete Menge an β -Glucosidase betrug 10 % des zugegebenen Volumens der Cellulase und lag damit im vom Hersteller empfohlenen Bereich. Da für diese Enzymmischung keine Optimierung der Reaktionsbedingungen vorgenommen wurde, wurden die Reaktionstemperatur sowie der pH-Wert anhand von Herstellerangaben und eigenen Erfahrungen gewählt. Durch den Einbau eines einzelnen Mitnehmerbleches und die Zugabe von wenigen Glaskugeln wurde eine effektive Vermischung von Zellstoff und Enzymlösung erreicht. Die Drehgeschwindigkeit des Reaktors wurde so gewählt, dass in der Anfangsphase der Hydrolyse eine katarakt-

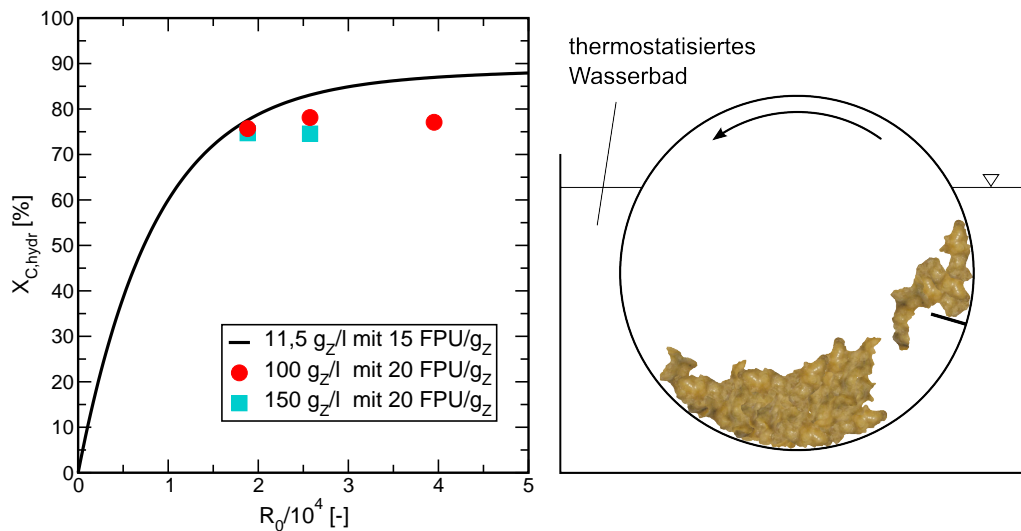


Abbildung 4.52: Links: Vergleich der Celluloseumsätze während der enzymatischen Hydrolyse ungetrockneter Kiefernzellstoffe bei unterschiedlichen Substratkonzentrationen. Die eingezeichnete Linie stellt die Trendkurve für Kiefer aus Abb. 4.11 dar. Rechts: Schematischer Querschnitt des zylindrischen Reaktors.

artige Bewegung der Reaktionsmischung hervorgerufen wurde (s. Abb. 4.52, rechts).

Wie in Tab. 4.6 aufgeführt, wurden in allen Versuchen etwa drei Viertel der im Zellstoff enthaltenen Cellulose zu Glucose hydrolysiert. Aufgrund der hohen Substratmengen verblieb trotz des effektiven Abbaus der Polysaccharide für alle Versuche genügend fester Hydrolyserückstand, um diesen zu analysieren. Die Feststoffe bestanden zu maximal einem Drittel aus Lignin. Mehr als 60 % des in den Zellstoffen enthaltenen Lignins gingen während der Hydrolyse in Lösung bzw. wurden als Kolloid freigesetzt.

Pan et al. [282] fraktionierten Nadelholz mit einem sauren Ethanol-Wassergemisch und erhielten einen Zellstoff mit einem Restligningehalt von 6,4 %. In der anschließenden Hydrolyse der Zellstoffsuspension mit $100 \frac{g_z}{l}$ und einer Enzymbeladung von $20 \frac{FPU}{g_z}$ und $40 \frac{CBU}{g_z}$ erreichten sie einen Celluloseumsatz von 72 %. Sowohl der AlkaPolP- als auch der von Pan et al. [282] genutzte Prozess produzieren aus Nadelhölzern demnach eine Zellstofffraktion, welche auch bei hohen Substratkonzentrationen noch zu etwa drei Vierteln durch Cellulasen umgesetzt wird.

Der von Araque et al. [15] untersuchte Aufschluss in einem sauren Aceton-

Wasser-Gemisch scheint dagegen weniger geeignet zu sein, um Nadelhölzer im Rahmen einer Bioraffinerie zu verwerten. Die Autoren hydrolysierten die erhaltenen Zellstoffe ebenfalls bei $100 \frac{\text{g}_Z}{\text{l}}$ mit $20 \frac{\text{FPU}}{\text{g}_Z}$ und $40 \frac{\text{CBU}}{\text{g}_Z}$. Zwar erreichten sie Celluloseumsätze von über 70 %, da jedoch während des weniger selektiven Aufschlusses auch große Mengen an Cellulose gelöst wurden, konnten nur 42 % der im Holz enthaltenen Cellulose als Glucose gewonnen werden [15].

Um einzuschätzen, wie sich die erhöhte Substratkonzentration auf die Hydrolysierbarkeit des AlkaPolP-Zellstoffes auswirkt, wurden die hier gezeigten Ergebnisse mit den bereits auf S. 101 präsentierten Resultaten verglichen (s. Abb. 4.52, links). Nach Aufschlüssen unter sehr milden Bedingungen ist der Einfluss der Substratkonzentration in der anschließenden enzymatischen Hydrolyse noch gering. Mit einer um ein Drittel erhöhten Enzymbeladung werden selbst bei einer 13-fachen Substratkonzentration noch vergleichbare Umsätze erreicht. Mit steigendem Belastungsfaktor verbessert sich die Hydrolysierbarkeit der Zellstoffe vor allem für geringe Substratkonzentrationen.

Addiert man die in Tab. 4.6 für jeden Versuch aufgelisteten Mengen des gelösten Lignins, der gebildeten Zucker sowie des festen Hydrolyserückstandes, ergibt sich eine nicht unerhebliche Differenz zur eingesetzten Zellstoffmasse. Es wurde vermutet, dass sich kurzkettige Oligomere in der Produktlösung befinden, welche weder durch Auswiegen des verbliebenen Feststoffes noch durch die HPLC-Analyse berücksichtigt werden. Deshalb wurden Teilmengen der Hydrolysate mit Schwefelsäure versetzt und für eine Stunde bei $121 \text{ }^\circ\text{C}$ hydrolysiert. Aus der Erhöhung der Monosaccharidkonzentrationen konnte schließlich die entsprechende Konzentration an Oligosacchariden berechnet werden. Es stellte sich heraus, dass 4,7–8,4 % der im Zellstoff enthaltenen Polysaccharide am Ende der Hydrolysen als Oligomere im Hydrolysat enthalten waren. Offenbar kommt es aufgrund der hohen Glucosekonzentration zu einer Produktinhibierung der β -Glucosidasen, wodurch sich kurzkettige Oligomere in der Lösung akkumulieren. Die Glucoseausbeuten könnten eventuell durch die Zugabe einer kleinen Menge zusätzlicher β -Glucosidasen kurz vor Ende der Reaktion um den Anteil der gelösten Oligosaccharide erhöht werden. Ein anderer Optimierungsansatz wäre, die enzymatische Hydrolyse zusammen mit dem gewünschten Fermentationsprozess parallel in einem Reaktor durchzuführen. Die Mikroorganismen könnten die entstehenden Mono-

saccharide direkt verstoffwechseln und so eine Produktinhibierung aufgrund zu hoher Zuckerkonzentrationen verhindern.

4.3.3 Fermentation der Hydrolysate

Um die Fermentierbarkeit der aus AlkaPolP-Zellstoffen gewonnenen Hydrolysate nachzuweisen, wurde die Alkoholgärung mit gewöhnlicher Backhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) als Demonstrationsprozess gewählt. Buchenzellstoff mit einem Restligningehalt von 3,8% wurde in einem Fermenter des Typs BIOSTAT Aplus 1L MO (Sartorius Stedim Biotech) bei 47,5 °C, einer Konzentration von 74,4 $\frac{\text{g}_Z}{\text{l}}$ und einer Enzymbeladung von 8,3 $\frac{\text{FPU}}{\text{g}_Z}$ mit 10% β -Glucosidasezugabe (NS22086 und NS22118, vgl. S. 173) in einem Natriumcitratpuffer mit einem pH-Wert von 4,5 hydrolysiert. Bei noch höheren Zellstoffkonzentrationen hätte das Fermenterrührwerk den Reaktorinhalt nicht mehr effektiv vermischen können. Nach 48 h wurde der verbliebene Feststoff abfiltriert und das klare Hydrolysat sterilisiert. Nach Zugabe von Hefe und Hefeextrakt wurden die im Hydrolysat enthaltenen Monosaccharide unter Sauerstoffabschluss bei 37 °C von den Mikroorganismen verstoffwechselt.

Ein weiterer Versuch wurde wie die beschriebene enzymatische Hydrolyse angesetzt. Jedoch wurden der Zellstoffsuspension bereits zu Beginn der Hydrolyse die entsprechenden Mengen Hefe und Hefeextrakt zugesetzt. Diese simultane Verzuckerung und Fermentation wurde unter ansonsten gleichen Bedingungen bei 40 °C durchgeführt. Eine solche Prozessführung verspricht folgende Vorteile: Die direkte Verstoffwechslung der Monosaccharide verhindert deren Akkumulation im Reaktionsgemisch und damit eine Produktinhibierung der Cellulasen [103, 141, 335]. Zudem halbiert sich die Anzahl der benötigten Reaktoren. Nachteilig ist, dass ein Kompromiss hinsichtlich der Reaktionstemperatur zwischen den beiden Optima der Hydrolyse und Fermentation gefunden werden muss [103, 335]. Im Falle der sequenziellen Hydrolyse und Fermentation können dagegen beide Teilschritte bei der jeweils optimalen Temperatur durchgeführt werden [103]. Jedoch kann es hier wie bereits erwähnt zu einer Inhibierung der Cellulasen durch sehr hohe Zuckerkonzentrationen kommen.

Die im Laufe beider Fermentationen gemessenen Zucker- und Ethanolkonzentrationen sind in Abb. 4.53 dargestellt. Die Biomassekonzentration wurde

4.3 DOWNSTREAM PROCESSING

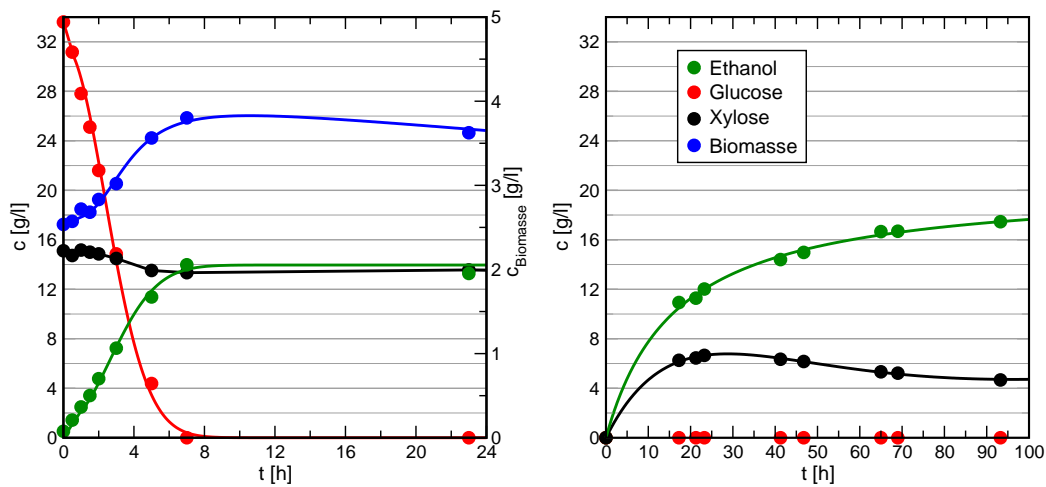


Abbildung 4.53: Vergleich der Monosaccharid- und Ethanolkonzentrationsverläufe während der Fermentation nach (links) bzw. simultan zu (rechts) der enzymatischen Hydrolyse eines Buchenzellstoffes mit $8,3 \frac{\text{FPU}}{\text{g}_Z}$ bei $74,4 \frac{\text{g}_Z}{\text{l}}$.

über die optische Dichte bei 600 nm bestimmt, welche jedoch nicht für eine Zellstoffsuspension gemessen werden kann. Die Fermentation des Buchenhydrolysates verlief sehr schnell. Bereits nach sieben Stunden war die gelöste Glucose vollständig verstoffwechselt. Die Ethanolkonzentration stagnierte ebenfalls ab diesem Zeitpunkt. Die Umsetzung der simultanen Verzuckerung und Fermentation verlief dagegen deutlich langsamer. Der Versuch wurde erst nach über 90 h abgebrochen. Bemerkenswert ist, dass zu keinem Probenahmezeitpunkt Glucose in der Lösung detektiert werden konnte. Folglich stellte die enzymatische Hydrolyse über die gesamte Versuchsdauer den geschwindigkeitslimitierenden Teilschritt dar. Durch die Kombination von Hydrolyse und Fermentation in einem Prozess konnte der Zellstoffumsatz von 67,0 auf 75,5 % gesteigert werden. Trotz der verbesserten Hydrolysierbarkeit lag die Xylosekonzentration zum Ende des Versuchs deutlich unterhalb des Wertes, der nach der sequenziellen Abfolge der Prozesse gemessen wurde (s. Abb. 4.53). Die Xylosekonzentration nahm während der separaten Fermentation um 14 % ab. Anhand der während des kombinierten Prozesses gelösten Zellstoffmenge konnte die dabei freigesetzte Xylosemenge abgeschätzt werden. Demnach wurden dabei über 60 % der gebildeten Xylose umgesetzt. Die HPLC-Chromatogramme zeigten einen bis dahin unbekanntem Peak, welcher kurze Zeit später als Xylitol identifiziert werden konnte. Die verwendeten

Hefen passen offenbar aufgrund der reduzierten Glucosekonzentration ihren Stoffwechsel an, und wandeln dabei Xylose zu Xylitol um. Da sich während der simultanen Verzuckerung und Fermentation praktisch dauerhaft keine nennenswerten Glucosemengen in Lösung befanden, wurde in diesem Falle die Xylose deutlich stärker verstoffwechselt.

Die auf die freigesetzte Glucosemenge bezogenen Ethanolausbeuten betrugen 80 % für die sequenzielle und 76 % für die simultane Prozessführung. Aufgrund der effektiveren Hydrolyse wurde jedoch auf die Zellstoffmenge bezogen mit der simultanen Verzuckerung und Fermentation mehr Ethanol gebildet, wodurch deren Vorteile gegenüber der entsprechenden Reihenschaltung demonstriert werden konnte. Die erzielten Ausbeuten sind vergleichbar mit Daten anderer Autoren bzw. übertreffen diese sogar. Poth et al. [296] verarbeiteten eine Zellstofffraktion, welche durch einen Organosolvaufschluss von Buchenholz mit einem Ethanol-Wasser-Gemisch gewonnen wurde. Diese enthielt neben Cellulose je rund 10 % Xylan und Lignin. Bei einer Substratkonzentration von $80 \frac{\text{g}_Z}{\text{l}}$ und einer Enzymladung von $11,8 \frac{\text{FPU}}{\text{g}_Z}$ wurden trotz des Einsatzes zusätzlicher Hemicellulasen lediglich 45 % der im Zellstoff enthaltenen Polysaccharide verzuckert [296].

4.3.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Downstream Processings wurden die enzymatische Hydrolyse des Zellstoffes, die Ligninfällung sowie die Aufreinigung des Ligninfiltrates genauer untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass AlkaPolP-Zellstoffe auch noch bei sehr hohen Substratkonzentrationen effektiv enzymatisch hydrolysiert werden können. Am Beispiel der Ethanolproduktion durch *Saccharomyces cerevisiae* wurde gezeigt, dass die Hydrolysate der AlkaPolP-Zellstoffe mit geeigneten Mikroorganismen verstoffwechselt werden können. Die Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen könnte erhöht werden, indem man bereits für deren Anzucht Zellstoffhydrolysate einsetzt und diese sich so auf eventuell darin enthaltene inhibierende Substanzen einstellen können [141, 313].

Es wurde weiterhin gezeigt, wie die Effektivität der Ligninfällung durch Ansäuern der Schwarzlauge mit Essigsäure von dem eingestellten pH-Wert, der Schwarzlaugenverdünnung und der Temperatur abhängt. Im Vergleich zur standardmäßig durchgeführten Ligninfällung könnte eine weitere Verdünnung der Schwarzlauge sowie die weitere Absenkung des pH-Wertes zwar

zu einer leicht erhöhten Ligninausbeute führen. Aufgrund des dann deutlich erhöhten Säurebedarfs und der vergrößerten Volumenströme erscheinen diese Optionen jedoch als nicht sinnvoll. Die Ligninausbeute kann darüber hinaus erhöht werden, wenn anstatt der Essig- eine Mineralsäure eingesetzt wird. Dabei sind jedoch eine eventuelle Beeinträchtigung der Produktqualität durch das Einbringen von Heteroatomen sowie die veränderten Anforderungen an die Regeneration der Einsatzstoffe zu beachten. Die Wahl der Säure hat außerdem einen Einfluss auf die Struktur der Ligninaggregate und somit auf deren Filtrationswiderstand [271].

Verschiedene Extraktionsmittel wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, niedermolekulare Aromaten aus dem Ligninfiltrat zu entfernen. Die dabei bestimmten Verteilungskoeffizienten zeigten unterschiedliche Abhängigkeiten von der Struktur der zu extrahierenden Stoffe. Daher könnte die Extraktionsausbeute eventuell durch den Einsatz eines Lösungsmittelgemisches erhöht werden. Mit einem reinen Lösungsmittel konnte dagegen auch nach mehreren Extraktionsstufen nur etwas mehr als die Hälfte der UV-aktiven Substanzen aus dem Ligninfiltrat entfernt werden. Im Vergleich dazu stellte sich die adsorptive Aufreinigung des Ligninfiltrates als deutlich effektiver heraus und entfernte über 90 % der lichtabsorbierenden Substanzen. Laut Literaturangaben ist jedoch davon auszugehen, dass die Extraktionsausbeute mithilfe anderer Polymermaterialien weiter gesteigert werden kann [100].

In Versuchen zur enzymatischen Ligninderivatisierung wurde gezeigt, dass das AlkaPolP-Lignin effektiv durch Laccasen polymerisiert werden kann. Infolge der deutlichen Erhöhung seines mittleren Molekulargewichtes sank die Restlöslichkeit des Lignins in der neutralisierten Schwarzlauge, wodurch letztlich die Ligninausbeute um bis zu 34 % erhöht werden konnte. Gleichzeitig reduzierte sich das Absorptionsmaß des Ligninfiltrates stärker als nach mehrstufiger Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die polymerisierten Lignine wiesen gegenüber den unbehandelten keine deutlichen strukturellen Veränderungen auf. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass für das unbehandelte Lignin gefundene Anwendungen auch mit polymerisierten Ligninen durchgeführt werden können.

Am vielversprechendsten erscheint eine Kombination aus Laccasenbehandlung des Lignins und nachgeschalteter adsorptiver Aufreinigung des Ligninfiltrates. Das in Abb. 4.30 auf S. 128 gezeigte Sankey-Diagramm des

4.3 DOWNSTREAM PROCESSING

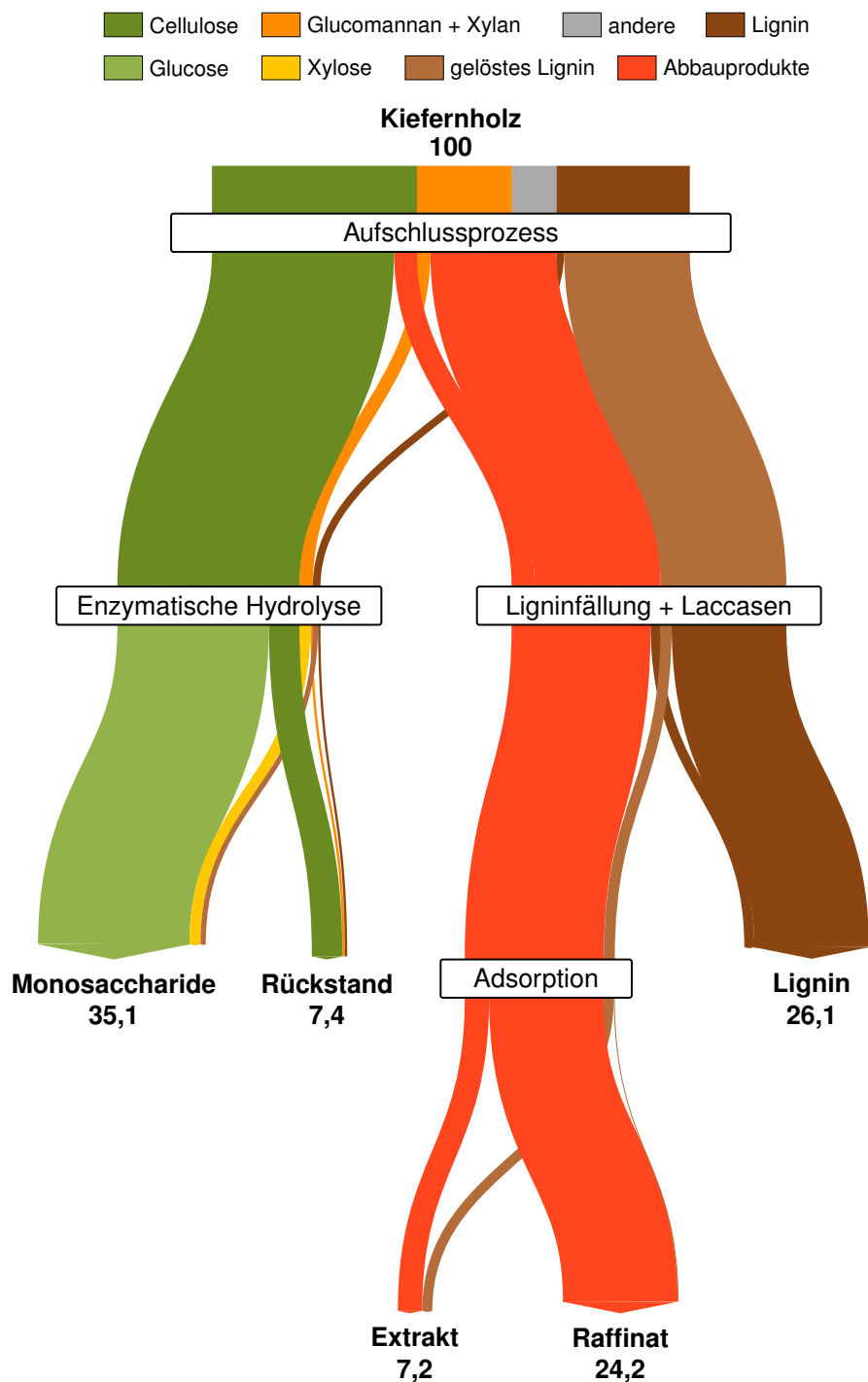


Abbildung 4.54: Das um Laccasenbehandlung und adsorptive Aufreinigung erweiterte Sankey-Diagramm des AlkaPolP-Prozesses aus Abb. 4.30 mit einem Aufschluss der Kiefernholzfraktion 2–4 mm bei einem Belastungsfaktor von 23000. Die Zahlen geben an, welchen prozentualen Anteil der eingesetzten Kiefernmasse die jeweilige Produktfraktion enthält. Unter *andere* geführte Bestandteile wie Extraktstoffe, Acetylgruppen und Uronsäuren werden nahezu vollständig gelöst.

AlkaPolP-Prozesses wurde in Abb. 4.54 um eine entsprechende Aufbereitung der Schwarzlaugung ergänzt. Dabei wurde davon ausgegangen, dass die Ligninausbeute im Vergleich zum Ausgangsszenario durch die Laccasenbehandlung um 30% gesteigert und mehr als 90% der dann noch im Ligninfiltrat enthaltenen Aromaten und UV-aktiven Abbauprodukte der Polysaccharide durch Adsorption entfernt werden. Bisher wurde nur maximal die Hälfte der abgebauten Polysaccharide in Form kurzkettiger Carbonsäuren im Ligninfiltrat gefunden. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, dass der übrige Anteil hauptsächlich zu längerkettigen, polaren, mit der vorhandenen Analytik nicht nachweisbaren Hydroxycarbonsäuren abgebaut wurde (vgl. Kap. 3.2.1), sollte diese Produktfraktion kaum an dem zur Aufreinigung des Ligninfiltrates eingesetzten Polymermaterial adsorbieren und daher zum überwiegenden Teil in der Raffinatphase enthalten sein. In der Extraktphase befinden sich monomere Ligninderivate, abgebaute Extraktstoffe sowie aromatische Produkte des alkalischen Polysaccharidabbaus.

Nach der erfolgreichen Optimierung der Aufbereitung der Produktströme, soll im folgenden Kapitel geprüft werden, ob der AlkaPolP-Aufschluss von Lignocellulose auch in einem Reaktionsextruder im kontinuierlichen Betrieb durchgeführt werden kann.

Kapitel 5

Kontinuierlicher Aufschluss im Reaktionsextruder

5.1	Vorbetrachtungen	184
5.1.1	Extrusion zur Lignocellulosebehandlung	184
5.1.2	Vorteile der reaktiven Extrusion	185
5.2	Entwicklungsstadien	188
5.2.1	Auswahl des Extrudertyps	188
5.2.2	Auslegung der Schneckengeometrie	190
5.2.3	Errichtung der Anlage	191
5.2.3.1	Auswahl der Schneckengeometrie	191
5.2.3.2	Entwurf und Fertigung der Komponenten	193
5.2.3.3	Aufbau des Versuchsstandes	197
5.2.3.4	Erhöhung der Rohrreibung	199
5.3	Aufschlussversuche	202
5.4	Kontinuierliche Fest-Flüssig-Trennung	206
5.5	Zusammenfassung	209

Es wurde bereits gezeigt, dass der AlkaPolP-Prozess im Vergleich zu anderen Verfahren einen deutlich schnelleren Lignocelluloseaufschluss ermöglicht. Aufgrund des Einsatzes eines hochsiedenden Lösungsmittels kann der Aufschluss außerdem bei Umgebungsdruck durchgeführt werden. Diese Eigenschaften prädestinieren den AlkaPolP-Prozess für die Umsetzung in einem kontinuierlich arbeitenden Reaktionsextruder. Verfahren mit zum Teil mehrstündigen Aufschlüssen wären dagegen nur mit sehr langen Extrudern oder deutlich geringeren Durchsätzen im kontinuierlichen Betrieb durchzuführen. Auch mit leichtsiedenden Lösungsmitteln arbeitende Prozesse würden einen kontinuierlichen Betrieb erschweren, da Drücke von bis zu 32 bar aufgebracht und gehalten werden müssen, um die für den Lignocelluloseaufschluss notwendigen Temperaturen zu erreichen.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung des am Lehrstuhl konstruierten Reaktionsextruders beschrieben und die Ergebnisse der bereits durchgeführten Aufschlussversuche dargestellt.

5.1 Vorbetrachtungen

5.1.1 Extrusion zur Lignocellulosebehandlung

Extrusionsapparate werden in der Industrie hauptsächlich zur kontinuierlichen Verarbeitung thermoplastischer Kunststoffe eingesetzt. Aufgrund ihrer hohen Variabilität hinsichtlich der Extrudertypen, Schnecken geometrien, Vermischungseigenschaften sowie Temperatur- und Druckbereiche finden sie darüber hinaus in vielen anderen Bereichen Anwendung. Auch eine Unterstützung der Vorbehandlung bzw. des Aufschlusses widerstandsfähiger Lignocellulose durch die in Extrudern herrschenden hohen Scherspannungen wurde bereits von einigen Forschergruppen untersucht. Bei einer thermomechanischen Vorbehandlung wird die feuchte Biomasse bei Temperaturen von über 100°C ohne weitere Zusätze extrudiert. Aufgrund der im Extruder auftretenden sehr hohen Scherkräfte wird die Lignocellulose zerfasert und deren spezifische Oberfläche deutlich erhöht. Die Verweilzeit der Biomasse in den oft nur 500–600 mm langen Extrudern beträgt meist nicht mehr als ein oder zwei Minuten [172, 173, 391]. Für eine Reihe von Rohstoffen wird von einer verbesserten enzymatischen Hydrolysierbarkeit nach thermomechanischer

scher Behandlung berichtet, darunter Sojabohnenhülsen, Maispflanzenreste und Nadelholz [171, 173, 391].

Der Effekt der Extrusion auf die Struktur und Zusammensetzung der behandelten Lignocellulose kann durch den Einsatz von Chemikalien verstärkt werden. Lee et al. [211] extrudierten eine Mischung aus Nadelholzmehl und hochsiedenden Additiven wie Glycerin und Dimethylsulfoxid bei bis zu 180 °C und erzielten in der anschließenden enzymatischen Hydrolyse des Feststoffes Celluloseumsätze von über 60 %. Karunanithy und Muthukumarappan [172] förderten eine Mischung aus Schlickgras und Natronlauge bei 160 °C in maximal 90 Sekunden durch einen 600 mm langen Einzelschneckenextruder. Die so vorbehandelte Lignocellulose konnte nahezu vollständig enzymatisch hydrolysiert werden [172]. Im Falle von Maispflanzenresten wurden nach mehrstündigem Einweichen in bis zu 4,1 M Natronlauge und Extrusion der Mischung bei 140 °C in der anschließenden enzymatischen Hydrolyse Glucoseausbeuten von bis zu 87 % erreicht [398].

Wird die Verweilzeit der Reaktionsmischung z. B. durch Verwendung eines längeren Extruders erhöht, ist auch eine kontinuierliche Fraktionierung der Lignocellulose möglich. De Vrije et al. [360] schlossen Miscanthus mit 3,4 M Natronlauge bei 100 °C in einem 1250 mm langen Doppelschneckenextruder auf. Dabei wurden 77 % des Lignins und nur 1 % der Cellulose gelöst. Der erhaltene Zellstoff wies einen Restligningehalt von 9 % auf und wurde mit einer geringen Enzymbeladung zu etwa 70 % hydrolysiert [360]. Auch mehrstufige Prozesse können in einem einzigen Extrusionsapparat realisiert werden, wie Kadam et al. [167] anhand einer sowohl sauren als auch basischen Behandlung von Maispflanzenresten in einem Doppelschneckenextruder gezeigt haben.

5.1.2 Vorteile der reaktiven Extrusion

Die Durchführung chemischer Reaktionen in Extrusionsapparaten bringt viele mögliche Vorteile mit sich, von denen einige im Hinblick auf den Lignocelluloseaufschluss besonders hervorzuheben sind. In Extrudern lassen sich im Vergleich zu Rührkesseln deutlich höhere Scherkräfte übertragen, welche eine Zerfaserung und somit Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Lignocellulose ermöglichen [173]. Dadurch werden die Delignifizierung der Biomasse sowie der anschließende enzymatische Abbau der behandelten cellulosereichen Feststoffe verbessert. Die im Vergleich zum Reaktionsvolumen große

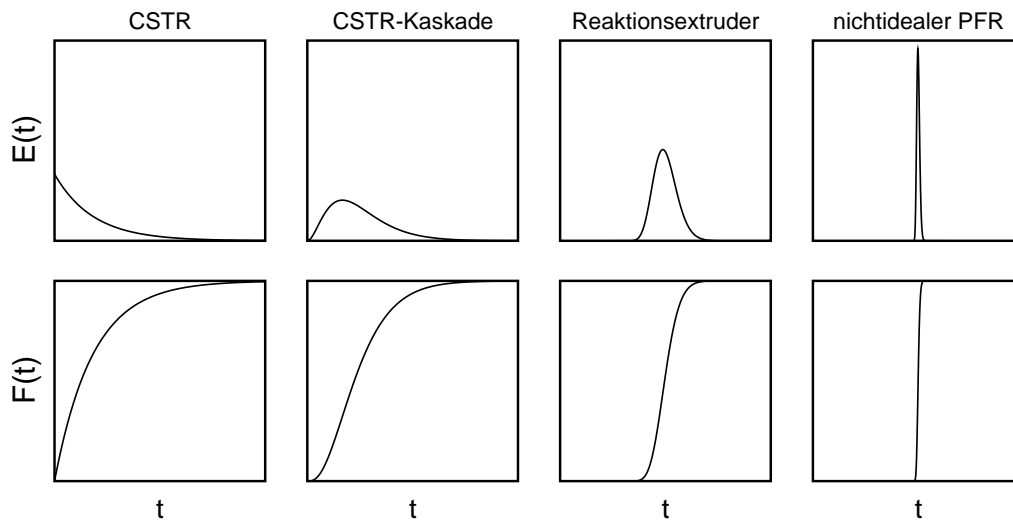


Abbildung 5.1: Vergleich der Verweilzeitverhalten unterschiedlicher Reaktortypen anhand typischer Verläufe der Verweilzeitverteilungsfunktionen $E(t)$ und Verweilzeitsummenkurven $F(t)$ nach einer Impulsmarkierung (nach Grefenstein [122]).

Mantelfläche der Extruder ermöglicht einen effektiven Wärmeübergang und erleichtert damit die Kontrolle der Reaktionstemperatur [350]. Des Weiteren können Mischungen aus Lignocellulose und Aufschlusslösung in einem Reaktionsextruder auch bei sehr hohen Feststoffanteilen und damit Viskositäten noch intensiv vermischt werden, was auch unter derartigen Bedingungen einen ausreichenden Stoff- und Wärmetransport gewährleistet [173, 350]. Höhere Feststoffanteile bei gleicher Effektivität des Aufschlusses ermöglichen höhere Produktkonzentrationen, steigern die Effektivität vieler Aufreinigungsprozesse, reduzieren die aufzuarbeitenden Volumenströme und senken damit die auf die eingesetzte Lignocellulose bezogenen Kosten des Verfahrens.

Aufgrund der vielfältigen Modifizierungsmöglichkeiten, z. B. durch eine Änderung der Schneckenengeometrie oder der Injektionspositionen bestimmter Reaktanden, und Flexibilität der Betriebsparameter sind Reaktionsextruder vielseitig einsetzbar und lassen sich an die spezifischen Eigenschaften unterschiedlicher Rohstoffe anpassen [173, 265]. Ein kontinuierlicher Aufschlussprozess würde außerdem die für diese Fahrweise typischen Vorteile mit sich bringen: Weitgehende Automatisierung des Prozesses, verringerte Schwankungen in der Produktqualität durch Einhaltung stets gleicher Betriebspara-

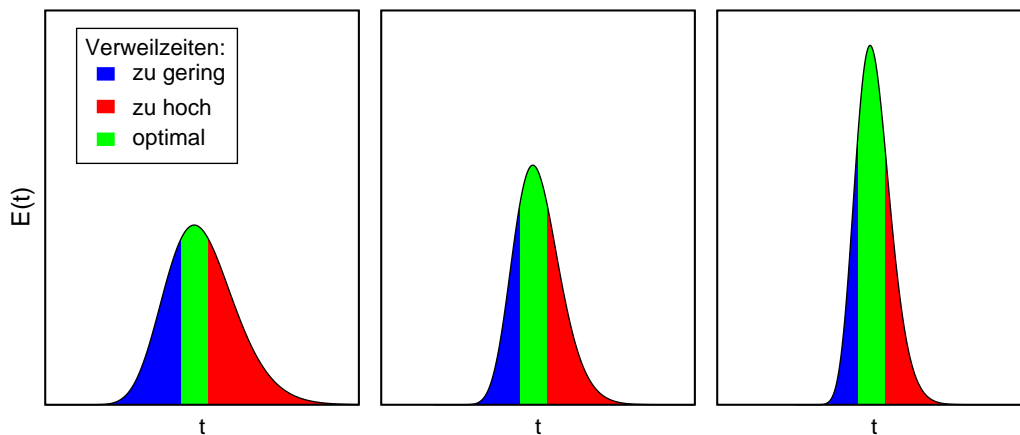


Abbildung 5.2: Die Auswirkungen der Breite der Verweilzeitverteilung eines Reaktionsextruders auf den Lignocelluloseaufschluss.

meter, kleineres Reaktorvolumen aufgrund der nicht vorhandenen Totzeiten, Verringerung der Lohnkosten sowie sicherere Betriebsbedingungen [73].

Das Verweilzeitverhalten eines Reaktionsextruders ähnelt dem eines Rohrreaktors, zeigt jedoch ein gewisses Tailing [122], welches durch Adhäsion, Totvolumina, Rückvermischung und Stagnation hervorgerufen werden kann [390]. Vor allem gegenüber kontinuierlich betriebenen Rührkesseln weisen Extrusionsapparate deutlich engere Verweilzeitverteilungen auf (s. Abb. 5.1). Breite Verweilzeitverteilungen hätten auf Lignocelluloseaufschlüsse besonders negative Auswirkungen. Da die Rohstoffpartikel keine homogene Mischung bilden, sollte jedes einzelne in möglichst gleichem Umfang aufgeschlossen werden. Je breiter die Verweilzeitverteilung, umso breiter wird auch die Zeitspanne, die ein Partikel im Reaktor verbringen kann. Dadurch würden sowohl die Anteile der zu gering als auch der zu weit aufgeschlossenen Partikel steigen (s. Abb. 5.2). Zu geringe Aufschlussgrade reduzieren die Produktausbeuten. Da noch relativ große Mengen Lignin im Zellstoff verbleiben, verringern sich sowohl die Zuckerausbeuten der enzymatischen Zellstoffhydrolyse als auch die Ligninausbeuten nach Neutralisation und eventueller Laccasenbehandlung. Benötigt ein Lignocellulosepartikel jedoch zu viel Zeit, um den Extruder wieder zu verlassen, wird es zu weit aufgeschlossen. Dadurch kommt es bei einem kaum noch steigenden Delignifizierungsgrad zu signifikanten Zellstoffverlusten und unerwünschten Abbauprodukten. Je schmalere die Verweilzeitverteilung, umso einheitlicher sind die Eigenschaften der resultierenden

Zellstofffraktion.

5.2 Entwicklungsstadien

5.2.1 Auswahl des Extrudertyps

Grundsätzlich existieren zwei Arten von Schneckenextrudern, welche nach der Anzahl der Schnecken unterschieden werden und jeweils typische Vor- und Nachteile mit sich bringen. Die Vermischung in Einzelschneckenextrudern ist meist auf dispersives Mischen, also Verteilen, beschränkt, da die für ein Zerteilen des Fördergutes notwendigen Scherspannungen in der Regel nicht aufgebracht werden können [153]. Doppelschneckenextruder erlauben den Einbau spezieller Knetblöcke und damit ein sowohl dispersives als auch distributives Mischen [153]. Der Fördermechanismus eines Doppelschneckenextruders beruht hauptsächlich auf der positiven Verdrängungswirkung im Zwickelbereich, in den die Gewinde beider Schnecken eingreifen [390]. Der durch eine dichtkämmende Anordnung beider Schnecken hervorgerufene Selbstreinigungseffekt ermöglicht enge Verweilzeitverteilungen [122, 153]. Doppelschneckenextruder können nicht aus einem vollen Trichter beschickt werden und benötigen daher eine gravimetrische oder volumetrische Feststoffdosierung [153]. Einzelschneckenextruder erlauben dagegen einen Selbsteinzug des Feststoffes und erfordern aufgrund ihrer robusten und einfachen Bauweise geringere Investitionskosten [122]. Die Förderwirkung eines Einzelschneckenextruders beruht hauptsächlich auf der Reibung des Fördergutes mit der Zylinderwand [122, 153, 390]. Aufgrund des fehlenden Selbstreinigungseffektes kann es zu Materialablagerungen an der Schnecke und somit zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung kommen [122, 153].

Trotz intensiver Literaturrecherche konnte kein Bericht gefunden werden, in dem die Fraktionierung von Laub- oder Nadelholz mit hohen Delignifizierungsgraden in einem Reaktionsextruder beschrieben wird. Da zudem auch keine Erfahrungswerte im Hinblick auf die Verarbeitung von Lignocellulose in Extrusionsapparaten vorlagen, wurden in den Anwendungslaboren verschiedener Herstellerfirmen Aufschlussversuche durchgeführt, um erste Erkenntnisse zu gewinnen. In allen Fällen handelte es dabei um Doppelschneckenextruder, darunter sowohl gleich- als auch gegenläufige Ausführungen.

Im besten Fall wurden dabei Nadelholzzellstoffe mit Restligningehalten von knapp 8 % erreicht. Diese ließen sich anschließend mit Umsätzen von bis zu 77 % enzymatisch hydrolysieren. Trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse traten auch einige Probleme auf. Mehrmals mussten die Versuche unterbrochen werden, da es zu einem Rückstau im Extruder kam und die zudosierten Edukte nicht mehr abtransportiert wurden. Diese Zustände kündigten sich meist dadurch an, dass die ausgetragene Produktmischung immer trockener wurde. Wahrscheinlich kam es in diesen Fällen aufgrund der hohen Scherspannungen zu einer Verdichtung der Reaktionsmischung, in deren Folge die Aufschlusslösung nach und nach aus den Hohlräumen zwischen den Lignocellulosepartikeln herausgepresst wurde. Die hohen Scherkräfte hatten auch Auswirkungen auf die Beschaffenheit der erhaltenen Zellstoffe. In diesen waren kaum noch Fasern zu erkennen. Die ursprünglich zudosierten nadelförmigen Holzschnitzel der Korngrößenfraktion 1–2 mm wurden demnach während der Extrusion nicht nur zerfasert, sondern intensiv zerkleinert. Dadurch wiesen die feuchten Zellstoffe jedoch eine schleimige Konsistenz auf, wodurch deren Reinigung extrem verlangsamt und erschwert wurde.

Die beschriebenen Vorversuche haben gezeigt, dass mit den serienmäßig erhältlichen Extrudermodellen die für einen optimalen Aufschluss benötigten Verweilzeiten von bis zu 15 min nicht realisiert werden konnten. Teilweise bereitete es zudem Probleme, die gewünschten Temperaturen von bis zu 230 °C einzustellen. Die in einem Doppelschneckenextruder auftretenden hohen Scherkräfte, auf denen die für die meisten Anwendungen vorteilhaften Eigenschaften dieser Bauart beruhen, erschweren offenbar eine stabile Prozessführung während des Aufschlusses sowie die Weiterverarbeitung der Zellstofffraktion. Ein für den AlkaPolP-Prozess geeigneter Apparat sollte die effektive Durchmischung von Lignocellulose und alkalischem Glycerin gewährleisten, ohne dabei den Feststoff intensiv zu zerkleinern. Die Reaktionsmasse sollte zudem nicht zu schnell durch den Extruder gefördert werden, damit auch bei Schneckenlängen im Technikumsmaßstab genügend lange Verweilzeiten erreicht werden können. Aus diesen Gründen wurde der Entschluss gefasst, einen Einzelschneckenextruder eigenständig zu konstruieren.

5.2.2 Auslegung der Schneckengeometrie

Maßgeblich für die Auslegung eines Extruders ist die gewünschte Ausstoßleistung [58]. Eine verlässliche Vorhersage des durch den Einzelschneckenextruder geförderten Massenstromes ist nur mit Kenntnis der exakten Reibungskoeffizienten aller beteiligten Materialien möglich [304]. Bereits geringe Änderungen der Reibungskoeffizienten können ausschlaggebende Effekte auf den gesamten Extrusionsprozess haben [304]. Im Falle des AlkaPolP-Aufschlusses lassen sich die Reibungskoeffizienten des Reaktionsgemisches jedoch nicht ohne Weiteres bestimmen. Selbst unter stationären Betriebsbedingungen hängen die mittleren Reibungskoeffizienten ebenso wie viele andere physikalische Größen der Reaktionsmischung unter anderem von deren chemischer Zusammensetzung und Temperatur ab. Diese Eigenschaften der Mischung ändern sich jedoch auf ihrem Weg zwischen Extruderein- und -ausgang. Eine verlässliche Bestimmung oder Vorhersage der entsprechenden Größen für die gesamte Reaktionsdauer ist daher nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der von der Schnecke selbst eingezogene Holzmassenstrom als Zielgröße für die Dimensionierung des Extruders verwendet.

Zur Abschätzung der Feststoffförderung im Einzugsbereich wurde das Modell für eine Glattrohreinzugszone von Schöppner [325] genutzt. Einige der in das Modell einfließenden Größen mussten vorgegeben werden, darunter der Schneckendurchmesser (40 mm), die Gangzahl (1), die Stegbreite (gemittelt 3 mm), die Schneckenlänge (2000 mm) und die Drehzahlen (10,4–14,9 $\frac{1}{\text{min}}$). Die Drehzahl des Motors kann zwar stufenlos über einen Frequenzumrichter eingestellt werden, niedrigere Drehzahlen würden laut Hersteller jedoch eine Fremdkühlung erfordern, höhere Werte wären mit einem Drehmomentverlust verbunden. Weiterhin benötigt das Modell den Wert für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten des Feststoffes zur Schnecke sowie zur Zylinderwand. Da sowohl die Schnecke als auch das Rohr aus dem gleichen Material bestehen sollten (Edelstahl 1.4301), wurde für das Verhältnis der Reibungskoeffizienten ein Wert von 1 angenommen. Mit diesen Vorgaben wurden für Gangsteigungen von 13–41 mm und Gangtiefen von 4–12 mm die entsprechenden Massenströme und Verweilzeiten ermittelt. Wie die Berechnung mithilfe des oben genannten Modells erfolgte, ist ausführlich im Anhang D.1 ab S. 313 dargestellt. Dort sind auch Darstellungen der für den gesamten Variablenbereich ermittelten Werte des Massenstromes und der Verweilzeit zu finden.

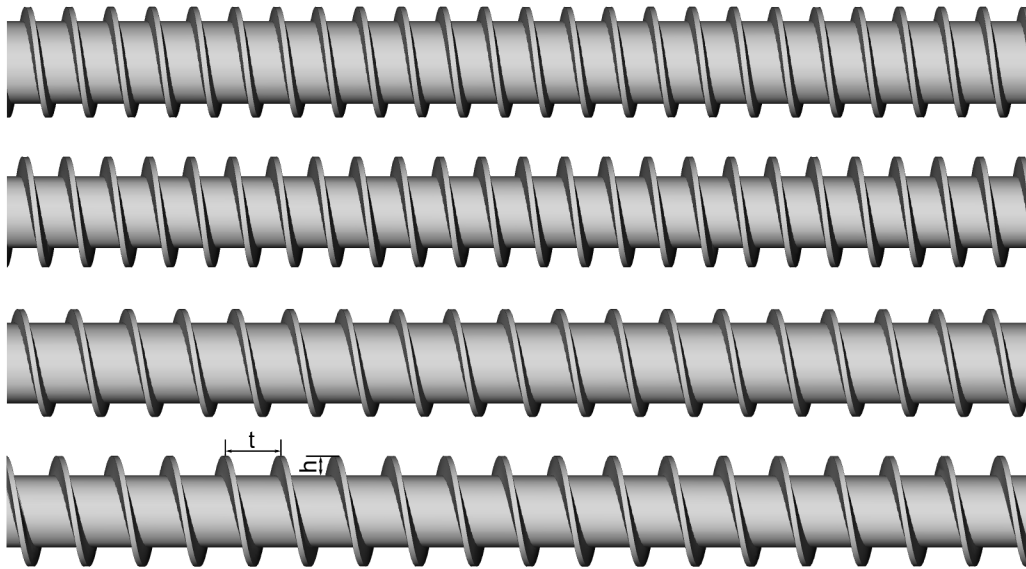


Abbildung 5.3: Vergleich der getesteten Schneckengeometrien anhand der mit FreeCAD¹ erzeugten Darstellungen. Von oben nach unten (Gangsteigung t /Gangtiefe h in mm): 16/5, 16/7, 20/5, 20/7.

Es wurde ein Holzmassenstrom von etwa $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ bei einer möglichst hohen Verweilzeit angestrebt. Sollte sich die reale Verweilzeit im späteren Prozess als höher herausstellen, so könnte dies leicht durch eine Verringerung der Temperatur ausgeglichen werden (vgl. Kap. 4.2.2.1). Im Gegensatz dazu kann die Prozesstemperatur bei zu geringen Verweilzeiten nicht unbegrenzt erhöht werden, da es sonst zu unerwünschten Abbaureaktionen kommen könnte. Mit diesen Vorgaben und den Ergebnissen der Modellrechnungen wurden die in Abb. 5.3 dargestellten Schneckengeometrien mit vier unterschiedlichen Kombinationen aus Gangsteigung und -tiefe ausgewählt, um für Vorversuche in Längen von 400 mm aus Edelstahl gefertigt zu werden.

5.2.3 Errichtung der Anlage

5.2.3.1 Auswahl der Schneckengeometrie

Mit den gefertigten Edelstahlschnecken wurden in einem entsprechenden Edelstahlrohr Versuche zur Förderung der als Einsatzstoff vorgesehenen Kiefernfraktion mit Korngrößen von 1–2 mm durchgeführt. Dazu wurde der Auf-

¹Version 0.11, Copyright 2001–2011 Jürgen Riegel, Werner Mayer, Yorik van Havre

Tabelle 5.1: Vergleich der berechneten und gemessenen Massenströme für unterschiedliche Schnecken geometrien bei einem Selbsteinzug von Kieferschnitzeln der Partikelgröße 1–2 mm.

t [mm]	h [mm]	n [$\frac{1}{\text{min}}$]	$\dot{m}_{\text{LC,theor}}$ [$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$]	\dot{m}_{LC} [$\frac{\text{kg}}{\text{h}}$]	$\frac{\dot{m}_{\text{LC}}}{\dot{m}_{\text{LC,theor}}}$ [%]
16	5	10,4	0,62	0,35	56,1
16	5	14,9	0,89	0,50	56,3
16	7	10,4	0,88	0,53	60,3
16	7	14,9	1,27	0,74	58,4
20	5	10,4	0,81	0,41	50,5
20	5	14,9	1,18	0,62	52,7
20	7	10,4	1,15	0,63	55,0
20	7	14,9	1,64	0,89	54,3

gabetrichter mit etwa 200 g Kiefernholz befüllt und der Schneckenantrieb auf die gewünschte Drehzahl eingestellt. Das nach einem Förderweg von etwa 300 mm ausgetragene Holz fiel in einen Sammelbehälter, dessen Masse permanent an einen Computer übertragen und aufgezeichnet wurde. Der Zusammenhang von ausgetragener Masse und vergangener Zeit ließ sich in allen vier Fällen sehr gut durch eine Gerade annähern. Der Einzug und die Förderung des Holzes war demnach mit allen getesteten Schnecken sehr gleichmäßig. Dementsprechend wurde im Aufgabetrichter auch keine Brückenbildung beobachtet.

In Tab. 5.1 werden die Versuchsergebnisse mit den Resultaten der zugehörigen Modellrechnungen verglichen. Es ist zu erkennen, dass die experimentell ermittelten Massenströme nur 50,5–60,3 % der berechneten Werte betragen. Der real erreichte Füllgrad der Schnecke ließ sich schwer abschätzen, lag jedoch offensichtlich deutlich unterhalb des im Modell vorgesehenen Wertes von 100 %. Die Partikelform fließt ebenfalls nicht in das verwendete Modell ein, beeinflusst aber möglicherweise das Einzugsverhalten der Schnecke. Die nadelartige Gestalt der Holzschnitzel könnte das Nachrutschen der Partikel verlangsamt haben, ohne dabei Feststoffbrücken auszubilden. Trotz der quantitativen Abweichungen zwischen Modell und Experiment wurden die durch das Modell beschriebenen Einflüsse der variierten Betriebsparameter auf den Feststoffmassenstrom durch die Versuche qualitativ bestätigt.

Die mit Gangtiefen von 5 mm erzielten Massenströme liegen bereits deut-

lich unterhalb des angestrebten Wertes von $0,8 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$. Höhere Gangsteigungen erhöhen zwar den Massenstrom, haben jedoch auch kürzere Verweilzeiten zur Folge. Daher fiel die Wahl auf die Schnecke mit einer Gangsteigung von 16 mm und einer Gangtiefe von 7 mm. Die Modellrechnung ergab für diese Schneckengeometrie bei einer Drehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$ eine Verweilzeit von 15,4 min. Da die während des Aufschlusses vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen Reaktionsgemisch und Schnecke bzw. Zylinderwand nicht vorhergesagt werden können, ist es möglich, dass die sich tatsächlich ergebenden Verweilzeiten deutlich von den Werten der Modellrechnung unterscheiden. Höhere reale Verweilzeiten könnten sehr leicht durch höhere Drehzahlen oder eine geringere Reaktionstemperatur ausgeglichen werden, geringere Verweilzeiten würden jedoch ein größeres Problem darstellen. Um auch noch bei deutlichen Abweichungen vom Modell die für einen effektiven Lignocelluloseaufschluss benötigten Verweilzeiten einstellen zu können, wurde die Länge der zu fertigenden Schnecke von 2000 auf 3150 mm erhöht.

5.2.3.2 Entwurf und Fertigung der Komponenten

Im Folgenden werden die einzelnen Baugruppen des Reaktionsextruders näher beschrieben. Bilder des gesamten Versuchsstandes sind im Anhang D.2 ab S. 318 zu finden.

Schnecke

Die Schnecke wurde aus einem Rundstahl der Sorte 1.4301 mit einem Außendurchmesser von 40 mm gedreht. Um starke Vibrationen und somit eine Beschädigung des Werkstücks und der Drehmaschine zu vermeiden, konnten lediglich Schneckensegmente mit einer effektiven Länge von 400 mm gefertigt werden. Diese wurden über Zapfen miteinander verbunden und mit Passstiften aus Hastelloy C-4® mit einem Durchmesser von 6 mm gesichert. Trapezförmige Stegquerschnitte ermöglichen gegenüber rechteckigen Formen höhere und gleichmäßigere Durchsätze [304]. Daher wurden die Schneckensegmente so gedreht, dass die Breite des resultierenden Stegs am Gewindegrund 4 mm und an der Außenseite des Gewindes 2 mm beträgt (s. Abb. 5.4 links).

Der Extruder wird durch einen Schneckengetriebemotor mit einer Leistung von 370 W und einem Nenndrehmoment von 123 Nm angetrieben. Die Ausgangsdrehzahl des Motors beträgt $14,9 \frac{1}{\text{min}}$ und kann mithilfe eines Fre-

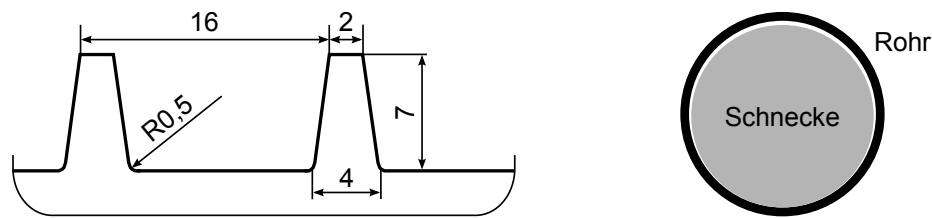


Abbildung 5.4: Links: Abmessungen der trapezförmigen Gewindestege der Extruderschnecke im Querschnitt. Rechts: Schematische Querschnittsdarstellung des Spaltes zwischen Schnecke und Zylinderwand.

quenzumrichters stufenlos heruntergeregelt werden. Laut Herstellerangaben sollte ohne die Installation einer zusätzlichen Fremdkühlung die Frequenz jedoch stets mindestens 35 Hz betragen, was einer Ausgangsdrehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$ entspricht. Das Drehmoment des Motors wird über eine Metallbalgkupplung mit Passfederverbindungen auf die Schnecke übertragen. Die Kupplung ist für Drehmomente bis 170 Nm zugelassen und kann einen leichten axialen sowie lateralen Wellenversatz ausgleichen. Um eine Beschädigung der Bauteile durch zu hohe Drehmomente zu verhindern, ist zwischen Getriebemotor und Kupplung ein Scherstift mit einem Durchmesser von 4 mm verbaut, welcher bei Drehmomenten zwischen 100 und 110 Nm nachgibt.

Extruderrohr

Im Falle von Einzelschneckenextrudern werden für den Spalt zwischen Schnecke und Zylinder in der Literatur übliche Dimensionen von $0,0005\text{--}0,002D$ [304] (für einen Schneckendurchmesser von 40 mm ergäbe sich damit ein Spalt von $0,02\text{--}0,08$ mm) bzw. $0,1\text{--}0,3$ mm [124] angegeben. Derartige Spaltmaße können bereits aufgrund der Toleranzbereiche des Außendurchmessers des Rundstahls bzw. des Innendurchmessers des Rohres vorliegen. Daher wurde ein nahtloses Edelstahlrohr (1.4301) mit einem Innendurchmesser von 40 mm und einer Wandstärke von 2 mm bestellt. Sollte der Außendurchmesser der gefertigten Schnecke für das Rohr zu groß sein, hätte dieser noch in sehr kleinen Schritten verringert werden können, sodass zwischen Schnecke und Rohrwand der gewünschte Spalt entstanden wäre. Nach der Bearbeitung und Montage des Zylinders fiel jedoch auf, dass ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 40,5 mm geliefert wurde. Der resultierende Spalt zwischen Schnecke und Zylinderwand ist dementsprechend

größer als vorgesehen und schwankt zwischen 0 und etwa 0,5 mm, da die Schnecke aufgrund der Schwerkraft auch während der Förderung des Reaktionsgemisches überwiegend auf der unteren Innenseite des Rohres aufliegt (s. Abb. 5.4 rechts). Das Extruderrohr ruht in insgesamt vier Loslagern und einem Festlager (Klemmbock), welche fest mit dem äußeren Stativaufbau verbunden sind. Die Beheizung des Extruders erfolgt über drei maßgefertigte, nach außen hin isolierte Heizmanschetten mit einer Länge von je 900 mm, einer Nennleistung von je 1100 W und einer maximalen Betriebstemperatur von 300 °C. Diese Aufteilung ermöglicht einen Betrieb des Extruders mit unterschiedlichen Temperaturzonen. Die Regler der Heizmanschetten sind mit einem Computer verbunden. Die Eingabe der Temperatursollwerte erfolgt über ein entsprechendes Programm, welches außerdem die Ist-Werte aller Heizmanschetten permanent aufzeichnet.

Einzugszone und Vorlagetrichter

Da die Holzzufuhr über einen Selbsteinzug der Extruderschnecke realisiert werden sollte, wurde ein geeigneter Vorlagetrichter benötigt. Dieser muss so steil ausgeführt sein, dass der Feststoff möglichst frei nachrutschen kann. Der mindestens benötigte Winkel der Trichterwand zur Horizontalen kann mithilfe des Schüttwinkels des entsprechenden Aufgabegutes abgeschätzt werden. Die Schüttwinkel wurden für vier verschiedene Korngrößenfraktionen der Kiefernholzschnitzel bestimmt, indem jeweils etwa 200 g des Holzes aus geringer Höhe auf einer Stelle eines Edelstahlbleches aufgegeben wurden. Die so entstandenen Schüttkegel wurden aus horizontaler Richtung fotografiert und anschließend in Inkscape² manuell mit rechtwinkligen Dreiecken approximiert, aus deren Seitenlängen die Schüttwinkel über geeignete trigonometrische Beziehungen berechnet werden konnten. Für die Fraktionen 0,09–1 mm, 1–2 mm, 2–4 mm und 4–6,3 mm wurden Schüttwinkel von 55,5°, 55°, 53,5° und 49° bestimmt, welche in dem für Holzschnitzel und Sägespäne bekannten Bereich liegen [358]. Um ein möglichst gleichmäßiges Nachrutschen der Partikel zu gewährleisten, sollte der Trichterwinkel bezüglich der Horizontalen um einige Grad über dem Schüttwinkel liegen [123]. Da die Fraktion mit Korngrößen von 1–2 mm als Rohstoff für die kontinuierlichen Aufschlüsse vorgesehen war, ließ der Lehrstuhl einen Edelstahltrichter mit einem Winkel

²Version 0.48 Copyright©1989, 1991 Free Software Foundation, Boston, USA

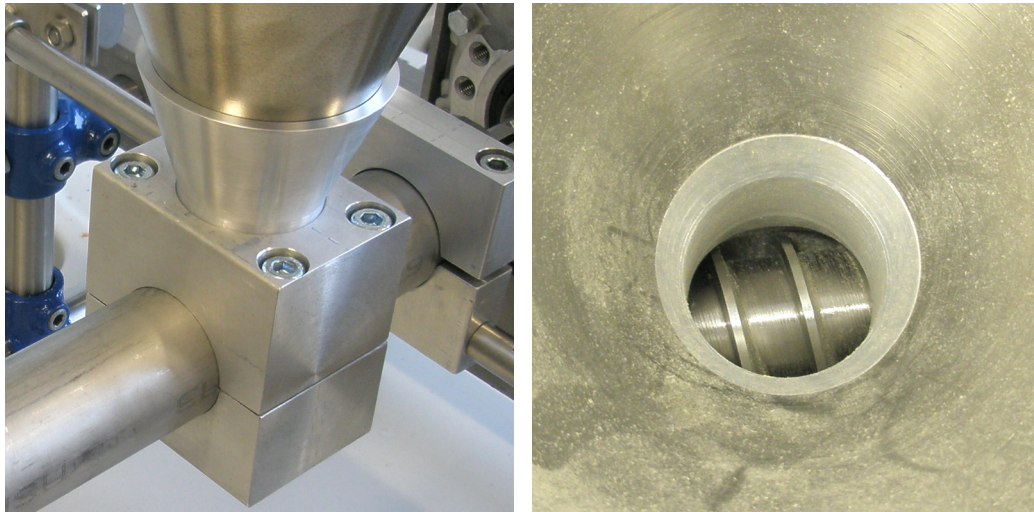


Abbildung 5.5: Außen- (links) und Innenansicht (rechts) des Einzugsbereiches der Extruderschnecke.

zur Horizontalen von 70° und einem Fassungsvermögen von etwa 7000 ml fertigen. Die nach außen hin dichte Verbindung zwischen Trichter und Extruderrohr besteht aus einem Klemmbock und einem Übergangsstück, welche aus Aluminium gefertigt wurden (s. Abb. 5.5). Der Innendurchmesser der Einzugsöffnung beträgt wie der Innendurchmesser des Rohres 40,5 mm.

Flüssigkeitsdosierung

Die Dosierung des alkalischen Glycerins in den Extruder erfolgt über die in Abb. 5.6 gezeigten Komponenten. Eine Zahnradpumpe, deren Druckleitung zur Verringerung der Glycerinviskosität beheizt ist, fördert kalte Aufschlusslösung aus einem Vorlagebehälter in ein gerührtes Heizbad, in dem das alkalische Glycerin konstant auf einer Temperatur von 170°C gehalten wird. Eine zweite Zahnradpumpe fördert schließlich das heiße alkalische Glycerin über eine auf 177°C temperierte Heizleitung in den Extruder. Beide Vorlagen, sowohl die unbeheizte als auch die beheizte, stehen auf derselben Waage, deren Signal an einen Computer gesendet und durch das bereits erwähnte Programm aufgezeichnet wird. Das von der Waage erfasste Gewicht ändert sich nur durch die Förderung der vorgeheizten Aufschlusslösung durch die zweite Zahnradpumpe in den Extruder. Aus dieser Gewichtsänderung berechnet das Programm den aktuellen Massenstrom der Aufschlusslösung in den Extruder. Außerdem gibt es die mittleren Massenströme der letzten 5,

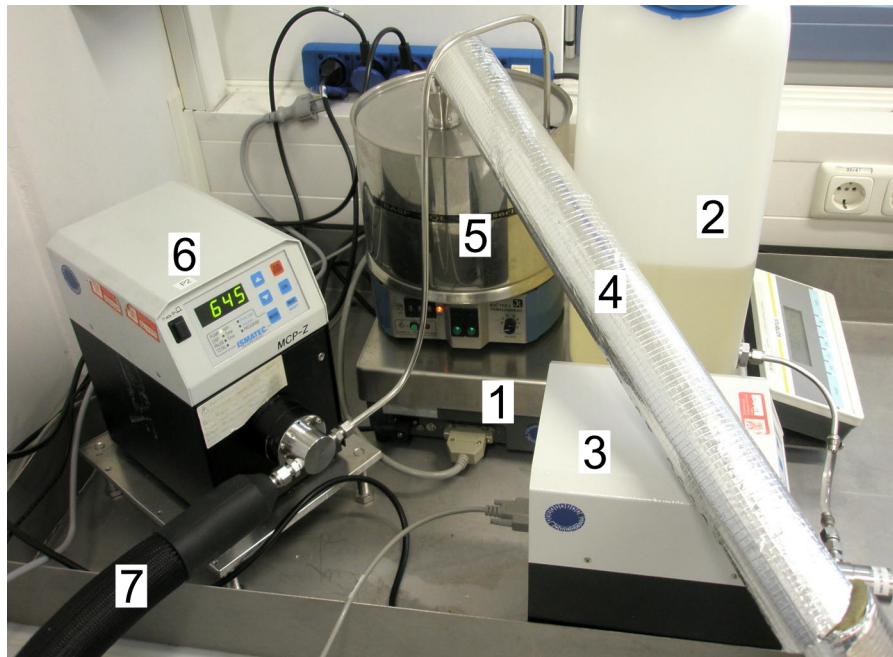


Abbildung 5.6: Anordnung der Komponenten zur Dosierung der Aufschlusslösung mit Waage (1), Vorlage für kalte Aufschlusslösung (2), Pumpe 1 (3), beheizter Druckseite von Pumpe 1 (4), Vorlage für heiße Aufschlusslösung (5), Pumpe 2 (6) und Heizleitung zum Extruder (7).

10 und 20 min an, wodurch Förderschwankungen noch im laufenden Prozess erkannt und gegebenenfalls ausgeglichen werden können (s. Abb. 5.7).

Da die Zahnradpumpen im Vorfeld kalibriert wurden, kann die Drehzahl der ersten Pumpe so eingestellt werden, dass der Massenstrom aus der kalten in die beheizte Vorlage möglichst exakt dem Massenstrom aus der beheizten Vorlage in den Extruder entspricht. Der Füllstand in der beheizten Vorlage bleibt somit annähernd konstant. Das Pumpen des alkalischen Glycerins aus der kalten in die beheizte Vorlage hat dabei keinen Einfluss auf das von der Waage erfasste Gewicht.

5.2.3.3 Aufbau des Versuchsstandes

Mit dem bisher beschriebenen Aufbau, dessen Verfahrensfliessbild in Abb. 5.8 dargestellt ist, wurden erste Aufschlussversuche durchgeführt. Nachdem das Extruderrohr und die Vorlage der Aufschlusslösung ihre jeweilige Zieltemperatur erreicht hatten, wurde der Schneckenantrieb auf die gewünschte Drehzahl hochgefahren und der Massenstrom der Aufschlusslösung in den Extruder

5.2 ENTWICKLUNGSSTADIEN

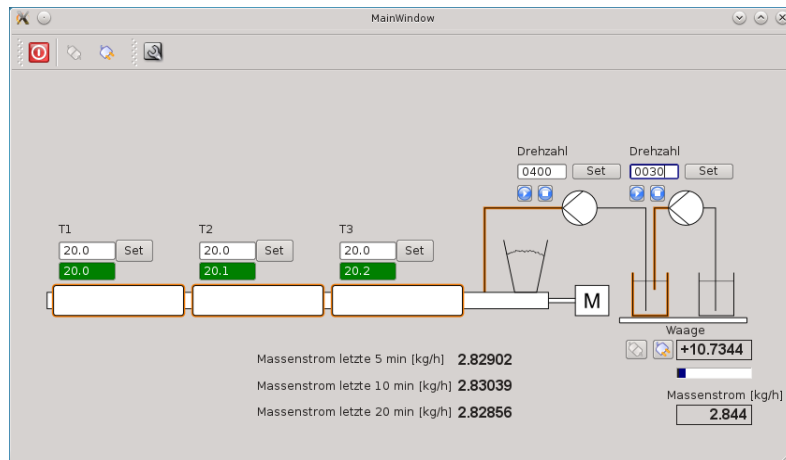


Abbildung 5.7: Grafische Bedienoberfläche des Programms zur Steuerung und Aufzeichnung der Temperaturen und des Flüssigkeitsmassenstromes.

der so eingestellt, dass bei dem zu erwartenden Holzmassenstrom ein L/S-Verhältnis von $10 \frac{1}{\text{kg}}$ resultiert. Durch Befüllen des Vorlagetrichters mit Kiefernholz der Fraktion 1–2 mm begann der eigentliche Aufschluss.

Bereits nach wenigen Minuten sank der Massenstrom der Aufschlusslösung bei konstanter Pumpendrehzahl. Ab einem bestimmten Zeitpunkt nahm auch die Menge der Kiefernschnitzel im Vorlagetrichter nicht mehr ab. Demnach wurde das Reaktionsgemisch nicht mehr durch den Extruder gefördert. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen. Nachdem alle Komponenten abgekühlt waren, wurde die Förderschnecke so weit aus dem Extruderrohr gezogen, dass das anhaftende Reaktionsgemisch vollständig entfernt werden konnte. Die stagnierende Masse füllte in einem gewissen Bereich nach dem Port für die Flüssigkeitszufuhr den gesamten Gewindegang der Schnecke und verursachte den Gegendruck, der zur Abnahme der Pumpenförderleistung führte. Ein weiterer Aufschlussversuch bei einem reduzierten L/S-Verhältnis von $7 \frac{1}{\text{kg}}$ musste ebenfalls nach kurzer Zeit aufgrund von Förderproblemen abgebrochen werden. Auch eine im Vorfeld bei Raumtemperatur hergestellte Reaktionsmischung aus Holz und alkalischem Glycerin wurde bei manueller Zugabe in den Einzugsbereich des Extruders bereits nach wenigen Minuten nicht mehr von der Schnecke abtransportiert. Die Förderprobleme wurden demnach nicht aufgrund einer unzureichenden Vermischung von Holz und Aufschlusslösung im Extruder hervorgerufen.

Das Förderprinzip von Einzelschneckenextrudern basiert auf der Reibung

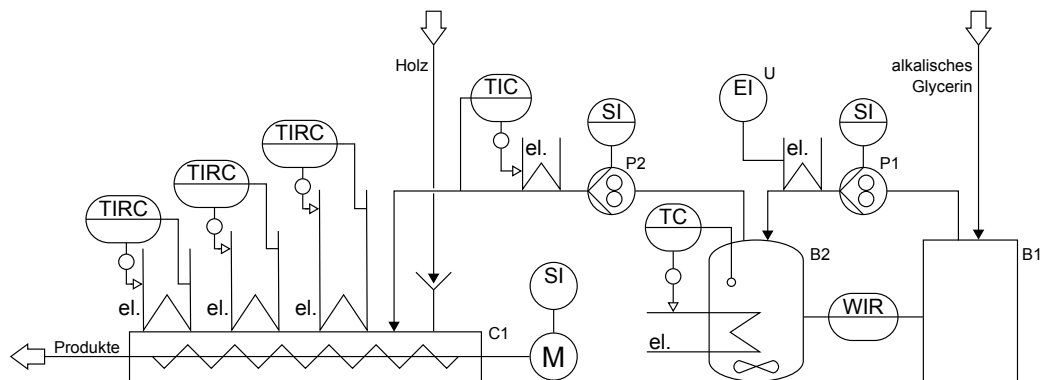


Abbildung 5.8: Verfahrensfließbild des kontinuierlichen AlkaPolP-Prozesses.

der zu fördernden Masse zur Zylinderwand. Diese verhindert, dass sich die Masse lediglich mit der Schnecke dreht und sorgt daher für eine Vorwärtsbewegung [188, 304]. Je höher das Verhältnis der Reibungskoeffizienten des Reaktionsgemisches zum Innenrohr und zur Schnecke, umso effektiver ist die Förderung [304]. Die Reibungsverhältnisse des hier beschriebenen Reaktionsextruders mussten demnach optimiert werden, um eine Förderung des Reaktionsgemisches zu erreichen.

5.2.3.4 Erhöhung der Rohrreibung

Ein Materialwechsel wäre eine Möglichkeit, die Reibung der Reaktionsmischung zur Rohrrinnenwand zu erhöhen. Ein Austausch gegen ein Rohr aus einem Material mit höherem Reibungskoeffizienten kam jedoch wegen der hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit nicht infrage. Des Weiteren wäre ein Aufräumen der inneren Rohroberfläche möglich. Die Rohrrinnenfläche konnte aufgrund der schlechten Erreichbarkeit jedoch mit den verfügbaren Werkzeugen und Maschinen nicht über die gesamte Länge bearbeitet werden.

In sogenannten Nutbuchsenextrudern wird der Reibungskoeffizient des Fördergutes zur Zylinderwand durch das Einbringen von Nuten im Bereich des Feststoffeinziges deutlich erhöht [188]. Die Nuten behindern die Materialbewegung in Umfangsrichtung infolge der Schneckendrehung und sorgen so für eine hohe Reibung zwischen Fördergut und Zylinderwand [188]. Im

Vergleich zu Glattrohretrudern gleicher Geometrie werden dadurch höhere Durchsätze erreicht [188, 295]. Des Weiteren wird durch die Nuten der Einfluss des Gegendruckes auf die Materialförderung abgeschwächt [295].

Für genutete Extruderzylinder lässt sich ein mittlerer Reibungskoeffizient $\bar{\mu}_Z$ berechnen, welcher berücksichtigt, dass für den Bereich zwischen den Nuten der Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Rohrwand μ_Z und für den Bereich innerhalb der Nuten der interne Reibungskoeffizient μ_i entscheidend ist [295]. Potente und Schöppner [295] geben zur Berechnung des mittleren Reibungskoeffizienten den in Gl. 5.1 dargestellten Zusammenhang an. Demnach findet mit einem genuteten Zylinder eine Verbesserung der Förderung durch eine Erhöhung des mittleren Reibungskoeffizienten statt, wenn der innere Reibungskoeffizient des Fördergutes größer ist als der Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Rohrwand.

$$\bar{\mu}_Z = \mu_Z + (\mu_i - \mu_Z) \frac{N_N b_N}{\pi D} \quad (5.1)$$

Im Falle des kontinuierlichen AlkaPolP-Prozesses wäre somit eine Nutung des Extruderzylinders vielversprechend, wenn die interne Reibung des Reaktionsgemisches größer ist als die Reibung zwischen Reaktionsgemisch und Rohrwand. Da diese Eigenschaften der Reaktionsmischung jedoch nicht einfach zu bestimmen sind und sich wahrscheinlich während des Aufschlusses aufgrund des Lösens großer Feststoffanteile stark verändern, kann für eine Abschätzung des Effektes der Nutung nur die innere Reibung der Kieferschnitzel betrachtet werden.

Der Schüttwinkel eines Haufwerkes ist ein Indikator für die interne Reibung zwischen den Partikeln [152]. Für Schüttungen aus irregulär geformten Partikeln beträgt der Winkel der inneren Reibung zwischen 80 und 90 % des Schüttwinkels [252]. Chik und Vallejo [48] beobachteten für Schüttungen aus Sandkörnern teilweise Winkel der inneren Reibung, welche die entsprechenden Schüttwinkel sogar übertrafen. Wu [379] macht ähnliche Angaben für Holzschnitzel. Er gibt für den Winkel der inneren Reibung 48–53°, für den Schüttwinkel 43–47° und für den Wandreibungswinkel der Holzschnitzel zu Edelstahl 29–30° an [379]. Mit der in Gl. 5.2 angegebenen Formel kann der Reibungswinkel in einen Reibungskoeffizienten umgerechnet werden. Selbst bei einer konservativen Betrachtung der von Wu [379] angegebenen Werte ergeben sich somit ein innerer Reibungskoeffizient von μ_i von 1,11 sowie ein

Reibungskoeffizient zwischen Holzschnitzel und Edelstahl von 0,58.

$$\mu = \tan \varphi_R \quad (5.2)$$

Da der interne Reibungskoeffizient des Holzes demnach deutlich größer ist als der Reibungskoeffizient zwischen Holz und Edelstahl, wäre ein Nuten des Zylinders des Reaktionsextruders sehr vielversprechend. Es war mit den verfügbaren Mitteln jedoch nicht möglich, Nuten in die Innenwand des über 3000 mm langen Rohres zu stoßen. Auch diesbezügliche Anfragen bei metallbearbeitenden Firmen blieben ohne Erfolg. Daher wurde beschlossen, von der Rohraußenseite her drei gleichmäßig über den Rohrumfang verteilte, 3 mm breite Schlitze in die Rohrwand zu fräsen. Die Schlitze wurden nahezu über die gesamte Rohrlänge angebracht. Lediglich der Bereich vor dem Feststoff-einzug und wenige Millimeter vor dem Extruderausgang wurden ausgespart. Um die Torsionssteifigkeit des Rohres nicht zu stark herabzusetzen wurde die Anordnung der Schlitze alle 300 mm um jeweils 60° gedreht. Das geschlitzte Rohr wurde anschließend in ein Edelstahlrohr mit einem Außendurchmesser von 48,3 mm und einer Wandstärke von 1,6 mm geschoben. Diese Kombination entspricht in etwa einem Rohr mit einer Wandstärke von 3,6 mm, in dessen Innenwand 3 mm breite und 2 mm tiefe Nuten eingearbeitet sind. Der einzige Unterschied ist der 0,3 mm breite Spalt, der sich aufgrund der verfügbaren Rohrabmessungen für die kombinierten Rohre ergeben hat. Die aus den beiden Anordnungen der Schlitze resultierenden Querschnitte der Rohrkombination sind in Abb. 5.9 schematisch dargestellt.

Setzt man die aus den Angaben von Wu [379] berechneten Reibungskoeffizienten sowie die Daten des geschlitzten Innenrohres in Gl. 5.1 ein, erhält man einen mittleren Reibungskoeffizienten $\bar{\mu}_Z$ von 0,62. Die Nuten verbessern die Förderung jedoch nicht nur durch eine Erhöhung des Reibungskoeffizienten. Gerade bei Partikeln, welche groß genug sind, um den Nutgrund zu erreichen, kann die Bewegung der Schneckenflanke dafür sorgen, dass die Nuten eine Förderung der Partikel erzwingen [295]. Es wurde daher beschlossen, für alle folgenden kontinuierlichen Aufschlüsse die Kiefernholzschnitzel der Fraktion 2–4 mm als festen Einsatzstoff zu verwenden. Diese enthält nadelförmige Partikel mit Längen von bis zu 24 mm, welche somit deutlich aus den nur 2 mm tiefen Nuten herausragen und die Reibung zum Reaktionsgemisch ebenfalls erhöhen würden.

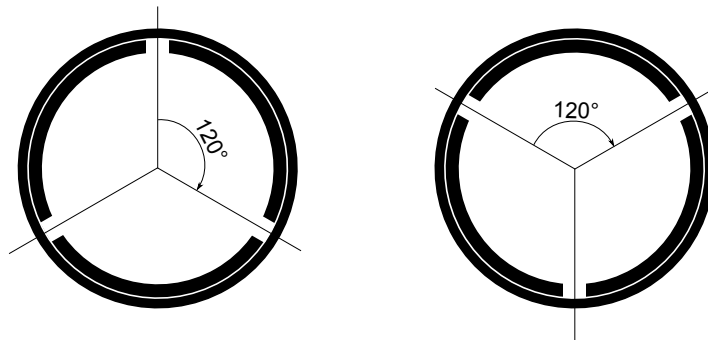


Abbildung 5.9: Querschnitte des Extruderzylinders mit Außenrohr und geschlitztem Innenrohr. Nach jeweils 300 mm Rohrlänge wurden die Schlitze um 60° versetzt. Der Querschnitt wechselt daher über die gesamte Extruderlänge mehrmals zwischen der linken und rechten Ansicht.

Es kann nur schwer abgeschätzt werden, wie effektiv das Reaktionsgemisch in den Nuten gefördert wird. Es ist möglich, dass sich die Nuten anfangs überwiegend mit fester Lignocellulose füllen und erst neue Partikel nachrücken, wenn sich die vorigen weiter aufgelöst haben. Auch wenn das in den Nuten befindliche Reaktionsgemisch gefördert wird, so ist es wahrscheinlich, dass sich dessen Geschwindigkeit zumindest verringert. Geringe Anteile des Reaktionsgemisches würden demnach eine erhöhte Verweilzeit aufweisen und somit auch weiter aufgeschlossen werden. Das Tailing der Verweilzeitverteilungsfunktion (vgl. Abb. 5.1) könnte sich daher durch die Nuten verstärken, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht wurde.

5.3 Aufschlussversuche

Nach der beschriebenen Modifikation des Extruders sollte ein Aufschlussversuch mit Selbsteinzug der Kiefern schnitzel und Zudosierung der Aufschlusslösung durchgeführt werden. Nach einiger Zeit kam es erneut zu einem Rückstau der Reaktionsmischung. Die stabile Förderung wurde jedoch länger aufrechterhalten als im Falle des unbearbeiteten Rohres. Da der Feststoffeinzug des Holzes offensichtlich keine Probleme bereitet, die Reaktionsmischung nach dem Zudosieren von $5-7 \frac{1}{\text{kg}}$ Aufschlusslösung jedoch nicht mehr schnell genug von der Schnecke abtransportiert werden kann, sollten die folgenden Versuche mit einem reduzierten Füllgrad der Schnecke durchgeführt werden.

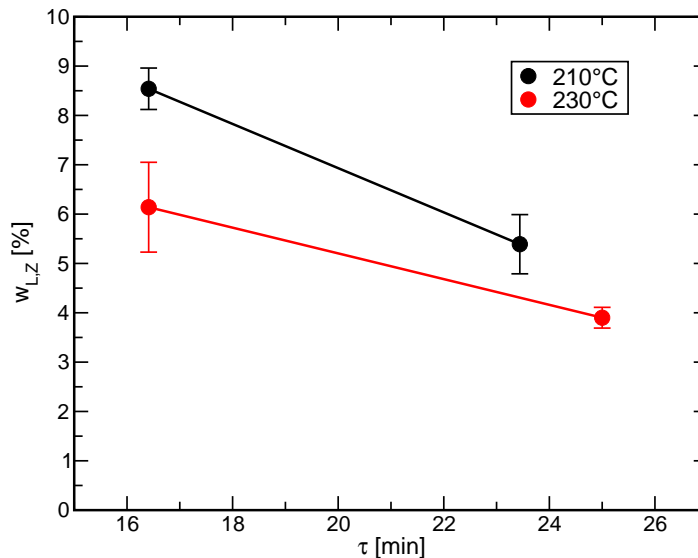


Abbildung 5.10: Die Restligningehalte der durch kontinuierlichen Aufschluss gewonnenen Kiefernzellstoffe für unterschiedliche Temperaturen und Verweilzeiten.

Dazu musste jedoch der eingezogene Holzmassenstrom von der Drehzahl der Schnecke entkoppelt werden. Um zusätzlich eventuelle Störungen durch verdampfendes Wasser oder eine schlechte Vermischung von alkalischem Glycerin und Holz auszuschließen, wurde eine vorher zubereitete Mischung aus Aufschlusslösung und ofengetrocknetem Holz mit einem L/S-Verhältnis von $5 \frac{1}{\text{kg}}$ manuell in der Einzugszone des Extruders zugegeben. Auf diese Weise wurden im Schnitt pro Stunde 0,195–0,225 kg Holz und 0,975–1,125 l alkalisches Glycerin in den Extruder dosiert.

Da der Aufschlussprozess unter den beschriebenen Bedingungen stabil verlief, konnten durch die Variation der Schneckendrehzahl (10,4 und $14,9 \frac{1}{\text{min}}$) sowie der Heizmanschettentemperatur (210 und 230 °C) erste Untersuchungen zu den Einflüssen dieser Betriebsparameter durchgeführt werden. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abb. 5.10 dargestellt. Die jeweils angegebene Verweilzeit entspricht der gemessenen Zeitspanne zwischen dem Beginn der Zugabe der Mischung in den Extruder und dem Austreten des ersten Aufschlussproduktes aus dem Extruder. Dieser Wert repräsentiert jedoch nicht die mittlere Verweilzeit, sondern würde den Beginn des Peaks der Verweilzeitverteilungsfunktion (vgl. Abb. 5.1) markieren. Von der gemessenen Zeit wurden noch 6 % abgezogen, da in dem unbeheizten Abschnitt zwischen der

Einzugszone und der ersten Heizmanschette noch keine Aufschlussreaktionen stattfinden.

Wie aufgrund der bisher zum AlkaPolP-Prozess gewonnenen Erkenntnisse zu erwarten war, sinkt der Restligningehalt des Zellstoffes sowohl mit steigender Temperatur als auch mit steigender Verweilzeit (s. Abb. 5.10). Es ist jedoch unwahrscheinlich, dass ausgehend von dem Aufschluss für 16,4 min bei 210 °C der Restligningehalt des Zellstoffes durch eine Steigerung der Verweilzeit um 7 min stärker sinkt als durch eine Erhöhung der Temperatur um 20 K, da die Temperatur in diesem Bereich einen deutlich stärkeren Einfluss auf den Belastungsfaktor R_0 hat als die Reaktionszeit. Es ist daher anzunehmen, dass die im Innern des Extruders herrschenden tatsächlichen Reaktionstemperaturen auch nach Erreichen stationärer Verhältnisse unterhalb der in den Heizmanschetten gemessenen Temperaturen liegen. Ein Vergleich der Ergebnisse der Extruderaufschlüsse mit denen der diskontinuierlichen Versuche erscheint daher nicht sinnvoll.

Während des kontinuierlichen Aufschlusses bei $10,4 \frac{1}{\text{min}}$ und 210 °C wurde das innerhalb einer bestimmten Zeit ausgetretene Reaktionsprodukt gewogen. Anschließend wurde der darin enthaltene Zellstoff abfiltriert, gewaschen, getrocknet und ebenfalls ausgewogen. Aus diesen Daten konnte die Zellstoffausbeute berechnet werden, mit deren Hilfe der kontinuierliche Aufschluss mit den Ergebnissen aus diskontinuierlichen Aufschlüssen der gleichen Kiefernfraktion bei gleicher Alkalikonzentration auf der Basis der Zellstoffausbeute verglichen werden konnte. Wie in Abb. 5.11 zu erkennen ist, wird während des kontinuierlichen Aufschlusses im Vergleich zu einem Aufschluss im Rührreaktor mit gleicher Zellstoffausbeute etwas weniger Lignin gelöst. Der Restligningehalt der Zellstofffraktion ist dementsprechend etwas höher. Einer leichten Verschlechterung der Selektivität hinsichtlich der Delignifizierung steht jedoch eine drastische Reduzierung des L/S-Verhältnisses von 11 auf $5 \frac{1}{\text{kg}}$ gegenüber. Ein Aufschluss mit einem derart hohen Feststoffanteil wäre in dem vorhandenen Rührreaktor nicht durchführbar.

Aufgrund des Erfolges der beschriebenen Experimente wurden weitere kontinuierliche Aufschlussversuche durchgeführt. Dabei wurde luftgetrocknetes Holz manuell in der Einzugszone der Schnecke in mittleren Massenströmen von $0,246\text{--}0,261 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$ zugegeben. Das vorgeheizte alkalische Glycerin wurde mit $1,163\text{--}1,466 \frac{1}{\text{h}}$ in den Extruder gefördert, wo es durch die rotierende

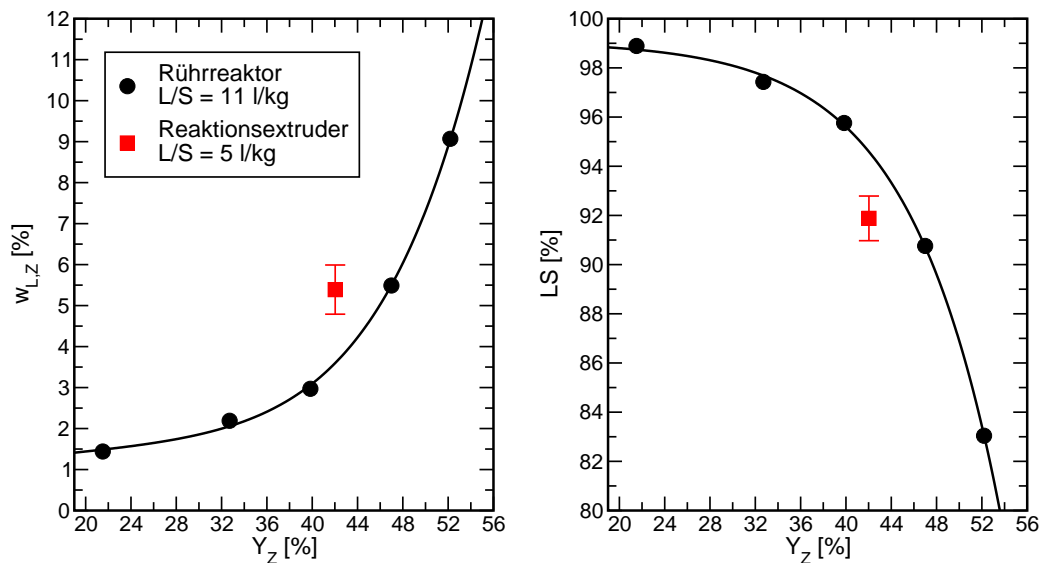


Abbildung 5.11: Vergleich von kontinuierlichem und diskontinuierlichem Aufschluss hinsichtlich der in Abhängigkeit der erzielten Zellstoffausbeute bestimmten Restligningehalte (links) und Delignifizierungsgrade (rechts).

Schnecke mit den Kiefern Schnitzeln vermischt wurde. Bei diesem gegenüber dem Selbsteinzug deutlich reduzierten Füllgrad der Schnecke stellte weder das zu Beginn der Reaktion verdampfende Wasser noch die Vermischung des Holzes mit der Aufschlusslösung ein Problem für die gleichmäßige und stabile Förderung des Reaktionsgemisches dar. Während dieser Versuche wurden mit $10,4 \frac{1}{\text{min}}$, einer Solltemperatur von 220°C und L/S-Verhältnissen von $4,46\text{--}5,91 \frac{1}{\text{kg}}$ Zellstoffausbeuten von $38,5\text{--}52,6\%$ erzielt. Der Reaktionsextruder konnte dabei über mehrere Stunden stabil betrieben werden.

Laut Yeh und Jaw [390] verbessert sich mit steigendem Füllgrad die Förderfunktion eines Einzelschneckenextruders. Im Falle des kontinuierlichen AlkaPolP-Prozesses findet dagegen bei zu hohen Schneckenfüllgraden gar keine Förderung mehr statt. Am Ausgang des Extruders ist zu beobachten, dass das Reaktionsprodukt nicht als zusammenhängende Masse, sondern in Form einzelner, mit Schwarzlauge gesättigter Ballen austritt. Entsprechende Bilder sind im Anhang D.2 auf S. 318 zu finden. Weiterhin ist erkennbar, dass sich diese Ballen zwischen Schneckenkern und Rohrrinnenwand sowohl um ihre eigene Achse, als auch um die Schnecke herum drehen und dabei gewalzt werden (s. Abb. 5.12). Da sie demnach nicht auf einer geraden Linie, sondern vielmehr auf einer helixartigen Bahn durch den Extruder gefördert werden,

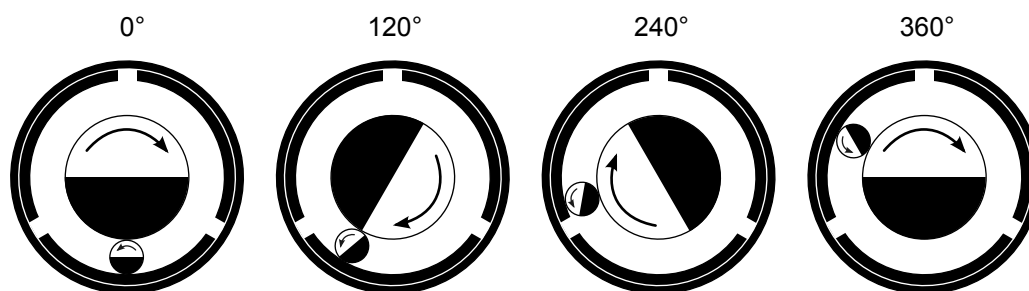


Abbildung 5.12: Schematische Schnittdarstellung der vermuteten Bewegung des Reaktionsgemisches während einer kompletten Drehung der Extruderschnecke.

ist ihre effektive Fördergeschwindigkeit in Längsrichtung der Schnecke auch deutlich geringer als die theoretische Fördergeschwindigkeit des Gewindes, welche sich aus der Gewindesteigung und der Drehzahl der Schnecke ergibt. Folglich betragen die experimentell bestimmten Verweilzeiten, obwohl sie wie bereits weiter oben beschrieben die kleinsten Verweilzeiten der Verteilungsfunktion darstellen, zwischen 137 und 146 % der theoretischen Verweilzeit eines auf einer geraden Linie durch den Extruder geförderten Teilchens.

5.4 Kontinuierliche Fest-Flüssig-Trennung

Für die Fest-Flüssig-Trennung der bei einem kontinuierlichen AlkaPolP-Prozess anfallenden Produktmischung wird ein ebenfalls kontinuierlicher Prozess benötigt, da der Zellstoff auch außerhalb des Extruders in der noch heißen Schwarzlauge weiter abgebaut werden würde. Eine Ansammlung der Mischung bis zu einer diskontinuierlichen Abtrennung des Zellstoffes sollte demnach vermieden werden. Für die kontinuierliche Aufbereitung wurden sowohl eine Bandfilterpresse als auch eine Schneckenpresse in Erwägung gezogen. Keine der angefragten Herstellerfirmen bot serienmäßig ein für den benötigten Maßstab geeignetes Gerät an.

Aufgrund der einfacheren Bauweise und der Schwierigkeit, ein für sehr hohe Temperaturen und stark alkalische Medien geeignetes Bandmaterial zu finden, fiel die Entscheidung, eine Schneckenpresse zu entwerfen und die dafür benötigten Teile fertigen zu lassen. Des Weiteren ermöglicht eine Schneckenpresse, den Aufschluss und die Fest-Flüssig-Trennung innerhalb eines Appa-

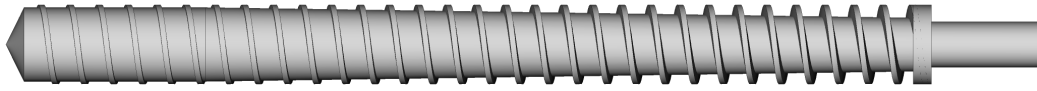


Abbildung 5.13: Darstellung (FreeCAD) der zur kontinuierlichen Fest-Flüssig-Trennung des Reaktionsproduktes eingesetzten Schnecke mit einer Gewindesteigung von 16 mm, einem Außendurchmesser von 43,4 mm, einer Gewindelänge von 500 mm und trapezförmigen Stegen mit einer minimalen Breite von 3 mm. Die Gangtiefe sinkt innerhalb von 390 mm linear von 7 auf 1,4 mm und bleibt im letzten Abschnitt der Schnecke konstant.

rates durchzuführen. Die Schwarzlauge würde dann im hinteren Abschnitt des Extruders aus dessen entsprechend bearbeiteten Seitenflächen austreten. Zugleich würde die Schnecke einen Zellstoff mit bereits sehr hohem Feststoffanteil aus dem Extruderrohr fördern. Zu diesem Zeitpunkt konnten die beiden Prozesse jedoch noch nicht kombiniert werden, da für deren jeweilige Optimierung eine möglichst hohe Flexibilität benötigt wurde. Die Kopplung beider Verfahrensschritte setzt jedoch voraus, dass die für eine Fahrweise mit einheitlicher Drehzahl erforderlichen Schneckengeometrien und Prozessbedingungen bekannt sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit entworfene Pressschnecke ist in Abb. 5.13 dargestellt und wurde durch Drehen aus Edelstahl (1.4571) gefertigt. Aufgrund der Verringerung der Gangtiefe von 7 auf 1,4 mm beträgt das Kompressionsverhältnis der Schnecke 5:1. Der Antrieb erfolgt über einen Stirnradtriebemotor mit einer Leistung von 550 W, einer Ausgangsdrehzahl von $29 \frac{1}{\text{min}}$ und einem Nenndrehmoment von 181 Nm, welches durch eine Metallbalgkupplung mit Passfederverbindungen übertragen wird. Der Schutz der Komponenten vor zu hohen Drehmomenten wird durch einen Scherstift mit einem Durchmesser von 5 mm gewährleistet, welcher bei Drehmomenten zwischen 130 und 140 Nm nachgibt. Das komplett aus Edelstahl (1.4571 und 1.4401) gefertigte Filterrohr besteht von innen nach außen aus den folgenden Schichten: Ein 2 mm starkes Lochblech mit 10 mm breiten quadratischen Öffnungen und 4 mm breiten Stegen, einem Filtergewebe mit einer Maschenweite von $34 \mu\text{m}$ sowie einem 1,5 mm starken Lochblech mit runden 5 mm breiten Öffnungen im Abstand von 8 mm. Ein Ende des Filterrohres war als durchgängiges Rohr ausgeführt, um dort den Anschluss für den Einzugsbe-

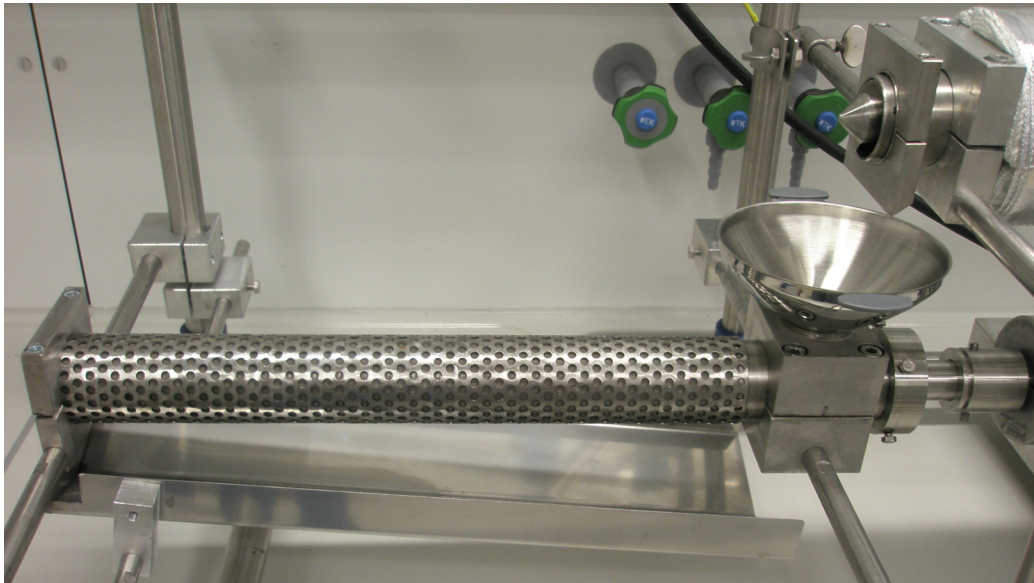


Abbildung 5.14: Seitenansicht der Schneckenpresse mit Edelstahlrinne zum Auffangen und Sammeln der abgetrennten Flüssigkeit.

reich anbringen zu können. Dieser wurde entsprechend dem Einzugsbereich des Extruders gestaltet, jedoch aufgrund der alkalischen Bedingungen aus Edelstahl gefertigt. Den fertigen Aufbau aus Pressschnecke, Filterrohr und Auffangrinne für die austretende Flüssigkeit zeigt Abb. 5.14.

Da die Viskosität der Schwarzlauge durch Abkühlung deutlich zunimmt, kann eine effektive Fest-Flüssig-Trennung nur bei hohen Temperaturen stattfinden. Die entworfene Schneckenpresse kann jedoch nicht temperiert werden. Bei hohen Durchsätzen des Reaktionsextruders würde die Wärme der eingezogenen Produktmischung genügen, um die Schneckenpresse auf einer ausreichend hohen Temperatur zu halten. Unter den für einen stabilen kontinuierlichen Aufschluss benötigten Bedingungen kühlt sich die Produktmischung jedoch schnell ab, sobald sie von der unbeheizten Pressschnecke eingezogen wird. Die kontinuierliche Trennung von Zellstoff und Schwarzlauge wird zudem durch das nicht ideal gefertigte Filterrohr erschwert. Da sich dieses als nicht exakt gerade herausstellte, musste die Pressschnecke nochmals schrittweise abgedreht werden, um in das Filterrohr eingeführt werden zu können. Dabei entstand jedoch zwischen der Außenfläche der Schneckenstege und der Rohrrinnenwand über weite Strecken der Pressschnecke ein mehrere Zehntel-millimeter breiter Spalt, der vor allem im letzten Abschnitt der Schnecke, in

dem die Gangtiefe nur noch 1,4 mm beträgt, die Kompression des Fördergutes deutlich abschwächt und somit die Abtrennung der Flüssigkeit erschwert.

Für einen ersten Test wurde ein Kiefernzellstoff mit destilliertem Wasser vermischt, sodass ein für einen Aufschluss bei einem L/S-Verhältnis von $10 \frac{1}{\text{kg}}$ repräsentatives Gemisch entstand. Dieses wurde anschließend in die kalte Schneckenpresse aufgegeben. Dabei wurden 75 % der in der Mischung enthaltenen Flüssigkeit abgeschieden, obwohl die Schneckenpresse gerade am Anfang aufgrund des geringen Füllgrades nicht effektiv gearbeitet hat. Fotos dieses Versuches sind im Anhang auf S. 321 zu finden. Eine unvollständige Füllung des Gewindeganges der Pressschnecke hat zur Folge, dass durch die Kompression der Schnecke zunächst die darin enthaltene Luft herausgedrückt werden muss, bevor ein Abscheiden der Flüssigkeit beginnen kann. In einem weiteren Versuch wurde die Schneckenpresse mit Heißluft vorgeheizt und das noch heiße Produktgemisch aus einem Batch-Aufschluss manuell im Einzugsbereich der Pressschnecke aufgegeben, wobei 70 % der Schwarzlauge abgeschieden wurden.

5.5 Zusammenfassung

Da auch nach gründlicher Recherche keine Fachliteratur zum kontinuierlichen Aufschluss hölzerner Biomasse in einem Reaktionsextruder gefunden wurde, musste der vorhandene Versuchsstand vorrangig über eigene Experimente schrittweise entworfen und weiterentwickelt werden. Obwohl sich dieser Entwicklungsprozess noch in einem frühen Stadium befindet und weiter fortgesetzt werden muss, wurden Betriebsbedingungen gefunden, mit denen Nadelholzschnitzel in einem stabilen kontinuierlichen Prozess effektiv in alkalischem Glycerin aufgeschlossen werden können. Dabei wurden bei einem im Vergleich zum Batch-Prozess drastisch reduzierten L/S-Verhältnis bereits Delignifizierungsgrade von deutlich über 90 % und Restligningehalte der Zellstoffe von unter 4 % erreicht. Als Folge der höheren mechanischen Beanspruchung des Reaktionsgemisches während der Förderung durch die Extruderschnecke liegt der Zellstoff außerdem nahezu vollständig zerfasert vor, was sich aufgrund der dadurch erhöhten spezifischen Oberfläche positiv auf die enzymatische Hydrolysierbarkeit auswirken sollte.

Die prinzipielle Funktionsfähigkeit der entworfenen Schneckenpresse kann-

te nur im halbkontinuierlichen Betrieb nachgewiesen werden. Der Durchsatz des Reaktionsextruders ist nicht hoch genug, um eine zu starke Abkühlung des Reaktionsproduktes während der Fest-Flüssig-Trennung ohne zusätzliche Beheizung der Schneckenpresse zu verhindern.

Kapitel 6

Nutzungspotenziale der Produktfraktionen

6.1 Zellstoff	212
6.1.1 Direkte Verwendung	212
6.1.2 Verwertung der Hydrolysate	212
6.2 Lignin	215
6.2.1 Direkte Verwendung	219
6.2.2 Nach Depolymerisation	225
6.3 Ligninfiltrat	226
6.3.1 Adsorptive Aufreinigung	230
6.3.2 Elektrodialyse	231
6.3.3 Reaktivdestillation und Extraktion	234
6.4 Entwurf eines Gesamtprozesses	237
6.5 Erfolgsaussichten	241
6.5.1 Rohstoffversorgung	241
6.5.2 Wirtschaftlichkeit	244

In diesem Kapitel werden Verwertungsmöglichkeiten der drei Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses vorgestellt. Damit soll gezeigt werden, dass dieser Prozess der Ausgangspunkt eines lignocellulosebasierten Bioraffineriekonzeptes sein kann. Eine konkrete Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist jedoch noch nicht möglich, da zu diesem Zeitpunkt weder die verwertbaren Produkte noch die konkreten Verfahrensschritte genau definiert sind.

6.1 Zellstoff

6.1.1 Direkte Verwendung

Aufgrund der geringen Restligningehalte und Kappazahlen könnte sich die Zellstofffraktion des AlkaPolP-Prozesses ohne weitere Nachbehandlung direkt vermarkten lassen. Die Eignung eines Zellstoffes zur Papierherstellung hängt jedoch auch stark von dessen mechanischen Eigenschaften ab, welche jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht genauer untersucht wurden. Je nach Art lag der Preis für gebleichten Zellstoff in Nordeuropa im September 2014 zwischen 560 und 720 $\frac{\text{€}}{\text{t}}$ [35]. Daher sollte man Proben einiger AlkaPolP-Zellstoffe von einem spezialisierten Labor untersuchen lassen. Vor allem wenn kein zusätzlicher Bleichschritt nötig sein sollte, könnte diese Form der stofflichen Nutzung sehr lukrativ sein. Nadelholzzellstoffe mit Celluloseanteilen von über 90 % könnten darüber hinaus auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Cellulosederivaten wie Cellulosenitrat oder -acetat geeignet sein.

6.1.2 Verwertung der Hydrolysate

Mit dem AlkaPolP-Prozess soll Lignocellulose als nachwachsende Rohstoffquelle für die chemische Industrie erschlossen werden. Um die Zellstofffraktion möglichst vielseitig nutzen zu können, muss diese in ihre Monosaccharidbausteine zerlegt werden. Wie bereits in Kap. 4.3.2.1 beschrieben wurde, ist dabei die enzymatische Hydrolyse in der Regel den säurekatalysierten Verfahren vorzuziehen. Aufgrund des wirksamen Aufschlussprozesses lassen sich AlkaPolP-Zellstoffe auch noch bei hohen Substratkonzentrationen effektiv enzymatisch hydrolysieren (vgl. Kap. 4.3.2.2). Die reine Verzuckerung stellt jedoch noch keine Wertsteigerung der Zellstofffraktion dar. Aktuelle Prognosen für das Jahr 2015 geben für Rohzucker Preise von knapp unter 300 $\frac{\text{€}}{\text{t}}$

an [55], welche somit deutlich unter denen von für die Papierherstellung geeigneten Zellstoffen liegen.

Die in den Zellstoffhydrolysaten enthaltenen Monosaccharide stellen jedoch geeignete Substrate für eine Vielzahl von Mikroorganismen dar, durch deren Stoffwechsel hochwertige Produkte gewonnen werden können [82]. Ethanol ist das verbreitetste Endprodukt lignocellulosebasierter Bioraffinerien. Die Fermentierbarkeit der Hydrolysate von AlkaPolP-Zellstoffen wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls am Beispiel der Ethanolproduktion durch *Saccharomyces cerevisiae* demonstriert. Da Ethanol jedoch kein hochwertiges Produkt darstellt, ist es fraglich, ob die Produktion von Lignocellulose-Ethanol ohne staatliche Subventionen profitabel sein kann. Des Weiteren können durch den Stoffwechsel von *Saccharomyces cerevisiae* maximal 51 % der Monosaccharide in Ethanol umgewandelt werden. Im Hinblick auf die Produktion eines auf Lignocellulose basierenden Kraftstoffes weist Butanol gegenüber Ethanol einige entscheidende Vorteile, wie eine geringere Flüchtigkeit, eine höhere Oktanzahl, einen höheren Energiegehalt und eine bessere Mischbarkeit mit Benzin, auf [384].

Neben regenerativen Kraftstoffen lassen sich ausgehend von der Zellstofffraktion über biotechnologische Reaktionspfade jedoch auch andere Substanzen herstellen, welche einen größeren Beitrag zur Rohstoffversorgung der chemischen Industrie leisten können. Tab. 6.1 zeigt eine kleine Auswahl an Fermentationsprodukten, welche bereits erfolgreich mithilfe unterschiedlicher Mikroorganismen aus in Zellstoffhydrolysaten vorkommenden Monosacchariden gewonnen werden konnten. Die auf diese Weise erhaltenen Substanzen stellen entweder bereits selbst hochwertige Endprodukte dar oder bilden als Plattformchemikalien die Ausgangspunkte für eine Vielzahl von Synthesepfaden.

Auf den Gebieten der Pflanzenzucht, der Enzymtechnologie sowie der Gentechnik ist auch in Zukunft mit einer fortschreitenden Weiterentwicklung zu rechnen, wodurch die stoffliche Verwertung der Polysaccharidfraktion lignocellulosehaltiger Biomasse immer vielversprechender wird. Mikroorganismen können beispielsweise durch gentechnische Veränderung speziell an die vorliegenden Substrate angepasst und so weiter optimiert werden [38]. Dies ermöglicht eine Erweiterung des Substratspektrums, höhere Stabilitäten und Aktivitäten sowie erhöhte Resistenzen gegenüber inhibierenden Substanzen.

Tabelle 6.1: Beispiele für Fermentationsprodukte, welche mithilfe geeigneter Mikroorganismen aus Zellstoffhydrolysaten gewonnen werden können, mit Ara = Arabinose, Gal = Galactose, Glu = Glucose, Man = Mannose, Xyl = Xylose und d. A. = diese Arbeit.

Produkt	Substrat	Mikroorganismus	Referenz
Acetoin	Ara, Gal, Glu, Xyl	<i>Geobacillus</i>	[381]
L-Alanin	Glu, Man	<i>Clostridium</i> P2	[278]
Bernsteinsäure	Glu	<i>Actinobacillus succinogenes</i>	[33]
	Glu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	[386]
	Glu, Xyl	<i>Escherichia coli</i>	[157, 224]
	Ara, Glu	<i>Mannheimia succiniciproducens</i>	[274]
	Glu, Xyl	<i>Corynebacterium glutamicum</i>	[368]
Butanol	Glu, Xyl	<i>Clostridium sporogenes</i>	[382]
2,3-Butandiol	Glu, Xyl	<i>Klebsiella oxytoca</i>	[156]
	Glu, Xyl	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	[50, 400]
	Ara, Gal, Glu, Xyl	<i>Geobacillus</i>	[381]
Ethanol	Glu	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	d. A.
	Glu, Xyl	<i>Zymomonas mobilis</i>	[189, 206]
	Glu, Xyl	<i>Saccharomyces</i>	[190]
	Glu, Xyl	<i>Candida shehatae</i>	[174]
Itakonsäure	Glu, Xyl	<i>Ustilago maydis</i>	[229]
	Glu, Xyl	<i>Aspergillus terreus</i>	[175]
	Glu	<i>Aspergillus niger</i>	[212]
Milchsäure	Glu, Xyl	<i>Escherichia coli</i>	[63]
	Ara, Glu, Xyl	<i>Bacillus coagulans</i> JI12	[389]
	Glu, Xyl	<i>Enterococcus casseliflavus</i> + <i>Lactobacillus casei</i>	[339]
Oxalsäure	Glu	<i>Aspergillus niger</i>	[212]
Wasserstoff	Ara, Gal, Man, Xyl	<i>Enterobacter aerogenes</i>	[306]
Xylitol	Xyl	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	d. A.
	Xyl	<i>Aspergillus carbonarius</i>	[374]
	Xyl	<i>Candida tropicalis</i>	[367]
	Xyl	<i>Candida shehatae</i>	[174]
Zitronensäure	Glu	<i>Aspergillus niger</i>	[212]
	Xyl	<i>Aspergillus carbonarius</i>	[374]
	Glu	<i>Yarrowia lipolytica</i>	[256]

Neben den Monosacchariden fallen bei der enzymatischen Hydrolyse der Zellstoffe auch freigesetztes Lignin und ein ligninreicher fester Hydrolyserückstand an. Es sollte geprüft werden, ob die Gewinnung des in beiden Phasen enthaltenen Lignins über geeignete Extraktionsschritte rentabel sein kann, insbesondere weil dessen Qualität durch adsorbierte Enzyme beeinträchtigt sein könnte. Darüber hinaus könnte der Hydrolyserückstand vergast oder als hochwertiger Dünger eingesetzt werden.

6.2 Lignin

Über die in Abhängigkeit der Aufschlussbedingungen erzielten Ligninausbeuten und mittleren Molekulargewichte der Lignine wurde bereits ausführlich in Kap. 4 ab S. 81 berichtet. Ob ein Lignin für eine bestimmte Anwendung geeignet ist, hängt jedoch noch von weiteren Eigenschaften ab. In Tab. 6.2 wird die elementare Zusammensetzung von AlkaPolP-Lignin mit in der Fachliteratur berichteten Werten anderer Lignine verglichen. Das sogenannte *Milled Wood Lignin* (MWL) wird unter sehr milden Bedingungen gewonnen und entspricht daher am ehesten dem im Holz enthaltenen, nativen Lignin. Unter den aufgeführten Ligninen enthält lediglich das im Kraftprozess gewonnene Lignin gewisse Mengen Schwefel. Da im AlkaPolP-Prozess keine schwefelhaltigen Chemikalien eingesetzt werden, ist das dabei gewonnene Lignin schwefelfrei. Das für die Elementaranalyse eingesetzte Messgerät besitzt jedoch eine Nachweisgrenze von 0,1 %, weshalb für den Schwefelanteil lediglich $<0,1\%$ angegeben werden kann. Der Sauerstoffgehalt des AlkaPolP-Lignins ist deutlich höher als der entsprechende Wert des Organosolvignins und kommt dem des MWL-Lignins sehr nahe. Bis auf die Abwesenheit von Schwefel entspricht

Tabelle 6.2: Elementaranalysedaten verschiedener Nadelholzlignine.

Lignin	Massenanteile der Elemente im Lignin [%]					Referenz
	C	H	N	S	O	
MWL Kiefer	61,90	6,00	-	-	29,60	[140]
Kraft Nadelholz	65,00	5,41	0,05	1,25	28,24	[237]
Organosolv Kiefer	68,52	6,36	0,10	-	25,11	[370]
AlkaPolP Kiefer	63,34	5,50	0,15	$<0,1$	30,53	d. A.

die Elementarzusammensetzung des AlkaPolP-Lignins eher der des Kraftlignins, was vermutlich auf die in beiden Prozessen herrschenden alkalischen Aufschlussbedingungen zurückzuführen ist. Ein neutraler Aufschluss sorgt dagegen für höhere Kohlenstoff- und geringere Sauerstoffanteile.

Die Aschegehalte der im Rahmen dieser Arbeit durch Fällung mit Essigsäure gewonnenen AlkaPolP-Lignine betragen zwischen 0,4 und 1,5 %. Des Weiteren wiesen die Lignine Saccharidanteile zwischen 0 und 2,6 % auf. Gemessen an ihrem geringen Vorkommen in den entsprechenden Hemicellulosen waren Arabinose und Galactose in den Saccharidbestandteilen der Lignine überproportional vertreten, was darauf hindeutet, dass es sich bei diesen Anteilen um Lignin-Kohlenhydrat-Komplexe handelt (vgl. Kap. 2.1.1.4 ab S. 16). Öhman et al. [276] fanden für ein aus Nadelholz gewonnenes Kraftlignin einen Saccharidanteil von 1,5 %, welcher sich ebenfalls hauptsächlich aus Galactan, Xylan und Arabinan zusammensetzte.

In Versuchen zum Abbau von Glucose und Glucuronsäure in alkalischem Glycerin bei 220 °C wurde festgestellt, dass in beiden Fällen bereits im Alkalischen ein brauner, flockiger Niederschlag ausfällt, dessen Menge durch die Neutralisation der dunklen Produktlösung noch zunimmt. Analysen mittels Infrarotspektroskopie und Größenausschlusschromatographie ergaben, dass die Feststoffe Polymerisationsprodukte mit einer dem Lignin ähnlichen Molekulargewichtsverteilung sind, jedoch keine nennenswerten aromatischen Strukturen enthalten. Die entsprechenden Spektren und Chromatogramme sind in Abb. B.5 im Anhang auf S. 304 dargestellt. Aufgrund dieser Beobachtungen ist davon auszugehen, dass ähnliche Abbauprodukte auch in der Ligninfraktion des AlkaPolP-Prozesses enthalten sind. Deren genaue Anteile im Lignin konnten bisher zwar nicht bestimmt werden. Da das AlkaPolP-Lignin jedoch eine eindeutig aromatische Struktur aufweist, dürften diese nichtaromatischen Bestandteile nur einen sehr kleinen Teil der Produktfraktion ausmachen.

Die größte Verunreinigung der AlkaPolP-Lignine stellen Reste von anhaftendem Glycerin dar, da dieses aufgrund seines sehr geringen Dampfdruckes nicht durch Trocknen aus der Ligninfraktion entfernt werden kann. Die durch Vakuumfiltration erhaltenen, noch feuchten Ligninfilterkuchen wurden in essigsaurem Wasser resuspendiert und erneut filtriert. Eine solche einstufige Verdünnungswäsche ist zwar mit einfachen Mitteln und ohne großen Arbeits-

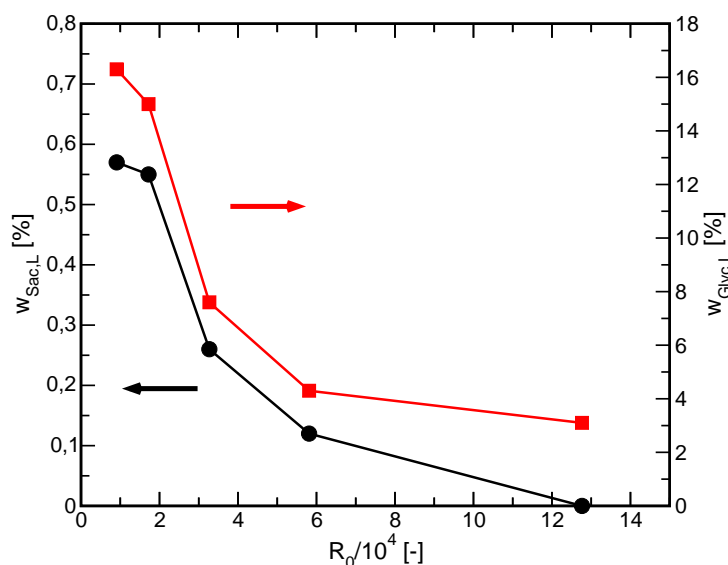


Abbildung 6.1: Glycerin- und Saccharidgehalt der Ligninfraktion aus Kiefernaufrschlüssen als Funktion des Belastungsfaktors.

aufwand durchführbar, jedoch ist sie nicht geeignet, um Verunreinigungen aus einem Filterkuchen möglichst vollständig zu entfernen [377]. Die so erhaltenen Lignine wiesen daher Glyceringehalte von 1,5–21 % auf.

Sowohl die Saccharid- als auch die Glycerinanteile der Lignine werden durch die Aufschlussbedingungen beeinflusst, wie für aus Kiefer gewonnene AlkaPolP-Lignine in Abb. 6.1 dargestellt ist. Mit steigendem Belastungsfaktor nimmt die Reinheit des nach Filtration und einfacher Verdünnungswäsche erhaltenen Lignins deutlich zu. Offenbar werden die kovalenten Bindungen zwischen Lignin und Kohlenhydraten mit steigender Aufschlussdauer und -dauer zunehmend gespalten bzw. die mit dem Lignin verbundenen Polysaccharide durch die alkalische Aufschlusslösung abgebaut und gelöst. Die von den Aufschlussbedingungen abhängigen Eigenschaften des Lignins, wie z. B. die nach milderem Aufschlüssen höheren Saccharidgehalte und Molekulargewichte, bewirken offensichtlich, dass die nach der ersten Filtration erhaltenen Ligninfilterkuchen einen umso höheren Feuchtegehalt aufweisen, je geringer der Belastungsfaktor war. Je mehr Restlösung mit einem Glyceringehalt von etwa 21 Vol% im Ligninfilterkuchen enthalten ist, umso größer ist auch der Ligningehalt nach einmaliger Resuspension und Verdünnungswäsche. Der Glyceringehalt des Lignins sollte sich jedoch sehr einfach durch eine effektivere Verdrängungswäsche mithilfe geeigneter Apparate reduzieren

lassen.

Der Saccharidgehalt des Lignins ließe sich nicht durch eine einfache Wäsche reduzieren, da die Kohlenhydrate kovalent mit dem Lignin verbunden sind. Umso wichtiger ist es, dass der Saccharidgehalt für die meisten der erhaltenen AlkaPolP-Lignine deutlich unter 1 % lag. Unter der Annahme, dass das anhaftende Glycerin vollständig entfernt werden kann, beträgt die Reinheit der AlkaPolP-Lignine in der Regel mehr als 95 %. Derart hohe Ligninreinheiten sind nur möglich, wenn das Lignin erst aus der Lignocellulose herausgelöst und anschließend selektiv gefällt wird. Viele Vorbehandlungsverfahren für Lignocellulose zielen hauptsächlich auf eine Verzuckerung der enthaltenen Polysaccharidanteile ab und weisen den nach erfolgter Hydrolyse und Fermentation erhaltenen Feststoff als Ligninfraktion aus, obwohl dessen Saccharidanteil deutlich mehr als 10 %, stellenweise sogar 40 %, beträgt [53, 317, 359, 397]. Mansouri und Salvado [237] erhielten beispielsweise nach der Dampfentspannung sowie simultaner Verzuckerung und Fermentation von Pappelholz einen festen Rückstand mit einem Kohlenhydratanteil von über 22 %. Auch nach einer aufwendigen Wäsche mit Schwefelsäure und heißem Wasser enthielt diese Fraktion neben 3 % Kohlenhydraten noch weitere Verunreinigungen [237].

Durch eine stufenweise Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln kann das erhaltene Lignin in weniger heterogene Fraktionen mit unterschiedlichen Eigenschaften aufgeteilt werden [118, 392], wie bereits anhand des Molekulargewichts nach einer Extraktion mit Ethanol gezeigt wurde (vgl. Abb. 4.5 auf S. 93). Auf diese Weise könnten Lignine mit definierten Eigenschaften erzeugt und somit deren Anwendungsspektrum erweitert werden. Neue Einsatzmöglichkeiten können sich auch durch eine Depolymerisation des Lignins ergeben [20].

Unabhängig davon, ob die Ligninfraktion in ihrer polymeren Form oder erst nach erfolgter Depolymerisation eingesetzt werden soll, ist die Schwefelfreiheit des AlkaPolP-Lignins von großem Vorteil. Die direkte Verarbeitung des Lignins in Polymeren erfordert in den meisten Fällen eine Erwärmung, bei der schwefelhaltige Lignine eine starke Geruchsbelästigung verursachen können [226]. Für die Entwicklung und Anwendung effektiver katalytischer Depolymerisations- und Derivatisierungsprozesse werden ebenfalls schwefelfreie Lignine benötigt, da die durch Schwefel verursachte Vergiftung der Ka-

talysatoren ein solches Verfahren unrentabel machen würde [20]. Bei Vergasungsprozessen würden im Lignin enthaltene Schwefelanteile eine aufwendigere Abgasreinigung erforderlich machen [20].

Im Folgenden werden einige Anwendungen von technischen Ligninen vorgestellt, welche größtenteils an Kraft- und Organosolvligninen getestet wurden. Wie in diesem Abschnitt gezeigt wurde, ist das AlkaPolP-Lignin dem Kraftlignin strukturell gesehen jedoch sehr ähnlich und darüber hinaus noch schwefelfrei. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass für Kraftlignine gefundene Einsatzmöglichkeiten auch auf AlkaPolP-Lignine übertragbar sind. Die leichten Unterschiede in der Elementarzusammensetzung zwischen AlkaPolP- und Organosolvligninen sollten ebenfalls nicht dazu führen, dass für Organosolvlignine verifizierte Anwendungen nicht auch mit AlkaPolP-Ligninen durchgeführt werden können. Viel entscheidender sollten die Gemeinsamkeiten von Organosolv- und AlkaPolP-Ligninen hinsichtlich ihrer geringen Molekulargewichte, hohen Reinheit sowie Schwefelfreiheit sein. Die im Folgenden aufgeführten Einsatzmöglichkeiten von Ligninen stellen nur einen sehr kleinen Ausschnitt der in der Fachliteratur publizierten, vielversprechenden Resultate dar.

6.2.1 Direkte Verwendung

Aufgrund ihrer unregelmäßigen, nichtkristallinen, vernetzten Struktur sowie ihrer speziellen funktionellen Gruppen bringen Lignine hinsichtlich Druckfestigkeit und thermischer Stabilität einzigartige Eigenschaften mit sich, die sie für die Entwicklung und Herstellung von Duromeren, wie Phenolharzen, Epoxidharzen und Polyurethanen, prädestinieren [139, 348]. Durch eine vorgeschaltete chemische Modifikation können negative Eigenschaften des Lignins unter Umständen abgeschwächt und so dessen Anwendungsspektrum erweitert werden [139].

In den meisten Fällen wird ein Polymerbestandteil vor der Synthese teilweise oder vollständig durch Lignin ersetzt. Eine solche Substitution ist jedoch nur lohnenswert, wenn sich dadurch die Produkteigenschaften verbessern oder die Herstellungskosten bei gleichbleibenden Produkteigenschaften gesenkt werden können. Eine hohe Qualität des ligninhaltigen Polymers kann jedoch nur erreicht werden, wenn das Lignin nicht als bloßer Füllstoff eingesetzt, sondern über kovalente Bindungen direkt in das Polymernetzwerk

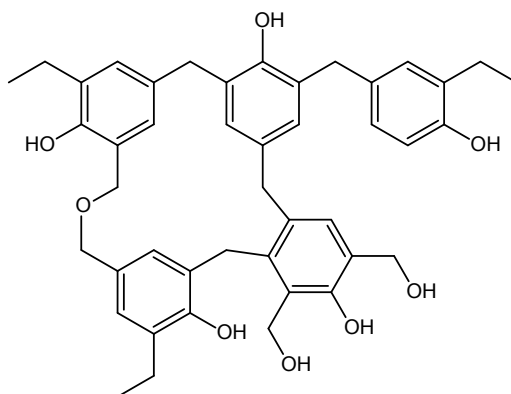


Abbildung 6.2: Beispielhafte Struktur eines Phenolformaldehydharzes des Resoltyps nach Fliedner [97].

eingearbeitet wird. Daher sollten die verwendeten Lignine möglichst geringe Molekulargewichte und jeweils geeignete funktionelle Gruppen aufweisen.

Phenolharze

Phenolharze werden durch Polymerisation von Phenol und Formaldehyd hergestellt. Unter alkalischen Bedingungen entsteht dabei der sogenannte Resol- und unter sauren Bedingungen der sogenannte Novolaktyp [97]. Novolake härten erst nach der Zugabe bestimmter Substanzen aus, Resole sind dagegen unter Hitzeeinfluss selbsthärtend [97]. Betrachtet man die in Abb. 6.2 dargestellte, für Phenolharze typische Struktur, erkennt man Ähnlichkeiten zur quervernetzten, phenolischen Struktur der Lignine. Der Einsatz technischer Lignine in der Synthese von Phenolharzen des Resoltyps wurde daher in der Vergangenheit bereits von vielen Forschergruppen untersucht. Das in der Regel underivatisierte Lignin ersetzt dabei einen Teil des Phenols und reagiert unter basischen Bedingungen mit Phenol und Formaldehyd [60, 61, 179, 187, 370]. Um für den Einsatz in der Synthese von Phenolharzen geeignet zu sein, sollte das Lignin einen hohen Anteil phenolischer Hydroxylgruppen, eine hohe thermische Stabilität und ein geringes Molekulargewicht aufweisen sowie alkalibeständig, phenollöslich und reaktiv gegenüber Formaldehyd sein [97, 238].

Es wird berichtet, dass bis zu 20 % [42, 43], 30 % [99, 187], 40 % [60] oder sogar 50 % [179, 326] des ursprünglich in der Phenolharzsynthese eingesetzten Phenols durch Lignin ersetzt werden können, ohne dass dadurch wichtige Ei-

enschaften des Phenolharzes, wie dessen Aushärtezeit oder Klebefestigkeit, bzw. der damit hergestellten Span- und Sperrholzplatten, wie deren Dichte, Quellbarkeit sowie Scher- und Biegefestigkeit, negativ beeinträchtigt werden. Die unterschiedlich hohen Prozentangaben resultieren wahrscheinlich aus Unterschieden in der Qualität der eingesetzten Lignine, welche jedoch selten genauer untersucht wurden. In einigen Fällen konnte der maximal vertretbare Ligninanteil durch eine leichte Anpassung des Synthese- bzw. Fertigungsprozesses noch einmal erhöht werden [42, 43, 60, 61]. Auch in der Synthese von Phenolharzen des Novolaktyps wurden ohne eine Verschlechterung der Produkteigenschaften bereits bis zu 25 % des Phenols durch Lignin ersetzt [72, 343].

Aufgrund der zahlreichen vielversprechenden Berichte wurde eine Sammelprobe aus mehreren AlkaPolP-Ligninen an die Dynea Erkner GmbH gesandt, um die Einsetzbarkeit von AlkaPolP-Lignin in der Phenolharzsynthese untersuchen zu lassen. Auf der Grundlage der durchgeführten Versuche wurde bestätigt, dass das in der Phenolharzsynthese eingesetzte Phenol zu 20 % durch AlkaPolP-Lignin ersetzt werden kann, ohne die Produkteigenschaften negativ zu beeinflussen. Höhere Ligningehalte konnten wegen der begrenzten Probenmenge nicht untersucht werden. Aufgrund der hier zitierten Publikationen ist jedoch davon auszugehen, dass auch mit AlkaPolP-Lignin noch höhere Phenolsubstitutionsgrade erreicht werden können.

Bei einem jährlichen europäischen Produktionsvolumen an Holzwerkstoffen (Span-, MDF- und OSB-Platten sowie Sperrholz) von über 50 Mio. m³ und darin enthaltenen Phenolharzanteilen von bis zu 15 % [43, 99] resultiert selbst bei einem konservativ angesetzten Phenolsubstitutionsgrad von 20 % ein enormes Marktpotenzial für AlkaPolP-Lignine. Laut Herstellern ist aus technischer Sicht die industrielle Herstellung von ligninmodifizierten Phenolharzen bereits heute möglich. Voraussetzung für einen Produktionsbeginn ist aber eine dauerhafte Verfügbarkeit des Lignins in konstanter und spezifikationsgerechter Qualität sowie ausreichender Menge [98].

Für den Zeitraum des Jahreswechsels 2013/14 betrug der Phenolmarktpreis in Westeuropa etwa 1200 $\frac{\text{€}}{\text{t}}$ [150, 342]. Somit würde sich für die Hersteller von Phenolharzen die partielle Phenolsubstitution durch AlkaPolP-Lignin selbst bei Ligninpreisen von etwa 1000 $\frac{\text{€}}{\text{t}}$ finanziell lohnen. Darüber hinaus würden die Firmen durch den Imagegewinn profitieren, der aus dem Ersetzen

eines giftigen, erdölbasierten Stoffes durch einen nachwachsenden Rohstoff resultiert. Auch bei der Verbrennung von Holzwerkstoffen würde der Einsatz ligninmodifizierter Phenolharze Vorteile mit sich bringen, da ein größerer Teil des freigesetzten Kohlendioxids regenerativen Ursprungs wäre. Für die Käufer derart modifizierter Produkte könnten sich ebenfalls Vorteile ergeben, da im Falle ligninmodifizierter Phenolharze sowohl für das Polymer als auch für die daraus gefertigten Werkstoffe zum Teil verringerte Formaldehydemissionen festgestellt wurden [226].

Polyurethane

Vernetzte Polyurethane entstehen durch Polymerisationsreaktionen von Isocyanaten und Polyolen. Die in technischen Ligninen enthaltenen aliphatischen und phenolischen Hydroxylgruppen bilden potenzielle Verknüpfungsstellen mit Isocyanaten, weshalb sich der Einsatz von Lignin als partieller oder vollständiger Substituent für die in der Polyurethansynthese verwendeten Polyole anbietet [218, 219, 284, 348, 392]. Das Lignin wirkt dabei nicht als Füllstoff, sondern wird mit den übrigen Polymerbestandteilen chemisch vernetzt (s. Abb. 6.3 A) [284, 348]. Durch die stärkere Quervernetzung des Polyurethans infolge der partiellen Substitution des Polyols durch Lignin kann sogar eine Verbesserung der mechanischen Produkteigenschaften erreicht werden [219, 348, 392]. Des Weiteren kann der Einsatz von Lignin das Quellen des Polyurethans in einem Lösemittel verringern [348] sowie dem Produkt antioxidative und feuerhemmende Eigenschaften verleihen [218].

In der Literatur wird von der erfolgreichen Substitution von 20–30 % des in der Polyurethansynthese eingesetzten Polyols durch Lignin bei gleichbleibenden bzw. leicht verbesserten Produkteigenschaften berichtet [284, 348, 392, 393]. Bei Substitutionsgraden von über 30 % werden in der Regel zunehmend harte, unelastische und brüchige Polymere erhalten [348, 392, 393]. Durch eine Anpassung des Mischungsverhältnisses der Edukte lassen sich die maximal zulässigen Ligninanteile jedoch in gewissem Maße erhöhen [348, 392]. Pan und Saddler [284] berichten außerdem von der Möglichkeit, geringe Mengen eines aliphatischen Diols als Kettenverlängerer einzusetzen, wodurch die Zugänglichkeit der Hydroxylgruppen verbessert wird. Als Folge erhöht sich der maximal vertretbare Ligninanteil, mit dem sich bei gleichbleibender Dichte noch eine erhöhte Druckfestigkeit des Polymers einstellt [284]. Li und Ragauskas [219] schlagen eine Oxypropylierung des Lignins vor, wodurch des-

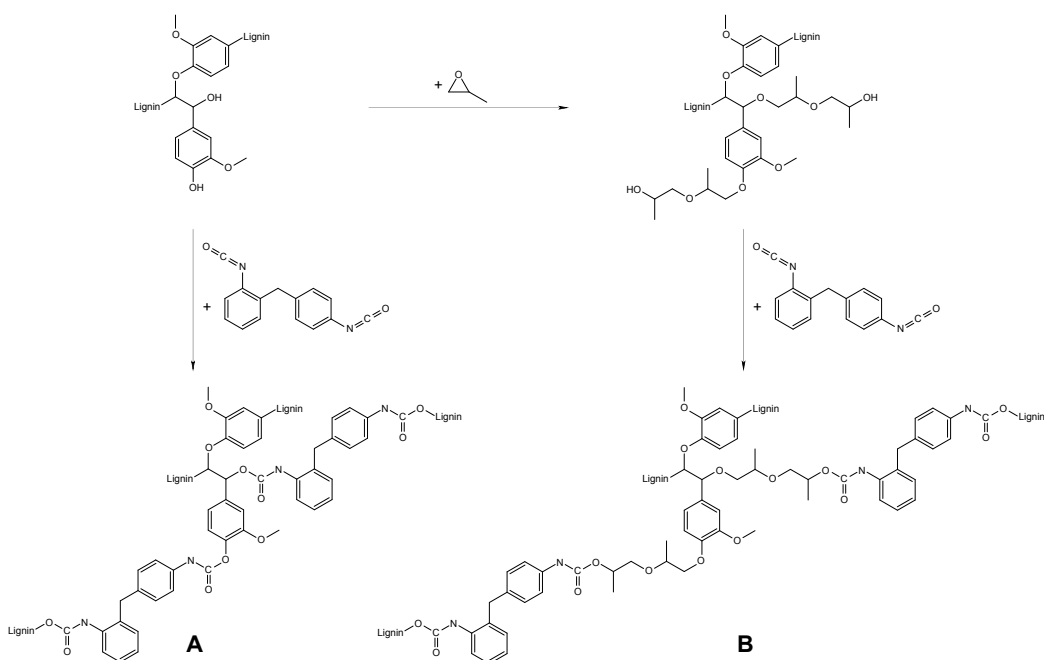


Abbildung 6.3: Bildung ligninhaltiger Polyurethane am Beispiel der Reaktion von unbehandeltem (Spalte A) und oxypropyliertem Lignin (Spalte B) mit 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanat. Die obere Zeile zeigt die Oxypropylierung des Lignins mit Propylenoxid [219].

sen phenolische Hydroxylgruppen vollständig in aliphatische Hydroxylgruppen umgewandelt werden (vgl. Abb. 6.3 B). Der Einsatz des so erhaltenen flüssigen Ligninpolyols in der Polyurethansynthese ermöglicht höhere Ligninanteile im Endprodukt [219].

Epoxidharze

Durch ihren hohen Gehalt an Hydroxylgruppen und ihre gute thermische Stabilität eignen sich Lignine ebenfalls für einen Einsatz in der Synthese von Epoxidharzen [238]. Mansouri et al. [239] stellten aus unbehandelten sowie derivatisierten Ligninen und Epichlorhydrin erfolgreich ligninbasierte Epoxidharze mit Glasübergangstemperaturen von über 360 °C her. Hofmann und Glasser [139] epoxidierten ein mit Propylen- und Ethylenoxid hydroxyalkyliertes Lignin. Durch anschließende Reaktion des Ligninepoxides mit *m*-Phenylendiamin erhielten sie Epoxy-Amin-Netzwerke mit Ligningehalten von über 50 %, welche trotzdem die von den konventionellen Produkten geforderten Eigenschaften aufwiesen. Mit steigendem Ligningehalt wur-

den steifere und festere Materialien mit höheren Glasübergangstemperaturen erhalten [139]. Feldman et al. [85] stellten einen auf Bisphenolen basierenden Epoxidkleber mit Ligninanteilen her, indem sie die Mischung aus Epoxyvorkopolymer und Lignin durch Zugabe eines Polyamins härteten. Dabei erhöhte sich die Scherfestigkeit des Klebers bei Ligningehalten von bis zu 30 % [85].

Kosbar et al. [185] substituierten die in der Synthese von Epoxidharzen für Leiterplatten eingesetzten Novolake durch Lignin. Auf diese Weise erhielten sie Epoxidharze mit Ligninanteilen von bis zu 50 %, welche trotzdem die an das Produkt gestellten Anforderungen erfüllten. Gleichzeitig konnten sie dabei im Vergleich zum üblichen Herstellungsprozess bis zu 40 % der Energiekosten einsparen. Die Entsorgung alter Leiterplatten erfolgt meist durch Verbrennung. Durch den Einsatz ligninbasierter Epoxidharze kann der fossile Anteil des dabei freigesetzten Kohlendioxids gesenkt werden [185]. Wie im Falle von Phenolharzen wird auch für Epoxidharze die Umstellung auf eine ligninbasierte Produktion vorrangig durch das fehlende Angebot ausreichender Mengen Lignin in gleichbleibender Qualität verhindert [185].

Ligninpolymere

Lignin kann nicht nur einzelne Edukte der Synthesen konventioneller Polymere partiell ersetzen, sondern auch als Hauptbestandteil neuartiger Ligninpolymere dienen. In reiner Form ist Lignin spröde und brüchig, kann jedoch durch Alkylierung bzw. Acetylierung und Zugabe geeigneter Weichmacher, wie z. B. Polyester, plastifiziert werden [217, 221, 222]. Dadurch erhält man ein homogenes, polymeres, extrudierbares Material mit Ligningehalten von über 80 %, niedrigen Glasübergangstemperaturen und hohen Zugfestigkeiten [217, 221, 222]. Für die Verarbeitung von Kraftligninen müssen diese erst aufwendig vom darin enthaltenen Schwefel befreit werden [217, 221, 222]. Die schwefelfreien AlkaPolP-Lignine sollten daher einen für diese Anwendung geeigneten Ausgangsstoff darstellen.

Li und Sarkanen [220] verzichteten auf den Einsatz von Weichmachern und stellten Polymere her, welche zu 100 % aus alkyliertem Lignin bestehen. Diese zusammenhängenden Materialien sind nicht mehr im Alkalischen löslich und weisen definierte thermische Eigenschaften auf. Hinsichtlich seiner Zugeigenschaften ist das alkylierte Lignin dem Polystyrol sehr ähnlich [220].

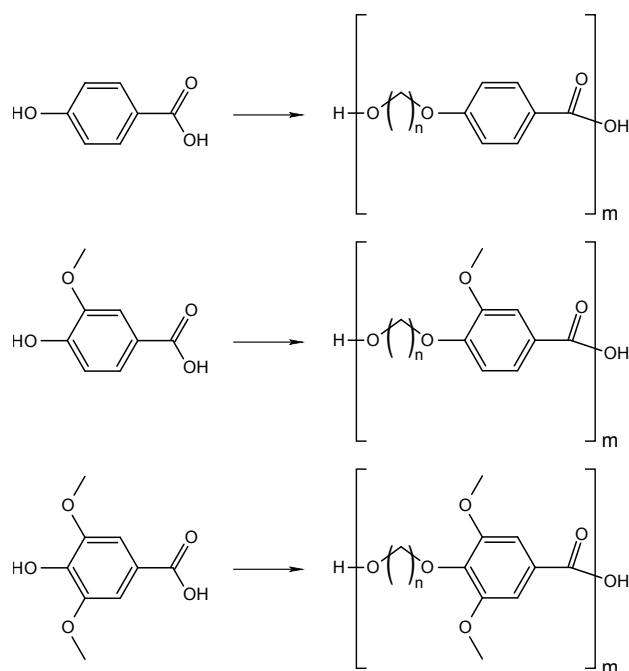


Abbildung 6.4: Polyalkylhydroxybenzoate aus 4-Hydroxybenzoesäure (oben), Vanillinsäure (mitte) und Syringasäure (unten) nach Mialon et al. [253].

6.2.2 Nach Depolymerisation

Die Depolymerisation von Lignin durch Prozesse wie Pyrolyse, katalytische Hydrogenolyse oder alkalische Hydrolyse resultiert in einer komplexen Mischung aus aromatischen Komponenten, in der die Massenanteile der einzelnen Verbindungen selten mehr als wenige Prozente betragen [20]. Die Depolymerisationsprodukte können außerdem in unterschiedlichen Phasen wie Produktgas, Bioöl und Biokohle anfallen [20]. Die Produktion niedermolekularer Ligninderivate kann grundsätzlich zwei unterschiedliche Ziele verfolgen. Zum einen können die gebräuchlichsten Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol produziert werden, welche sich leicht in bestehende etablierte Wertschöpfungsketten einbinden lassen. Zum anderen kann die Depolymerisation auf die Produktion alkylierter Phenole ausgerichtet sein, die eher der Struktur der Ligninbausteine entsprechen, deren Verarbeitung jedoch eine Anpassung der bestehenden industriellen Prozesse und Produkte erfordert [20]. In beiden Fällen steigt der Wert der Produkte mit zunehmender Reinheit, weshalb den der Depolymerisation nachgeschalteten Aufbereitungsschritten eine

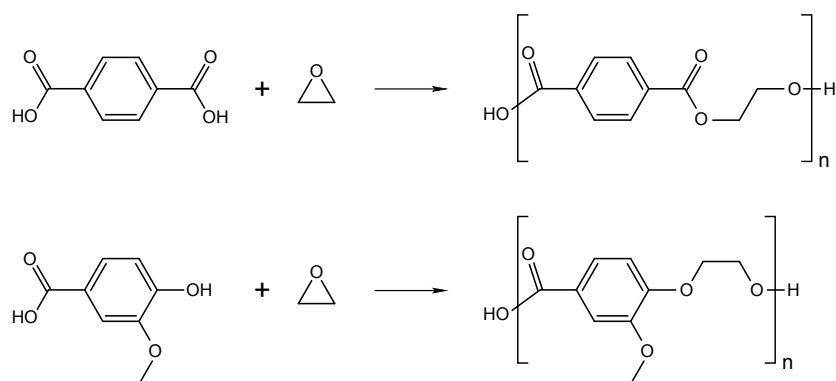


Abbildung 6.5: Vergleich der Strukturen von Polyethylenvanillat nach Lange und Kordsachia [204] und Polyethylenerephthalat.

besondere Bedeutung zukommt [20].

Die Darstellung von Beispielen für die Entwicklung neuer Produkte auf Basis monomerer Ligninderivate wird an dieser Stelle auf biobasierte Thermoplaste beschränkt. Mialon et al. [253] berichten von Polyalkylhydroxybenzoaten als einer neuen Klasse von thermoplastischen, biobasierten, aromatisch-aliphatischen Polyestern, welche aus alkylierten Formen der Ligninmonomere 4-Hydroxybenzoesäure, Vanillinsäure und Syringasäure synthetisiert werden (s. Abb. 6.4). Die genannten Säuren können jedoch auch mit Ethylenoxid zum entsprechenden Hydroxyethylether umgesetzt und anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt polykondensiert werden [204]. Die Schmelztemperatur des so erhaltenen Vanillinpolyesters liegt genau im Bereich der entsprechenden Werte von Polyethylenerephthalat [204]. Auch die Strukturen beider Polymere sind sich sehr ähnlich (s. Abb. 6.5).

6.3 Ligninfiltrat

Unter der Annahme, dass eine Laccasenbehandlung der neutralisierten Schwarzlauge auch nach einem Aufschluss im Reaktionsextruder die Lignin- ausbeute um etwa 30% erhöht und die Restkonzentration an gelösten UV-aktiven Substanzen halbiert, wurden die in Tab. 4.5 angegebenen Konzentrationen der im Ligninfiltrat gelösten Verbindungen entsprechend angepasst (s. Tab. 6.3). Die Ligninbestandteile liegen hauptsächlich als mono- bzw. oligomere phenolische Verbindungen vor. Der überwiegende Teil der gelösten

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der Ligninfiltrate mit 21 Vol% Glycerin aus kontinuierlichen Nadelholzaufschlüssen bei einem L/S-Verhältnis von $5 \frac{1}{\text{kg}}$ und einer Alkalikonzentration von 1,93 M.

Bestandteil	Konzentrationsbereich	
	$\left[\frac{\text{g}}{\text{l}}\right]$	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right]$
Kaliumacetat	87,4	0,89
Essigsäure	42,5–44,7	0,71–0,74
Milchsäure	2–11	0,02–0,12
2-Hydroxybutansäure	0,2–0,4	0,002–0,004
monomere Ligninderivate	0,1–0,2	0,0007–0,0012 ^a
oligomeres Lignin	0,9–2,1	0,001–0,002 ^b
unbekannte Abbauprodukte	5,7–6,4	– ^c

^afür $M_w = 150 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ^bfür $M_w = 800 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, ^cunbekanntes Molekulargewicht

Abbauprodukte leitet sich jedoch von den ursprünglich in der Lignocellulose enthaltenen Polysacchariden ab, welche im Ligninfiltrat in unterschiedlichsten Formen auftreten.

Die in den Filtraten gefundenen Carbonsäuren wurden unter anderem bereits in Kap. 4.2.3.1 vorgestellt. Eine Bilanzierung der während des Aufschlusses gelösten Polysaccharide und der in den Ligninfiltraten gefundenen Carbonsäuren lässt jedoch erkennen, dass während des Aufschlusses noch weitere, bisher nicht identifizierte Abbauprodukte der Polysaccharide gebildet werden (s. unbekannte Abbauprodukte in Tab. 6.3). Über HPLC-Analysen der Ligninfiltrate vor und nach einer durch Schwefelsäure katalysierten Hydrolyse konnte festgestellt werden, dass die Lösungen weder Mono- noch Oligosaccharide enthalten.

Um Erkenntnisse über den Abbau von Mono- und Polysacchariden unter für den AlkaPolP-Prozess typischen Bedingungen zu gewinnen, wurden Proben von Monosacchariden, Zuckersäuren, Zuckeralkoholen sowie eines Cellulosestandards und eines AlkaPolP-Zellstoffes in alkalischem Glycerin auf 200–230 °C erhitzt. Die Produktlösungen wurden anschließend neutralisiert, filtriert und spektroskopisch untersucht. Die auf die Anfangskonzentrationen normierten UV/VIS-Spektren der Lösungen sind in Abb. 6.6 dargestellt. Mit Ausnahme der Zuckeralkohole, welche vollständig erhalten blieben, wurden alle getesteten Monomere zu teilweise UV-aktiven Substanzen abgebaut.

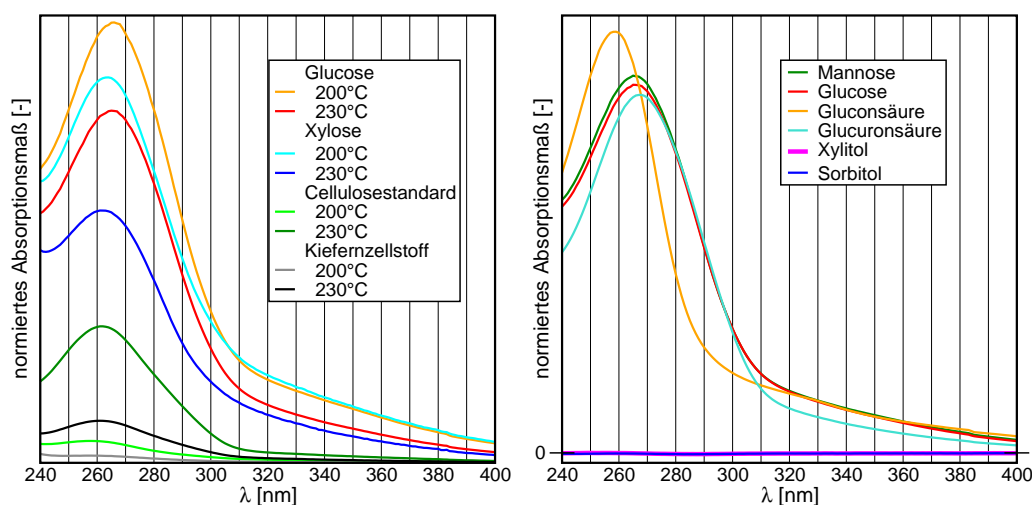


Abbildung 6.6: Auf die Anfangskonzentrationen der Proben normierte UV/VIS-Spektren der durch alkalischen Abbau dieser Substanzen erhaltenen, neutralisierten und filtrierten Lösungen für verschiedene Reaktionstemperaturen (links) und Stoffgruppen (rechts).

Die Produktlösung des Cellulosestandards¹ war UV-aktiver als die mit dem AlkaPolP-Zellstoff erhaltene Lösung, und das obwohl Letzterer noch 1,4% Restlignin enthielt. Bei höheren Temperaturen wurden aus den Polysacchariden mehr UV-aktive Substanzen gebildet. Die aus den Monosacchariden gewonnenen Lösungen zeigten dagegen eine geringere optische Aktivität, weil mit steigender Temperatur auch zunehmend polymere Abbauprodukte entstanden, welche teilweise bereits vor der Neutralisation ausfielen und vor der spektroskopischen Untersuchung abfiltriert wurden.

Durch Größenausschlusschromatographie konnte nachgewiesen werden, dass die gebildeten Abbauprodukte teilweise in oligomerer Form vorliegen. Abb. 6.7 zeigt die GPC-Chromatogramme einiger Lösungen des alkalischen Saccharidabbaus sowie eines vergleichbaren Ligninfiltrates. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Peaks des Ligninfiltrates bei 26,7 und 27,6 min durch während des Aufschlusses gebildete Abbauprodukte der Polysaccharide hervorgerufen werden. Der von den Zuckerabbauprodukten abgedeckte Retentionszeitbereich zeigt, dass deren Molekulargewichte unterhalb des mittleren Molekulargewichtes der gelösten Ligninbestandteile liegen.

Teilmengen der Produktlösungen wurden extrahiert und die erhaltenen

¹Cellulosepulver aus Fichtenholz, 22181, Fluka Chemika

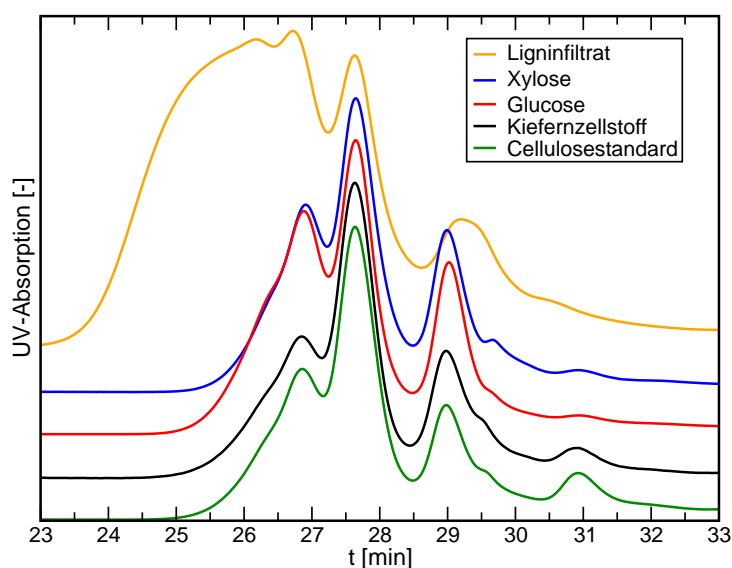


Abbildung 6.7: Vergleich der GPC-Chromatogramme der löslichen Produkte aus den Versuchen zum alkalischen Saccharidabbau mit einem unter ähnlichen Bedingungen gewonnenem Ligninfiltrat. Die Chromatogramme wurden auf die Peakhöhe bei 27,6 min normiert und parallel in vertikaler Richtung verschoben.

Extrakte mittels GC/MS untersucht. Als monomere Produkte des alkalischen Abbaus von Cellulose, AlkaPolP-Zellstoff, Monosacchariden und Glucuronsäure wurden neben Milch- und 2-Hydroxybutansäure auch verschiedene alkylierte Cyclohexenole und Dihydroxybenzole identifiziert (vgl. Kap. 3.2.1.3). Im Falle von Glucuronsäure konnten einige Peaks nicht eindeutig zugeordnet werden. Die laut GPC-Analysen ebenfalls vorhandenen oligomeren Abbauprodukte konnten mit den verfügbaren Methoden nicht genauer untersucht werden. In den Analysen der Lösungen aus den mit reinem alkalischen Glycerin durchgeführten Blindversuchen wurden für eine Reaktionstemperatur von 230 °C geringe Mengen Milchsäure und Hexansäure sowie mehrere Pentensäuren detektiert, welche jedoch im Falle geringerer Abbautemperaturen kaum bzw. gar nicht festgestellt wurden. Zudem tauchten in den HPLC-Chromatogrammen neben dem Glycerinpeak weitere kleine Peaks auf, welche auf Polymerisationsprodukte des Glycerins hindeuten. Es ist bekannt, dass Glycerinmoleküle unter alkalischen Bedingungen bei Temperaturen über 200 °C mit sich selbst Polyether bilden können [117]. Die hohen Viskositäten dieser Glycerinoligomere könnten ein Grund für die im Vergleich zu Glycerin

Tabelle 6.4: Abtrennung lichtabsorbierender Substanzen aus Ligninfiltraten durch Adsorption (Strata-X) mit und ohne vorangegangener Laccasenbehandlung bei verbesserten Reaktionsbedingungen.

Lignocellulose	$\frac{A_{\lambda,240-600}}{A_{\lambda,240-600,LF}}$ [%]			
	LF	nach Laccase	nach Ads.	nach Laccase + Ads.
Nadelholz	100	37–62	9	6–11
Laubholz	100	67–76	5–6	4–5
Miscanthus	100	34	7	5

deutlich höhere Viskosität von erkalteter, unverdünnter Schwarzlauge sein.

Es wurde gezeigt, dass die Ligninfiltrate des AlkaPolP-Prozesses infolge komplexer Abbaureaktionen eine Vielzahl mono- und oligomerer Spezies enthalten. Im Folgenden sollen Verfahren dargestellt werden, mit denen möglichst viele dieser Verbindungen als Wertstoffe gewonnen sowie die für den Aufschlussprozess benötigten Einsatzstoffe regeneriert werden können.

6.3.1 Adsorptive Aufreinigung

Die Reduktion des Absorptionsmaßes der Ligninfiltrate aus Kiefernaufschlüssen durch Laccasenbehandlung und adsorptive Aufreinigung bzw. nur adsorptive Aufreinigung wurde bereits in Abb. 4.49 auf S. 163 dargestellt. Darüber hinaus wurden in ersten Versuchen auch bereits neutralisierte Schwarzlaugen aus Laubholz- und Miscanthusaufschlüssen erfolgreich mit Laccasen behandelt. Die durch Polymerisation verringerte Restlöslichkeit des Lignins führte auch hier zu einer Abnahme des Absorptionsmaßes der Ligninfiltrate. Anhand der in Tab. 6.4 dargestellten Restabsorptionswerte nach Laccasenbehandlung lässt sich schließen, dass Miscanthuslignin das für eine enzymatische Polymerisation geeignetste Substrat ist, gefolgt von Nadelholz- und Laubholzlignin. Grasartige Pflanzen enthalten im Vergleich zu hölzerner Lignocellulose einen deutlich höheren Anteil an Lignin des Hydroxyphenyltyps, an dem weder das C3- noch das C5-Atom der phenolischen Einheiten durch eine Methoxygruppe blockiert ist. Diese Lignine bieten somit mehr potenzielle Verknüpfungsstellen. Laubhölzer enthalten dagegen einen besonders hohen Anteil an Lignin des Syringyltyps, in dem sowohl die C3- als auch die C5-

Positionen durch eine Methoxylgruppe blockiert sind (vgl. Tab. 2.2 auf S. 13). Diese verhindern nicht nur eine Verknüpfung an den entsprechenden Stellen, sondern erschweren auch die Annäherung potenzieller Reaktionspartner zur phenolischen Hydroxylgruppe an der C4-Position.

Aus Tab. 6.4 ist weiterhin ersichtlich, dass nach erfolgter adsorptiver Aufreinigung in der Regel nur noch weniger als 10 % der ursprünglichen lichtabsorbierenden Substanzen in den Ligninfiltraten enthalten sind. Somit liefert die adsorptive Aufreinigung mit oder ohne vorheriger Laccasenbehandlung und unabhängig von der aufgeschlossenen Lignocellulosespezies ein Raffinat, welches nur noch geringe Mengen aromatischer Verbindungen enthält und für die Abtrennung der aliphatischen Komponenten sowie die Regeneration der Einsatzstoffe zur Verfügung steht.

Die Verwendungsmöglichkeiten der extrahierten Aromaten hängen vor allem davon ab, ob diese weiter aufgetrennt werden können, um Fraktionen mit einheitlichen Eigenschaften und höheren Reinheiten zu erhalten. Neben dem bereits beschriebenen Einsatz in der Polyestersynthese (vgl. Kap. 6.2.2) könnten die niedermolekularen Ligninderivate eventuell auch als Antibiotika eingesetzt werden. Zemek et al. [396] berichten beispielsweise, dass für einige dieser Verbindungen bereits Konzentrationen von $0,1 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ genügen, um das Wachstum von *Escherichia coli* vollständig zu inhibieren.

6.3.2 Elektrodialyse

Ein idealer Aufbereitungsprozess würde aus dem durch Adsorption aufgereinigten Ligninfiltrat die darin enthaltenen Carbonsäuren abtrennen und gleichzeitig die für den Lignocelluloseaufschluss benötigten Einsatzstoffe regenerieren. Daher stellt die Elektrodialyse für die Aufbereitung des AlkaPolP-Ligninfiltrates ein vielversprechendes Verfahren dar. Eine klassische Elektrodialyse zur Entsalzung von Lösungen besteht aus mehreren kationen- bzw. anionenselektiven Ionenaustauschermembranen, welche alternierend zwischen zwei Elektroden in einem Gleichspannungsfeld angeordnet sind (s. Abb. 6.8 links) [143]. Die anliegende Spannung sorgt für eine Wanderung der Ionen in Richtung der jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode [352]. Anionenaustauschermembranen lassen dabei Anionen passieren, halten Kationen jedoch zurück. Kationenaustauschermembranen lassen dagegen Kationen passieren und halten Anionen zurück [194, 352]. Auf diese Weise werden die Lösungen

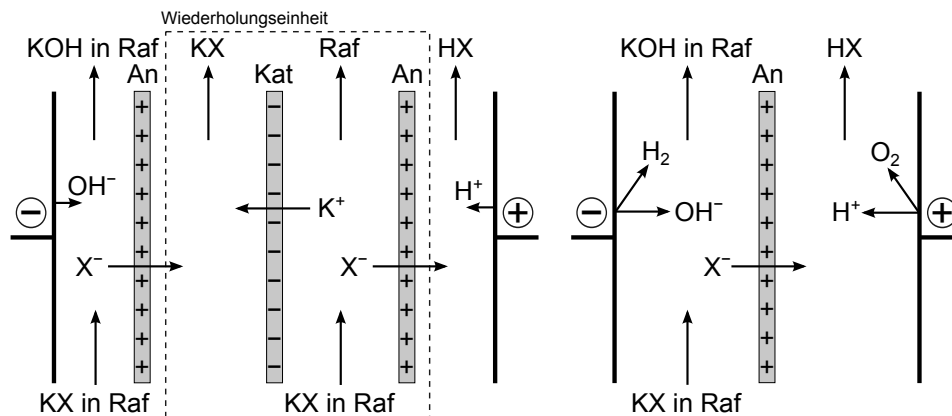


Abbildung 6.8: Schematische Darstellungen von Entsalzungselektrodialyse (links) und Elektroelektrodialyse (rechts) nach Huang et al. [143] mit An = Anionenaustauschermembran, Kat = Kationenaustauschermembran, K^+ = Kaliumkation, X^- = Carbonsäureanion, HX = Carbonsäure und Raf = Raffinat aus adsorptiver Aufreinigung.

in den Kammern zwischen den Membranen abwechselnd entsalzt und aufkonzentriert [143]. Im vorliegenden Fall könnten durch eine derartige Elektrodialyseeinheit die im Ligninfiltrat enthaltenen Salze in einen wässrigen Strom überführt werden, wodurch jedoch weder die Einsatzstoffe des Aufschlusses noch eine Carbonsäurefraktion gewonnen werden. Die an den Elektroden ablaufenden Reaktionen spielen in der Entsalzungselektrodialyse kaum eine Rolle, da der von ihnen beeinflusste Anteil des Volumenstroms aufgrund der hohen Zahl an parallel geschalteten Wiederholungseinheiten nur sehr gering ist.

Wird der Aufbau zur Entsalzungselektrodialyse auf lediglich eine Membran reduziert, spricht man von der sogenannten Elektroelektrodialyse [143]. Für die Aufbereitung des AlkaPolP-Ligninfiltrates würde sich der in Abb. 6.8 (rechts) dargestellte Aufbau anbieten. Dabei wird das Ligninfiltrat zwischen der Kathode und einer Anionenaustauschermembran aufgegeben. Die Carbonsäureanionen würden durch die Membran in Richtung Anode wandern. Der Raum zwischen Membran und Anode könnte mit Wasser durchströmt werden. Durch die an der Anode ablaufenden Oxidationsreaktionen werden neben Sauerstoff auch Hydroniumionen (in der Abbildung als H^+ vereinfacht) freigesetzt, welche mit den aus dem Ligninfiltrat übergetretenen Anionen die entsprechenden Carbonsäuren bilden würden. An der Kathode würden die

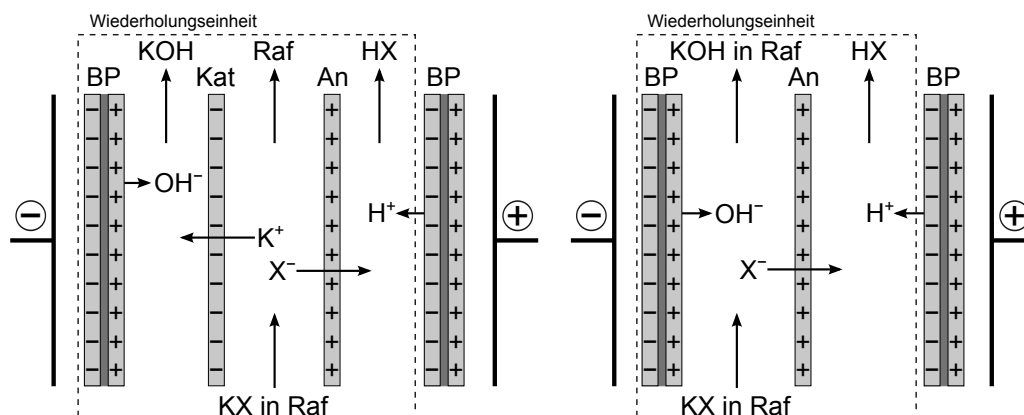


Abbildung 6.9: Schematische Darstellungen von Elektrodialysen mit bipolaren Membranen in Dreikammer- (links) bzw. Zweikammerbauweise (rechts) nach Huang et al. [143] mit An = Anionenaustauschermembran, Kat = Kationenaustauschermembran, BP = bipolare Membran, K^+ = Kaliumkation, X^- = Carbonsäureanion, HX = Carbonsäure und Raf = Raffinat aus adsorptiver Aufreinigung.

Kaliumionen zu elementarem Kalium reduziert werden. Dieses würde jedoch sofort mit Wasser reagieren, wobei neben Kaliumhydroxid auch Wasserstoff gebildet wird. Mit einer Elektroelektrodialyse könnte aus dem mit Salzen beladenen Ligninfiltrat ein alkalisches Ligninfiltrat sowie ein Carbonsäuregemisch gewonnen werden. Mit einem derartigen Versuchsaufbau gelang es Wang et al. [371], aus einem Abfallstrom der Cyclohexanonherstellung ein Gemisch aus Butter-, Valerian-, Adipin-, Capron- und Oxalsäure zu gewinnen.

Eine weitere Möglichkeit, ein Salz in die entsprechenden Säuren und Basen aufzuspalten, ist der Einsatz von bipolaren Membranen. In diesen aus einer kationenselektiven und einer anionenselektiven Schicht zusammengesetzten Membranen werden Wassermoleküle gespalten und so die für die Bildung der Säuren und Basen benötigten Hydroxid- und Hydroniumionen freigesetzt [143, 194, 352]. Im Vergleich zur Elektroelektrodialyse können durch den Einsatz bipolarer Membranen die Energieverbräuche und Prozesskosten gesenkt werden [143]. Die Wiederholungseinheit kann aus drei bzw. zwei Kammern bestehen (s. Abb. 6.9). Die Variante mit drei Kammern ist auch für die Produktion starker Säuren geeignet, jene mit zwei Kammern weist einen geringeren Energieverbrauch auf [143, 272]. Im Falle eines AlkaPolP-Ligninfiltrates würde eine Dreikammerelektrodialyse mit bipolaren Membranen

nen ein entsalztes Ligninfiltrat, Kalilauge und eine wässrige Carbonsäuremischung liefern. Das Ligninfiltrat wäre an dieser Stelle durch die vorherige Adsorption und die Abtrennung der Säuren bereits so weit aufgereinigt, dass man von einem Glycerin-Wasser-Gemisch sprechen könnte. Da dieses nach dem Entfernen des Wassers und vor einem erneuten Aufschluss ohnehin wieder alkalisiert werden müsste, kann auf eine vorherige Abtrennung des Kaliumhydroxids verzichtet und die Dreikammeredialyse (s. Abb. 6.9 links) zu einer Zweikammeredialyse (s. Abb. 6.9 rechts) reduziert werden. So würde man auf der einen Seite ein alkalisches Glycerin-Wasser- und auf der anderen Seite ein wässriges Carbonsäuregemisch erhalten.

Über die erfolgreiche Aufspaltung von Salzen in ihre jeweiligen Säuren und Basen durch Elektrodialyse mit bipolaren Membranen wurde bereits für unterschiedliche organische Alkalisalze berichtet, darunter Formiat [96], Acetat [352], Gluconat [272], Citrat [272] und Lactat [209, 213]. Auch in der Aufbereitung der Ablaugen aus Holzaufschlüssen wurde dieses Verfahren bereits angewendet. Kumar und Alen [194] fällten Kraftlignin durch Neutralisation der Schwarzlauge mit Kohlenstoffdioxid. Aus dem anfallenden Ligninfiltrat gewannen sie anschließend durch Elektrodialyse mit bipolaren Membranen sowohl Natronlauge als auch die während des Aufschlusses gebildeten Carbonsäuren [194]. Aufgrund dieser Erfolgsmeldungen stellt die Elektrodialyse auch für die Aufbereitung der AlkaPolP-Ligninfiltrate ein vielversprechendes Verfahren dar.

Das in der durch Elektroelektrodialyse oder mit bipolaren Membranen gewonnenen alkalischen Lösung enthaltene Wasser kann über Vakuumdestillation abgetrennt werden. Dabei stellen darin verbliebene Reste an Carbonsäuresalzen oder aromatischen Verbindungen kein Problem für die Regeneration der Aufschlusslösung dar. Diese würden zusammen mit dem alkalischen Glycerin im Kolonnensumpf anfallen und würden anschließend einen erneuten Aufschlussprozess durchlaufen. Das Eindampfen der glycerinhaltigen Lösung sollte immer erst nach der Elektrodialyse erfolgen, da hohe Viskositäten das Pumpen der Lösung erschweren und die Ionenwanderung verlangsamen [321].

6.3.3 Reaktivdestillation und Extraktion

Nach erfolgreicher Elektrodialyse liegen die während des Aufschlusses gebildeten bzw. zur Neutralisation der Schwarzlauge zugegebenen Carbonsäuren

in wässriger Lösung vor. Deren Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einem unpolaren Extraktionsmittel erfordert niedrige pH-Werte, da die Säuren andernfalls dissoziiert vorliegen und in der wässrigen Phase verbleiben. Eigene Versuche zur Flüssig-Flüssig-Extraktion von Milch- und 2-Hydroxybutansäure mit *n*-Butylacetat zeigten jedoch, dass selbst bei einem pH-Wert von 1 nur geringe Anteile der Säuren aus der Wasserphase entfernt werden. Chawong und Rattanaphanee [45] stellten für die Extraktion einer wässrigen Milchsäurelösung mit *n*-Butanol fest, dass der pH-Wert einen großen Einfluss auf den Verteilungskoeffizienten und somit auf die Effektivität der Extraktion hat. Bei einer Absenkung des pH-Wertes von etwa 1 auf 0,27 stieg der Verteilungskoeffizient von 1 auf 14 an, was die nahezu vollständige Extraktion der Milchsäure ermöglichte [45].

Eine weitere Möglichkeit, Carbonsäuren aus einer wässrigen Lösung zu gewinnen, stellt die reaktive Extraktion mithilfe wasserunlöslicher Amine dar [244]. Diese bilden mit den Säuren wasserunlösliche Komplexe, welche leicht mit unpolaren Lösungsmitteln extrahiert werden können [45, 244]. Bayazit et al. [28] extrahierten eine wässrige Milchsäurelösung mit einer Keton-Alkohol-Mischung und erreichten einen Verteilungskoeffizienten von lediglich 0,22. Durch Zugabe eines sekundärenamins stieg dieser Wert jedoch auf 58,4 und es wurden über 98 % der Milchsäure extrahiert [28]. Ähnlich hohe Werte erreichten Kyuchoukov et al. [200] mit *n*-Decanol sowie einer Mischung aus einem tertiären Amin und einem quartären Ammoniumsalz.

Auch wenn die Extraktion der Carbonsäuren bei sehr niedrigen pH-Werten oder durch Komplexbildung durchführbar wäre, würden diese immer noch als Gemisch vorliegen und ließen sich weder als hochwertige Produkte vermarkten noch als Ausgangsstoffe für Syntheseprozesse einsetzen. Eine Abtrennung und Fraktionierung der Säuren über Rektifikation ist aufgrund ihrer hohen Siedetemperaturen nicht möglich. Die Ester aus den Carbonsäuren und kurzkettigen Alkoholen weisen jedoch niedrigere Siedetemperaturen und geringere Wasserlöslichkeiten auf und könnten entweder destillativ oder extraktiv aus der wässrigen Lösung abgetrennt werden. Das Fließbild einer der Elektrodialyse nachgeschalteten Reaktivdestillation ist in Abb. 6.10 dargestellt. Durch die Kammern der Elektrodialyse, in denen sich die Carbonsäuren bilden, strömt die wässrige Lösung einer Mineralsäure. Die mit den Carbonsäuren angereicherte Lösung sowie ein kurzkettiger Alkohol – in diesem

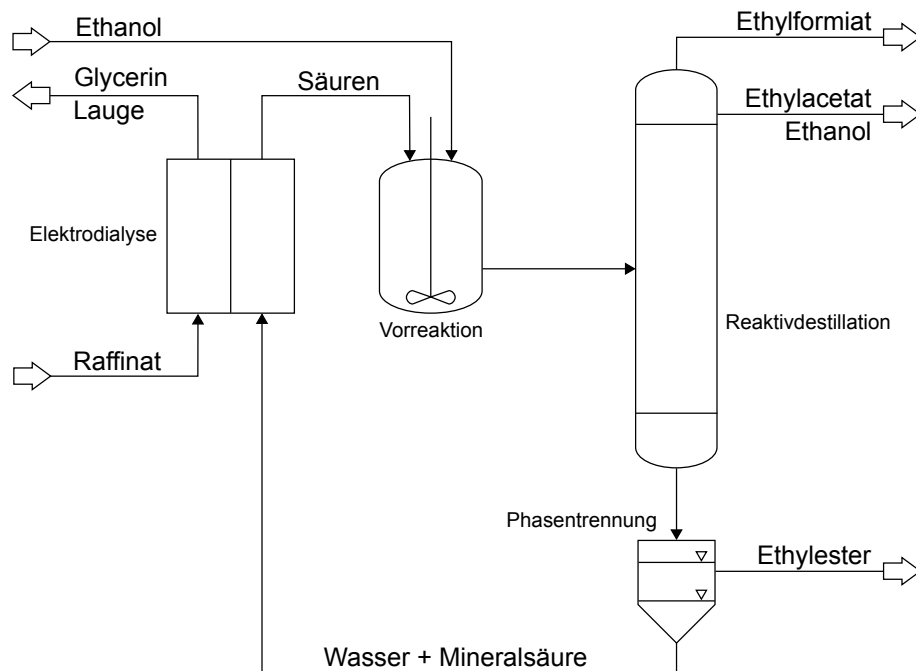


Abbildung 6.10: Verfahrensfliessbild einer möglichen Abtrennung der Carbonsäuren aus dem sauren Elektrodialysestrom durch Veresterung mit Ethanol und Reaktivdestillation.

Beispiel Ethanol – werden anschließend in einen Reaktor gefördert, in dem die säurekatalysierte Veresterung der Carbonsäuren stattfindet. Die Veresterungen der einzelnen Säuren laufen jedoch nur bis zu ihrem jeweiligen chemischen Gleichgewicht [51, 169, 328]. Durch einen kontinuierlichen Abzug der Reaktionsprodukte ist es möglich, die chemischen Gleichgewichte zu verschieben und dadurch nahezu vollständige Umsätze zu erreichen [51, 169, 328]. Ein weiterer Vorteil der Kombination von Reaktion und Destillation ist, dass die bei der exothermen Veresterung freiwerdende Reaktionswärme direkt den destillativen Trennprozess unterstützt [328].

In dem in Abb. 6.10 dargestellten Fall werden Ethylformiat und -acetat der Reaktionsmischung als Kopfprodukte entzogen. Ethylacetat fällt dabei zusammen mit Ethanol und geringen Wasseranteilen als Azeotrop an. In einem anschließenden Hydrolyseschritt kann das Ethylacetat wieder in Essigsäure und Ethanol gespalten werden. Die Essigsäure wird zum größten Teil für die Ligninfällung benötigt, Wasser und Ethanol können wieder in die Vorreaktion zurückgeführt werden. Die höhersiedenden Ethylester der übrigen Säuren sind nur in geringen Konzentrationen wasserlöslich und reichern

sich im Kolonnensumpf an. Bei Erreichen der maximalen Löslichkeit bildet sich eine zweite Phase aus, welche gleichzeitig als Extraktionsmittel für die anderen, noch löslichen Ester wirkt. Aus dem Kolonnensumpf kann das zweiphasige Gemisch kontinuierlich abgezogen werden. Nach der Trennung beider Phasen, können die Ethylester zum Beispiel mittels Vakuumdestillation fraktioniert werden. Die saure wässrige Phase wird der Elektrodialyse zugeführt, um erneut mit Carbonsäuren beladen zu werden.

Die erzeugten Hydroxycarbonsäureester stellen nach ihrer Fraktionierung bereits hochwertige Produkte dar, können bei Bedarf jedoch auch wieder in die entsprechenden Alkohole und Säuren aufgespalten werden [27]. Hydroxycarbonsäuren können beispielsweise als Tenside und Emulgatoren, Komplexbildner, Additive in Kunststoffen sowie als Ausgangsstoffe für die Synthese anderer Chemikalien eingesetzt werden [330]. Ihr Anwendungsspektrum lässt sich durch geeignete Derivatisierungen erweitern. So können Milch- und Hydroxybutansäure nach Dehydratisierung zu Acryl- bzw. Crotonsäure als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Acrylharzen dienen [330].

Literaturangaben (vgl. Tab. A.1 auf S. 297) lassen vermuten, dass während des AlkaPolP-Prozesses auch Dicarbonsäuren entstehen. Diese lassen sich ebenfalls verestern und aus der wässrigen Phase abtrennen, wie Orjuela et al. [277] für Bernsteinsäure und Yao et al. [387] für Adipin- und Glutarsäure bereits nachgewiesen haben.

6.4 Entwurf eines Gesamtprozesses

Mit der in Abb. 6.10 dargestellten Regeneration des Kaliumhydroxids und der Carbonsäuren konnte das in Abb. 6.11 gezeigte Verfahrensfliessbild eines möglichen Gesamtprozesses entworfen werden. Nach dem Lignocelluloseaufschluss im Reaktionsextruder (C1) wird der verbliebene Zellstoff von der Schwarzlauge abgetrennt (F1). Die Waschung des Zellstoffes mit Wasser ist zur besseren Übersicht nicht im Schema enthalten. Die Filtrate dieser Waschungen enthalten die nach der ersten Filtration am Feststoff verbliebene Schwarzlauge und werden mit den löslichen Aufschlussprodukten vereinigt. Nach der Neutralisation der verdünnten Schwarzlauge durch Zugabe von Essigsäure erfolgt die laccasenkatalysierte Polymerisation des Lignins (R1). Im Anschluss wird die Suspension weiter verdünnt und ihr pH-Wert durch Es-

6.4 ENTWURF EINES GESAMTPROZESSES

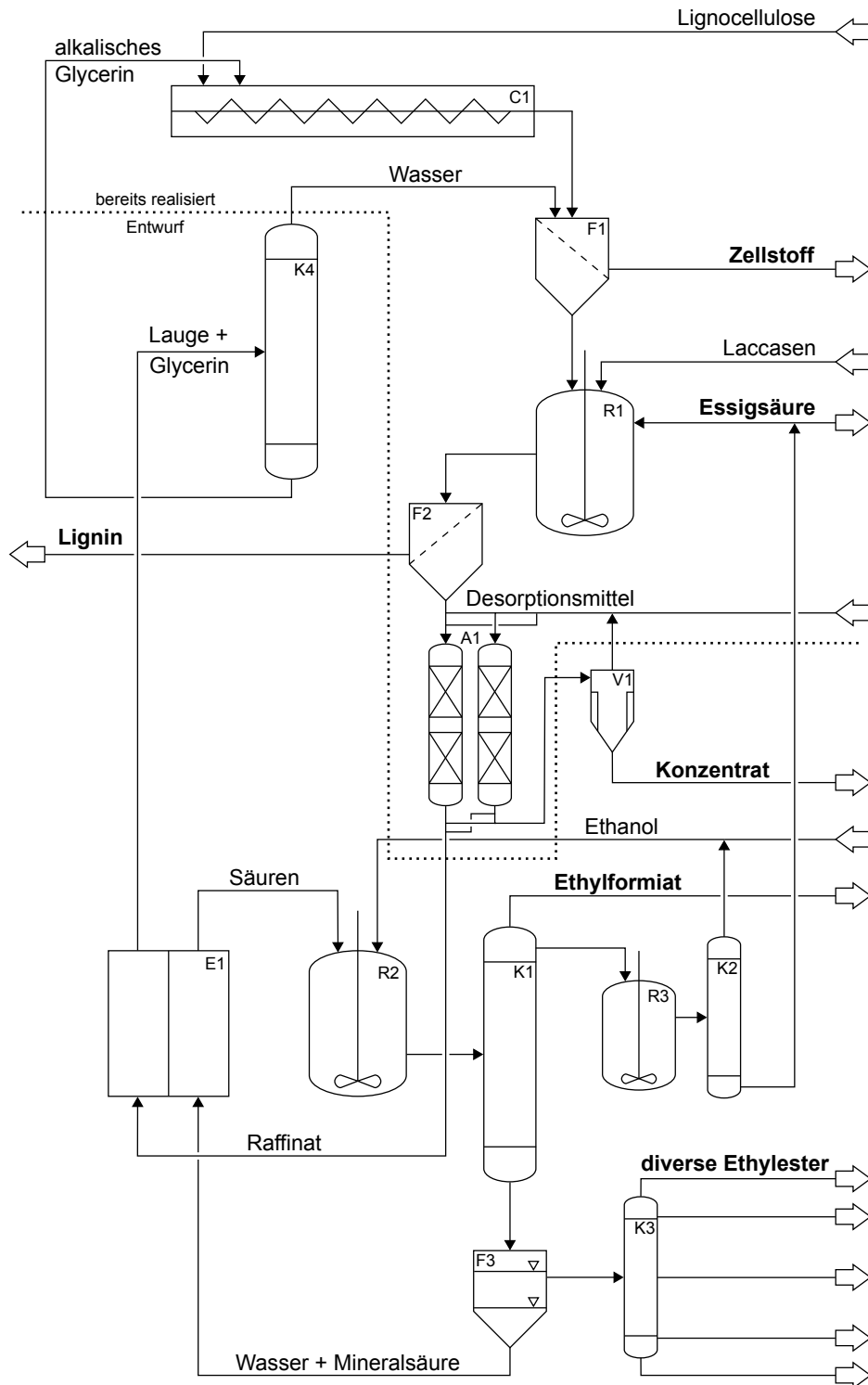


Abbildung 6.11: Verfahrensfliessbild eines möglichen Gesamtprozesses mit Regeneration der Einsatzstoffe. Die genauen Funktionen der einzelnen Apparate sind in Tab. 6.5 aufgelistet.

Tabelle 6.5: Erläuterungen zu dem in Abb. 6.11 dargestellten Schema eines möglichen Gesamtprozesses.

Apparat	Funktion
A1	Adsorptive Aufreinigung des Ligninfiltrates aus F2
C1	kontinuierlicher Lignocelluloseaufschluss
E1	Elektrodialyse des Raffinates aus A1
F1	Trennung von Zellstoff und Schwarzlauge aus C1
F2	Abtrennung des festen Lignins aus der Suspension aus R1
F3	Abtrennung der Ethylester aus dem Sumpf von K1
K1	Erhöhung der Umsätze aus R2 und Fraktionierung der Produkte
K2	Trennung von Ethanol und Essigsäure aus R3
K3	Fraktionierung der von F3 abgetrennten Ester
K4	Entfernen des Wassers aus dem alkalischen Glycerin-Wasser-Gemisch
R1	Neutralisation der Schwarzlauge aus F1 und Laccasenbehandlung
R2	Vorveresterung der Carbonsäuren aus E1
R3	Aufspaltung des Ethylacetats aus K1 zu Ethanol und Essigsäure
V1	Rückgewinnung des leichtsiedenden Desorptionsmittels aus A1

sigssäurezugabe nochmals abgesenkt. Nach einer gewissen Zeit kann das feste Lignin in einem geeigneten Apparat, wie z. B. einer Waschzentrifuge, abgetrennt und gereinigt werden (F2). Das Filtrat der Waschungen dient zum Verdünnen der polymerisierten Ligninsuspension in R1 (nicht eingezeichnet). Das eigentliche Ligninfiltrat wird über geeignete Festbetten geleitet, wobei ein Großteil der darin enthaltenen niedermolekularen Aromaten adsorbiert wird (A1). Nach Erreichen einer gewissen Kapazität wird das Ligninfiltrat durch ein bereits wieder gereinigtes Festbett geleitet und die im beladenen Festbett adsorbierten Produkte durch ein leichtsiedendes Lösemittel, wie Methanol, desorbiert. Das Lösemittel kann zu großen Teilen z. B. in einem Dünnschichtverdampfer zurückgewonnen werden (V1), wodurch eine hochkonzentrierte Lösung an niedermolekularen Aromaten erhalten wird.

Die im Raffinat aus A1 enthaltenen Anionen der Carbonsäuren werden in der Elektrodialyseeinheit gegen Hydroxidionen ausgetauscht und auf diese Weise die Kalilauge regeneriert. Das alkalische Glycerin-Wasser-Gemisch wird unter Vakuum eingedampft (K4) und steht im Anschluss als alkalisches Glycerin für einen erneuten Lignocelluloseaufschluss im Reaktionsextruder C1 bereit. Das der Lösung entzogene Wasser kann zur Zellstoffwaschung in

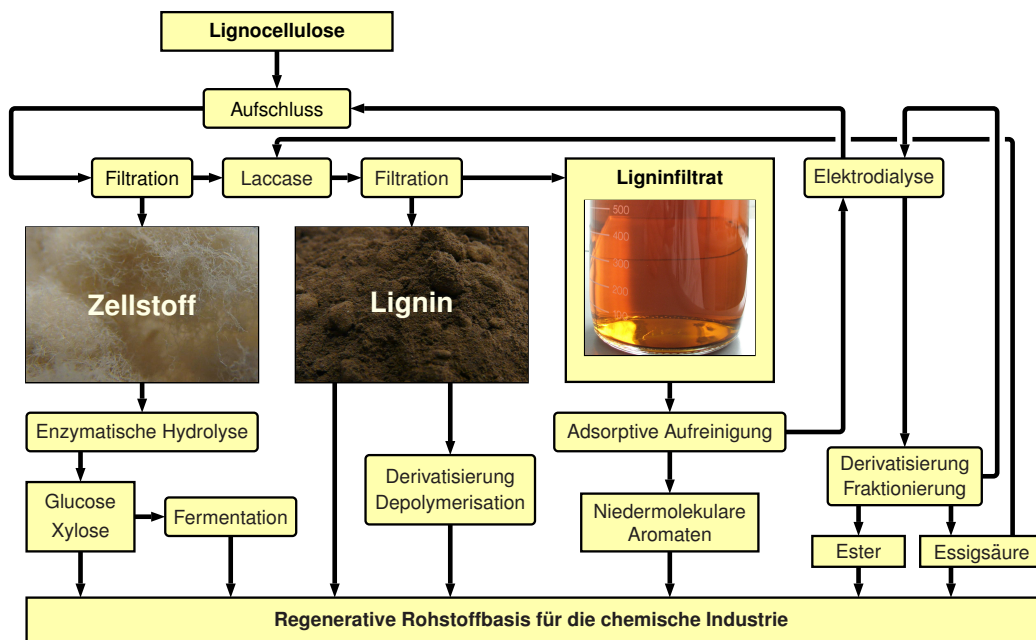


Abbildung 6.12: Grundfließbild des nach erfolgreicher Umsetzung der Elektrodialyse möglichen Bioraffineriekonzeptes.

F1 verwendet werden.

Die während der Elektrodialyse gebildeten Carbonsäuren werden in R2 mit Ethanol bis zum Einstellen der jeweiligen chemischen Gleichgewichte verestert. Die Umsätze der Veresterungen werden durch Abzug der Reaktionsprodukte in einer Reaktivdestillation (K1) erhöht. Als Kopfprodukte werden Ethylformiat sowie Ethylacetat und Ethanol gewonnen. Das Ethylacetat wird in R3 wieder zu Ethanol und Essigsäure hydrolysiert und die Produktmischung in K2 destillativ getrennt. Das Ethanol wird anschließend wieder der Veresterung in R2 zugeführt. Da durch die Freisetzung der in den Hemicellulosen enthaltenen Acetylgruppen sowie durch Polysaccharidabbau während des Lignocelluloseaufschlusses Essigsäure gebildet wird, kann die nach dem Ansäuern der Schwarzlauge (R1) verbliebene, überschüssige Menge an Essigsäure als Produkt vermarktet werden. Als Sumpfprodukt fällt in K1 ein Gemisch aus Wasser und verschiedenen Ethylestern an, welches aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der Ester zum Teil zweiphasig vorliegt. Nach Trennung der beiden Phasen (F3) werden die saure wässrige Lösung wieder der Elektrodialyse zugeführt und das Estergemisch destillativ fraktioniert (K3).

Der in Abb. 6.11 dargestellte Prozess ermöglicht, bei Ausgleich unvermeidbarer Verluste, eine Regeneration und Kreislauffahrweise der Aufschlusslösung und liefert Zellstoff, Lignin, verschiedene Ethylester, Essigsäure und niedermolekulare Aromaten als Produktfraktionen. Das Grundfließbild des um die Weiterverarbeitung der Produktfraktionen ergänzten Bioraffineriekonzeptes zeigt Abb. 6.12.

6.5 Erfolgsaussichten

6.5.1 Rohstoffversorgung

Eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie kann nur erfolgreich betrieben werden, wenn die dafür benötigten Rohstoffe in ausreichenden Mengen an anderer Stelle als Reststoffe anfallen oder in nachhaltiger Land- und Forstwirtschaft angebaut werden können. Oft wird behauptet, der Anbau von Biomasse zur stofflichen Nutzung stehe in Konkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln und führe zu einer Verteuerung der Lebensmittel. Auf aus Getreide hergestellte Biokraftstoffe trifft dies durchaus zu, da diese tatsächlich fruchtbares Ackerland benötigen. Im Jahre 2008 wurden für den Anbau von Nahrungsmitteln 0,26 Mrd. ha, für Futtermittel 1,03 Mrd. ha und für Biomasse zur stofflichen Nutzung 0,1 Mrd. ha Ackerland benötigt (s. Abb. 6.13) [302]. Zu einer Verknappung der für die Nahrungsmittelproduktion zur Verfügung stehenden Ackerflächen kommt es somit am ehesten durch den aufgrund des hohen Fleischkonsums der Menschen verursachten Bedarf an Futtermitteln sowie durch die Produktion von Biokraftstoffen der ersten Generation aus Feldfrüchten. Die stoffliche Nutzung lignocellulosehaltiger Biomasse steht dagegen nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, da sie auch auf für die Landwirtschaft ungeeigneten Flächen angebaut werden kann. So könnte z. B. ein Teil der 3,55 Mrd. ha, welche bisher lediglich als Weideland genutzt werden, mit anspruchslosen Baumarten oder grasartigen Pflanzen bewirtschaftet werden.

Auch ohne eine Erhöhung des Holzeinschlages könnte die für eine Bioraffinerie zur Verfügung stehende Menge an Lignocellulose deutlich vergrößert werden. Jährlich werden etwa 1,3 Mrd. t Holz, fast die Hälfte der auf den 3,95 Mrd. ha weltweiter Waldfläche geernteten Menge, zur Energiegewinnung

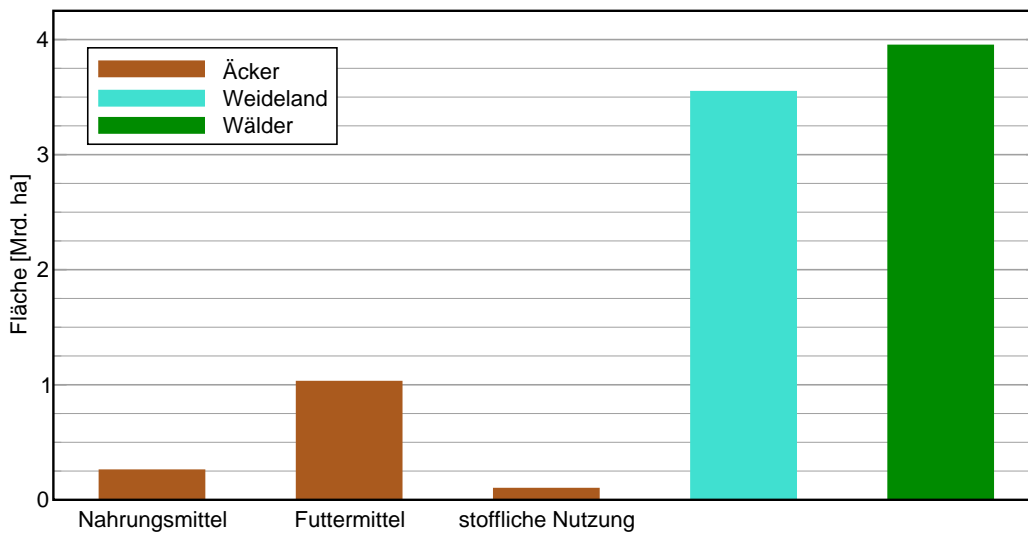


Abbildung 6.13: Vergleich der weltweit vorhandenen land- und forstwirtschaftlichen Flächen für das Jahr 2008 nach Raschka und Carus [302].

verbrannt [302]. Die energetische und stoffliche Nutzung von Lignocellulose, speziell Holz, stehen zwar in Konkurrenz zueinander. Hinsichtlich der Energiegewinnung stellen nachwachsende Rohstoffe jedoch nur eine regenerative Möglichkeit zur Substitution fossiler Rohstoffe dar. Andere Alternativen sind Solarthermie, Photovoltaik, Windenergie, Geothermie sowie verschiedene Arten der Nutzung von Wasserkraft. In Bezug auf die stoffliche Nutzung, besonders als Kohlenstoffquelle für die chemische Industrie, sind nachwachsende Rohstoffe jedoch auf absehbare Zeit die einzige regenerative Alternative zu den endlichen fossilen Rohstoffen wie Erdöl, Erdgas und Kohle [155]. Somit bleibt gar keine andere Wahl, als irgendwann die energetische Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen wie Holz zugunsten ihrer stofflichen Nutzung zu minimieren.

Eine Reduzierung der energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe würde jedoch nicht nur in Entwicklungsländern, in denen Holz für die Bevölkerung oft die einzig verfügbare Energiequelle darstellt, große Mengen an für Bioraffinerien verfügbarer Lignocellulose freisetzen. Im Jahr 2011 wurden 49 % der in Deutschland verbrauchten 131,8 Mio. m³ Holz verbrannt, davon wiederum fast die Hälfte in Privathaushalten [82]. Auch durch eine verbesserte Mobilisierung von Holz aus Kleinstprivatwäldern oder die Ausweitung des Anbaus forstwirtschaftlicher Pflanzen in Kurzumtriebsplantagen könnte

das Lignocelluloseaufkommen langfristig gesteigert werden [82]. Der deutsche Wald gehört mit einem durchschnittlichen Holzzuwachs von $10,1 \frac{\text{m}^3}{\text{ha}}$ zu den produktivsten in ganz Europa [82].

Außer bei gezieltem Anbau fällt Lignocellulose auch in nicht unerheblichem Maße als Rest- oder Abfallstoff an. Durch die Nutzung von Landschaftspflegematerial und Altholz könnte das Holzaufkommen in Deutschland um jährlich etwa 2 Mio. m^3 gesteigert werden [82]. Das größte vorhandene Potenzial bietet jedoch Waldrestholz, dessen Nutzung von derzeit jährlich etwa 8 Mio. m^3 auf bis zu 43 Mio. m^3 gesteigert werden könnte [240]. Auch in der Holzverarbeitenden Industrie fallen Reststoffe an, die als Ausgangsstoff einer Bioraffinerie dienen könnten. Allein die 2200 deutschen Sägewerke produzierten im Jahr 2011 $14,3 \text{ Mio. m}^3$ solcher Sägenebenprodukte wie Schwarten, Hackschnitzel und Hobelspäne [82].

Die Flexibilität des AlkaPolP-Prozesses hinsichtlich des verwendeten Einsatzstoffes konnte im Rahmen dieser Arbeit bereits nachgewiesen werden. Daher stellen auch Getreide- und Rapsstroh, von denen allein in Deutschland jährlich etwa 40 Mio. t anfallen [82], potenzielle Rohstoffe für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie dar. Trotz der Vielfalt an möglichen Einsatzstoffen stellt Holz sowohl aufgrund der jährlich nachwachsenden Mengen – 30% der deutschen und sogar 40% der europäischen Landfläche sind von Wald bedeckt [302] – als auch wegen seiner Eigenschaften die für Bioraffineriekonzepte bedeutendste Lignocellulose dar. Da es zu jeder Jahreszeit geerntet werden kann, erfordert Holz im Gegensatz zu landwirtschaftlicher Biomasse keine kostenintensive Langzeitlagerung [402]. Auch die spezifischen Transportkosten sind für Holz aufgrund seiner vergleichsweise hohen Dichte sowie des geringen Aschegehaltes niedriger als für einjährige Lignocellulosen [402].

Wie gezeigt wurde, besteht bereits ohne Einschränkung anderer Nutzungsformen von Lignocellulose ein großes Rohstoffpotenzial für geeignete Bioraffinerien. Durch die Weiterentwicklung der Technologien der erneuerbaren Energien sollte in Zukunft der Anteil energetisch genutzter Lignocellulose immer weiter verringert werden und so für die Verarbeitung in einer Bioraffinerie zur Verfügung stehen. Des Weiteren sind weltweit große Flächen vorhanden, auf denen anspruchslose lignocellulosehaltige Pflanzen angebaut werden können. Dabei ist natürlich darauf zu achten, den Böden nicht zu viel organisches Material zu entziehen, um einen langfristig nachhaltigen Anbau

der Rohstoffe zu gewährleisten. In diesem Zusammenhang könnte beispielsweise der Rückstand der enzymatischen Zellstoffhydrolyse als organischer Dünger auf den Anbauflächen ausgebracht werden.

6.5.2 Wirtschaftlichkeit

Wie im Laufe dieser Arbeit gezeigt wurde, hängt das Produktspektrum des AlkaPolP-Prozesses unter anderem von der Art der eingesetzten Lignocellulose ab. Nadelhölzer, welche reich an Lignin und arm an Xylan sind, liefern im Vergleich zu ligninärmeren Laubhölzern und Grasartigen mehr Lignin, jedoch weniger hydrolysierbare Polysaccharide. Die Wahl der Reaktionsbedingungen während des Aufschlusses bestimmt vor allem die Verteilung der in der Lignocellulose enthaltenen Polysaccharide in den Produktfraktionen. Milde Aufschlüsse führen zu hohen Zellstoff- und, nach enzymatischer Hydrolyse, Monosaccharidausbeuten sowie weniger umfangreichen Abbaureaktionen, wodurch das Ligninfiltrat weniger und längerkettige Säuren enthält. Finden die Aufschlüsse dagegen bei hohen Belastungsfaktoren statt, werden durch verstärkten Polysaccharidabbau mehr Carbon- und Hydroxycarbonsäuren, vor allem mit geringeren Molekulargewichten, gebildet.

Wie auch bereits an anderer Stelle gezeigt wurde [146], kann aufgrund der unterschiedlich gerichteten Einflüsse der Betriebsparameter auf die verschiedenen Produktfraktionen keine Kombination der Reaktionsbedingungen gefunden werden, welche alle Zielgrößen des Prozesses optimiert. Für die Ermittlung der Parameter, die zu einer Maximierung des pro Tonne Lignocellulose generierten Erlöses führen, werden neben den Abhängigkeiten der Produktausbeuten auch die Verkaufspreise aller Produktfraktionen benötigt. Da insbesondere der Einfluss der Aufschlussbedingungen auf die Zusammensetzung des Ligninfiltrates noch nicht feststeht, diese Fraktion jedoch etwa ein Drittel der eingesetzten Lignocellulosemasse enthält, kann eine derartige Optimierung noch nicht durchgeführt werden. Des Weiteren muss vor einer abschließenden Bewertung des Prozesses die Durchführbarkeit der in Abb. 6.11 als „Entwurf“ gekennzeichneten Verfahrensstufen nachgewiesen werden. Aus diesen Gründen sollen an dieser Stelle lediglich Eigenschaften des AlkaPolP-Prozesses genannt werden, die den profitablen Betrieb eines darauf basierenden Bioraffineriekonzeptes begünstigen oder erschweren.

Der AlkaPolP-Prozess liefert eine hochwertige und schwefelfreie Lignin-

fraktion, die bereits heute in der industriellen Produktion eingesetzt werden könnte, wie am Beispiel der Phenolharzsynthese gezeigt wurde (vgl. Kap. 6.2.1). Um jedoch Abnehmer für die Zwischenprodukte der lignocellulosebasierten Bioraffinerie zu finden, müssten diese zuverlässig in spezifikationsgerechter Qualität und großen Mengen zur Verfügung gestellt werden. Gerade in der Anfangsphase der großtechnischen Umsetzung des AlkaPolP-Prozesses, in der dessen Leistungsfähigkeit in großem Maßstab erst nachgewiesen werden muss, könnte man auf Fördergelder bzw. Subventionen angewiesen sein, um einen profitablen Betrieb zu gewährleisten. Die Chancen auf eine solche Unterstützung vonseiten der Politik stehen recht gut. Die Bundesregierung weist in einem von ihr veröffentlichten Aktionsplan auf die Notwendigkeit hin, nachhaltige Bioraffineriekonzepte zu entwickeln und diese rasch vom Forschungsstadium in kommerzielle Anlagen zu überführen. Dabei sollen herkömmliche industrielle Verfahren durch biotechnologische Prozesse ersetzt werden [81]. Der letztgenannte Punkt erfordert jedoch einen Aufschluss der Lignocellulose, da diese in unbehandelter Form gar nicht oder nur in geringem Maße auf biotechnologischem Wege umsetzbar ist. Diesen Aufschluss der Biomasse kann der AlkaPolP-Prozess für alle Arten von Lignocellulose leisten und so den Ausgangspunkt für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie bilden. Wie gezeigt wurde, ist der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozess vor allem für die Nutzbarmachung von Nadelholz einer der leistungsfähigsten und effektivsten.

In dem Aktionsplan der Bundesregierung heißt es weiter, dass die Nutzung nachwachsender Rohstoffe einen wichtigen Beitrag zur Sicherung und Schaffung von Arbeitsplätzen und Wertschöpfung gerade in strukturschwachen ländlichen Räumen leisten soll [81]. Da die Rohstoffkosten einer Bioraffinerie mit steigender Anlagengröße aufgrund der damit verbundenen verlängerten Transportwege der Biomasse ansteigen [301, 333], sollen die AlkaPolP-Anlagen in verhältnismäßig kleinen Maßstäben dezentral betrieben werden. Eventuell ist es sogar möglich, eine modularisierte mobile Anlage zu entwickeln, welche nur so lang an einem Standort verbleibt, wie an diesem Lignocellulose geerntet bzw. gesammelt wird. Auf diese Art ließen sich die Transportkosten der Rohstoffe minimieren. Der Betrieb regional verteilter Anlagen in kleinerem Maßstab verbessert die Rohstoffversorgungssicherheit, löst wirtschaftliche Aktivitäten in ländlichen Regionen aus und schafft groß-

flächig neue Arbeitsplätze [54]. Daher bestehen große Chancen auf, in der Anfangsphase der großtechnischen Umsetzung wahrscheinlich noch notwendige, finanzielle Unterstützung nicht nur durch den Bund und die Europäische Union, sondern vor allem auch durch die Lokalpolitik in der unmittelbaren Nähe potenzieller Anlagenstandorte.

Neben dem für die Umsetzung einer lignocellulosebasierten Bioraffinerie günstigen politischen Umfeld, erhöhen auch die speziellen Eigenschaften des AlkaPolP-Prozesses die Chancen, einen wirtschaftlichen Betrieb zu erreichen. Im Vergleich zu anderen Aufschlussverfahren liefert der in dieser Arbeit vorgestellte Prozess konkurrenzfähige oder sogar höhere Ausbeuten und ist vor allem für die Fraktionierung von Nadelhölzern einer der leistungsfähigsten Prozesse. Die nachgewiesene Flexibilität hinsichtlich der eingesetzten Lignocellulose vereinfacht die Bereitstellung der Rohstoffe. Der unter Umgebungsdruck innerhalb weniger Minuten durchführbare Aufschluss ermöglicht die kontinuierliche Umsetzung des AlkaPolP-Prozesses in einem Reaktionsextruder, was die bereits in Kap. 5.1.2 genannten Vorteile mit sich bringt.

Ein bestehendes Risiko für die großtechnische Umsetzung einer auf dem AlkaPolP-Prozess basierenden Bioraffinerie ist die noch nicht realisierte mehrstufige Regeneration der Einsatzstoffe, welche in dem in Abb. 6.11 gezeigten Entwurf dargestellt ist. Ohne die beschriebene notwendige Verringerung der energetischen Verwertung von Lignocellulose könnte es durch dessen großtechnische stoffliche Verwertung zu einem Preisanstieg der benötigten Rohstoffe kommen. Des Weiteren ist es eine Herausforderung, die Vertreter der chemischen Industrie davon zu überzeugen, ihre über Jahrzehnte gewachsenen, optimierten Verfahren und Wertschöpfungsketten der Petrochemie auf nachwachsende Rohstoffe umzustellen [155, 292].

Generell existieren zwei Ansätze, um eine Bioraffinerie zu etablieren. Zum einen können von der konventionellen chemischen Industrie verwertbare, biobasierte Zwischenprodukte hergestellt werden, welche dann in bestehende Infrastrukturen eingespeist werden können. Zum anderen kann eine Bioraffinerie auch auf neuartige Produkte ausgerichtet sein, welche den auf Basis fossiler Rohstoffe hergestellten Produkten mindestens ebenbürtig sind. Gerade im Anfangsstadium des Aufbaus eines Bioraffinerienetzes kann die erstgenannte Variante vorteilhaft sein. Auf lange Sicht sollte es jedoch das Ziel von Bioraffinerien sein, die von der Natur vorgegebenen Molekülstrukturen

und -funktionalitäten für die Herstellung bisher unbekannter Produkte mit eventuell einzigartigen Eigenschaften zu nutzen.

Die Wirtschaftlichkeit einer Bioraffinerie hängt auch immer vom aktuellen Erdölpreis ab. Mittelfristig könnte deren erfolgreiche Umsetzung somit an einem konstant niedrigen Ölpreis scheitern. Auf lange Sicht wird sich die Wettbewerbsfähigkeit von Bioraffinerien jedoch durch steigende Preise für fossile Rohstoffe verbessern [82]. Es ist nur eine Frage der Zeit. Die Natur stellt dem Menschen Jahr für Jahr riesige Mengen an Lignocellulose und anderer Biomasse zur Verfügung, wogegen die Vorräte an fossilen Rohstoffen abnehmen bzw. aufgrund des mit zunehmender Verknappung steigenden Förderaufwandes nicht mehr vollständig ausgebeutet werden können.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Ausgehend von der bestehenden Idee eines Lignocelluloseaufschlusses in einem alkalischen Polyol (**Alkaline Polyol Pulping**) wurden im Rahmen dieser Arbeit ein Aufschlussprozess für Lignocellulosen in alkalischem Glycerin sowie die nachgeschaltete Aufbereitung der Produktströme entwickelt und gezeigt, dass diese den Ausgangspunkt eines vielversprechenden Bioraffineriekonzeptes bilden können. Dazu wurden zunächst Aufschlussversuche in einem Batch-Reaktor durchgeführt. Dabei wurde nachgewiesen, dass der AlkaPolP-Prozess für alle Arten von Lignocellulose geeignet ist und diese innerhalb weniger Minuten nahezu vollständig delignifiziert. Die zur Bewertung der Lignocellulosefraktionierung untersuchten Zielgrößen konnten durch die Wahl der Aufschlussbedingungen gezielt beeinflusst werden. Es wurden mathematische Zusammenhänge gefunden, mit denen die Einflüsse der Reaktionstemperatur, der Zeit sowie der Alkalikonzentration auf die Produktausbeuten und -eigenschaften in einer einzigen Kenngröße vereinigt werden können.

Im Rahmen des Downstream Processings der Aufschlussprodukte wurden die enzymatische Hydrolyse des Zellstoffes, die Ligninfällung sowie die Aufreinigung des Ligninfiltrates genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Zellstofffraktion auch bei sehr hohen Substratkonzentrationen effektiv enzymatisch hydrolysiert wird und die erhaltenen Hydrolysate als Substrate für die biotechnologische Herstellung hochwertiger Produkte eingesetzt werden können. Die Fällung des Lignins erfolgte in der Regel durch Ansäuern der Schwarzlaugung mit Essigsäure. Die Einflüsse der Temperatur, des pH-Wertes sowie der Schwarzlaugenverdünnung auf diesen Vorgang wurden genauer untersucht. Das nach der Abtrennung des Lignins verbliebene

Filtrat wurde sowohl durch Flüssig-Flüssig-Extraktion als auch durch Adsorption aufgereinigt, wobei sich letztere als deutlich effektiver herausstellte. Durch Laccasenbehandlung konnte das in der neutralisierten Schwarzlauge enthaltene Lignin erfolgreich polymerisiert und auf diese Weise dessen Ausbeute deutlich gesteigert werden. Die aufgereinigten Filtrate enthalten hauptsächlich die während des alkalischen Polysaccharidabbaus gebildeten Carbonsäuren.

Ein Vergleich mit Literaturdaten anderer Verfahren zur Lignocellulosefraktionierung zeigte, dass mit dem AlkaPolP-Prozess mindestens ähnliche Produktausbeuten und -qualitäten erreicht werden. Vor allem für den Aufschluss von widerstandsfähigem Nadelholz ist der AlkaPolP-Prozess den meisten anderen Verfahren deutlich überlegen. Trotz dieser bereits vielversprechenden Ergebnisse sollte weiter an einer Verbesserung des Downstream Processings gearbeitet werden. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass durch die Ansäuerung der Schwarzlauge mit Schwefelsäure deutlich mehr Lignin ausgefällt werden kann als mit Essigsäure. Daher sollten noch weitere Säuren auf ihre Eignung zur Ligninfällung hin untersucht werden. Dabei sollten jedoch negative Auswirkungen auf die Ligninqualität oder folgende Prozessstufen ausgeschlossen werden. Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion könnte sich der Einsatz eines Extraktionsmittelgemisches anbieten, da deutliche Abhängigkeiten der Verteilungskoeffizienten eines Extraktionsmittels von den Strukturen der zu extrahierenden Substanzen festgestellt wurden. Ein Lösungsmittelgemisch könnte daher eine größere Vielfalt an Substanzen extrahieren. Trotz der bereits erreichten Aufreinigungsgrade, sollte auch die Adsorption weiter optimiert werden. Literaturdaten deuten darauf hin, dass es noch effektivere, für unsere Zwecke geeignete, Polymermaterialien gibt. Außerdem sollten die Einflüsse der Filtrateigenschaften, wie Temperatur oder pH-Wert, auf die Sorptionsvorgänge an den Festbetten untersucht werden. Um die Ligninausbeute weiter zu steigern oder bei konstanter Steigerung die eingesetzte Enzymmenge zu reduzieren, sollten die Reaktionsbedingungen während der laccasenkatalysierten Ligninpolymerisation weiter optimiert werden.

Das ausgefällte Lignin wurde im Rahmen dieser Arbeit über Vakuumfiltration gewonnen. Diese Art der Fest-Flüssig-Trennung erwies sich jedoch als zum Teil sehr langwierig. Eine reproduzierbare Waschung der Ligninfilterku-

chen war auch nicht immer möglich. Bei einer Umsetzung des Prozesses als Technikumsanlage ergäben sich aufgrund der in diesem Maßstab erhältlichen bzw. konstruierbaren Trennapparate neue Möglichkeiten der Ligninabscheidung und -reinigung. Kouisni et al. [187] stellten beispielsweise fest, dass eine Filterpresse besser zur Ligninabtrennung geeignet ist als ein Bandfilter. Eine effektive Waschung des Lignins wäre eventuell mit filtrierenden Zentrifugen möglich, welche eine im Verhältnis zum Volumen des Filterkuchens nur sehr geringe Menge an Waschflüssigkeit benötigen [377]. Während der enzymatischen Hydrolyse der Zellstofffraktion wird ebenfalls ein Großteil des darin enthaltenen Lignins freigesetzt. Es sollte daher geprüft werden, ob eine Abtrennung dieses Lignins Vorteile bringt und welche Eigenschaften diese Ligninfraktion hätte. Eventuell könnte auch das im festen Rückstand der Hydrolyse enthaltene Lignin extrahiert werden.

Aufgrund des hohen Innovationsgrades des kontinuierlichen Holzaufschlusses in einem Reaktionsextruder konnte keine Fachliteratur zu vergleichbaren Apparaten gefunden werden. Daher wurde der mögliche Wertebereich der geometrischen Parameter der benötigten Förderschnecke in einem ersten Schritt mit einem Modell zur Auslegung der Feststoffförderung in klassischen Extrusionsapparaten eingegrenzt. Auf Basis dieser Berechnungen wurden vier kurze Schnecken unterschiedlicher Geometrie konstruiert und deren Feststofffördereigenschaften untersucht. Nach der Konstruktion und Fertigung aller benötigten Komponenten wurden durch weitere schrittweise Verbesserung der Anlage schließlich Betriebsbedingungen gefunden, mit denen Nadelholzschnitzel über mehrere Stunden hinweg in einem stabilen kontinuierlichen Prozess effektiv in alkalischem Glycerin aufgeschlossen werden konnten. Trotz eines im Vergleich zum Batch-Prozess drastisch erhöhten Feststoffanteiles wurden mit den kontinuierlichen Aufschlüssen im Reaktionsextruder ohne Optimierung der Betriebsparameter bereits vergleichbare Delignifizierungsgrade und Restligningehalte der Zellstoffe erreicht. Die erfolgreiche Umsetzung des Lignocelluloseaufschlusses in einem kontinuierlich arbeitenden Extruder wirkt sich positiv auf das gesamte Bioraffineriekonzept aus, da auf diese Weise höhere Produktkonzentrationen, genau definierte Verweilzeiten, höhere Produktionsraten, eine konstante Produktqualität, unterschiedliche Temperaturzonen sowie eine grobe Fest-Flüssig-Trennung am Ausgang des Reaktors ermöglicht werden.

Die Weiterentwicklung des im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Versuchsstandes sollte mit der Installation einer kontinuierlichen Feststoffdosierung, z. B. über einen Schneckendosierer, beginnen. Anschließend sollten die Einflüsse von Temperatur, Schneckendrehzahl, Liquid-Solid-Verhältnis sowie Gesamtmassenstrom untersucht werden, um die für die gewünschten Produktausbeuten und -eigenschaften optimalen Betriebsbedingungen zu finden. Des Weiteren sollte untersucht werden, wie sich ein erhöhter Wassergehalt der Lignocellulose auf den Aufschlussprozess auswirkt, da in der industriellen Praxis eine vorherige Lufttrocknung der Biomasse zu aufwendig wäre. Außerdem könnte versucht werden, effektivere Bestandteile der Aufschlusslösung zu finden. Der AlkaPolP-Prozess sollte prinzipiell auch mit anderen schwersiedenden und temperaturstabilen Polyolen durchführbar sein. Zusätzlich könnten auch andere Hydroxide als alkalischer Katalysator eingesetzt werden. Eventuell lohnt sich auch der Einsatz von Anthrachinon, welches bereits in sehr geringen Konzentrationen die Lignocellulosefraktionierung verbessern kann (vgl. Kap. 2.2.1.1). Für jede Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Aufschlusslösung müssen natürlich die jeweiligen Auswirkungen auf die Produkteigenschaften und nachfolgenden Prozessschritte beachtet werden.

Die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Schneckenpresse stellt eine interessante Möglichkeit zur kontinuierlichen Trennung von Zellstoff und Schwarzlauge dar. In einer späteren großtechnischen Umsetzung könnte diese Trennstufe in den eigentlichen Extruder integriert werden. In ersten Versuchen konnte die Wirksamkeit der Schneckenpresse nachgewiesen werden. Der geringe Füllgrad, die schnell steigende Viskosität der sich abkühlenden Schwarzlauge sowie die mangelnde Präzision der Fertigung des entsprechenden Rohres verringern jedoch den erreichbaren Trenngrad. Bei einer späteren hochpräzisen industriellen Fertigung sollten geringere Spaltmaße sowie eine Beheizung der Schneckenpresse realisierbar sein, wodurch deren Effektivität deutlich erhöht werden könnte.

Weiterhin wurden potenzielle Einsatzmöglichkeiten der Produktfraktionen aufgezeigt, welche in vielen Fällen erst nach einer Umsetzung des Prozesses in einem größeren Maßstab überprüft werden können, da Herstellerfirmen für Untersuchungen in ihren Laboren oder für Testläufe in ihren Produktionsanlagen größere Probenmengen benötigen. Aus diesem Grund

konnte während dieser Arbeit auch nur die partielle Substitution von Phenol im Rahmen der Phenolharzsynthese als industrielle Einsatzmöglichkeit der AlkaPolP-Ligninfraktion bestätigt werden. Diese Anwendung ist jedoch sehr interessant, da sie einen hohen Verkaufspreis für die Ligninfraktion verspricht und laut der Herstellerfirma bereits heute in industriellem Maßstab umgesetzt werden könnte – es mangelt lediglich an ausreichenden Mengen des Lignins. Der entwickelte kontinuierliche Lignocelluloseaufschluss im Reaktionsextruder erleichtert die Herstellung größerer Mengen der Produktfraktionen in gleichbleibender Qualität. Es sollten daher in naher Zukunft, in Kooperation mit anderen Forschungsinstituten und Vertretern der Industrie, durch die Untersuchung größerer Proben neue Einsatzmöglichkeiten für die Produktfraktionen des AlkaPolP-Prozesses gefunden werden, um später auf möglichst viele Vermarktungsmöglichkeiten zurückgreifen zu können.

Auf der Grundlage von Literaturdaten und der durchgeführten Experimente wurde ein Gesamtprozess entworfen, der neben bereits untersuchten Verfahrensstufen auch eine Aufarbeitung des Ligninfiltrates durch eine Elektrodialyse und mehrere Destillationsschritte umfasst und eine Regeneration der Einsatzstoffe sowie eine Abtrennung der während des Aufschlusses gebildeten Carbonsäuren ermöglicht. Diese Teilprozesse sollten daher einen Schwerpunkt künftiger experimenteller Arbeiten bilden.

Zur Charakterisierung der Einsatzstoffe und Produktfraktionen wurden hauptsächlich in der Literatur vorgeschlagene Analysemethoden angewendet, welche jedoch teilweise an die speziellen Eigenschaften der Proben angepasst werden mussten. Die eingesetzte Analytik umfasste eine Reihe nasschemischer sowie chromatographischer und spektroskopischer Methoden. Um den zeitlichen und materiellen Analysenaufwand zu reduzieren, könnten in Zukunft Routinebestimmungen, wie die des Ligningehaltes der Feststoffe, anstatt mittels nasschemischer Verfahren eventuell über Infrarotspektroskopie durchgeführt werden [310]. Sollte eine genauere Untersuchung der molekularen Struktur der Ligninfraktion erforderlich sein, könnten dafür sowohl nasschemische Methoden als auch die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) angewendet werden.

Des Weiteren sollte eine Möglichkeit gefunden werden, auch längerkettige Hydroxycarbonsäuren zu quantifizieren, um deren Konzentrationen im Ligninfiltrat bestimmen zu können. Die vorhandenen Gaschromatographiesys-

teme eignen sich diesbezüglich nur für Säuren mit bis zu vier Kohlenstoffatomen und erfordern zudem eine vorherige Extraktion der Analyten. Gerade nach milden Aufschlüssen besteht ein Großteil der gelösten Abbauprodukte der Polysaccharide jedoch aus längerkettigen Säuren und konnte daher nicht genauer identifiziert werden. Sollte sich in zukünftigen Untersuchungen herausstellen, dass besonders die kurzkettigen Säuren wie Milchsäure eine profitable Produktfraktion darstellen, könnte die Schwarzlauge nach der Abtrennung des Zellstoffes noch einmal für einige Minuten auf Aufschlusstemperatur erwärmt werden. Durch den Abbau der in der Schwarzlauge gelösten Säuren mit mehr als vier Kohlenstoffatomen ließe sich der Anteil der kurzkettigen Säuren erhöhen, ohne dabei die Zellstoffausbeute zu verringern (vgl. Kap. 3.2.1.3 und Tab. 4.1).

Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden den Grundstein für die Weiterentwicklung des AlkaPolP-Prozesses. Es konnte gezeigt werden, dass dieser, im kontinuierlichen Betrieb durchführbare und für alle Arten von Lignocellulose geeignete, Aufschlussprozess einen vielversprechenden Ausgangspunkt für ein nachhaltiges Bioraffineriekonzept darstellt.

Literaturverzeichnis

- [1] ABAD, S. ; SANTOS, V. ; PARAJO, J. C.: Formic acid-peroxyformic acid pulping of aspen wood: An optimization study. In: *Holzforschung* 54 (2000), S. 544–552 (Zitiert auf S. 300)
- [2] ABAD, S. ; SANTOS, V. ; PARAJO, J. C.: Two-stage acetosolv pulping of eucalyptus wood. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 35 (2001), S. 333–343 (Zitiert auf S. 35, 36 und 139)
- [3] ADLER, E.: Lignin chemistry - past, present and future. In: *Wood Science and Technology* 11 (1977), S. 169–218 (Zitiert auf S. 15)
- [4] AGALIAS, A. ; MAGIATIS, P. ; SKALTSOUNIS, A. ; MIKROS, E. ; TSARBOPOULOS, A. ; GIKAS, E. ; SPANOS, I. ; MANIOS, T.: A New Process for the Management of Olive Oil Mill Waste Water and Recovery of Natural Antioxidants. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007), S. 2671–2676 (Zitiert auf S. 153)
- [5] AGARWAL, U.: Raman imaging to investigate ultrastructure and composition of plant cell walls: distribution of lignin and cellulose in black spruce wood (*Picea mariana*). In: *Planta* 224 (2006), S. 1141–1153 (Zitiert auf S. 19, 20, 21 und 22)
- [6] ALBRIGHT, P.: Experimental Tests of Recent Theories Descriptive of the Salting-out Effect. In: *Journal of the American Chemical Society* 59 (1937), S. 2098–2104 (Zitiert auf S. 138)
- [7] ALEN, R. : Principles of biorefining. In: ALEN, R. (Hrsg.): *Biorefining of forest resources*. Paperi ja Puu Oy, 2011, S. 55–114 (Zitiert auf S. 27)
- [8] ALEN, R. ; LAHTELA, M. ; NIEMELÄ, K. ; SJÖSTRÖM, E.: Formation of hydroxy carboxylic acids from softwood polysaccharides during alkaline pulping. In: *Holzforschung* 39 (1985), S. 235–238 (Zitiert auf S. 55 und 297)
- [9] ALEN, R. ; NIEMELÄ, K. ; SJÖSTRÖM, E.: Modification of alkaline pulping to facilitate the isolation of aliphatic acids Part 1. Sodium hydroxide pretreatment of pine wood. In: *Journal of Wood Chemistry*

- and Technology* 4 (1984), Nr. 4, S. 405–419 (Zitiert auf S. 11, 25, 26, 27, 28, 29, 55 und 297)
- [10] ALEN, R. ; PATJA, P. ; SJÖSTRÖM, E.: Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor. In: *Tappi* 62 (1979), S. 108–110 (Zitiert auf S. 134, 139, 142 und 143)
- [11] ALEN, R. ; SJÖSTRÖM, E. ; SUOMINEN, S.: Application of Ion-Exclusion Chromatography to Alkaline Pulping Liquors; Separation of Hydroxy Carboxylic Acids from Inorganic Solids. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 51 (1990), S. 225–233 (Zitiert auf S. 297)
- [12] ALEN, R. ; SJÖSTRÖM, E. ; VASKIKARI, P.: Carbon dioxide precipitation of lignin from alkaline pulping liquors. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 19 (1985), S. 537–541 (Zitiert auf S. 136, 139, 142 und 143)
- [13] ALEN, R. ; VIKKULA, A.: Formation of lignin monomers during Kraft pulping of birch wood. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 23 (1989), S. 579–583 (Zitiert auf S. 65)
- [14] ALVIRA, P. ; TOMAS-PEJO, E. ; BALLESTEROS, M. ; NEGRO, M.: Pretreatment technologies for and efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 4851–4861 (Zitiert auf S. 25, 30 und 42)
- [15] ARAQUE, E. ; PARRA, C. ; FREER, J. ; CONTRERAS, D. ; RODRIGUEZ, J. ; MENDONCA, R. ; BAEZA, J.: Evaluation of organosolv pretreatment for the conversion of *Pinus radiata* D. Don to ethanol. In: *Enzyme and Microbial Technology* 43 (2008), S. 214–219 (Zitiert auf S. 39, 80, 92, 174, 175 und 299)
- [16] ARESKOGH, D. ; HENRIKSSON, G.: Immobilisation of laccase for polymerisation of commercial lignosulphonates. In: *Process Biochemistry* 46 (2011), S. 1071–1075 (Zitiert auf S. 156)
- [17] ARESKOGH, D. ; LI, J. ; GELLERSTEDT, G. ; HENRIKSSON, G.: Investigation of the molecular weight increase of commercial lignosulfonates by laccase catalysis. In: *Biomacromolecules* 11 (2010), S. 904–910 (Zitiert auf S. 16, 155, 156, 159 und 166)
- [18] ARESKOGH, D. ; LI, J. ; NOUSIAINEN, P. ; GELLERSTEDT, G. ; SIPILÄ, J. ; HENRIKSSON, G.: Oxidative polymerisation of models for phenolic lignin end-groups by laccase. In: *Holzforschung* 64 (2010), S. 21–34 (Zitiert auf S. 155 und 156)

- [19] AURELL, R. ; HARTLER, N.: Kraft pulping of pine. Part 1. The changes in the composition of the wood residue during the cooking process. In: *Svensk Papperstidning* 68 (1965), S. 59–68 (Zitiert auf S. 53)
- [20] AZADI, P. ; Inderwildi, O. ; FARNOOD, R. ; KING, D.: Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (2013), S. 506–523 (Zitiert auf S. 218, 219, 225 und 226)
- [21] BAEZA, J. ; FERNANDEZ, A. ; FREER, J. ; PEDREROS, A. ; SCHMIDT, E. ; DURAN, N.: Organosolv-Pulping III The Influence of Formic Acid Delignification on the Enzymatic Hydrolysis of *Pinus radiata* D. Don sawdust. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 31 (1991), S. 273–282 (Zitiert auf S. 36)
- [22] BAEZA, J. ; URIZAR, S. ; FREER, J. ; RODRIGUEZ, J. ; PERALTA-ZAMORA, P. ; DURAN, N.: Organosolv pulping. IX. Formic acid/acetone delignification of *Pinus radiata* and *Eucalyptus globulus*. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 33 (1999), S. 289–301 (Zitiert auf S. 23)
- [23] BAIRD, W. ; JOHNSON, M. ; PARHAM, P.: Development and Composition of the Warty Layer in Balsam Fir. II. Composition. In: *Wood and Fiber Science* 6 (1974), S. 211–222 (Zitiert auf S. 22)
- [24] BALAKSHIN, M. ; CAPANEMA, E. ; CHANG, H.: MWL fraction with a high concentration of lignin-carbohydrate linkages: isolation and 2D NMR spectroscopic analysis. In: *Holzforschung* 61 (2007), S. 1–7 (Zitiert auf S. 16, 17 und 139)
- [25] BALOGH, D. ; CURVELO, A. ; GROOTE, R. D.: Solvent effects on organosolv lignin from *Pinus caribaea hondurensis*. In: *Holzforschung* 46 (1992), S. 343–348 (Zitiert auf S. 34)
- [26] BARI, I. D. ; LIUZZI, F. ; VILLONE, A. ; BRACCIO, G.: Hydrolysis of concentrated suspensions of steam pretreated *Arundo donax*. In: *Applied Energy* 102 (2013), S. 179–189 (Zitiert auf S. 172)
- [27] BASF AKTIENGESELLSCHAFT: Verfahren zur Isolierung von Milchsäure aus feststoffhaltigen wässrigen Lösungen. In: *Europäisches Patentamt* Veröffentlichungsnummer: 0159585 (1985) (Zitiert auf S. 237)
- [28] BAYAZIT, S. ; USLU, H. ; INCI, I.: Comparison of the Efficiencies of Amine Extractants on Lactic Acid with Different Organic Solvents. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56 (2011), S. 750–756 (Zitiert auf S. 235)

- [29] BHASKARAN, T. A. ; VON KOEPPEN, A.: The degradation of wood carbohydrates during sulphate pulping. In: *Holzforschung* 24 (1970), S. 14–19 (Zitiert auf S. 55 und 90)
- [30] BIELICKA-DASZKIEWICZ, K. ; VOELKEL, A. ; SZEJNER, M. ; OSYPIUK, J.: Extraction properties of new polymeric sorbents in SPE/GC analysis of phenol and hydroquinone from water samples. In: *Chemosphere* 62 (2006), S. 890–898 (Zitiert auf S. 154)
- [31] BJÖRKLUND JANSSON, M. ; NILVEBRANT, N. : Wood extractives. In: EK, M. (Hrsg.) ; GELLERSTEDT, G. (Hrsg.) ; HENRIKSSON, G. (Hrsg.): *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 - Wood Chemistry and Biotechnology*. De Gruyter, 2009, S. 147–171 (Zitiert auf S. 18 und 75)
- [32] BLANCHETTE, R. A.: Delignification by wood-decay fungi. In: *Annual Review of Phytopathology* 29 (1991), S. 381–98 (Zitiert auf S. 41)
- [33] BRADFIELD, M. ; NICOL, W.: Continuous succinic acid production by *Actinobacillus succinogenes* in a biofilm reactor: Steady-state metabolic flux variation. In: *Biochemical Engineering Journal* 85 (2014), S. 1–7 (Zitiert auf S. 214)
- [34] BRASCH, D. ; FREE, K.: Prehydrolysis-Kraft pulping of *Pinus radiata* grown in new zealand. In: *Tappi* 48 (1965), S. 245–248 (Zitiert auf S. 88)
- [35] BRIAN MCCLAY & ASSOCIATES INC.: October 2014. In: *Market Pulp Monthly* 18 (2014), S. 1–13 (Zitiert auf S. 212)
- [36] BRUNOW, G. : Lignin chemistry and lignin-based product family trees. In: KAMM, B. (Hrsg.) ; GRUBER, P. (Hrsg.) ; KAMM, M. (Hrsg.): *Biorefineries – Industrial Processes and Products*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S. 151–163 (Zitiert auf S. 13)
- [37] BRUNOW, G. ; KILPELÄINEN, I. ; SIPILÄ, J. ; SYRJÄNEN, K. ; KARHUNEN, P. ; SETÄLÄ, H. ; ; RUMMAKKO, P. : Oxidative Coupling of Phenols and the Biosynthesis of Lignin. In: LEWIS, N. (Hrsg.) ; SARKANEN, S. (Hrsg.): *Lignin and Lignan Biosynthesis*. American Chemical Society, 1998, S. 131–147 (Zitiert auf S. 15)
- [38] BUSCHKE, N. ; SCHÄFER, R. ; BECKER, J. ; WITTMANN, C.: Metabolic engineering of industrial platform microorganisms for biorefinery applications - optimization of substrate spectrum and process robustness by rational and evolutive strategies. In: *Bioresource Technology* 135 (2013), S. 544–554 (Zitiert auf S. 213)

- [39] CAMARERO, S. ; IBARRA, D. ; MARTINEZ, M. ; MARTINEZ, A.: Lignin-Derived Compounds as Efficient Laccase Mediators for Decolorization of Different Types of Recalcitrant Dyes. In: *Applied and Environmental Microbiology* 71 (2005), S. 1775–1784 (Zitiert auf S. 162)
- [40] CARRILLO, F. ; COLOM, X. ; SUNOL, J. ; SAURINA, J.: Structural FTIR analysis and thermal characterisation of lyocell and viscose-type fibres. In: *European Polymer Journal* 2004 (2004), S. 2229–2234 (Zitiert auf S. 305)
- [41] CARVALHEIRO, F. ; SILVA-FERNANDES, T. ; DUARTE, L. ; GIRIO, F.: Wheat straw autohydrolysis: Process optimization and products characterization. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153 (2009), S. 84–93 (Zitiert auf S. 19)
- [42] CETIN, N. ; ÖZMEN, N.: Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production I. Organosolv lignin modified resins. In: *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22 (2002), S. 477–480 (Zitiert auf S. 220 und 221)
- [43] CETIN, N. ; ÖZMEN, N.: Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production II. Particleboard production and properties. In: *International Journal of Adhesion & Adhesives* 22 (2002), S. 481–486 (Zitiert auf S. 220 und 221)
- [44] CHANDRA, R. ; BURA, R. ; MABEE, W. ; BERLIN, A. ; PAN, X. ; SADDLER, J.: Substrate pretreatment: The key to effective enzymatic hydrolysis of lignocellulosics? In: *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology* 108 (2007), S. 67–93 (Zitiert auf S. 170)
- [45] CHAWONG, K. ; RATTANAPHANEE, P.: n-Butanol as an extractant for lactic acid recovery. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology* 80 (2011), S. 239–242 (Zitiert auf S. 235)
- [46] CHEN, R. ; GARCEAU, J. ; KOKTA, B.: Hardwood mixed with softwood in kraft pulping - optimization of utilization. In: *Tappi* 61 (1978), S. 35–38 (Zitiert auf S. 23, 26 und 27)
- [47] CHIANG, V. ; PUUMALA, R. ; TAKEUCHI, H. ; ECKERT, R.: Comparison of softwood and hardwood kraft pulping. In: *Tappi Journal* 71 (1988), S. 173–176 (Zitiert auf S. 23)
- [48] CHIK, Z. ; VALLEJO, L.: Characterization of the angle of repose of binary granular materials. In: *Canadian Geotechnical Journal* 42 (2005), S. 683–692 (Zitiert auf S. 200)

- [49] CHIRKOVA, J. ; ANDERSONE, I. ; GRININS, J. ; ANDERSONS, B.: Sorption properties of hydrothermally modified wood and data evaluation based on the concept of Hansen solubility parameter (HSP). In: *Holz-forschung* 67 (2013), S. 595–600 (Zitiert auf S. 34)
- [50] CHO, J. ; RATHNASINGH, C. ; SONG, H. ; CHUNG, B. ; LEE, H. ; SEUNG, D.: Fermentation and evaluation of *Klebsiella pneumoniae* and *K. oxytoca* on the production of 2,3-butanediol. In: *Bioprocess and Biosystems Engineering* 35 (2012), S. 1081–1088 (Zitiert auf S. 214)
- [51] CHO, M. ; JO, S. ; KIM, G. ; HAN, M.: Entrainer-Enhanced Reactive Distillation for the Production of Butyl Acetate. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), S. 8095–8105 (Zitiert auf S. 236)
- [52] CIMPOESU, Gh. ; OBROCEA, P.: Research on the delignification of spruce wood by organic peroxyacids. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 29 (1995), S. 487–496 (Zitiert auf S. 36)
- [53] CLARK, T. ; MACKIE, K.: Steam explosion of the softwood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition. I. Process optimisation. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 7 (1987), S. 373–403 (Zitiert auf S. 26, 30, 31, 80, 92, 218 und 299)
- [54] CLEMENTS, L. ; VAN DYNE, D. : The Lignocellulose Biorefinery - A Strategy for returning to a sustainable source of fuels and industrial organic chemicals. In: KAMM, B. (Hrsg.) ; GRUBER, P. (Hrsg.) ; KAMM, M. (Hrsg.): *Biorefineries – Industrial processes and products*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, S. 115–128 (Zitiert auf S. 2, 3 und 246)
- [55] COMMITTEE FOR THE COMMON ORGANISATION OF AGRICULTURAL MARKETS: Sugar Market Situation / European Commission. 2014. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 213)
- [56] CULLIS, I. ; MANSFIELD, S.: Optimized delignification of wood-derived lignocellulosics for improved enzymatic hydrolysis. In: *Biotechnology and Bioengineering* 106 (2010), S. 884–893 (Zitiert auf S. 31)
- [57] CULLIS, I. ; SADDLER, J. ; MANSFIELD, S.: Effect of initial moisture content and chip size on the bioconversion efficiency of softwood lignocellulosics. In: *Biotechnology and Bioengineering* 85 (2004), S. 413–421 (Zitiert auf S. 31)
- [58] DALHOFF, W.: *Systematische Extruder-Konstruktion*. Krausskopf, 1974 (Zitiert auf S. 190)

- [59] DANIEL, G. : Wood fibre and morphology. In: EK, M. (Hrsg.) ; GELLERSTEDT, G. (Hrsg.) ; HENRIKSSON, G. (Hrsg.): *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 - Wood Chemistry and Biotechnology*. De Gruyter, 2009, S. 45–70 (Zitiert auf S. 19, 20, 21 und 22)
- [60] DANIELSON, B. ; SIMONSON, R.: Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 12 (1998), S. 923–939 (Zitiert auf S. 220 und 221)
- [61] DANIELSON, B. ; SIMONSON, R.: Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 2. Evaluation of an industrial trial. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 12 (1998), S. 941–946 (Zitiert auf S. 220 und 221)
- [62] DAPIA, S. ; SANTOS, V. ; PARAJO, J.: Formic acid-peroxyformic acid pulping of *Fagus sylvatica*. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 20 (2000), S. 395–413 (Zitiert auf S. 79, 80 und 300)
- [63] DIEN, B. ; NICHOLS, N. ; BOTHAST, R.: Fermentation of sugar mixtures using *Escherichia coli* catabolite repression mutants engineered for production of L-lactic acid. In: *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 29 (2002), S. 221–227 (Zitiert auf S. 214)
- [64] DIMMEL, D. R. ; SHEPARD, D. ; PERRY, L. F. ; JOACHIMIDES, T. ; MCDONOUGH, T. ; MALCOLM, E. W.: Alkaline pulping of wood and lignin model compounds in aqueous DMSO. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 5 (1985), Nr. 2, S. 229–246 (Zitiert auf S. 28)
- [65] DONALDSON, L. : Interference microscopy. In: LIN, S. (Hrsg.) ; DENCE, C. (Hrsg.): *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, 1992, S. 122–132 (Zitiert auf S. 20)
- [66] DUGGIRALA, P.: Surfactant based digester additive technology for kraft softwood and hardwood pulping. In: *Appita Journal* 53 (2000), S. 41–48 (Zitiert auf S. 23, 26, 27 und 75)
- [67] DÖRFLER, H. : Einführung: Herkunft und Gegenstand der Kolloidwissenschaft. In: DÖRFLER, H. (Hrsg.): *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer, 2002, S. 1–18 (Zitiert auf S. 67)
- [68] DÖRFLER, H. : Dispersionskolloide. In: DÖRFLER, H. (Hrsg.): *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*. Springer, 2002, S. 557–602 (Zitiert auf S. 68, 69, 70, 72, 137, 155 und 160)
- [69] D'ERRICO, G. ; CICCARELLI, D. ; ORTONA, O.: Effect of glycerol on micelle formation by ionic and nonionic surfactants at 25 °C. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005), S. 747–754 (Zitiert auf S. 138)

- [70] EHRMANN, T.: Laboratory Analytical Procedure 005: Standard Method for Ash in Biomass. In: *Chemical Analysis and Testing Task*. National Renewable Energy Laboratory, 1994 (Zitiert auf S. 74)
- [71] EHRMANN, T.: Laboratory Analytical Procedure 004: Determination of Acid-Soluble Lignin in Biomass. In: *Chemical Analysis and Testing Task*. National Renewable Energy Laboratory, 1996 (Zitiert auf S. 75)
- [72] EL-SAIED, H. ; NADA, A. ; IBRAHEM, A. ; YOUSEF, M.: Waste liquors from cellulosic industries - III. Lignin from soda-spent liquor as a component in phenol-formaldehyde resin. In: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 122 (1984), S. 169–181 (Zitiert auf S. 221)
- [73] EMIG, G. ; KLEMM, E. : Wirtschaftlich optimale Prozessführung. In: EMIG, G. (Hrsg.) ; KLEMM, E. (Hrsg.): *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. Springer, 2005, S. 33–93 (Zitiert auf S. 187)
- [74] ENGEL, D. ; LEHMANN, T. ; WEISSLAND, G. ; PICCARI, J.: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen – Rückgewinnung von Säure und Base aus salzhaltigen Abwässern. In: *Chemie Ingenieur Technik* 66 (1994), S. 686–689 (Zitiert auf S. 146)
- [75] ERICKSON, M. ; LARSSON, S. ; MIKSCHKE, G.: Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten. VIII. Zur Struktur des Lignins der Fichte. In: *Acta Chemica Scandinavica* 27 (1973), S. 903–914 (Zitiert auf S. 15)
- [76] EVERETT, D. : What are colloids? In: EVERETT, D. (Hrsg.): *Basic principles of colloid science*. Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988, S. 1–15 (Zitiert auf S. 67)
- [77] EVERETT, D. : Why are colloidal dispersions stable? II Interparticle forces. In: EVERETT, D. (Hrsg.): *Basic principles of colloid science*. Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988, S. 30–53 (Zitiert auf S. 68, 69, 70 und 72)
- [78] EVERETT, D. : Why are colloidal dispersions stable? I Basic principles. In: EVERETT, D. (Hrsg.): *Basic principles of colloid science*. Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988, S. 16–29 (Zitiert auf S. 68 und 70)
- [79] EVERETT, D. : How are colloidal dispersions destroyed? I Aggregation processes. In: EVERETT, D. (Hrsg.): *Basic principles of colloid science*. Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1988, S. 127–145 (Zitiert auf S. 137)

- [80] EWANICK, S. ; BURA, R. ; SADDLER, J.: Acid-catalyzed steam pretreatment of Lodgepole pine and subsequent enzymatic hydrolysis and fermentation to ethanol. In: *Biotechnology and Bioengineering* 98 (2007), S. 737–749 (Zitiert auf S. 30, 31, 32 und 80)
- [81] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V.: Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe / Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 2009. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 245)
- [82] FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E. V.: 34: Marktanalyse nachwachsende Rohstoffe. In: *Schriftenreihe Nachwachsende Rohstoffe*. 2014 (Zitiert auf S. 2, 3, 213, 242, 243 und 247)
- [83] FAIX, O. : Fourier transform infrared spectroscopy. In: LIN, S. (Hrsg.) ; DENCE, C. (Hrsg.): *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, 1992, S. 83–109 (Zitiert auf S. 305)
- [84] FARDIM, P. ; DURAN, N.: Retention of Cellulose, Xylan and Lignin in kraft pulping of eucalyptus studied by multivariate data analysis: Influences on physicochemical and mechanical properties of pulp. In: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 15 (2004), Nr. 4, S. 514–522 (Zitiert auf S. 300)
- [85] FELDMAN, D. ; BANU, D. ; NATANSOHN, A. ; WANG, J.: Structure-Properties Relations of Thermally Cured Epoxy-Lignin Polyblends. In: *Journal of Applied Polymer Science* 42 (1991), S. 1537–1550 (Zitiert auf S. 224)
- [86] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Cellulose. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 66–105 (Zitiert auf S. 8 und 9)
- [87] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Polyoses (Hemicelluloses). In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 106–131 (Zitiert auf S. 10, 11, 12, 18 und 80)
- [88] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Extractives. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 182–226 (Zitiert auf S. 18 und 19)
- [89] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Structure and ultrastructure. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 6–25 (Zitiert auf S. 19, 20, 21, 22 und 107)

- [90] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Microbial and enzymatic degradation. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 373–406 (Zitiert auf S. 41)
- [91] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Reactions in alkaline medium. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 296–318 (Zitiert auf S. 53 und 54)
- [92] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Chemical composition and analysis of wood. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 26–65 (Zitiert auf S. 107)
- [93] FENGEL, D. ; WEGENER, G. : Constituents of bark. In: FENGEL, D. (Hrsg.) ; WEGENER, G. (Hrsg.): *Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Kessel Verlag, 2003, S. 240–267 (Zitiert auf S. 119)
- [94] FERGUS, B. ; PROCTER, A. ; SCOTT, J. ; GORING, D.: The distribution of lignin in sprucewood as determined by ultraviolet microscopy. In: *Wood Science and Technology* 3 (1969), S. 117–138 (Zitiert auf S. 19, 20, 21 und 22)
- [95] FERRAZ, A. ; RODRIGUEZ, J. ; FREER, J. ; BAEZA, J.: Formic acid/acetone-organosolv pulping of white-rotted *Pinus radiata* softwood. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75 (2000), S. 1190–1196 (Zitiert auf S. 41 und 299)
- [96] FERRER, J. ; LABORIE, S. ; DURAND, G. ; RAKIB, M.: Formic acid regeneration by electromembrane processes. In: *Journal of Membrane Science* 280 (2006), S. 509–516 (Zitiert auf S. 234)
- [97] FLIEDNER, E.: Lignin-basierte Klebstoffe. In: *Gülfzower Fachgespräche* Bd. 31: Stoffliche Nutzung von Lignin. Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2009 (Zitiert auf S. 220)
- [98] FLIEDNER, E.: Möglichkeiten der industriellen Nutzung von Organosolv-Lignin zur Herstellung von Phenolharzen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014), S. 1516 (Zitiert auf S. 221)
- [99] FLIEDNER, E. ; HEEP, W. ; VAN HERWIJNEN, H.: Verwendung nachwachsender Rohstoffe in Bindemitteln für Holzwerkstoffe. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010), Nr. 8, S. 1161–1168 (Zitiert auf S. 220 und 221)

- [100] FONTANALS, N. ; MARCE, R. ; BORRULL, F.: New hydrophilic materials for solid-phase extraction. In: *Trends in Analytical Chemistry* 24 (2005), S. 394–406 (Zitiert auf S. 153, 154 und 179)
- [101] FORSSKAHL, I. ; POPOFF, T. ; THEANDER, O.: Reactions of D-xylose and D-glucose in alkaline, aqueous solutions. In: *Carbohydrate Research* 48 (1976), S. 13–21 (Zitiert auf S. 56)
- [102] FREUDENBERG, K. ; NEISH, A. FREUDENBERG, K. (Hrsg.) ; NEISH, A. (Hrsg.): *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer-Verlag, 1968 (Zitiert auf S. 15)
- [103] GALBE, M. ; ZACCHI, G.: A review of the production of ethanol from softwood. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 59 (2002), S. 618–628 (Zitiert auf S. 167, 172 und 176)
- [104] GARVER, T. ; CALLAGHAN, P.: Hydrodynamics of kraft lignin. In: *Macromolecules* 24 (1991), S. 420–430 (Zitiert auf S. 67, 70, 71 und 76)
- [105] GASCHE, U.: Die Verwertung der chemischen Abfälle der Zellstoffindustrie. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 16 (1982), S. 547–559 (Zitiert auf S. 27)
- [106] GAWDZIK, B. ; GAWDZIK, J. ; CZERWINSKA-BIL, U.: Use of polymeric sorbents for the off-line preconcentration of priority pollutant phenols from water for high-performance liquid chromatographic analysis. In: *Journal of Chromatography* 509 (1990), S. 135–140 (Zitiert auf S. 153)
- [107] GHOSE, T.: Measurement of cellulase activities. In: *Pure and Applied Chemistry* 59 (1987), S. 257–268 (Zitiert auf S. 168 und 173)
- [108] GIERER, J.: The reactions of lignin during pulping - a description and comparison of conventional pulping processes. In: *Svensk Papperstidning* 73 (1970), S. 571–596 (Zitiert auf S. 13, 15, 58, 59, 60, 63 und 65)
- [109] GIERER, J.: The chemistry of delignification. In: *Holzforschung* 36 (1982), S. 43–51 (Zitiert auf S. 27, 32, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64 und 65)
- [110] GIERER, J. ; KJELLMAN, M. ; NOREN, I.: Alkaline delignification in the presence of anthraquinone/anthrahydroquinone Part 2: Experiments using extracted wood shavings from *Pinus sylvestris*. In: *Holzforschung* 37 (1983), S. 17–22 (Zitiert auf S. 28 und 29)
- [111] GIERER, J. ; LJUNGGREN, S.: Comparative studies of the participation of different neighboring groups in the alkaline cleavage of beta-aryl ether bonds in lignins. In: *Svensk Papperstidning – Nordisk Cellulosa* 86 (1983), S. R100–R106 (Zitiert auf S. 63)

- [112] GIERER, J. ; NOREN, I.: Über die Reaktionen des Lignins bei der Sulfatkochung II. Modellversuche zur Spaltung von Arylalkylätherbindungen durch Alkali. In: *Acta Chemica Scandinavica* 16 (1962), S. 1713–1729 (Zitiert auf S. 57, 59, 60 und 62)
- [113] GIERER, J. ; NOREN, I.: On the course of delignification during kraft pulping. In: *Holzforschung* 34 (1980), S. 197–200 (Zitiert auf S. 61, 64 und 65)
- [114] GIERER, J. ; NOREN, I. ; WANNSTROM, S.: Formation of condensation products on treatment of nonphenolic lignin units of the beta-arylether type with alkali - model studies on a novel mode of alkaline lignin condensation. In: *Holzforschung* 41 (1987), S. 79–82 (Zitiert auf S. 63)
- [115] GLASSER, W. ; GLASSER, H.: Simulation of reactions with lignin by computer (simrel). 2. model for softwood lignin. In: *Holzforschung* 28 (1974), S. 5–11 (Zitiert auf S. 15)
- [116] GLAZEWSKI, R. ; WOJCIK, I.: Preliminary investigations of relative polarity of dissolved humic substances in select lakes of the Elk district, Poland. In: *Polish Journal of Environmental Studies* 18 (2009), S. 599–606 (Zitiert auf S. 154)
- [117] GLYCERINE PRODUCERS' ASSOCIATION: Chemical properties and derivatives of glycerol. 1965. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 229)
- [118] GOUVEIA, S. ; FERNANDEZ-COSTAS, C. ; SANROMAN, M. ; MOLDES, D.: Enzymatic polymerisation and effect of fractionation of dissolved lignin from *Eucalyptus globulus* kraft liquor. In: *Bioresource Technology* 121 (2012), S. 131–138 (Zitiert auf S. 155, 159, 160 und 218)
- [119] GRATZL, J. ; CHEN, C. : Chemistry of pulping: lignin reactions. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 392–421 (Zitiert auf S. 12, 15, 27, 29, 32, 33, 47, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64 und 65)
- [120] GREEN, J. ; PEARL, I. ; HAIGH, F.: Fast reactions in alkaline pulping. II. The peeling reaction. In: *IPC Technical Paper Series Number 42*. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 1977 (Zitiert auf S. 55)
- [121] GREEN, R. ; PRUSAS, Z.: Polysulphide pulping of two Canadian softwood blends. In: *Pulp & Paper Canada* 76 (1975), S. 69–72 (Zitiert auf S. 26 und 27)

- [122] GREFFENSTEIN, A. (Hrsg.): *Reaktive Extrusion und Aufbereitung – Maschinenteknik und Verfahren*. Carl Hanser Verlag, 1996 (Zitiert auf S. 186, 187 und 188)
- [123] GREGG, B. (Hrsg.) ; BILLUPS, G. (Hrsg.): *Seed Conditioning – Volume 2: Technology – Part A*. Science Publishers, 2010 (Zitiert auf S. 195)
- [124] GREIF, H. ; LIMPER, A. ; FATTMANN, G. ; SEIBEL, S.: *Technologie der Extrusion*. Hanser, 2004 (Zitiert auf S. 194)
- [125] GUSTAFSON, R. ; JIMENEZ, G. ; MCKEAN, W. ; CHIAN, D.: The role of penetration and diffusion in nonuniform pulping of softwood chips. In: *Tappi Journal* 72 (1989), S. 163–167 (Zitiert auf S. 122, 123 und 132)
- [126] GUSTAVSSON, C. ; AL-DAJANI, W.: The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15 (2000), S. 160–167 (Zitiert auf S. 26, 27, 29, 52, 53, 80, 99 und 299)
- [127] HAFFNER, F. ; MITCHELL, V. ; ARUNDALE, R. ; BAUER, S.: Compositional analysis of *Miscanthus giganteus* by near infrared spectroscopy. In: *Cellulose* 20 (2013), S. 1629–1637 (Zitiert auf S. 18 und 79)
- [128] HAKANSDOTTER, L. ; OLM, L.: The influence of temperature on delignification and carbohydrate degradation in soda-AQ pulping of softwood. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 16 (2001), S. 183–187 (Zitiert auf S. 28, 29 und 90)
- [129] HANSEN, C. (Hrsg.): *Hansen solubility parameters: a user’s handbook*. CRC Press, 2007 (Zitiert auf S. 46)
- [130] HANSEN, C. ; BJÖRKMAN, A.: The ultrastructure of wood from a solubility parameter point of view. In: *Holzforschung* 52 (1998), S. 335–344 (Zitiert auf S. 11, 12, 22 und 34)
- [131] HANSEN, S. ; APRIL, G.: Prediction of solvent effects in aqueous-organic solvent delignification. In: *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 21 (1982), S. 621–626 (Zitiert auf S. 34 und 48)
- [132] HAYES, D.: Mass and compositional changes, relevant to biorefining, in *Miscanthus × giganteus* plants over the harvest window. In: *Bioresource Technology* 142 (2013), S. 591–602 (Zitiert auf S. 19)
- [133] HELLSTEN, S. ; LAHTI, J. ; HEINONEN, J. ; KALLIOINEN, M. ; MÄNTTÄRI, M. ; SAINIO, T.: Purification process for recovering hydroxy acids

- from soda black liquor. In: *Chemical Engineering Research and Design* 91 (2013), S. 2765–2774 (Zitiert auf S. 54, 121 und 297)
- [134] HELM, R. : Lignin-polysaccharide interactions in woody plants. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 161–171 (Zitiert auf S. 12, 16 und 74)
- [135] HENRIKSSON, G. : Lignin. In: EK, M. (Hrsg.) ; GELLERSTEDT, G. (Hrsg.) ; HENRIKSSON, G. (Hrsg.): *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 - Wood Chemistry and Biotechnology*. De Gruyter, 2009, S. 121–145 (Zitiert auf S. 13 und 16)
- [136] HENRIKSSON, G. ; LENNHOLM, H. : Cellulose and carbohydrate chemistry. In: EK, M. (Hrsg.) ; GELLERSTEDT, G. (Hrsg.) ; HENRIKSSON, G. (Hrsg.): *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 - Wood Chemistry and Biotechnology*. De Gruyter, 2009, S. 71–99 (Zitiert auf S. 9)
- [137] HERGERT, H. ; GOYAL, G. ; LORA, J. : Limiting molecular weight of lignin from autocatalyzed organosolv pulping of hardwood. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 265–277 (Zitiert auf S. 92)
- [138] HILDEN, L. ; DANIEL, G. ; JOHANSSON, G.: Use of fluorescence labeled, carbohydrate-binding module from *Phanerochaete chrysosporium* Cel7D for studying wood cell wall ultrastructure. In: *Biotechnology Letters* 25 (2003), S. 553–558 (Zitiert auf S. 20 und 21)
- [139] HOFMANN, K. ; GLASSER, W.: Engineering plastics from lignin. 21. synthesis and properties of epoxidized lignin-poly(propylene oxide) copolymers. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 13 (1993), S. 73–95 (Zitiert auf S. 219, 223 und 224)
- [140] HORTLING, B. ; POPPIUS, K. ; SUNDQUIST, J.: Formic acid/peroxyformic acid pulping. In: *Holzforschung* 45 (1991), S. 109–120 (Zitiert auf S. 23, 36 und 215)
- [141] HOYER, K. ; GALBE, M. ; ZACCHI, G.: Production of fuel ethanol from softwood by simultaneous saccharification and fermentation at high dry matter content. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (2009), S. 570–577 (Zitiert auf S. 172, 176 und 178)
- [142] HU, G. ; HEITMANN, J. ; ROJAS, O.: Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. In: *Bioresources* 3 (2008), S. 270–294 (Zitiert auf S. 26)

- [143] HUANG, C. ; XU, T. ; ZHANG, Y. ; XUE, Y. ; CHEN, G.: Application of electrodialysis to the production of organic acids: state-of-the-art and recent developments. In: *Journal of Membrane Science* 288 (2007), S. 1–12 (Zitiert auf S. 146, 231, 232 und 233)
- [144] HUIJGEN, W. ; SMIT, A. ; REITH, J. ; UIL, H. den: Catalytic organosolv fractionation of willow wood and wheat straw as pretreatment for enzymatic cellulose hydrolysis. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011), S. 1428–1438 (Zitiert auf S. 300)
- [145] HUNDT, M.: *Extraktion von Hemicellulosen aus Holz und deren Charakterisierung*, Brandenburgische Technische Universität Cottbus – Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik, Diplomarbeit, 2009 (Zitiert auf S. 74)
- [146] HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M.: Combining the effects of pulping severity and alkali concentration to optimize the lignocellulose-based AlkaPolP biorefinery concept. In: *Bioresource Technology* 166 (2014), S. 411–419 (Zitiert auf S. 74, 75, 86, 88, 97, 98, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 127, 169, 170 und 244)
- [147] HUNDT, M. ; ENGEL, N. ; SCHNITZLEIN, M. ; SCHNITZLEIN, K.: Alkalischer Polyolaufschluss als Basis für eine Lignocellulose-Bioraffinerie. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85 (2013), S. 758–763 (Zitiert auf S. 76, 88, 92 und 93)
- [148] HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M.: Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of hardwood: Effect of pulping severity and pulp composition on cellulase activity and overall sugar yield. In: *Bioresource Technology* 136 (2013), S. 672–679 (Zitiert auf S. 76, 87, 89, 90, 92, 108, 112, 113, 121, 124, 168, 169 und 171)
- [149] HUNDT, M. ; SCHNITZLEIN, K. ; SCHNITZLEIN, M.: Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of softwood: Effect of pulping severity and pulp properties on cellulase activity and overall sugar yield. In: *Bioresource Technology* 134 (2013), S. 307–315 (Zitiert auf S. 77, 86, 89, 90, 91, 92, 168, 169 und 172)
- [150] ICIS EDITORIAL EUROPE: Phenol (Europe). In: *ICISpricing* (2014) (Zitiert auf S. 221)
- [151] IYAMA, K. ; WALLIS, A.: An improved acetyl bromide procedure for determining lignin in woods and wood pulps. In: *Wood Science and Technology* 22 (1988), S. 271–280 (Zitiert auf S. 139)
- [152] ILELEJI, K. ; ZHOU, B.: The angle of repose of bulk corn stover particles. In: *Powder Technology* 187 (2008), S. 110–118 (Zitiert auf S. 200)

- [153] IMPING, W. In: Ein Vergleich von Einschnecken- und gleichlaufenden Doppelschneckenextrudern: *Extrusionstechnik 2006 – Der Einschneckenextruder von Morgen*. VDI Verlag GmbH, 2006, S. 203–227 (Zitiert auf S. 188)
- [154] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY: World Energy Outlook 2014 – Executive Summary. 2014. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 1 und 2)
- [155] JERING, A. ; KLATT, A. ; SEVEN, J. ; EHLERS, K. ; GÜNTHER, J. ; OSTERMEIER, A. ; MÖNCH, L.: Globale Landflächen und Biomasse nachhaltig und ressourcenschonend nutzen / Umweltbundesamt. 2012. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 2, 242 und 246)
- [156] JI, X. ; HUANG, H. ; DU, J. ; ZHU, J. ; REN, L. ; LI, S. ; NIE, Z.: Development of an industrial medium for economical 2,3-butanediol production through co-fermentation of glucose and xylose by *Klebsiella oxytoca*. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), S. 5214–5218 (Zitiert auf S. 214)
- [157] JIANG, M. ; WAN, Q. ; LIU, R. ; LIANG, L. ; CHEN, X. ; WU, M. ; ZHANG, H. ; CHEN, K. ; MA, J. ; WEI, P. ; OUYANG, P.: Succinic acid production from corn stalk hydrolysate in an *E. coli* mutant generated by atmospheric and room-temperature plasmas and metabolic evolution strategies. In: *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 41 (2014), S. 115–123 (Zitiert auf S. 214)
- [158] JOHANSSON, M. ; SAMUELSON, O.: The formation of end groups in cellulose during alkali cooking. In: *Carbohydrate Research* 34 (1974), S. 33–43 (Zitiert auf S. 51)
- [159] JOHANSSON, M. ; SAMUELSON, O.: Endwise degradation of hydrocellulose during hot alkali treatment. In: *Journal of Applied Polymer Science* 19 (1975), S. 3007–3013 (Zitiert auf S. 51)
- [160] JOHANSSON, M. ; SAMUELSON, O.: Epimerization and degradation of 2-*O*-(4-*O*-methyl- α -D-glucopyranosyluronic acid)-D-xylitol In alkaline medium. In: *Carbohydrate Research* 54 (1977), S. 295–299 (Zitiert auf S. 52)
- [161] JOHANSSON, M. ; SAMUELSON, O.: Endwise degradation of hydrocellulose in bicarbonate solution. In: *Journal of Applied Polymer Science* 22 (1978), S. 615–623 (Zitiert auf S. 51)
- [162] JOHNSON, D. B. ; MOORE, W. E. ; ZANK, L. C.: The spectrophotometric determination of lignin in small wood samples. In: *Tappi Journal* 44 (1961), S. 793–798 (Zitiert auf S. 139)

- [163] JONES, J. ; PURVES, C. ; TIMELL, T.: Constitution of a 4-O-methylglucuronoxylan from the wood of trembling aspen (*Populus tremuloides* Michx.). In: *Canadian Journal of Chemistry* 39 (1961), S. 1059–1066 (Zitiert auf S. 73 und 74)
- [164] JUNK, G. ; RICHARD, J. ; GRIESER, M. ; WITIAK, D. ; WITIAK, J. ; ARGUELLO, M. ; VICK, R. ; SVEC, H. ; FRITZ, J. ; CALDER, G.: Use of macroreticular resins in the analysis of water for trace organic contaminants. In: *Journal of Chromatography* 99 (1974), S. 745–762 (Zitiert auf S. 153)
- [165] JURASEK, L.: Molecular modelling of fibre walls. In: *Journal of Pulp and Paper Science* 24 (1998), S. 209–212 (Zitiert auf S. 15)
- [166] JUTURU, V. ; WU, J.: Microbial cellulases: Engineering, production and applications. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 33 (2014), S. 188–203 (Zitiert auf S. 167)
- [167] KADAM, K. ; CHIN, C. ; BROWN, L.: Continuous biomass fractionation process for producing ethanol and low-molecular-weight lignin. In: *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28 (2009), S. 89–99 (Zitiert auf S. 185)
- [168] KALLIOINEN, A. ; HAKOLA, M. ; RIEKKOLA, T. ; REPO, T. ; LESKELÄ, M. ; VON WEYMARN, N. ; SIIKA-AHO, M.: A novel alkaline oxidation pretreatment for spruce, birch and sugar cane bagasse. In: *Bioresource Technology* 140 (2013), S. 414–420 (Zitiert auf S. 23, 29, 80, 92, 299 und 300)
- [169] KANG, D. ; LEE, K. ; LEE, J.: Feasibility Evaluation of Quinary Heterogeneous Reactive Extractive Distillation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), S. 12387–12398 (Zitiert auf S. 236)
- [170] KANUNGO, D. ; FRANCIS, R. ; SHIN, N.: Mechanistic differences between kraft and soda/AQ pulping. Part 2: results from lignin model compounds. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 29 (2009), S. 227–240 (Zitiert auf S. 29 und 98)
- [171] KARUNANITHY, C. ; MUTHUKUMARAPPAN, K.: Influence of extruder temperature and screw speed on pretreatment of corn stover while varying enzymes and their ratios. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 162 (2010), S. 264–279 (Zitiert auf S. 185)
- [172] KARUNANITHY, C. ; MUTHUKUMARAPPAN, K.: Optimization of alkali soaking and extrusion pretreatment of prairie cord grass for maximum sugar recovery by enzymatic hydrolysis. In: *Biochemical Engineering Journal* 54 (2011), S. 71–82 (Zitiert auf S. 184 und 185)

- [173] KARUNANITHY, C. ; MUTHUKUMARAPPAN, K. ; GIBBONS, W.: Extrusion pretreatment of pine wood chips. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 167 (2012), S. 81–99 (Zitiert auf S. 79, 184, 185 und 186)
- [174] KASTNER, J. ; JONES, W. ; ROBERTS, R.: Ethanol fermentation of mixed-sugars using a two-phase, fed-batch process: Method to minimize D-glucose repression of *Candida shehatae* D-xylose fermentations. In: *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 22 (1999), S. 65–70 (Zitiert auf S. 214)
- [175] KAUTOLA, H. ; VAHVASELKA, M. ; LINKO, Y. ; LINKO, P.: Itaconic acid production by immobilized *Aspergillus terreus* from xylose and glucose. In: *Biotechnology Letters* 7 (1985), S. 167–172 (Zitiert auf S. 214)
- [176] KERR, A. ; GORING, D.: The ultrastructural arrangement of the wood cell wall. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 9 (1975), S. 563–573 (Zitiert auf S. 16, 20 und 21)
- [177] KETTUNEN, A. ; RAMARK, H. ; HARSIA, K. ; HENRICSON, K.: Effect of cooking stage EA concentration profiles on softwood kraft pulping. In: *Paperi Ja Puu – Paper and Timber* 79 (1997), S. 232–239 (Zitiert auf S. 26, 27 und 90)
- [178] KIM, S. ; SILVA, C. ; EVTUGUIN, D. ; GAMELAS, J. ; CAVACO-PAULO, A.: Polyoxometalate/laccase-mediated oxidative polymerization of catechol for textile dyeing. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 89 (2011), S. 981–987 (Zitiert auf S. 155 und 156)
- [179] KLASNJA, B. ; KOPITOVIC, S.: Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 50 (1992), S. 282–285 (Zitiert auf S. 220)
- [180] KNILL, C. ; KENNEDY, J.: Degradation of cellulose under alkaline conditions. In: *Carbohydrate Polymers* 51 (2003), S. 281–300 (Zitiert auf S. 11, 51, 52 und 53)
- [181] KÖLL, P. ; LENHARDT, H.: Organosolv-Aufschluß von Birkenholz in einem durchströmten Reaktor. In: *Holzforschung* 41 (1987), S. 89–96 (Zitiert auf S. 37 und 42)
- [182] KONDO, R. ; MCCARTHY, J.: Incremental delignification of hemlock wood and characterization of lignin products. In: *Holzforschung* 39 (1985), S. 231–234 (Zitiert auf S. 65 und 66)

- [183] KOO, B. ; KIM, H. ; PARK, N. ; LEE, S. ; YEO, H. ; CHOI, I.: Organosolv pretreatment of *Liriodendron tulipifera* and simultaneous saccharification and fermentation for bioethanol production. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2011), S. 1833–1840 (Zitiert auf S. 80 und 300)
- [184] KOO, B. ; MIN, B. ; GWAK, K. ; LEE, S. ; CHOI, J. ; YEO, H. ; CHOI, I.: Structural changes in lignin during organosolv pretreatment of *Liriodendron tulipifera* and the effect on enzymatic hydrolysis. In: *Biomass and Bioenergy* 42 (2012), S. 24–32 (Zitiert auf S. 39, 80 und 300)
- [185] KOSBAR, L. ; GELORME, J. ; JAPP, R. ; FOTORNY, W.: Introducing biobased materials into the electronics industry - developing a lignin-based resin for printed wiring boards. In: *Journal of Industrial Ecology* 4 (2001), S. 93–105 (Zitiert auf S. 224)
- [186] KOTANI, E. K. ; HATTON, J. V. ; HUNT, K.: Improved kraft pulping of white spruce bark/wood mixtures with antraquinone. In: *Paperi Ja Puu – Papper och Trä* 65 (1983), Nr. 9, S. 542–545 (Zitiert auf S. 27, 110 und 111)
- [187] KOUISNI, L. ; FANG, Y. ; PALEOLOGOU, M. ; AHVAZI, B. ; HAWARI, J. ; ZHANG, Y. ; WANG, X.: Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin-based phenol formaldehyde resins for plywood. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 45 (2011), S. 515–520 (Zitiert auf S. 27, 76, 220 und 251)
- [188] KOWALSKA, B.: Genutete Einzugszonen- Konstruktionsvarianten für Einschneckenextruder. In: *Kunststoffe* 90 (2000), S. 34–38 (Zitiert auf S. 199 und 200)
- [189] KRISHNAN, M. ; BLANCO, M. ; SHATTUCK, C. ; NGHIEM, N. ; DAVISON, B.: Ethanol production from glucose and xylose by immobilized *Zymomonas mobilis* CP4(pZB5). In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 84–86 (2000), S. 525–541 (Zitiert auf S. 214)
- [190] KRISHNAN, M. ; HO, N. ; TSAO, G.: Fermentation kinetics of ethanol production from glucose and xylose by recombinant *Saccharomyces* 1400(pLNH33). In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 77–79 (1999), S. 373–388 (Zitiert auf S. 214)
- [191] KRISTENSEN, J. ; THYGESEN, L. ; FELBY, C. ; JØRGENSEN, H. ; ELDER, T.: Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. In: *Biotechnology for Biofuels* 1 (2008), S. 5 (Zitiert auf S. 20)
- [192] KROCHTA, J. ; TILLIN, S. ; HUDSON, J.: Thermochemical Conversion of Polysaccharides in Concentrated Alkali to Glycolic Acid. In: *Applied*

- Biochemistry and Biotechnology* 17 (1988), S. 23–32 (Zitiert auf S. 54, 55 und 297)
- [193] KUCUK, M. M. ; DEMIRBAS, A.: Delignification of *Ailanthus altissima* and *Spruce orientalis* with glycerol or alkaline glycerol at atmospheric pressure. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 27 (1993), S. 679–686 (Zitiert auf S. 23, 40, 99, 121, 299 und 300)
- [194] KUMAR, H. ; ALEN, R.: Partial recovery of aliphatic carboxylic acids and sodium hydroxide from hardwood black liquor by electrophoresis. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), S. 9464–9470 (Zitiert auf S. 231, 233, 234 und 297)
- [195] KUMAR, L. ; CHANDRA, R. ; CHUNG, P. ; ; SADDLER, J.: Can the same steam pretreatment conditions be used for most softwoods to achieve good, enzymatic hydrolysis and sugar yields? In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 7827–7833 (Zitiert auf S. 30 und 31)
- [196] KUMAR, R. ; WYMAN, C.: Access of Cellulase to Cellulose and Lignin for Poplar Solids Produced by Leading Pretreatment Technologies. In: *Biotechnology Progress* 25 (2009), S. 807–819 (Zitiert auf S. 171)
- [197] KURABI, A. ; BERLIN, A. ; GILKES, N. ; KILBURN, D. ; BURA, R. ; ROBINSON, J. ; MARKOV, A. ; SKOMAROVSKY, A. ; GUSAKOV, A. ; OKUNEV, O. ; SINITSYN, A. ; GREGG, D. ; XIE, D. ; SADDLER, J.: Enzymatic hydrolysis of steam-exploded and ethanol organosolv-pretreated douglas-fir by novel and commercial fungal cellulases. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 121-124 (2005), S. 219–230 (Zitiert auf S. 37)
- [198] KURZWEIL, P. (Hrsg.) ; SCHEIPERS, P. (Hrsg.): *Chemie – Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Vieweg + Teubner, 2010 (Zitiert auf S. 138)
- [199] KUZNETSOV, B. N. ; DANILOV, V. G. ; KUZNETSOVA, S. A. ; YATSENKOVA, O. V.: Optimization of fir wood delignification by acetic acid in the presence of hydrogen peroxide and a TiO₂ catalyst. In: *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 43 (2009), Nr. 4, S. 499–503 (Zitiert auf S. 47)
- [200] KYUCHOUKOV, G. ; MARINOVA, M. ; MOLINIER, J. ; ALBET, J. ; MALMARY, G.: Extraction of Lactic Acid by Means of a Mixed Extractant. In: *Industrial Engineering Chemistry Research* 40 (2001), S. 5635–5639 (Zitiert auf S. 235)

- [201] LABBE, N. ; KLINE, L. ; MOENS, L. ; KIM, K. ; KIM, P. ; HAYES, D.: Activation of lignocellulosic biomass by ionic liquid for biorefinery fractionation. In: *Bioresource Technology* 104 (2012), S. 701–707 (Zitiert auf S. 42)
- [202] LAI, Y.: Kinetic evidence of anionic intermediated in the base-catalyzed cleavage of glycosidic bonds in the methyl-D-glucopyranosides. In: *Carbohydrate Research* 24 (1972), S. 57–65 (Zitiert auf S. 53 und 54)
- [203] LAI, Y. ; GUO, X.: Variation of the phenolic hydroxyl group content in wood lignins. In: *Wood Science and Technology* 25 (1991), S. 467–472 (Zitiert auf S. 13 und 14)
- [204] LANGE, W. ; KORDSACHIA, O.: Darstellung und Eigenschaften von aus Vanillin und Syringaaldehyd erhältlichen Polyestern. In: *Holz als Roh- und Werkstoff* 39 (1981), S. 107–112 (Zitiert auf S. 226)
- [205] LARSSON, S. ; MIKSCHE, G.: Gaschromatographische Analyse von Ligninoxydationsprodukten. VIII. Zur Struktur des Lignins der Birke. In: *Acta Chemica Scandinavica* 25 (1971), S. 647–662 (Zitiert auf S. 15)
- [206] LAWFOORD, H. ; ROUSSEAU, J.: The effect of glucose on high-level xylose fermentations by recombinant *Zymomonas* in batch and fed-batch fermentations. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 77-79 (1999), S. 235–249 (Zitiert auf S. 214)
- [207] LAWOKO, M. ; HENRIKSSON, G. ; GELLERSTEDT, G.: Structural differences between the lignin-carbohydrate complexes present in wood and in chemical pulps. In: *Biomacromolecules* 6 (2005), S. 3467–3473 (Zitiert auf S. 16)
- [208] LAWOKO, M. ; HENRIKSSON, G. ; GELLERSTEDT, G.: Characterisation of lignin-carbohydrate complexes (LCCs) of spruce wood (*Picea abies* L.) isolated with two methods. In: *Holzforschung* 60 (2006), S. 156–161 (Zitiert auf S. 16 und 17)
- [209] LEE, E. ; MOON, S. ; CHANGA, Y. ; YOO, I. ; CHANG, H.: Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modelling. In: *Journal of Membrane Science* 145 (1998), S. 53–66 (Zitiert auf S. 234)
- [210] LEE, S. ; DOHERTY, T. ; LINHARDT, R. ; DORDICK, J.: Ionic liquid-mediated selective extraction of lignin from wood leading to enhanced enzymatic cellulose hydrolysis. In: *Biotechnology and Bioengineering* 102 (2009), S. 1368–1376 (Zitiert auf S. 41 und 42)
- [211] LEE, S. ; TERAMOTO, Y. ; ENDO, T.: Enzymatic saccharification of woody biomass micro/nanofibrillated by continuous extrusion process

- I - Effect of additives with cellulose affinity. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), S. 275–279 (Zitiert auf S. 185)
- [212] LI, A. ; PFELZER, N. ; ZUIJDERWIJK, R. ; BRICKWEDDE, A. ; VAN ZEIJL, C. ; PUNT, P.: Reduced by-product formation and modified oxygen availability improve itaconic acid production in *Aspergillus niger*. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (2013), S. 3901–3911 (Zitiert auf S. 214)
- [213] LI, H. ; MUSTACCHI, R. ; KNOWLES, C. ; SKIBAR, W. ; SUNDERLAND, G. ; DALRYMPLE, I. ; JACKMAN, S.: An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery. In: *Tetrahedron* 60 (2004), S. 655–661 (Zitiert auf S. 234)
- [214] LI, J. ; GELLERSTEDT, G. ; TOVEN, K.: Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), S. 2556–2561 (Zitiert auf S. 23, 31, 79, 94, 131, 299 und 300)
- [215] LI, J. ; HENRIKSSON, G. ; GELLERSTEDT, G.: Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion. In: *Bioresource Technology* 98 (2007), S. 3061–3068 (Zitiert auf S. 47)
- [216] LI, L. ; KIRAN, E.: Kinetic model for supercritical delignification of wood. In: *ACS Symposium Series* 406 (1989), S. 317–331 (Zitiert auf S. 42)
- [217] LI, Y. ; MLYNAR, J. ; SARKANEN, S.: The first 85% kraft lignin-based thermoplastics. In: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 35 (1997), S. 1899–1910 (Zitiert auf S. 144 und 224)
- [218] LI, Y. ; RAGAUSKAS, A.: Ethanol organosolv lignin-based rigid polyurethane foam reinforced with cellulose nanowhiskers. In: *RSC Advances* 2 (2012), S. 3347–3351 (Zitiert auf S. 222)
- [219] LI, Y. ; RAGAUSKAS, A.: Kraft lignin-based rigid polyurethane foam. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 32 (2012), S. 210–224 (Zitiert auf S. 222 und 223)
- [220] LI, Y. ; SARKANEN, S. : Thermoplastics with very high lignin contents. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 351–366 (Zitiert auf S. 224)

- [221] LI, Y. ; SARKANEN, S.: Alkylated kraft lignin-based thermoplastic blends with aliphatic polyesters. In: *Macromolecules* 35 (2002), S. 9707–9715 (Zitiert auf S. 224)
- [222] LI, Y. ; SARKANEN, S.: Miscible blends of kraft lignin derivatives with low- T_g polymers. In: *Macromolecules* 38 (2005), S. 2296–2306 (Zitiert auf S. 224)
- [223] LIU, J. ; TAKADA, R. ; KARITA, S. ; WATANABE, T. ; HONDA, Y. ; WATANABE, T.: Microwave-assisted pretreatment of recalcitrant softwood in aqueous glycerol. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 9355–9360 (Zitiert auf S. 40, 92 und 299)
- [224] LIU, R. ; LIANG, L. ; LI, F. ; WU, M. ; CHEN, K. ; MA, J. ; JIANG, M. ; WEI, P. ; OUYANG, P.: Efficient succinic acid production from lignocellulosic biomass by simultaneous utilization of glucose and xylose in engineered *Escherichia coli*. In: *Bioresource Technology* 149 (2013), S. 84–91 (Zitiert auf S. 214)
- [225] LIU, Y. ; CARRIERO, S. ; PYE, K. ; ARGYROPOULOS, D. : A comparison of the structural changes occurring in lignin during alcell and kraft pulping of hardwoods and softwoods. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 447–464 (Zitiert auf S. 23, 47, 66 und 67)
- [226] LORA, J. ; GLASSER, W.: Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. In: *Journal of Polymers and the Environment* 10 (2002), S. 39–48 (Zitiert auf S. 27, 42, 44, 218 und 222)
- [227] LÖNNBERG, B. ; LAXEN, T. ; SJÖHOLM, R.: Chemical pulping of softwood chips by alcohols. In: *Paperi Ja Puu - Papper och Trä* 69 (1987), S. 757–762 (Zitiert auf S. 27, 28, 37, 38 und 75)
- [228] LÜTZEN, N. ; M. NIELSEN, K. O. ; SCHÜLEIN, M. ; STENTEBJERG-OLESEN, B.: Cellulases and their Application in the Conversion of Lignocellulose to Fermentable Sugars. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B : Biological Sciences* 300 (1983), S. 283–291 (Zitiert auf S. 3)
- [229] MAASSEN, N. ; PANAKOVA, M. ; WIERCKX, N. ; GEISER, E. ; ZIMMERMANN, M. ; BOELKER, M. ; KLINNER, U. ; BLANK, L.: Influence of carbon and nitrogen concentration on itaconic acid production by the smut fungus *Ustilago maydis*. In: *Engineering in Life Sciences* 14 (2014), S. 129–134 (Zitiert auf S. 214)

- [230] MACHELL, G. ; RICHARDS, G.: The Alkaline Degradation of Polysaccharides. Part II. The Alkali-stable Residue from the Action of Sodium Hydroxide on Cellulose. In: *Journal of the Chemical Society* (1957), S. 4500–4506 (Zitiert auf S. 49 und 51)
- [231] MACHELL, G. ; RICHARDS, G.: Mechanism of saccharinic Acid Formation. Part I . Competing Reactions in the Alkaline Degradation of 4-*O*-Methyl-D-glucose, Maltose, Amylose, and Cellulose. In: *Journal of the Chemical Society* (1960), S. 1924–1931 (Zitiert auf S. 49 und 50)
- [232] MACHELL, G. ; RICHARDS, G.: Mechanism of saccharinic Acid Formation. Part II . The $\alpha\beta$ -dicarbonyl Intermediate in Formation of D-Glucoisosaccharinic Acid. In: *Journal of the Chemical Society* (1960), S. 1932–1938 (Zitiert auf S. 49, 50, 51 und 52)
- [233] MADDERN, K. ; BRUMBY, P. ; MULCAHY, J.: Alkaline pulping of hardwood and hardwood-softwood mixtures. In: *Appita* 37 (1984), S. 723–728 (Zitiert auf S. 23, 28 und 29)
- [234] MAKKONEN, H.: On the influence of different conditions of delignification upon wood components of scots pine (*Pinus silvestris* L.), with particular reference to hemicelluloses I. In: *Paperi Ja Puu* 49 (1967), S. 383–390 (Zitiert auf S. 11, 21, 22 und 26)
- [235] MAKKONEN, H.: On the influence of different conditions of delignification upon wood components of scots pine (*Pinus silvestris* L.), with particular reference to hemicelluloses II. In: *Paperi Ja Puu* 49 (1967), S. 437–455 (Zitiert auf S. 27, 32, 33 und 90)
- [236] MALINEN, R.: Behaviour of wood polysaccharides during oxygen-alkali delignification. In: *Paperi Ja Puu* 57 (1975), S. 193–204 (Zitiert auf S. 52 und 53)
- [237] MANSOURI, N. E. ; SALVADO, J.: Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. In: *Industrial Crops and Products* 24 (2006), S. 8–16 (Zitiert auf S. 215 und 218)
- [238] MANSOURI, N. E. ; YUAN, Q. ; HUANG, F.: Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. In: *Bioresources* 6 (2011), S. 2647–2662 (Zitiert auf S. 220 und 223)
- [239] MANSOURI, N. E. ; YUAN, Q. ; HUANG, F.: Synthesis and characterization of kraft lignin-based epoxy resins. In: *Bioresources* 6 (2011), S. 2492–2503 (Zitiert auf S. 223)

- [240] MANTAU, U.: Holzrohstoffbilanz Deutschland – Entwicklungen und Szenarien des Holzaufkommens und der Holzverwendung von 1987 bis 2015 / Informationssysteme für Rohstoffe und Universität Hamburg. 2012. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 243)
- [241] MARTINEZ, J. ; REGUANT, J. ; MONTERO, M. ; MONTANE, D. ; SALVADO, J. ; FARRIOL, X.: Hydrolytic pretreatment of softwood and almond shells. Degree of polymerization and enzymatic digestibility of the cellulose fraction. In: *Industrial Engineering Chemistry Research* 36 (1997), S. 688–696 (Zitiert auf S. 26 und 30)
- [242] MARTINEZ, J. M. ; REGUANT, J. ; SALVADO, J. ; FARRIOL, X.: Soda-anthraquinone pulping of a softwood mixture: applying a pseudo-kinetic severity parameter. In: *Bioresource Technology* 60 (1997), S. 161–167 (Zitiert auf S. 28, 29 und 299)
- [243] MATTINEN, M. ; SUORTTI, T. ; GOSSELINK, R. ; ARGYROPOULOS, D. ; EVTUGUIN, D. ; SUURNÄKKI, A. ; JONG, E. de ; TAMMINEN, T.: Polymerization of different lignins by laccase. In: *Bioresources* 3 (2008), S. 549–565 (Zitiert auf S. 76, 155 und 166)
- [244] MAURER, G.: Modeling the liquid–liquid equilibrium for the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions. In: *Fluid Phase Equilibria* 241 (2006), S. 86–95 (Zitiert auf S. 235)
- [245] MCCARTHY, J. ; ISLAM, A. : Lignin chemistry, technology, and utilization: a brief history. In: GLASSER, W. (Hrsg.) ; NORTHEY, R. (Hrsg.) ; SCHULTZ, T. (Hrsg.): *Lignin: Historical, biological, and material perspectives*. American Chemical Society, 2000, S. 2–99 (Zitiert auf S. 13)
- [246] MCDONOUGH, T.: The Chemistry of organosolv delignification. In: *Tappi Journal* 76 (1993), Nr. 455, S. 186–193 (Zitiert auf S. 34, 48 und 62)
- [247] MELCEROVA, A. ; MELCER, J.: Alkalische Delignifizierung und ihre Einflüsse auf die Komponenten der Fichtenrinde. In: *Zellstoff und Papier* 32 (1983), S. 151–153 (Zitiert auf S. 111)
- [248] MENDONCA, R. ; FERRAZ, A. ; COTRIM, A. R. ; SILVA, F. T. ; OLIVEIRA, S. C.: Development of mathematical models for describing organosolv pulping kinetics of fungally pretreated wood samples. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 19 (1999), Nr. 1-2, S. 99–114 (Zitiert auf S. 41)
- [249] MENDONCA, R. ; FERRAZ, A. ; KORDSACHIA, O. ; PATT, R.: Alkaline sulfite/anthraquinone pulping of pine wood chips biotreated with *Ceriporiopsis subvermispora*. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79 (2004), S. 584–589 (Zitiert auf S. 41)

- [250] MENDONCA, R. ; GUERRA, A. ; FERRAZ, A.: Delignification of pinus taeda wood chips treated with *Ceriporiopsis subvermispora* for preparing high-yield kraft pulps. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77 (2002), S. 411–418 (Zitiert auf S. 41)
- [251] MENG, X. ; GENG, W. ; REN, H. ; JIN, Y. ; CHANG, H. ; JAMEEL, H.: Enhancement of enzymatic saccharification of poplar by green liquor pretreatment. In: *Bioresources* 9 (2014), S. 3236–3247 (Zitiert auf S. 300)
- [252] METCALF, J.: Angle of repose and internal friction. In: *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 3 (1966), S. 155–161 (Zitiert auf S. 200)
- [253] MIALON, L. ; VANDERHENST, R. ; PEMBA, A. ; MILLER, S.: Polyalkylenhydroxybenzoates (PAHBs): Biorenewable Aromatic/Aliphatic Polyesters from Lignin. In: *Macromolecular Rapid Communications* 32 (2011), S. 1386–1392 (Zitiert auf S. 225 und 226)
- [254] MIN, D. ; LI, Q. ; JAMEEL, H. ; CHIANG, V. ; CHANG, H.: Comparison of pretreatment protocols for cellulose-mediated saccharification of wood derived from transgenic low-xylan lines of cottonwood (*P. trichocarpa*). In: *Biomass Bioenergy* 35 (2011), S. 3514–3521 (Zitiert auf S. 170)
- [255] MITA, N. ; TAWAKI, S. ; UYAMA, H. ; KOBAYASHI, S.: Laccase-catalyzed oxidative polymerization of phenols. In: *Macromolecular Bioscience* 3 (2003), S. 253–257 (Zitiert auf S. 155)
- [256] MOELLER, L. ; GRUENBERG, M. ; ZEHNSDORF, A. ; AURICH, A. ; BLEY, T. ; STREHLITZ, B.: Repeated fed-batch fermentation using biosensor online control for citric acid production by *Yarrowia lipolytica*. In: *Journal of Biotechnology* 153 (2011), S. 133–137 (Zitiert auf S. 214)
- [257] MONAVARI, S. ; BENNATO, A. ; GALBE, M. ; ZACCHI, G.: Improved One-Step Steam Pretreatment of SO₂-Impregnated Softwood with Time-Dependent Temperature Profile for Ethanol Production. In: *Biotechnology Progress* 26 (2010), S. 1054–1060 (Zitiert auf S. 30 und 32)
- [258] MONAVARI, S. ; GALBE, M. ; ZACCHI, G.: Impact of impregnation time and chip size on sugar yield in pretreatment of softwood for ethanol production. In: *Bioresource Technology* 1000 (2009), S. 6312–6316 (Zitiert auf S. 31 und 125)
- [259] MOONEY, C. ; MANSFIELD, S. ; TOUHY, M. ; SADDLER, J.: The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwoods. In: *Bioresource Technology* 64 (1998), S. 113–119 (Zitiert auf S. 170)

- [260] MUNOZ, C. ; MENDONCA, R. ; BAEZA, J. ; BERLIN, A. ; SADDLER, J. ; FREER, J.: Bioethanol production from bio-organosolv pulps of *Pinus radiata* and *Acacia dealbata*. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007), S. 767–774 (Zitiert auf S. 41, 92 und 299)
- [261] M.WAYMAN ; LORA, J. H.: Delignification of wood by autohydrolysis and extraction. In: *Tappi* 62 (1979), S. 113–114 (Zitiert auf S. 23)
- [262] MÜLLER, K.: Die Kiefer im nordostdeutschen Tiefland – Ökologie und Bewirtschaftung. In: *Eberswalder Forstliche Schriftenreihe Band XX-XII*. Ministerium für Ländliche Entwicklung, Umwelt und Verbraucherschutz (MLUV) des Landes Brandenburg, Referat Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, 2007 (Zitiert auf S. 4)
- [263] NAKAGAME, S. ; CHANDRA, R. ; KADLA, J. ; SADDLER, J.: Enhancing the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by increasing the carboxylic acid content of the associated lignin. In: *Biotechnology and Bioengineering* 108 (2011), S. 538–548 (Zitiert auf S. 170 und 171)
- [264] NAKANO, J. ; SCHUERCH, C.: The reaction of spruce lignin with t-butyl hypochlorite; a study of the accessibility of lignin in wood. In: *Journal of the American Chemical Society* 82 (1960), S. 1677–1682 (Zitiert auf S. 48)
- [265] N'DIAYE, S. ; RIGAL, L. ; LAROCQUE, P. ; VIDAL, P.: Extraction of hemicelluloses from poplar, *Populus tremuloides*, using an extruder-type twin-screw reactor: A feasibility study. In: *Bioresource Technology* 57 (1996), S. 61–67 (Zitiert auf S. 73, 74 und 186)
- [266] NIEMELÄ, K.: The formation of 2-hydroxy-2-cyclopenten-1-ones from polysaccharides during kraft pulping of pine wood. In: *Carbohydrate Research* 184 (1988), S. 131–137 (Zitiert auf S. 56)
- [267] NIEMELÄ, K.: Conversion of xylan, starch, and chitin into carboxylic acids by treatment with alkali. In: *Carbohydrate Research* 204 (1990), S. 37–49 (Zitiert auf S. 54, 55 und 297)
- [268] NIEMELÄ, K.: The Formation of Hydroxy Monocarboxylic Acids and Dicarboxylic Acids by Alkaline Thermochemical Degradation of Cellulose. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 48 (1990), S. 17–28 (Zitiert auf S. 55 und 297)
- [269] NIEMELÄ, K. ; SJÖSTRÖM, E.: The Conversion of Cellulose into Carboxylic Acids by a Drastic Alkali Treatment. In: *Biomass* 11 (1986), S. 215–221 (Zitiert auf S. 54, 55 und 297)
- [270] NIMZ, H.: Chemistry of potential chromophoric groups in beech lignin. In: *Tappi* 56 (1973), S. 124–126 (Zitiert auf S. 15)

- [271] NORGREN, M. ; MACKIN, S.: Sulfate and surfactants as boosters of kraft lignin precipitation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 5098–5104 (Zitiert auf S. 70, 141 und 179)
- [272] NOVALIC, S. ; KONGBANGKERD, T. ; KULBE, K.: Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electro-dialytic process. In: *Journal of Membrane Science* 166 (2000), S. 99–104 (Zitiert auf S. 233 und 234)
- [273] OBROCEA, P. ; CIMPOESU, G.: Contribution to sprucewood delignification with peroxyformic acid I. The effect of pulping temperature and time. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 32 (1998), S. 517–525 (Zitiert auf S. 35 und 36)
- [274] OH, I. ; KIM, D. ; OH, E. ; LEE, S. ; LEE, J.: Optimization and Scale-Up of Succinic Acid Production by *Mannheimia succiniciproducens* LPK7. In: *Journal of Microbiology and Biotechnology* 19 (2009), S. 167–171 (Zitiert auf S. 214)
- [275] OH, S. ; YOO, D. ; SHIN, Y. ; KIM, H. ; KIM, H. ; CHUNG, Y. ; PARK, W. ; YOUK, J.: Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. In: *Carbohydrate Research* 340 (2005), S. 2376–2391 (Zitiert auf S. 305)
- [276] ÖHMAN, F. ; WALLMO, H. ; THELIANDER, H.: Precipitation and filtration of lignin from black liquor of different origin. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 22 (2007), S. 188–193 (Zitiert auf S. 134, 136, 142, 143, 146 und 216)
- [277] ORJUELA, A. ; KOLAH, A. ; LIRA, C. ; MILLER, D.: Mixed Succinic Acid/Acetic Acid Esterification with Ethanol by Reactive Distillation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), S. 9209–9220 (Zitiert auf S. 237)
- [278] ORLYGSSON, J. ; ANDERSON, R. ; SVENSSON, B.: Alanine as an end product during fermentation of monosaccharides by Clostridium strain P2. In: *Antonie van Leeuwenhoek Journal of General and Molecular Microbiology* 68 (1995), S. 273–280 (Zitiert auf S. 214)
- [279] OVEREND, R. ; CHORNET, E.: Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A* 321 (1987), S. 523–536 (Zitiert auf S. 88)
- [280] PALONEN, H. ; THOMSEN, A. ; TENKANEN, M. ; SCHMIDT, A. ; VIKARI, L.: Evaluation of wet oxidation pretreatment for enzymatic

- hydrolysis of softwood. In: *Appl. Biochem. Biotechnol.* 117 (2004), S. 1–17 (Zitiert auf S. 29, 75, 92 und 299)
- [281] PAN, X.: Role of functional groups in lignin inhibition of enzymatic hydrolysis of cellulose to glucose. In: *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2 (2008), S. 25–32 (Zitiert auf S. 170)
- [282] PAN, X. ; ARATO, C. ; GILKES, N. ; GREGG, D. ; MABEE, W. ; PYE, K. ; XIAO, Z. ; ZHANG, X. ; SADDLER, J.: Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. In: *Biotechnology and Bioengineering* 90 (2005), S. 473–481 (Zitiert auf S. 37, 38 und 174)
- [283] PAN, X. ; GILKES, N. ; SADDLER, J.: Effect of acetyl groups on enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. In: *Holzforschung* 60 (2006), S. 398–401 (Zitiert auf S. 35 und 36)
- [284] PAN, X. ; SADDLER, J.: Effect of replacing polyol by organosolv and kraft lignin on the property and structure of rigid polyurethane foam. In: *Biotechnology for Biofuels* 6 (2013), S. 12 (Zitiert auf S. 222)
- [285] PAN, X. ; SANO, Y.: Atmospheric acetic acid pulping of rice straw IV: Physico-chemical characterization of acetic acid lignins from rice straw and woods. In: *Holzforschung* 53 (1999), S. 511–518 (Zitiert auf S. 35, 36 und 139)
- [286] PAN, X. ; XIE, D. ; YU, R. ; LAM, D. ; SADDLER, J.: Pretreatment of lodgepole pine killed by mountain pine beetle using the ethanol organosolv process: fractionation and process optimization. In: *Industrial Engineering Chemistry Research* 46 (2007), S. 2609–2617 (Zitiert auf S. 37, 38, 39, 92, 94, 130 und 299)
- [287] PARAJO, J. ; ALONSO, J. ; VAZQUEZ, D.: On the behaviour of lignin and hemicelluloses during the acetosolv processing of wood. In: *Bioresource Technology* 46 (1993), S. 233–240 (Zitiert auf S. 300)
- [288] PARAJO, J. ; ALONSO, J. ; VAZQUEZ, D. ; SANTOS, V.: Optimization of catalysed acetosolv fractionation of pine wood. In: *Holzforschung* 47 (1993), S. 188–196 (Zitiert auf S. 35, 139 und 299)
- [289] PARK, N. ; KIM, H. ; KOO, B. ; YEO, H. ; CHOI, I.: Organosolv pretreatment with various catalysts for enhancing enzymatic hydrolysis of pitch pine *Pinus rigida*. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 7046–7053 (Zitiert auf S. 39, 170 und 171)

- [290] PASZNER, L. ; BEHERA, N.: Topochemistry of softwood delignification by alkali earth metal salt catalysed organosolv pulping. In: *Holzfor-schung* 43 (1989), S. 159–168 (Zitiert auf S. 34, 37 und 299)
- [291] PAVASARS, I. ; HAGBERG, J. ; BOREN, H. ; ALLARD, B.: Alkaline degradation of cellulose: mechanisms and kinetics. In: *Journal of Poly-mers and the Environment* 11 (2003), S. 39–47 (Zitiert auf S. 49 und 51)
- [292] PETERS, D. ; ULBER, R. ; WAGEMANN, K.: Die deutsche Roadmap Bioraffinerien. In: *Chemie in unserer Zeit* 48 (2014), S. 46–59 (Zitiert auf S. 3 und 246)
- [293] PEZOA, R. ; CORTINEZ, V. ; HYVÄRINEN, S. ; REUNANEN, M. ; HEM-MING, J. ; LIENQUEO, M. ; SALAZAR, O. ; CARMONA, R. ; GARCIA, A. ; MURZIN, D. ; MIKKOLA, J.: Use of ionic liquids in the pretreatment of forest and agricultural residues for the production of bioethanol. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 44 (2010), S. 165–172 (Zitiert auf S. 41 und 42)
- [294] POLLEY, H. ; HENNIG, P. ; SCHWITZGEBEL, F. ; KRIEBITZSCH, W.: Bundeswaldinventur² – Alle Ergebnisse und Berichte / Bundesminister-ium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. 2004. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 4)
- [295] POTENTE, H. ; SCHÖPPNER, V.: A throughput model for grooved bush extruders. In: *International Polymer Processing* 10 (1995), S. 289–295 (Zitiert auf S. 200 und 201)
- [296] POTH, S. ; MONZON, M. ; TIPPKÖTTER, N. ; ULBER, R.: Prozessinte-gration von Hydrolyse und Fermentation von Cellulose-Faserstoff. In: *Chemie Ingenieur Technik* 82 (2010), S. 135–139 (Zitiert auf S. 178)
- [297] PRASETYO, E. ; KUDANGA, T. ; OSTERGAARD, L. ; RENCORET, J. ; GUTIERREZ, A. ; RIO, J. del ; SANTOS, J. ; NIETO, L. ; JIMENEZ-BARBERO, J. ; MARTINEZ, A. ; LI, J. ; GELLERSTEDT, G. ; LEPIFRE, S. ; SILVA, C. ; KIM, S. ; CAVACO-PAULO, A. ; KLAUSEN, B. ; LUTNAES, B. ; NYANHONGO, G. ; GUEBITZ, G.: Polymerization of lignosulpho-nates by the laccase-HBT (1-hydroxybenzotriazole) system improves dispersibility. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 5054–5062 (Zitiert auf S. 155)
- [298] PRETSCH, E. ; BÜHLMANN, P. ; BADERTSCHER, M.: *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Springer, 2010 (Zitiert auf S. 304)
- [299] PRINSEN, P. ; RENCORET, J. ; GUTIERREZ, A. ; LIITIÄ, T. ; TAM-MINEN, T. ; COLODETTE, J. ; BERBIS, M. ; JIMENEZ-BARBERO, J. ;

- MARTINEZ, A. ; RIO, J. del: Modification of the lignin structure during alkaline delignification of eucalyptus wood by kraft, soda-AQ, and soda-O₂ cooking. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), S. 15702–15712 (Zitiert auf S. 23 und 66)
- [300] PU, Q. ; MCKEAN, W. ; GUSTAFSON, R.: Kinetic model of softwood kraft pulping and simulation of RDH process. In: *Appita* 44 (1991), S. 399–404 (Zitiert auf S. 99)
- [301] PYE, E. ; LORA, J.: The Alcell™ process - a proven alternative to kraft pulping. In: *Tappi Journal* 74 (1991), S. 113–118 (Zitiert auf S. 37 und 245)
- [302] RASCHKA, A. ; CARUS, M.: Stoffliche Nutzung von Biomasse - Basisdaten für Deutschland, Europa und die Welt / nova-Institut GmbH. 2012. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 241, 242 und 243)
- [303] RAUTIAINEN, R. ; ALEN, R.: Influence of cooking conditions on the properties of first-thinning scots pine (*Pinus sylvestris*) kraft pulp. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 43 (2009), S. 281–286 (Zitiert auf S. 99)
- [304] RAUWENDAAL, C.: *Polymer Extrusion*. Hanser, 1994 (Zitiert auf S. 190, 193, 194 und 199)
- [305] REKUNEN, S. ; JUTILA, E. ; LÄHTEENMÄKI, E. ; LÖNNBERG, B. ; VIRKOLA, N.: Examination of reaction kinetics in kraft cooking. In: *Paperi Ja Puu – Papper och Trä* 62 (1980), S. 80–90 (Zitiert auf S. 89 und 98)
- [306] REN, Y. ; WANG, J. ; LIU, Z. ; REN, Y. ; LI, G.: Hydrogen production from the monomeric sugars hydrolyzed from hemicellulose by *Enterobacter aerogenes*. In: *Renewable Energy* 34 (2009), S. 2774–2779 (Zitiert auf S. 214)
- [307] RICHARDS, G. ; SEPHTON, H.: The Alkaline Degradation of Polysaccharides. Part I. Soluble Products of the Action of Sodium Hydroxide on Cellulose. In: *Journal of the Chemical Society* (1957), S. 4492–4499 (Zitiert auf S. 49)
- [308] RITTSTIEG, K. ; SUURNAKKI, A. ; SUORTTI, T. ; KRUIUS, K. ; GUEBITZ, G. ; BUCHERT, J.: Investigations on the laccase-catalyzed polymerization of lignin model compounds using size-exclusion HPLC. In: *Enzyme and Microbial Technology* 31 (2002), S. 403–410 (Zitiert auf S. 155 und 156)

- [309] RITTSTIEG, K. ; SUURNÄKKI, A. ; SUORTTI, T. ; KRUIUS, K. ; GUEBITZ, G. ; BUCHERT, J.: Polymerization of guaiacol and a phenolic β -O-4-substructure by *Trametes hirsuta* laccase in the presence of ABTS. In: *Biotechnology Progress* 19 (2003), S. 1505–1509 (Zitiert auf S. 77)
- [310] RODRIGUES, J. ; FAIX, O. ; PEREIRA, H.: Determination of lignin content of Eucalyptus globulus wood using FTIR spectroscopy. In: *Holzforschung* 52 (1998), Nr. 1, S. 46–50 (Zitiert auf S. 253)
- [311] ROMANI, A. ; GARROTE, G. ; LOPEZ, F. ; PARAJO, J.: *Eucalyptus globulus* wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 5896–5904 (Zitiert auf S. 300)
- [312] ROVIO, S. ; KALLIOINEN, A. ; TAMMINEN, T. ; HAKOLA, M. ; LESKELÄ, M. ; SIIKA-AHO, M.: Catalysed alkaline oxidation as a wood fractionation technique. In: *Bioresources* 7 (2012), S. 756–776 (Zitiert auf S. 30 und 161)
- [313] RUDOLF, A. ; ALKASRAWI, M. ; ZACCHI, G. ; LIDEN, G.: A comparison between batch and fed-batch simultaneous saccharification and fermentation of steam pretreated spruce. In: *Enzyme and Microbial Technology* 37 (2005), S. 195–204 (Zitiert auf S. 178)
- [314] RUIZ, R. ; EHRMANN, T.: Laboratory Analytical Procedure 002: Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography. In: *Chemical Analysis and Testing Task*. National Renewable Energy Laboratory, 1996 (Zitiert auf S. 74)
- [315] RUIZ, R. ; EHRMANN, T.: Laboratory Analytical Procedure 014: Dilute Acid Hydrolysis Procedure for Determination of Total Sugars in the Liquid Fraction of Process Samples. In: *Chemical Analysis and Testing Task*. National Renewable Energy Laboratory, 1996 (Zitiert auf S. 77)
- [316] SAKAKIBARA, A.: A Structural Model of Softwood Lignin. In: *Wood Science and Technology* 14 (1980), S. 89–100 (Zitiert auf S. 13, 14 und 15)
- [317] SANNIGRAHI, P. ; MILLER, S. ; RAGAUSKAS, A.: Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in loblolly pine. In: *Carbohydrate Research* 345 (2010), S. 965–970 (Zitiert auf S. 37, 38, 39, 92, 94, 130, 218 und 299)
- [318] SANNIGRAHI, P. ; RAGAUSKAS, A. ; MILLER, S.: Effects of two-stage dilute acid pretreatment on the structure and composition of lignin and cellulose in Loblolly pine. In: *Bioenergy Research* 1 (2008), S. 205–214 (Zitiert auf S. 47 und 299)

- [319] SARKANEN, K. ; CHANG, H. ; ALLAN, G.: Species variation in lignins. II. Conifer lignins. In: *Tappi* 50 (1967), S. 583–587 (Zitiert auf S. 13)
- [320] SARKANEN, K. ; CHANG, H. ; ALLAN, G.: Species variation in lignins. III. Hardwood lignins. In: *Tappi* 50 (1967), S. 587–590 (Zitiert auf S. 13)
- [321] SCHAFFNER, F. ; PONTAHER, P. ; SANCHEZ, V. ; LUTIN, F.: Comparison of diester waste treatment by conventional and bipolar electro-dialysis. In: *Desalination* 170 (2004), S. 113–121 (Zitiert auf S. 234)
- [322] SCHILD, G. ; SIXTA, H. ; TESTOVA, L.: Multifunctional alkaline pulping, delignification and hemicellulose extraction. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 44 (2010), S. 35–45 (Zitiert auf S. 53)
- [323] SCHUERCH, C.: The solvent properties of liquids and their relation to the solubility, swelling, isolation and fractionation of lignin. In: *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952), S. 5061–5067 (Zitiert auf S. 46)
- [324] SCHWANNINGER, M. ; RODRIGUES, J. ; PEREIRA, H. ; HINTERSTOISSER, B.: Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. In: *Vibrational Spectroscopy* 36 (2004), S. 23–40 (Zitiert auf S. 305)
- [325] SCHÖPPNER, V.: Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3. In: *Nr. 715 Verfahrenstechnische Auslegung von Extrusionsanlagen*. VDI Verlag GmbH, 2001 (Zitiert auf S. 190, 313, 314 und 316)
- [326] SELLERS, T. ; MCGINNIS, G. ; RUFFIN, T. ; JANIGA, E.: Lignin-modified phenol-formaldehyde resin development for fiberboard. In: *Forest Products Journal* 54 (2004), S. 45–51 (Zitiert auf S. 220)
- [327] SHAHBAZI, A. ; LI, Y. ; MIMS, M.: Application of sequential aqueous steam treatments to the fractionation of softwood. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 121-124 (2005), S. 973–987 (Zitiert auf S. 32)
- [328] SINGH, D. ; GUPTA, R. ; KUMAR, V.: Experimental Studies of Industrial-Scale Reactive Distillation Finishing Column Producing Ethyl Acetate. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), S. 10448–10456 (Zitiert auf S. 236)
- [329] SJOESTROEM, E.: The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes. In: *Tappi* 60 (1977), Nr. 9, S. 151–154 (Zitiert auf S. 49, 50, 51, 52, 54, 109, 121 und 297)

- [330] SJÖSTRÖM, E.: Carbohydrate degradation products from alkaline treatment of biomass. In: *Biomass and Bioenergy* 1 (1991), S. 61–64 (Zitiert auf S. 54, 55, 237 und 297)
- [331] SLUITER, A. ; RUIZ, R. ; SCARLATA, C. ; SLUITER, J. ; TEMPLETON, D.: Laboratory Analytical Procedure: Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure. In: *Chemical Analysis and Testing Task*. National Renewable Energy Laboratory, 2005 (Zitiert auf S. 74)
- [332] SONG, T. ; PRANOVICH, A. ; SUMERSKIY, I. ; HOLMBOM, B.: Extraction of galactoglucomannan from spruce wood with pressurised hot water. In: *Holzforschung* 62 (2008), S. 659–666 (Zitiert auf S. 73 und 74)
- [333] SULTANA, A. ; KUMAR, A.: Optimal configuration and combination of multiple lignocellulosic biomass feedstocks delivery to a biorefinery. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 9947–9956 (Zitiert auf S. 245)
- [334] SUN, R. ; TOMKINSON, J. ; BOLTON, J.: Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. In: *Polymer Degradation and Stability* 63 (1999), S. 195–200 (Zitiert auf S. 136, 144 und 145)
- [335] SUN, Y. ; CHENG, J.: Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. In: *Bioresource Technology* 83 (2002), S. 1–11 (Zitiert auf S. 176)
- [336] SUNDIN, J. ; HARTLER, N.: Precipitation of kraft lignin by metal cations in alkaline solutions. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 15 (2000), S. 306–312 (Zitiert auf S. 67, 72, 134, 143 und 144)
- [337] SURMA-SLUSARSKA, B. ; SUREWICZ, W.: Conversion of anthraquinone and its balance in alkaline pulping of pine wood. In: *Paperi Ja Puu – Papper och Trä* 65 (1983), S. 759–762 (Zitiert auf S. 29)
- [338] SÖDERSTRÖM, J. ; GALBE, M. ; ZACCHI, G.: Effect of washing on yield in one- and two-step steam pretreatment of softwood for production of ethanol. In: *Biotechnology Progress* 20 (2004), S. 744–749 (Zitiert auf S. 31, 32 und 299)
- [339] TANIGUCHI, M. ; TOKUNAGA, T. ; HORIUCHI, K. ; HOSHINO, K. ; SAKAI, K. ; TANAKA, T.: Production of L-lactic acid from a mixture of xylose and glucose by co-cultivation of lactic acid bacteria. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 66 (2004), S. 160–165 (Zitiert auf S. 214)

- [340] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY: T 236 om-99 – Kappa number of pulp. In: *TAPPI test methods*. 1999 (Zitiert auf S. 77)
- [341] TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY: T 222 om-02 – Acid-insoluble lignin in wood and pulp. In: *TAPPI test methods*. 2002 (Zitiert auf S. 74)
- [342] TECNON ORBICHEM: Phenol. In: *Chem-Net Facts* November (2013) (Zitiert auf S. 221)
- [343] TEJADO, A. ; PENA, C. ; LABIDI, J. ; ECHEVERRIA, J. ; MONDRAGON, I.: Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. In: *Bioresource Technology* 98 (2007), S. 1655–1663 (Zitiert auf S. 221)
- [344] TELEMAN, A. : Hemicelluloses and pectins. In: EK, M. (Hrsg.) ; GELLERSTEDT, G. (Hrsg.) ; HENRIKSSON, G. (Hrsg.): *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 1 – Wood Chemistry and Biotechnology*. De Gruyter, 2009 (Zitiert auf S. 10, 11, 12, 18, 53 und 91)
- [345] TELEMAN, A. ; HARJUNPÄÄ, V. ; TENKANEN, M. ; BUCHERT, J. ; HAUSALO, T. ; DRAKENBERG, T. ; VUORINEN, T.: Characterisation of 4-deoxy- β -L-threo-hex-4-enopyranosyluronic acid attached to xylan in pine kraft pulp and pulping liquor by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. In: *Carbohydrate Research* 272 (1995), S. 55–71 (Zitiert auf S. 52)
- [346] TERASHIMA, N. ; KITANO, K. ; KOJIMA, M. ; YOSHIDA, M. ; YAMAMOTO, H. ; WESTERMARK, U.: Nanostructural assembly of cellulose, hemicellulose, and lignin in the middle layer of secondary wall of ginkgo tracheid. In: *Journal of Wood Science* 55 (2009), S. 409–416 (Zitiert auf S. 20, 21 und 22)
- [347] THOMPSON, B. ; STURGEOFF, L. ; GOYAL, G. ; HANNA, R.: Boosting pulp yield of western softwood with anthraquinone/polysulfide kraft pulping. In: *Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium*, 1998 (Zitiert auf S. 26)
- [348] THRING, R. ; VANDERLAAN, M. ; GRIFFIN, S.: Polyurethanes from alcell[®] lignin. In: *Biomass and Bioenergy* 13 (1997), S. 125–132 (Zitiert auf S. 219 und 222)
- [349] TIMMEL, T.: Wood hemicelluloses 1. In: *Advances in Carbohydrate Chemistry* 19 (1964), S. 247–302 (Zitiert auf S. 74)
- [350] TODD, D. : Features of Extruder Reactors. In: XANTHOS, M. (Hrsg.): *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. Hanser, 1992, S. 203–226 (Zitiert auf S. 186)

- [351] TOMANI, P.: The LignoBoost process. In: *Cellulose Chemistry and Technology* 44 (2009), S. 53–58 (Zitiert auf S. 27)
- [352] TRIVEDI, G. ; SHAH, B. ; ADHIKARY, S. ; INDUSEKHAR, V. ; RANGARAJAN, R.: Studies on bipolar membranes. Part II. Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide. In: *Reactive & Functional Polymers* 32 (1997), S. 209–215 (Zitiert auf S. 231, 233 und 234)
- [353] ULOTH, V. ; WEARING, J.: Kraft lignin recovery: acid precipitation versus ultrafiltration. Part I: laboratory test results. In: *Pulp & Paper Canada* 90 (1989), S. T310–T314 (Zitiert auf S. 136, 137 und 146)
- [354] USMANI, T. ; TAHIR, M. ; AHMED, M. A. ; ALVI, S. K.: Catalyzed organosolv delignification of an indigenous wood - partal (*Picea morinda*). In: *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 23 (2001), S. 210–214 (Zitiert auf S. 35 und 139)
- [355] VALENTIN, L. ; KLUCZEK-TURPEINEN, B. ; WILLFÖR, S. ; HEMMING, J. ; HATAKKA, A. ; STEFFEN, K. ; TUOMELA, M.: Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: Potential substrate for bioremediation. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 2203–2209 (Zitiert auf S. 18 und 79)
- [356] VAZQUEZ, D. ; LAGE, M.: Fractionation of eucalyptus wood in acetic acid media. In: *Bioresource Technology* 40 (1992), S. 131–136 (Zitiert auf S. 139 und 300)
- [357] VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E. V.: Rohstoffbasis der chemischen Industrie: Daten und Fakten. 2012. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 2)
- [358] VETTER, G. : Charakterisierung von Fluiden und Schüttgütern für Dosieranwendungen. In: VETTER, G. (Hrsg.): *Handbuch Dosieren*. Vulkan, 2001, S. 39–69 (Zitiert auf S. 195)
- [359] VIELL, J. ; WULFHORST, H. ; SCHMIDT, T. ; COMMANDEUR, U. ; FISCHER, R. ; SPIESS, A. ; MARQUARDT, W.: An efficient process for the saccharification of wood chips by combined ionic liquid pretreatment and enzymatic hydrolysis. In: *Bioresource Technology* 146 (2013), S. 144–151 (Zitiert auf S. 23, 41, 42 und 218)
- [360] VRIJE, T. de ; HAAS, G. de ; TAN, G. ; KEIJERS, R. ; CLAASSEN, P.: Pretreatment of *Miscanthus* for hydrogen production by *Thermotoga elfii*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002), S. 1381–1390 (Zitiert auf S. 185)

- [361] VROOM, K.: The "H"factor: A means of expressing cooking times and temperatures as a single variable. In: *Pulp and Paper Magazine of Canada* 58 (1957), S. 228–231 (Zitiert auf S. 88)
- [362] WADA, M. ; IKE, M. ; TOKUYASU, K.: Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. In: *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010), S. 543–548 (Zitiert auf S. 171)
- [363] WALLIS, A. F. A.: Wood pulping with mono-, di- and triethanolamine. In: *Appita* 31 (1978), S. 443–448 (Zitiert auf S. 23 und 40)
- [364] WALLIS, A. F. A.: Wood pulping with monoethanolamine in pressure vessels. In: *Appita* 33 (1980), S. 351–355 (Zitiert auf S. 40)
- [365] WALLMO, H. ; RICHARDS, T. ; THELIANDER, H.: An investigation of process parameters during lignin precipitation from kraft black liquors: a step towards an optimised precipitation operation. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 24 (2009), S. 158–164 (Zitiert auf S. 116, 134, 136, 142 und 143)
- [366] WALLMO, H. ; THELIANDER, H. ; JÖNSSON, A. ; WALLBERG, O. ; LINDGREN, K.: The influence of hemicelluloses during the precipitation of lignin in kraft black liquor. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 24 (2009), S. 165–171 (Zitiert auf S. 27, 114 und 146)
- [367] WALTHERS, T. ; HENSIRISAK, P. ; AGBLEVOR, F.: Model compound studies - influence of aeration and hemicellulosic sugars on xylitol production by *Candida tropicalis*. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 91-93 (2001), S. 423–435 (Zitiert auf S. 214)
- [368] WANG, C. ; ZHANG, H. ; CAI, H. ; ZHOU, Z. ; CHEN, Y. ; CHEN, Y. ; OUYANG, P.: Succinic Acid Production from Corn Cob Hydrolysates by Genetically Engineered *Corynebacterium glutamicum*. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 172 (2014), S. 340–350 (Zitiert auf S. 214)
- [369] WANG, G. ; CHEN, H.: Fractionation of alkali-extracted lignin from steam-exploded stalk by gradient acid precipitation. In: *Separation and Purification Technology* 105 (2013), S. 98–105 (Zitiert auf S. 26, 67, 70, 71, 93, 133 und 141)
- [370] WANG, M. ; LEITCH, M. ; XU, C.: Synthesis of phenol-formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins. In: *European Polymer Journal* 45 (2009), S. 3380–3388 (Zitiert auf S. 215 und 220)

- [371] WANG, Z. ; LUO, Y. ; YU, P.: Recovery of organic acids from waste salt solutions derived from the manufacture of cyclohexanone by electrodialysis. In: *Journal of Membrane Science* 280 (2006), S. 134–137 (Zitiert auf S. 233)
- [372] WEGENER, G.: Beitrag zur Charakterisierung der Natriumchlorit-Delignifizierung von Fichtenholz III. Lignin-Polysaccharid-Komplexe in Chlorit-Auflösungen. In: *Das Papier* 30 (1976), S. 177–185 (Zitiert auf S. 16)
- [373] WESTERMARK, U. ; LIDBRANDT, O. ; ERIKSSON, I.: Lignin distribution in spruce (*Picea abies*) determined by mercurization with SEM-EDXA technique. In: *Wood Science and Technology* 22 (1988), S. 243–250 (Zitiert auf S. 20)
- [374] WEYDA, I. ; LUBECK, M. ; AHRING, B. ; LUBECK, P.: Point mutation of the xylose reductase (XR) gene reduces xylitol accumulation and increases citric acid production in *Aspergillus carbonarius*. In: *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 41 (2014), S. 733–739 (Zitiert auf S. 214)
- [375] WIENHAUS, O. ; BERNACZYK, Z. ; PECINA, H.: Untersuchungen zur Fällung von Lignin aus Sulfatschwarzlaugen, insbesondere mit Kohlendioxid. In: *Das Papier* 44 (1990), S. 563–569 (Zitiert auf S. 26, 141, 142 und 143)
- [376] WIGELL, A. ; BRELID, H. ; THELIANDER, H.: Degradation/dissolution of softwood hemicellulose during alkaline cooking at different temperatures and alkali concentrations. In: *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 22 (2007), S. 488–494 (Zitiert auf S. 79 und 90)
- [377] WILKENS, M. ; PEUKER, U.: Grundlagen und aktuelle Entwicklungen der Filterkuchenwaschung. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), S. 1873–1884 (Zitiert auf S. 217 und 251)
- [378] WORSTER, H.: The present and future of alkaline pulping. In: *Pulp & Paper Canada* 75 (1974), S. 45–50 (Zitiert auf S. 27, 28 und 111)
- [379] WU, M.: Analysing terminal facilities for biomass operations. In: *Port Technology International* 60 (2013), S. 51–54 (Zitiert auf S. 200 und 201)
- [380] WU, S. ; CHANG, H. ; JAMEEL, H. ; PHILIPS, R.: Novel green liquor pretreatment of loblolly pine chips to facilitate enzymatic hydrolysis into fermentable sugars for ethanol production. In: *Journal of Wood Chemistry and Technology* 30 (2010), S. 205–218 (Zitiert auf S. 23, 28, 80 und 299)

- [381] XIAO, Z. ; WANG, X. ; HUANG, Y. ; HUO, F. ; ZHU, X. ; XI, L. ; LU, J.: Thermophilic fermentation of acetoin and 2,3-butanediol by a novel *Geobacillus* strain. In: *Biotechnology for Biofuels* 5 (2012), S. 88 (Zitiert auf S. 214)
- [382] XIN, F. ; WU, Y. ; HE, J.: Simultaneous Fermentation of Glucose and Xylose to Butanol by *Clostridium sp.* strain BOH3. In: *Applied and Environmental Microbiology* 80 (2014), S. 4771–4778 (Zitiert auf S. 214)
- [383] XU, Y. ; LI, K. ; ZHANG, M.: Lignin precipitation on the pulp fibers in the ethanol-based organosolv pulping. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 301 (2007), S. 255–263 (Zitiert auf S. 39)
- [384] YAMAMOTO, M. ; IAKOVLEV, M. ; VAN HEININGEN, A.: Total mass balances of SO₂-ethanol-water (SEW) fractionation of forest biomass. In: *Holzforschung* 65 (2011), S. 559–565 (Zitiert auf S. 23, 38, 213 und 299)
- [385] YAMAMOTO, M. ; IAKOVLEV, M. ; VAN HEININGEN, A.: Kinetics of SO₂-ethanol-water (SEW) fractionation of hardwood and softwood biomass. In: *Bioresource Technology* 155 (2014), S. 307–313 (Zitiert auf S. 23, 38 und 299)
- [386] YAN, D. ; WANG, C. ; ZHOU, J. ; LIU, Y. ; YANG, M. ; XING, J.: Construction of reductive pathway in *Saccharomyces cerevisiae* for effective succinic acid fermentation at low pH value. In: *Bioresource Technology* 156 (2014), S. 232–239 (Zitiert auf S. 214)
- [387] YAO, X. ; HUANG, K. ; CHEN, H. ; LI, S.: Employing Top-Bottom Recycled Reactive Distillation to the Separations of Adipic Acid and Glutaric Acid Esterifications. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), S. 16870–16879 (Zitiert auf S. 237)
- [388] YAWALATA, D. ; PASZNER, L.: Characteristics of NAEM salt-catalyzed alcohol organosolv pulping as a biorefinery. In: *Holzforschung* 60 (2006), S. 239–244 (Zitiert auf S. 37 und 299)
- [389] YE, L. ; BIN HUDARI, M. ; ZHOU, X. ; ZHANG, D. ; LI, Z. ; WU, J.: Conversion of acid hydrolysate of oil palm empty fruit bunch to L-lactic acid by newly isolated *Bacillus coagulans* JI12. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 97 (2013), S. 4831–4838 (Zitiert auf S. 214)
- [390] YEH, A. ; JAW, Y.: Modeling residence time distributions for single screw extrusion process. In: *Journal of Food Engineering* 35 (1998), S. 211–232 (Zitiert auf S. 187, 188 und 205)

- [391] YOO, J. ; ALAVI, S. ; VADLANI, P. ; AMANOR-BOADU, V.: Thermo-mechanical extrusion pretreatment for conversion of soybean hulls to fermentable sugars. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 7583–7590 (Zitiert auf S. 184 und 185)
- [392] YOSHIDA, H. ; MÖRCK, R. ; KRINGSTAD, K. ; HATAKEYAMA, H.: Kraft Lignin in Polyurethanes I. Mechanical Properties of Polyurethanes from a Kraft Lignin-Polyether Triol-Polymeric MDI System. In: *Journal of Applied Polymer Science* 34 (1987), S. 1187–1198 (Zitiert auf S. 218 und 222)
- [393] YOSHIDA, H. ; MÖRCK, R. ; KRINGSTAD, K. ; HATAKEYAMA, H.: Kraft Lignin in Polyurethanes. II. Effects of the Molecular Weight of Kraft Lignin on the Properties of Polyurethanes from a Kraft Lignin-Polyether Triol-Polymeric MDI System. In: *Journal of Applied Polymer Science* 40 (1990), S. 1819–1832 (Zitiert auf S. 222)
- [394] YU, M. ; WANG, G. ; LIU, C. ; A, R.: Precipitation of lignosulphonates from SPORL liquid by calcium hydroxide treatment. In: *Bioresources* 7 (2012), S. 868–877 (Zitiert auf S. 33 und 34)
- [395] YU, Z. ; JAMEEL, H. ; CHANG, H. ; PARK, S.: The effect of delignification of forest biomass on enzymatic hydrolysis. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 9083–9089 (Zitiert auf S. 80 und 171)
- [396] ZEMEK, J. ; KOSIKOVA, B. ; AUGUSTIN, J. ; JONIAK, D.: Antibiotic properties of lignin components. In: *Folia Microbiologica* 24 (1979), S. 483–486 (Zitiert auf S. 231)
- [397] ZETZL, C. ; GAIROLA, K. ; KIRSCH, C. ; PEREZ-CANTU, L. ; SMIRNOVA, I.: Ein-Reaktor-Konzept zur Hochdruckfraktionierung lignocellulosehaltiger Biomasse. In: *Chemie Ingenieur Technik* 84 (2012), S. 27–35 (Zitiert auf S. 218)
- [398] ZHANG, S. ; KESHWANI, D. ; XU, Y. ; HANNA, M.: Alkali combined extrusion pretreatment of corn stover to enhance enzyme saccharification. In: *Industrial Crops and Products* 37 (2012), S. 352–357 (Zitiert auf S. 185)
- [399] ZHANG, Y. ; ZHANG, Y. ; TANG, L.: Effect of PEG400 on cellulase catalysis in the lignocellulose saccharification processes. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 86 (2011), S. 115–120 (Zitiert auf S. 169)
- [400] ZHAO, X. ; SONG, Y. ; LIU, D.: Enzymatic hydrolysis and simultaneous saccharification and fermentation of alkali/peracetic acid-pretreated sugarcane bagasse for ethanol and 2,3-butanediol production. In: *Enzyme and Microbial Technology* 49 (2011), S. 413–419 (Zitiert auf S. 214)

- [401] ZHU, J. ; PAN, X. ; WANG, G. ; GLEISNER, R.: Sulfite pretreatment (SPORL) for robust enzymatic saccharification of spruce and red pine. In: *Bioresource Technology* 100 (2009), S. 2411–2418 (Zitiert auf S. 33, 80, 92 und 299)
- [402] ZHU, J. ; ZHU, W. ; OBRYAN, P. ; DIEN, B. ; TIAN, S. ; GLEISNER, R. ; PAN, X.: Ethanol production from SPORL-pretreated lodgepole pine: preliminary evaluation of mass balance and process energy efficiency. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 86 (2010), S. 1355–1365 (Zitiert auf S. 33, 80, 92, 153, 167, 243 und 299)
- [403] ZHU, W. ; THELIANDER, H.: Equilibrium of lignin precipitation. In: *Proceedings of the 16th ISWFPC*, 2011 (Zitiert auf S. 116, 134, 136, 139 und 144)
- [404] ZIESING, H.: Energieverbrauch in Deutschland im Jahr 2013 / Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e. V. 2014. – Forschungsbericht (Zitiert auf S. 2)

Anhang A

Daten

A.1 Polysaccharidabbau

Tabelle A.1: In der Fachliteratur berichtete Zusammensetzungen (Anteile in %) der durch alkalischen Abbau von Lignocellulose bzw. Polysaccharidstandards entstandenen (Hydroxy-)Carbonsäuregemische. $Y = \frac{m_{\text{Säuren}}}{m_{\text{Rohstoff}}} [\%]$, 1 = Ameisensäure, 2 = Essigsäure, 3 = Glycolsäure, 4 = Milchsäure, 5 = 2-Hydroxybutansäure, 6 = 2,4-Dihydroxybutansäure, 7 = 2-Hydroxy-2-methylpropansäure, 8 = 2-Hydroxypentansäure, 9 = 2,5-Dihydroxypentansäure, 10 = 2,4,5-Trihydroxypentansäure, 11 = Xyloisosaccharinsäure, 12 = Anhydroisosaccharinsäure, 13 = Glucoisosaccharinsäure, 14 = 2-Hydroxypentandisäure, 15 = 2,5-Dihydroxyhexandisäure, 16 = 2,6-Dihydroxyheptandisäure, Stroh = Roggenstroh, Nadel = Nadelholz, Laub = Laubholz, Cell = Cellulose.

c_{OH^-} $T [^\circ\text{C}]$	Kiefer 0,5 M 150	Kiefer Kraft Kraft	Birke Kraft Kraft	Stroh 3 M 190	Nadel Kraft Kraft	Laub Kraft Kraft	Cell 3 M 260	Xylan 1 M 190	Cell 1 M 190	Cell 2 M 240	Kiefer Soda Soda	Kiefer 1,4 M 230	Birke 1,1 M 162	Laub 1,4 M 165	Nadel 1,4 M 170
Y [%]		17	19	46	16	14	95	54	63	29		17	20	16	16
1	18,6	16,2	12,1				10,0			14,0	15,4	14,1	13,8	13,4	13,5
2	19,4	11,4	28,9				2,0			2,8	14,6	14,4	39,0	34,0	11,0
3	5,2	3,2	4,1	2,2	9,4	11,1	3,6	3,5	2,7	5,2	8,7	7,2	4,4	3,0	7,0
4	7,9	10,7	10,6	22,0	12,5	11,1	21,2	21,6	13,7	41,6	11,0	11,4	5,0	6,9	10,5
5	1,9	4,3	15,9	8,8	6,3	25,9	3,8	22,7		9,1	2,9	2,5	7,1	9,9	3,3
6	1,9						2,1	1,5	2,7			0,9			
7							4,3								
8							2,1			5,2					
9	10,4	2,7	2,0	4,4	12,5	3,7	3,6	1,8	8,3		6,2	6,1	2,1	2,7	3,3
10	2,2			4,4	3,1	7,4	1,9	7,2			5,1	3,5	3,2		
11	1,1	4,1	11,4	6,6	6,3	11,1		13,7			1,5	1,4	7,8	7,9	9,3
12	1,2						7,9			1,7	1,3	1,2			
13	18,3	38,7	9,0	16,5	34,4	14,8	1,6			32,9	20,5	24,6	7,1	18,1	39,3
14				3,3			7,2	3,3				1,3			
15				6,6			6,9			6,0					
16				4,4			3,0	4,8							
sonstige	11,9	8,7	6,0	20,9	18,8	14,8	30,9	16,5	17,5	1,5	12,8	11,4	10,5	4,1	2,8
Referenz	[9]	[329]	[329]	[330]	[330]	[330]	[268]	[267]	[269]	[192]	[11]	[8]	[194]	[133]	[133]

A.2 Lignocellulosefraktionierung

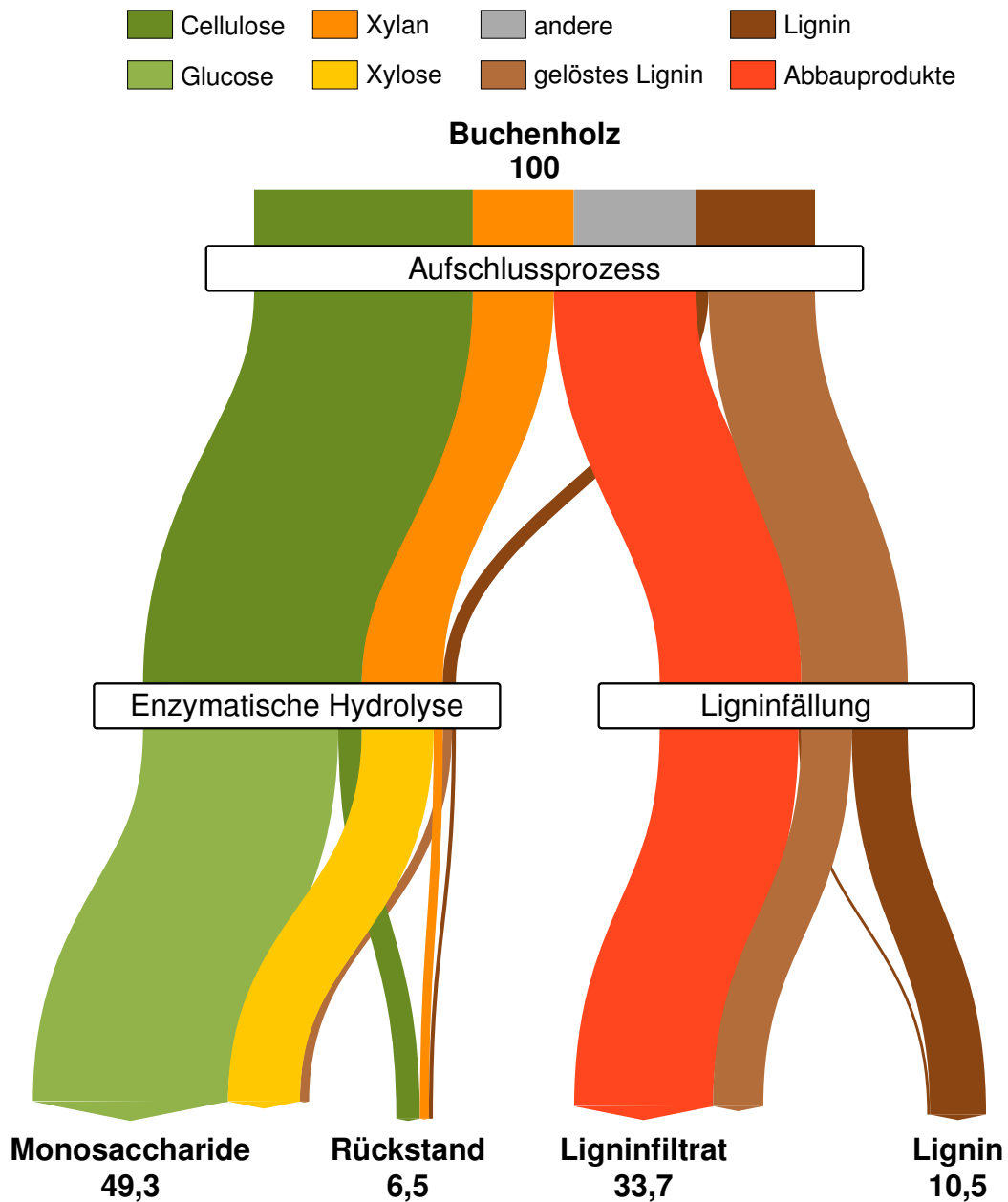


Abbildung A.1: Sankey-Diagramm für den in Tab. A.3 angeführten Aufschluss von Buchenholz einschließlich enzymatischer Hydrolyse der Zellstofffraktion und Ligninfällung. Die Zahlen geben an, welchen prozentualen Anteil der eingesetzten Buchenmasse die jeweilige Produktfraktion enthält. Unter *andere* geführte Bestandteile wie Extraktstoffe, Acetylgruppen und Uronsäuren werden nahezu vollständig gelöst.

Tabelle A.2: Literaturdaten von Aufschlussprozessen für Nadelholz. Die in den Abbildungen 2.12 und 4.31 gezeigten Grafiken stellen die Daten aus den grau hinterlegten Zeilen dar.

Verfahren	Aufschlussbedingungen			Lösungsgrade			enzymatische Hydrolyse					Ref
	T [°C]	t [min]	Medium	C [%]	HC [%]	L [%]	$X_{C,hydr}$ [%]	Enzym [$\frac{FPU}{gZ}$]	c_Z [$\frac{gZ}{l}$]	Y_{Glu,C_0} [%]	Y_L [%]	
AlkaPolP	204	20	Glycerin, 1,93 M KOH	9,2	85,9	94,2	83,2	15	11,5	74,1	72,2	d. A.
Kraft	170	120	zweistufig, $c_{OH^-} = 0,44$ M, $c_{HS^-} = 0,57$ M	13,5	71,1	94,2						[126]
Soda + AQ	170	175	1 M Natronlauge mit 0,1 % AQ bez. Holz	13,4	73,4	92,7						[242]
Pilze + EtOH/H ₂ O	200	70	30 Tage Weißfäule, EtOH/H ₂ O 60/40	15,2	89,0	89,1	99,0	20	20	84,0		[260]
Essigsäure + HCl	122	180	88 %ige Essigsäure, 0,24 % HCl	10,6	90,2	88,0						[288]
MeOH/H ₂ O + Salze	200	100	MeOH/H ₂ O 78/22, CaCl ₂ , MgSO ₄	14,0	65,9	87,9						[290]
SEW	135	180	Massen SO ₂ :EtOH:H ₂ O=12:44:44	1,7	87,6	84,8						[384]
Soda	170	320	zweistufig, $c_{OH^-} = 0,44$ M	16,5	74,6	83,8						[126]
EtOH/H ₂ O	170	60	EtOH/H ₂ O 65/35, 1,1 % H ₂ SO ₄ bez. Holz	18,4	94,7	83,2	97,0	20	20	79,1	78,0	[286]
SEW	150	60	Massen SO ₂ :EtOH:H ₂ O=12:43,5:44,5	3,5	89,1	82,0						[385]
AlkOx	120	1200	0,25 M Na ₂ CO ₃ mit 10 bar O ₂	12,4	58,5	80,7	96,0	10	10	84,1		[168]
MeOH/H ₂ O + Salze	205	30	MeOH/H ₂ O 80/20 mit 0,025 M AlCl ₃	3,2	96,6	80,7						[388]
Ameisensäure/Aceton	150	35	Ameisensäure/Aceton 70/30	10,5	89,6	77,5						[95]
EtOH/H ₂ O	200	80	EtOH/H ₂ O 60/40	9,7	77,3	71,7	55,0	20	20	49,7		[260]
EtOH/H ₂ O	170	60	EtOH/H ₂ O 65/35, 1,1 % H ₂ SO ₄ bez. Holz	20,7	97,7	61,2	67,9	8	20	53,8	18,1	[317]
MeOH/H ₂ O + Salze	205	50	MeOH/H ₂ O 80/20, CaCl ₂ , Mg(NO ₃) ₂	0,0	67,0	60,4						[388]
Glycerin/H ₂ O	180	6	Glycerin/H ₂ O 91/9, HCl, Mikrowellen	13,6	82,3	50,2	95,8	8		82,8		[223]
Aceton/H ₂ O	195	10	Aceton/H ₂ O 50/50, 0,9 % H ₂ SO ₄	39,2	97,9	45,9	69,5	20	100	42,3		[15]
Nassoxidation	200	20	6,5 g/l Na ₂ CO ₃ , 12 bar O ₂	5,2	65,7	44,0	72,0	30	20	68,2		[280]
Grünlauge	170	80	Grünlauge (s. u.) + oxidative Alkaliwäsche	6,5	48,1	36,6						[380]
Grünlauge	170	80	Grünlauge (Na ₂ S, Na ₂ CO ₃)	0,7	46,4	30,8						[380]
SPORL	180	25	2,21 % H ₂ SO ₄ und 8 % NaHSO ₃ bez. Holz	9,4	94,8	28,1	92,0	15	20	83,3		[402]
SPORL	180	60	3,68 % H ₂ SO ₄ und 9 % NaHSO ₃ bez. Holz	12,0	97,2	20,5	88,0	15	20	77,4		[401]
Glycerin/H ₂ O	225	585	Glycerin/H ₂ O 64/36, 0,41 M NaOH	7,7	71,0	19,3						[193]
SO ₂ Steam Explosion	215	5	8,1 % SO ₂ bez. Holz, NaOH-Wäsche	24,0	97,8	12,5					27,0	[214]
SO ₂ Steam Explosion	215	5	3,9 % SO ₂ bez. Holz, NaOH-Wäsche	22,7	96,0	10,7					14,0	[214]
SO ₂ Steam Explosion	215	5	1,8 % SO ₂ bez. Holz	43,3	84,4	10,0						[338]
verdünnte Säure	200	12	in H ₂ SO ₄ eingeweicht	48,1	52,7	0,0						[318]
SO ₂ Steam Explosion	215	3	2,55 % SO ₂ bez. Holz	23,7	100	0,0	82,0			62,6		[53]

Tabelle A.3: Literaturdaten von Aufschlussprozessen für Laubholz. Im Falle des AlkaPolP-Prozesses bezieht sich der Lösungsgrad der Hemicellulosen lediglich auf Xylan.

Verfahren	Aufschlussbedingungen			Lösungsgrade			enzymatische Hydrolyse					Ref
	T [°C]	t [min]	Medium	C [%]	HC [%]	L [%]	$X_{C,hydr}$ [%]	Enzym [$\frac{FPU}{gz}$]	c_Z [$\frac{gz}{l}$]	Y_{Glu,C_0} [%]	Y_L [%]	
AlkaPolP	192	20	Glycerin, 1,54 M KOH	0,0	19,8	89,0	88,8	15	11,5	88,8	49,3	d. A.
Kraft	160	60	7,25 % Na ₂ S + 16,1 % NaOH bez. Holz	12,8	57,8	95,7						[84]
Ameisensäure + H ₂ O ₂	100	255	80 %ige Ameisensäure, 3 % H ₂ O ₂ bez. Holz	1,5	91,9	94,7						[1]
Essigsäure + HCl	115	90	95 %ige Essigsäure, 0,2 % HCl	0,0	87,3	92,7						[287]
Essigsäure + HCl	110	300	95 %ige Essigsäure, 0,2 % HCl	10,8	90,8	89,8						[356]
Ameisensäure + H ₂ O ₂	100	240	80 %ige Ameisensäure, 5 % H ₂ O ₂ bez. Holz	0,0	91,3	89,2						[62]
H ₂ O + EtOH/H ₂ O	200	120	Autohydrolyse + Ethanol/H ₂ O 60/40	4,2	94,3	81,8	58,3	10	40	55,8		[311]
SO ₂ Steam Explosion	205	5	5,3 % SO ₂ bez. Holz, NaOH-Wäsche	0,0	95,7	81,2					48,0	[214]
Glycerin/H ₂ O	225	585	Glycerin/H ₂ O 64/36, 0,41 M NaOH	15,4	90,9	77,2						[193]
SO ₂ Steam Explosion	205	5	4,0 % SO ₂ bez. Holz, NaOH-Wäsche	22,0	94,4	73,4					86,0	[214]
AlkOx	120	1200	0,25 M Na ₂ CO ₃ mit 10 bar O ₂	8,7	22,2	59,8	100	10	10	91,3		[168]
EtOH/H ₂ O	190	180	Ethanol/H ₂ O 60/40, 0,01 M H ₂ SO ₄	0,4	48,4	45,1	84,6	33	30	84,3		[144]
EtOH/H ₂ O	140	50	Ethanol/H ₂ O 50/50, 1 % H ₂ SO ₄	11,7	66,4	43,4	79,2	45	10	70,0		[184]
Grünlauge	170	80	Grünlauge (Na ₂ S, Na ₂ CO ₃)	7,5	44,4	38,2	84,3	20	50	78,0		[251]
EtOH/H ₂ O	160	50	Ethanol/H ₂ O 50/50, 0,25 M NaOH	0,0	25,8	31,5	86,0	45	10	86,0		[183]

Anhang B

Charakterisierung der Rohstoffe und Produktfraktionen

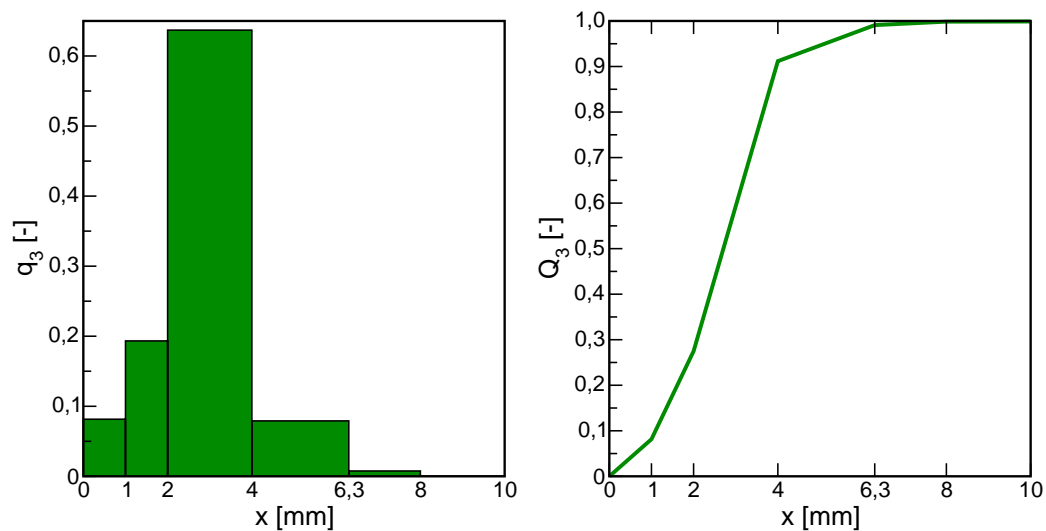


Abbildung B.1: Partikelgrößenverteilungsdichte (links) und -funktion (rechts) der in der Schneidmühle auf <10 mm zerkleinerten Kiefernhack-schnitzel.

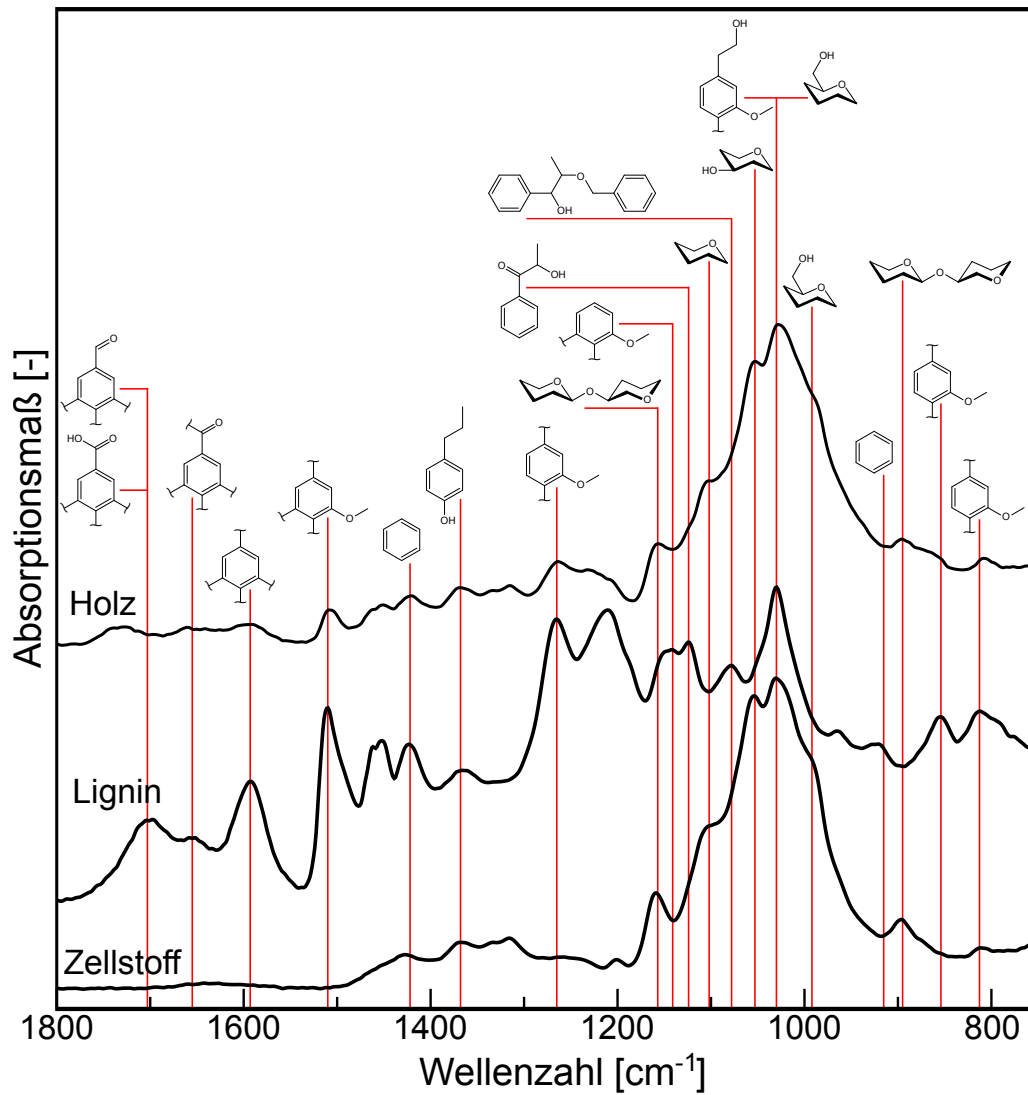


Abbildung B.2: Beispielhafte Infrarotspektren von Kiefernholz, -lignin und -zellstoff. Die Banden wurden mithilfe der in Tab. B.1 aufgeführten Literaturdaten interpretiert.

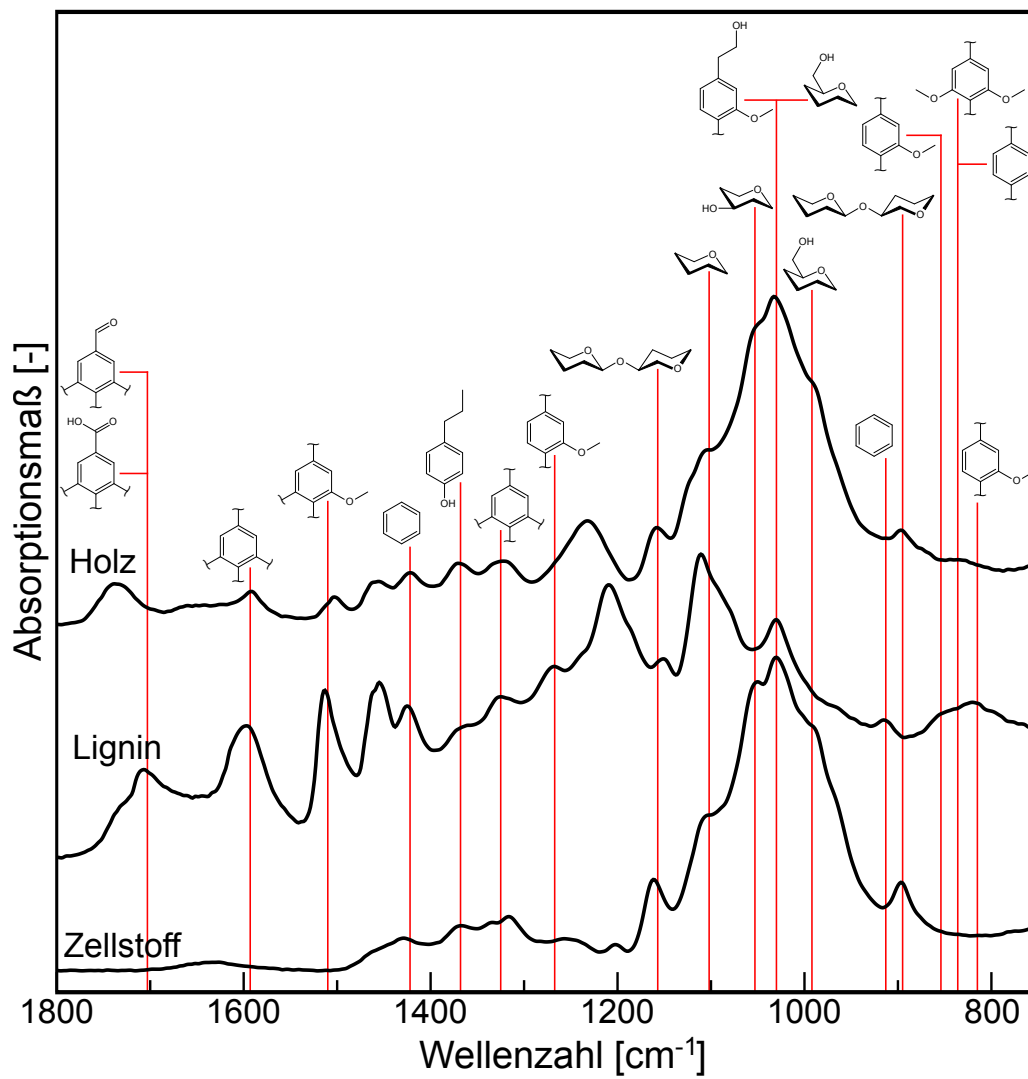


Abbildung B.3: Beispielhafte Infrarotspektren von Buchenholz, -lignin und -zellstoff. Die Banden wurden mithilfe der in Tab. B.1 aufgeführten Literaturdaten interpretiert.

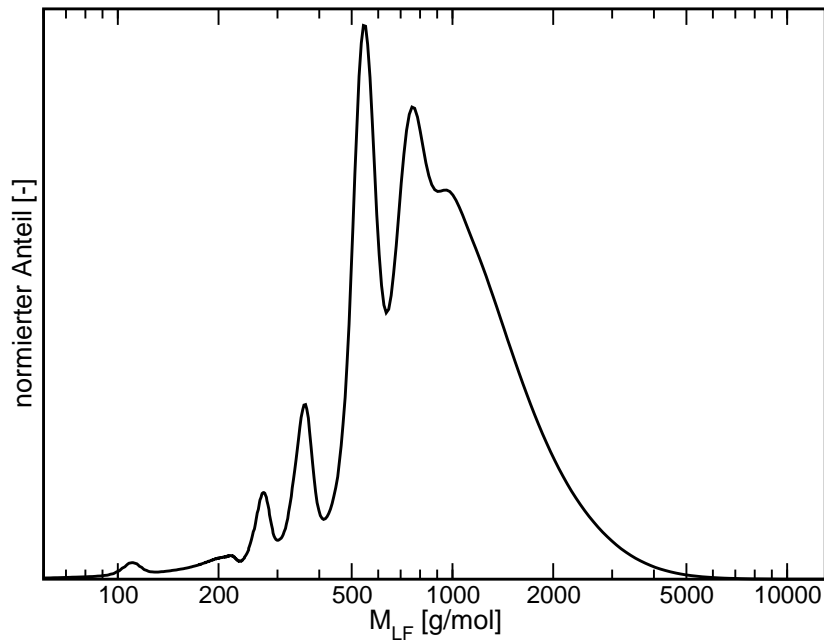


Abbildung B.4: Molekulargewichtsverteilung eines Kiefernligninfiltrates mit einem massenmittleren Molekulargewicht von $784 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und einem Polydispersitätsindex von 1,54.

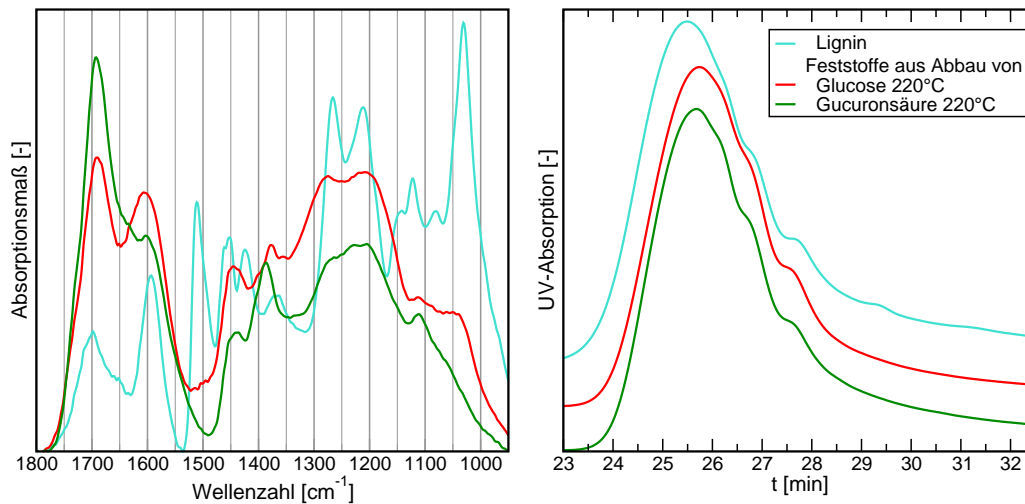


Abbildung B.5: Basislinienkorrigierte Infrarotspektren (links) und Größenausschlusschromatogramme (rechts) der beim alkalischen Zuckerabbau entstandenen Feststoffe sowie eines Referenzlignins. Die von den Feststoffen hervorgerufenen Banden zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} deuten auf Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester und C=C-Doppelbindungen hin. Das Fehlen der Bande bei etwa 1510 cm^{-1} zeigt, dass es sich nicht um Aromaten handelt (vgl. [298] und Tab. B.1).

Tabelle B.1: Interpretation der in den Infrarotspektren der untersuchten Proben gefundenen Banden anhand von Literaturangaben.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Struktur	Referenz
Lignin		
1703	C=O-Streckung in konjugierten Aldehyden und Carbonsäuren	[83]
1655	C=O-Streckung in konjugierten <i>p</i> -substituierten Arylketonen	[83]
1593	Vibration des aromatischen Skeletts, C=O-Streckung, S>G, $G_{\text{kondensiert}} > G_{\text{verethert}}$	[83]
1510	Vibration des aromatischen Skeletts, G>S	[83]
1422	Vibration des aromatischen Skeletts, C–H-Deformation	[83]
1368	aliphatische C–H-Streckung in CH ₃ , phenolische OH	[83]
1325	Syringylring und an C5 substituierter Guajacylring	[83]
1265	Guajacylring, C=O-Streckung	[83]
1141	aromatische C–H-Deformation in Guajacyleinheiten, $G_{\text{kondensiert}} > G_{\text{verethert}}$	[83]
1124	sekundäre Alkohole, C=O-Streckung	[83]
1078	C–O-Deformation in sekundären Alkoholen und aliphatischen Ethern	[83]
1030	aromatische C–H-Deformation, G>S, C–O-Deformation in primären Alkoholen, C=O-Streckung (unkonjugiert)	[83]
913	aromatisches C–H	[83]
854	C–H in Guajacyleinheiten	[83]
836	C–H in Syringyl- und Hydroxyphenyleinheiten	[83]
815	C–H in Guajacyleinheiten	[83]
Polysaccharide		
1157	C–O–C-Streckung der glycosidischen Bindung	[40, 275, 324]
1102	Ringstreckung	[40, 275, 324]
1053	C–O-Streckung an C3, C–C-Streckung	[40, 275, 324]
1030	C–O-Streckung an C6	[40, 275]
992	C–O-Streckung an C6	[275, 324]
895	C–O–C-Streckung der glycosidischen Bindung, C1–H-Deformation	[40, 275, 324]

Tabelle B.2: Im kondensierten Kopfprodukt gefundene Verbindungen.

Stoffgruppe	gefundene Vertreter
Fettsäuren	Stearinsäure
Monoglyceride	Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonostearat
Alkohole	Hexanol, Heptanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Cyclohexenol
Alkohole ab C ₁₀	Tetradecanol, Pentadecanol, Octadecanol, Tetramethylhexadecenol, Nonadecanol
Wachsalkohole	Eicosanol, Docosanol, Tetracosanol
Sterylester und Sterine	Androsteronderivate
Terpenoide	Fenchole, β -Pinen-3-ol, α -Phellandren-8-ol, Borneole, α -Terpineol, Terpinen-4-ol, Myrtenol, 4- β -Kauren-18-ylacetat
Harzsäureester	Isopimarsäuremethylester
Phenole	Guajacol, methylierte Phenole, alkylierte Methoxyphenole
Furane	methylierte Acetylfurane, 2-Hydroxymethylfuran
cyclische Enone	methylierte 2-Cyclopenten-1-one
Aromaten	Acetophenon, Benzylalkohole
sonstige	Ethylhexansäure, Hexansäure

Anhang C

Rohstoff- und Produktfotos

C.1 Lignocellulose



Abbildung C.1: Kiefern schnitzel der Fraktionen 0,1–1 mm (oben links), 1–2 mm (oben rechts), 2–4 mm (unten links) und 4–6,3 mm (unten rechts).



Abbildung C.2: Birkenspäne (oben), *Miscanthus*×*giganteus* (mitte) und Kiefernrinde (unten) der Fraktion 2–4 mm.

C.2 Produktfraktionen



Abbildung C.3: Zellstofffraktion als getrockneter Filterkuchen (links) und aufgelockert (rechts).



Abbildung C.4: Schwarzlauge mit etwa 44 Vol% Glycerin vor (links) und nach (rechts) weiterer Verdünnung und Ligninfällung.

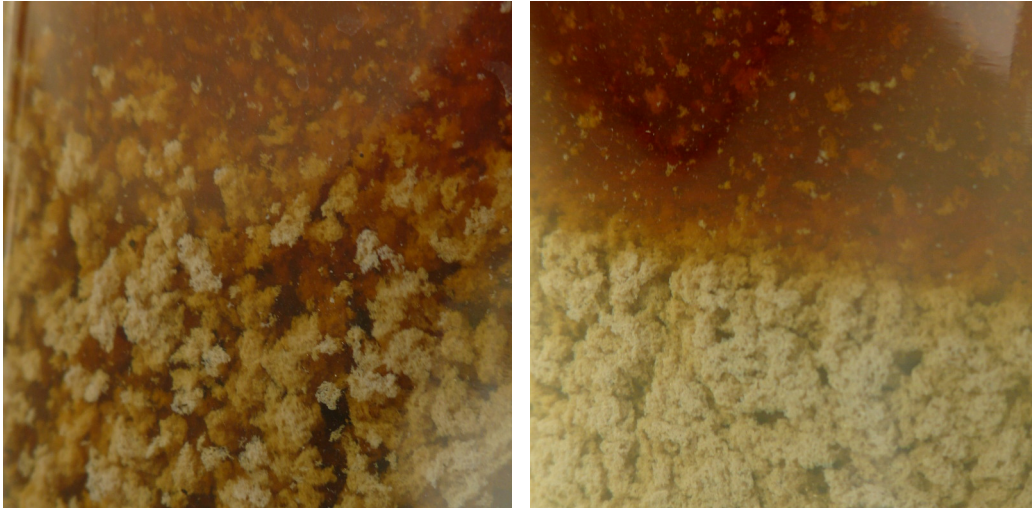


Abbildung C.5: Absetzen von Ligninflocken nach dem Ansäuern der Schwarzlauge.



Abbildung C.6: Lignin als feuchter Filterkuchen (links) und trockenes Pulver (rechts).

C.3 Downstream Processing



Abbildung C.7: Parallele enzymatische Hydrolyse von zehn Zellstoffproben im thermostatisierten Wasserbad.

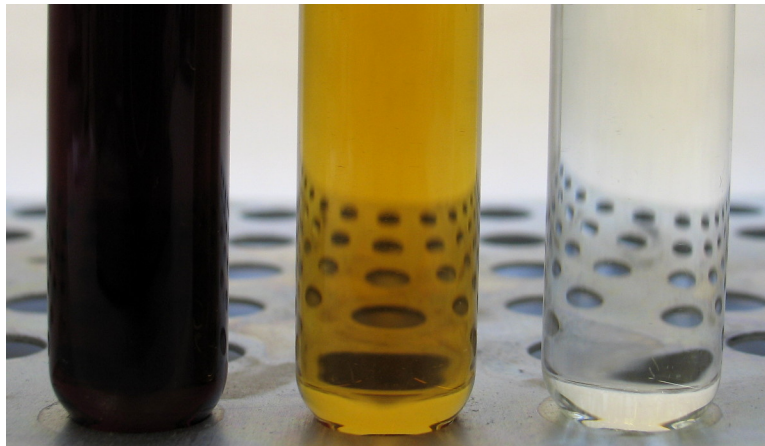


Abbildung C.8: Vergleich von Schwarzlauge (links) mit zugehörigem Ligninfiltrat (Mitte) und Raffinat der adsorptiven Aufreinigung (rechts).

Anhang D

Reaktionsextruder

D.1 Feststoffförderung

Im Folgenden soll das in Kap. 5.2.2 erwähnte Modell zur Berechnung der Feststoffförderung im Einzugsbereich eines Einschneckenextruders nach Schöppler [325] anhand der daraus verwendeten Gleichungen beschrieben werden. Dabei wird eine feststehende Schnecke betrachtet, um die sich der Zylinder dreht. Des Weiteren geht man von einem Gewindegang aus, der zu einem rechteckigen Kanal abgewickelt wurde und über den eine Platte mit der Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders bewegt wird [325].

$$b = \frac{t \cos \varphi}{i} - e \quad (\text{D.1})$$

$$D_K = D - 2h \quad (\text{D.2})$$

$$v_0 = \pi n D \quad (\text{D.3})$$

$$\dot{m} = \rho_S A v_a f \quad (\text{D.4})$$

$$A = \int_{D_K/2}^{D/2} \left(2\pi r - \frac{ie}{\sin \bar{\varphi}} \right) dr = \frac{\pi}{4} (D^2 - D_K^2) - \frac{ieh}{\sin \bar{\varphi}} \quad (\text{D.5})$$

Für eine reibschlüssige Förderung und unter Annahme eines vollständig gefüllten Schneckenganges gilt:

$$v_a = v_0 \frac{\sin \varphi \sin \alpha}{\sin(\alpha + \varphi)} = v_0 \frac{\tan \varphi \tan \alpha}{\tan \alpha + \tan \varphi} \quad (\text{D.6})$$

Tabelle D.1: Variablen des Modells zur Berechnung der Feststoffförderung nach Schöppner [325].

Variable	Erklärung
A	Querschnittsfläche des Feststoffes
b	Gangbreite
D	Außendurchmesser der Schnecke
D_K	Außendurchmesser des Schneckenkerns
e	Stegbreite
f	Füllgrad
h	Gangtiefe
i	Gangzahl
k_1	Druckanisotropiekoeffizient am Zylinder
k_2	Druckanisotropiekoeffizient am Steg
k_3	Druckanisotropiekoeffizient am Schneckenrund
l	Schneckenlänge
\dot{m}	Massenstrom des Feststoffes
n	Schneckendrehzahl
r	Radius
t	Gangsteigung
v_0	Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders
v_a	Axialgeschwindigkeit des Feststoffelementes
α	Feststoffförderwinkel
φ	Gangsteigungswinkel
φ_2	Gangsteigungswinkel am Schneckenrund
$\bar{\varphi}$	mittlerer Gangsteigungswinkel
μ_S	Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Schnecke
μ_Z	Reibungskoeffizient zwischen Fördergut und Rohrwand
π_{in}	dimensionsloser Massenstrom des Feststoffes
ρ_S	Schüttdichte des Feststoffes
τ	Verweilzeit eines Feststoffelementes

Für die Verweilzeit eines Feststoffelementes folgt dann:

$$\tau = \frac{l}{v_a} \quad (\text{D.7})$$

Im Einzugsbereich des Reaktionsextruders sind die Holzschnitzel noch nicht in Kontakt mit der Aufschlusslösung. Daher können die dort vorliegenden Stoffwerte wie Reibungskoeffizienten und Feststoffdichte als konstant betrachtet werden. Der Feststoffförderwinkel sowie der dimensionslose Feststoff-

massenstrom können dann über folgende Gleichungen berechnet werden:

$$\tan \alpha = \frac{K - M \sqrt{1 + K^2 - M^2}}{K^2 - M^2} \quad (\text{D.8})$$

$$\pi_{\text{in}} = \left[\frac{1}{\tan \varphi} + \frac{K^2 - M^2}{K - M \sqrt{1 + K^2 - M^2}} \right]^{-1} \quad (\text{D.9})$$

Die dimensionslosen Geometrieparameter dieser Gleichungen berechnen sich wie folgt:

$$K = E \tan \bar{\varphi} \quad (\text{D.10})$$

$$E = 1 - \frac{h}{D} \quad (\text{D.11})$$

$$M = 2 \frac{\mu_S}{\mu_Z} \frac{k_2}{k_1} \frac{h i E}{t - \frac{e}{\cos \bar{\varphi}} i} (K \tan \bar{\varphi} + E) + \frac{\mu_S}{\mu_Z} \frac{k_3}{k_1} C \cos \varphi_2 (K \tan \varphi_2 + C) \quad (\text{D.12})$$

$$C = 1 - 2 \frac{h}{D} \quad (\text{D.13})$$

$$\tan \varphi = \frac{t}{\pi D} \quad (\text{D.14})$$

$$\tan \bar{\varphi} = \frac{t}{\pi (D - h)} \quad (\text{D.15})$$

$$\tan \varphi_2 = \frac{t}{\pi (D - 2h)} \quad (\text{D.16})$$

Mit dem dimensionslosen Massenstrom kann bei bekannter Schüttdichte der von der Schnecke eingezogene Feststoffmassenstrom berechnet werden:

$$\dot{m} = \pi_{\text{in}} \rho_S A v_0 \quad (\text{D.17})$$

Mit den Gleichungen D.7 und D.17 wurden für die in Tab. D.2 aufgeführten Bedingungen die entsprechenden Verweilzeiten und Feststoffmassenströme berechnet. Die für eine Schneckendrehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$ erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen D.1, D.2 und D.3 dargestellt.

Tabelle D.2: Für die Variablen zur Berechnung der Feststoffförderung eingesetzte Werte.

Variable	Wert bzw. Wertebereich
Feste Größen	
D	40 mm
l	2000 mm
i	1
e	3 mm
μ_S/μ_Z	1, da Schnecke und Zylinder aus dem gleichen Stahl bestehen
k_2/k_1	0,5; von Schöppner [325] als üblicher Wert vorgeschlagen
k_3/k_1	1, von Schöppner [325] als üblicher Wert vorgeschlagen
ρ_S	$0,184 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, experimentell bestimmt
Varierte Größen	
n	10,4–14,9 $\frac{1}{\text{min}}$
h	4–12 mm
t	13–41 mm

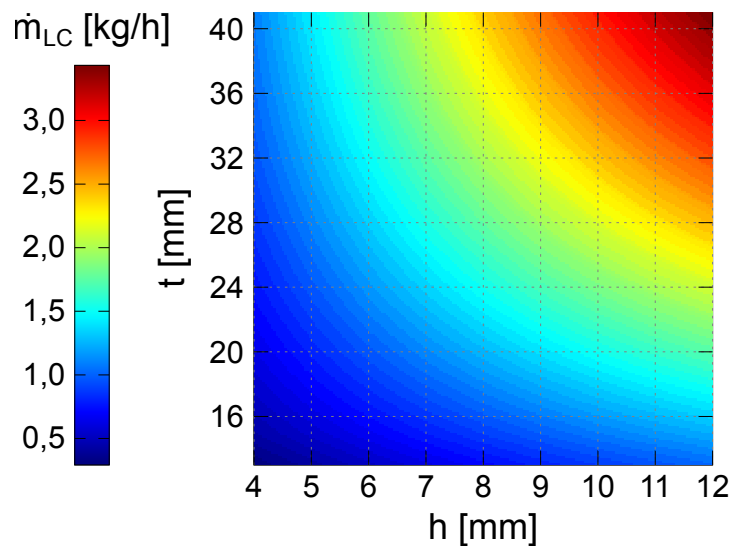


Abbildung D.1: Berechneter Feststoffmassenstrom in Abhängigkeit der Gangtiefe und Gangsteigung für eine Schneckendrehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$.

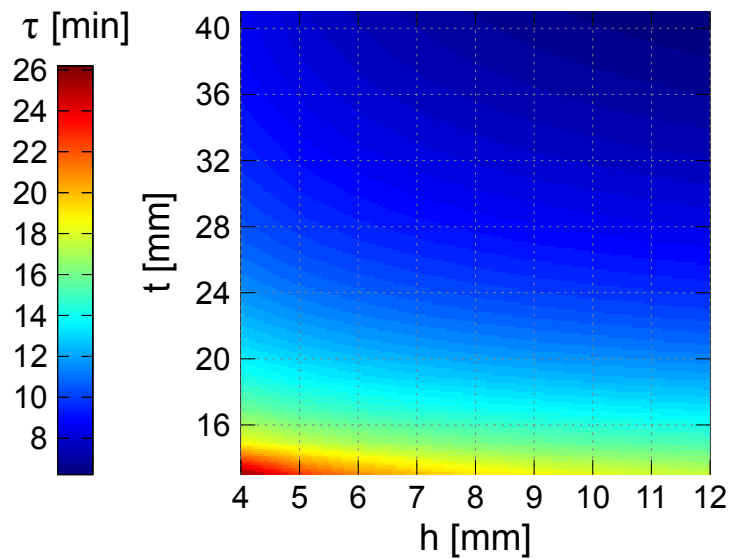


Abbildung D.2: Berechnete Verweilzeit des Feststoffes in Abhängigkeit der Gangtiefe und Gangsteigung für eine Schneckendrehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$.

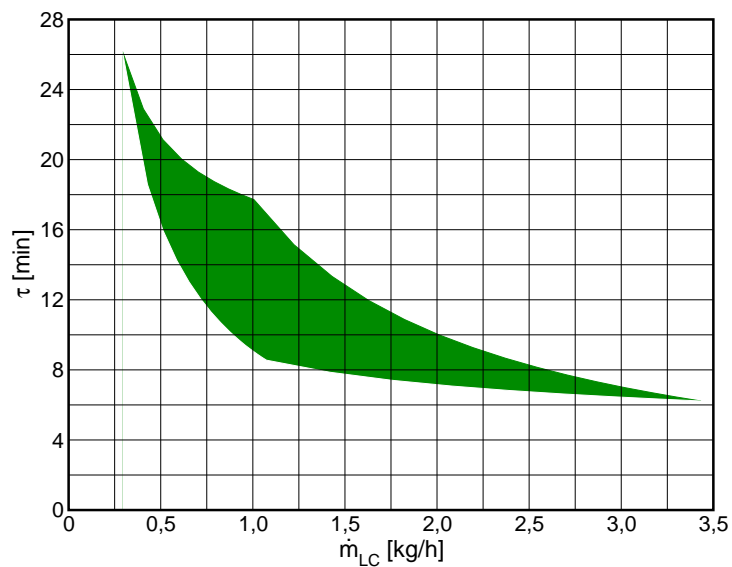


Abbildung D.3: Nach den Ergebnissen der Modellrechnungen einstellbarer Bereich an Kombinationen aus Verweilzeit und Massenstrom bei einer Variation der Gangsteigung und Gangtiefe in den oben angegebenen Grenzen und einer Schneckendrehzahl von $10,4 \frac{1}{\text{min}}$.

D.2 Fotos der Anlage

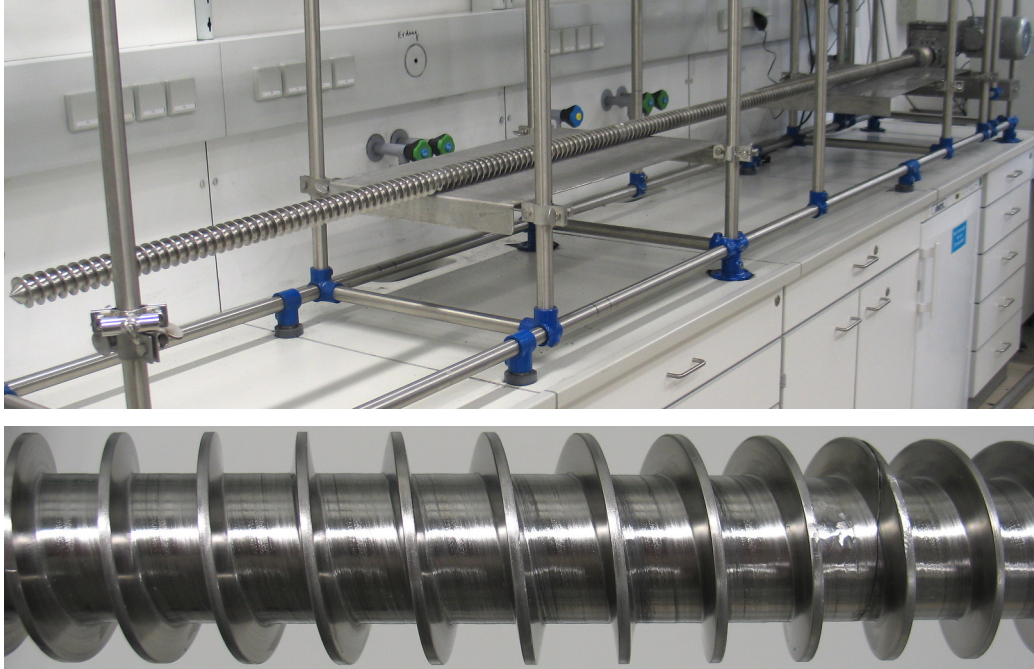


Abbildung D.4: Gesamtansicht (oben) und Ausschnitt (unten) der im Reaktionsextruder arbeitenden Schnecke.

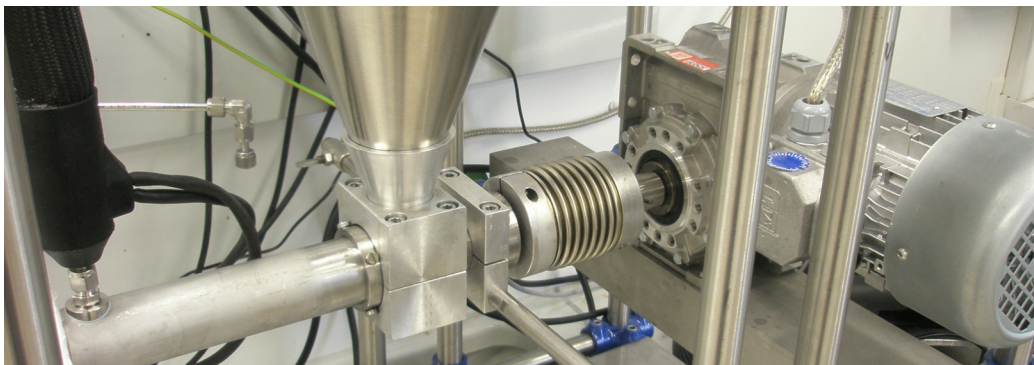


Abbildung D.5: Außenansicht des Einzugsbereiches mit Schneckenantrieb, Metallbalgkupplung und Anschluss für die Zufuhr des alkalischen Glycerins.

D.2 FOTOS DER ANLAGE



Abbildung D.6: Gesamtansicht der Bereitstellung der Aufschlusslösung sowie der Antriebseinheit und Einzugszone des Extruders.



Abbildung D.7: Ansicht der kompletten Anlage einschließlich der kontinuierlichen Fest-Flüssig-Trennung.

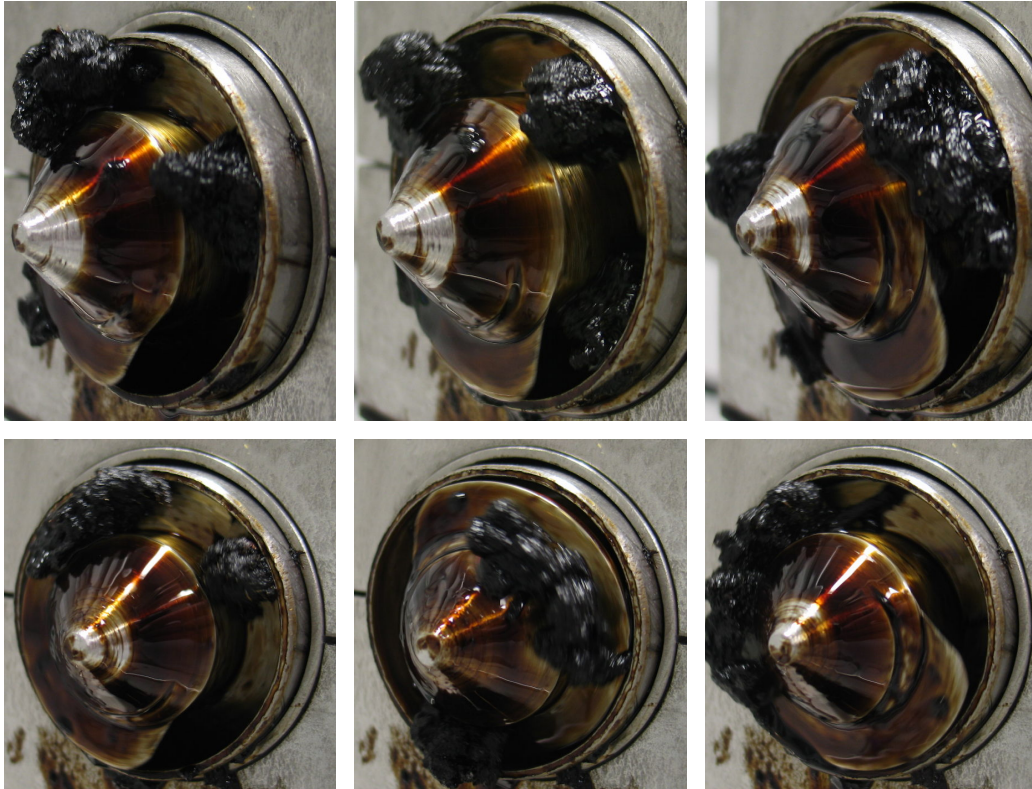


Abbildung D.8: Am Ausgang des Extruders austretende Mischung aus Zellstoff und Schwarzlauge.

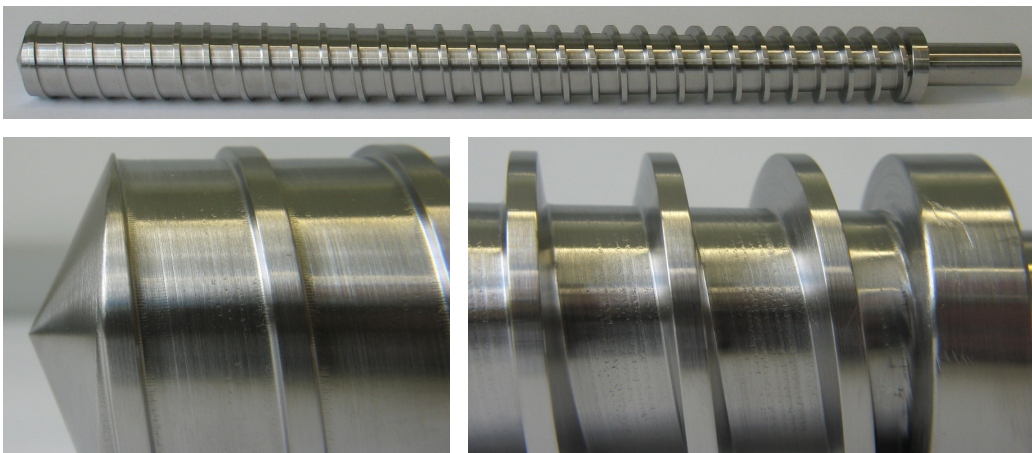


Abbildung D.9: Gesamtansicht (oben) sowie Detailansichten der Bereiche minimaler (links unten) und maximaler (rechts unten) Gangtiefe der zur kontinuierlichen Fest-Flüssig-Trennung eingesetzten Schnecke mit konischem Gewindekern.

D.2 FOTOS DER ANLAGE

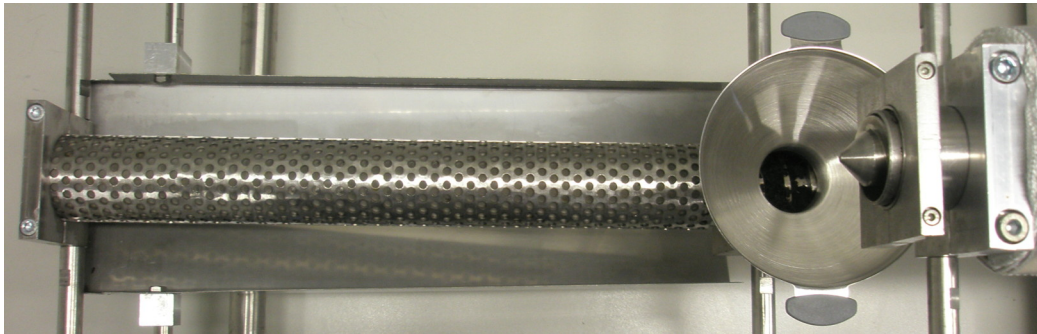


Abbildung D.10: Draufsicht auf die unter dem Extruderausgang platzierte Schneckenpresse.



Abbildung D.11: Wässrige Zellstoffsuspension vor (oben links), während (rechts oben) und nach (unten) der Fest-Flüssig-Trennung in der Schneckenpresse.