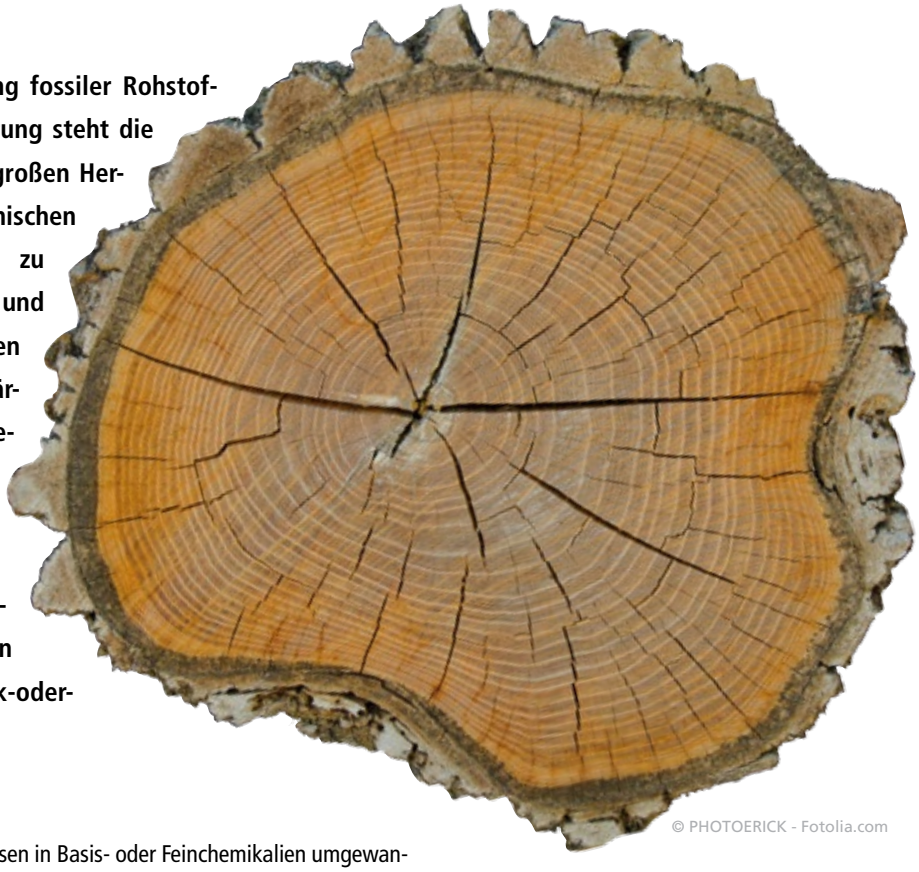
Was kommt nach dem Erdöl?

Der AlkaPolP-Prozess als Basis für eine lignocellulosebasierte Bioraffinerie

In Zeiten des Klimawandels, der Verknappung fossiler Rohstoffe und einer stark wachsenden Weltbevölkerung steht die chemische Industrie im 21. Jahrhundert vor großen Herausforderungen. Die Rohstoffbasis der organischen Chemieproduktion in Deutschland besteht zu 87 % (davon 83 % Erdölderivate) aus fossilen und nur zu 13 % aus nachwachsenden Rohstoffen [1]. Ein Ausbau der stofflichen Nutzung stärke- und zuckerhaltiger Agrarpflanzen wie Getreide kann aufgrund der Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion nicht nachhaltig sein. Mit dem Einsatz lignocellulosehaltiger Biomasse, deren Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin für den Menschen unverdaulich sind, kann der „Tank-oder-Teller"-Konflikt vermieden werden.



© PHOTOERICK - Fotolia.com

Lignocelluloseaufschluss

Zu den Lignocellulosen zählen einjährige Faserpflanzen sowie Laub- und Nadelhölzer. Letztere stellen den Großteil der auf der Erde gebildeten Biomasse dar. Um diese Pflanzen als Rohstoffbasis für vielfältige Synthesewege zu nutzen, muss deren resistente Struktur durch geeignete Verfahren aufgeschlossen werden. Der am Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik der BTU Cottbus entwickelte AlkaPolP-Prozess (Alkaline Polyol Pulping) ist in der Lage, selbst sehr widerstandsfähiges Nadelholz mit Ligningehalten von knapp 30 % zu fraktionieren (Abb. 1).

Die im Holz enthaltenen Hemicellulosen und Lignin werden bei Normaldruck innerhalb weniger Minuten in alkalischem Glycerin gelöst. Der verbleibende cellulosereiche Zellstoff wird im Anschluss durch Filtration von der sogenannten Schwarzlauge separiert. In den folgenden Prozessschritten werden die Lignin- und Hemicellulosebestandteile aus dem Lösungsmittel abgetrennt, welches auf diese Weise regeneriert und für eine erneute Nutzung im Holzaufschluss bereitgestellt wird. Ziel des Alkapolp-Prozesses ist es, die Produktfraktionen Zellstoff, Lignin und Hemicellulose in möglichst hohen Ausbeuten und Reinheiten für eine anschließende stoffliche Verwertung bereitzustellen. Die Anwendungsmöglichkeiten sind dabei sehr vielfältig, da die Zwischenprodukte sowohl direkt als auch erst nach erfolgter Derivatisierung (z. B. Depolymerisation oder Oxidation) in nachgeschalteten Prozessen in Basis- oder Feinchemikalien umgewandelt werden können. Die lignocellulosebasierte Bioraffinerie kann auf diese Weise eine regenerative Rohstoffbasis für die chemische Industrie bereitstellen (Abb. 1).

Instrumentelle Analytik

Die Entwicklung eines Bioraffineriekonzeptes geht mit einem hohen experimentellen Aufwand einher. Die während des Biomasseaufschlusses ablaufenden chemischen Reaktionen sind sehr komplex. Neben den drei bereits erwähnten Hauptbestandteilen werden auch zahlreiche weitere Inhaltsstoffe wie Fette, Wachse und Harze in verschiedenem Umfang gelöst, depolymerisiert und teilweise in einem breiten Spektrum an möglichen Neben- und Abbaureaktionen umgewandelt. Die dabei entstehenden Substanzen können je nach Prozessbedingungen auch miteinander reagieren.

Voraussetzung für die Optimierung des Gesamtprozesses ist eine Bewertung der einzelnen Verfahrensstufen hinsichtlich Produktqualität und -ausbeute, was umfassende qualitative und quantitative Analysen aller Einsatzstoffe sowie der Zwischen- und Endprodukte erfordert.

Charakterisierung der Zellstofffraktion

Die Zellstoffproben werden vor jeder Analyse in einer Vibrationskugelmühle (Pulverisette 23, Fritsch) gemahlen, um deren Homogenität und Löslichkeit zu verbessern.

Die Infrarotspektroskopie ermöglicht neben qualitativen auch quantitative Analysen der erhaltenen Zellstoffe. Aus den Spektren können Informationen sowohl über die Molekülstruktur (Kristallinität, Häufigkeit spezieller funktioneller Gruppen und Bindungsarten) als auch über die Zusammensetzung der Probe gewonnen werden. Für Zellstoffe kann beispielsweise nach erfolgter Kalibrierung der Ligningehalt in Abhängigkeit vom Verhältnis von Referenzbanden für Lignin (z. B. 1.595 und 1.505 cm^{-1} in Abb. 2a) und Cellulose (z.B. 1.157 und 897 cm^{-1} in Abb. 2a) bestimmt werden. Die gefundenen Korrelationen gelten jedoch immer nur für eine spezielle Kombination aus Rohstoff und Aufschlussverfahren, da beide Faktoren einen großen Einfluss auf das Infrarotspektrum der erhaltenen Zellstoffe haben können.

Aufgrund ihrer regelmäßigen Struktur bildet Cellulose als einziger Holzbestandteil kristalline Bereiche aus. Kristallographische Untersuchungen können somit Informationen zum Massenanteil von Cellulose in einer Probe und zu deren Struktur liefern. Der Kristallinitätsindex CrI stellt ein Maß für den Anteil kristalliner Strukturen im Holz bzw. Zellstoff dar und kann über Weitwinkel-Röntgenbeugung (WAXD) bestimmt werden (Abb. 2b).

Um die Zusammensetzung von Holz- und Zellstoffproben zu ermitteln, werden diese zunächst mit Schwefelsäure hydrolysiert. Die Monosaccharidkonzentrationen der Lösungen werden mittels HPLC (Tab. 1) bestimmt. Die ur-

sprünglichen Mengen an Polysacchariden in der Probe werden dann über Korrekturfaktoren (0,9 für Hexosen und 0,88 für Pentosen), welche die Anlagerung von Wassermolekülen während der Hydrolyse berücksichtigen, berechnet.

Der Ligningehalt der Holz- und Zellstoffproben wird mithilfe der Acetylbromidmethode bestimmt, welche sich die UV-Aktivität des Lignins zunutze macht [2]. Nach der Bestimmung des spezifischen Absorptionskoeffizienten von reinem Lignin können die Ligningehalte der Proben anhand der Absorption der Lösung bei 280 nm berechnet werden (Abb. 2d).

Enzymatische Hydrolyse und Fermentation

Da der durch den Alkapolp-Aufschluss erzeugte Zellstoff ligninarm und für Cellulasen leicht zugänglich ist, kann er schon mit geringen Enzymbeladungen innerhalb von 24 h nahezu vollständig hydrolysiert werden. Die Zuckerkonzentrationen der erhaltenen Lösungen wurden mittels HPLC bestimmt. In Abbildung 2c ist ein beispielhaftes Chromatogramm eines Hydrolysats dargestellt. Die im Vergleich zu Glucose sehr geringe Xylosekonzentration verdeutlicht die hohe Reinheit des Zellstoffs.

In Fermentationsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Zellstoffhydrolysate keine toxischen oder inhibierenden Substanzen enthalten. Mit Kulturen von *Saccharomyces cerevisiae* konnten Glucose und Xylose in Ethanol bzw. Xylitol, deren Konzentrationen über Headspace-Gaschromatographie (HS-GC) bzw. HPLC bestimmt wurden, umgewandelt werden. Mithilfe anderer Pilze oder Bakterien lassen sich jedoch auch lukrativere Fermentationsprodukte wie Butandiol, Bernsteinsäure oder Itaconsäure gewinnen.

Charakterisierung der Ligninfraktion

Die Struktur (Abb. 3a) und Molmassenverteilung (Abb. 3b) sind wichtige Qualitätsmerkmale der mithilfe verschiedener Säuren ausgefällten Lignine. Sowohl mit Phosphor- als auch mit Essigsäure werden Lignine mit gewichtsmittleren Molmassen von 1.150 g/mol und Polydispersitäten von ca. 1,7 erhalten.

Auch die Grundstruktur beider Lignine ist sehr ähnlich. Die verschieden ausgeprägten Banden lassen auf leichte Unterschiede schließen. Das aromatische Gerüst wird bei 1.600 und 1.500 cm^{-1} zum Schwingen angeregt. Diese Banden sind bei beiden Ligninproben identisch. Das Verhältnis der beiden Banden zueinander wird durch den Lignintyp beeinflusst. Nadelholzlignin besteht fast auschließlich aus Coniferylalkoholeinheiten, wodurch die Bande bei 1.500 cm^{-1} ausgeprägter ist. Der Vergleich beider Banden bestätigt die in der Literatur angegebene Struktur. Untermauert wird das durch eine für Nadelholzlignine typische Bande bei 1.270 cm^{-1} [3]. Zwischen 1.275 – 1.150 cm^{-1} ist aber auch der Bereich aromatischer OH-Gruppen und Etherbindungen [4]. Um relativ zum aromatischen Gerüst die Schwingung weiterer funktioneller Gruppen einschätzen zu können, wird auf die Absorption bei 1.500 cm^{-1} normiert [5].

Carbonyle werden im Bereich von 1.700 cm^{-1} zum Schwingen angeregt. Die Lage des Maximums deutet auf eine zum Aromatensystem konjugierte Lage hin [3]. Das mit Phosphorsäure ausgefällte Lignin hat in diesem Bereich eine höhere Absorption. Vermutlich bewirken die Carbonylgruppen eine erhöhte Säurelöslichkeit, wodurch diese Ligninstrukturen bei niedrigeren pH-Werten ausfallen. Die Regeneration der nach der Ligninabtrennung verbliebenen Lösung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion wurde umfassend untersucht.

Mit Phosphorsäure kann mehr Lignin ausgefällt werden, was zu einer geringeren UV-Aktivität der Lösung führt (Abb. 3d). In einer Extraktionsstufe lässt sich die Menge UV-aktiver Substanzen um 20 (Essigsäure) bzw. 31 % (Phosphorsäure) senken. Die erhaltenen Raffinate unterscheiden sich von den Ausgangslösungen sowohl in der Intensität als auch in der Lage des lokalen Maximums. Die Extraktphasen werden mittels GC-MS analysiert (Abb. 3c). Das Spektrum an extrahierten Stoffen ist aufgrund der Struktur des Lignins auf Derivate von Coniferylalkohol, wie z.B. Vanillin eingeengt. Durch eine Festphasenextraktion soll zukünftig die extrahierte Glycerinmenge minimiert und die Raffinationsleistung verbessert werden.

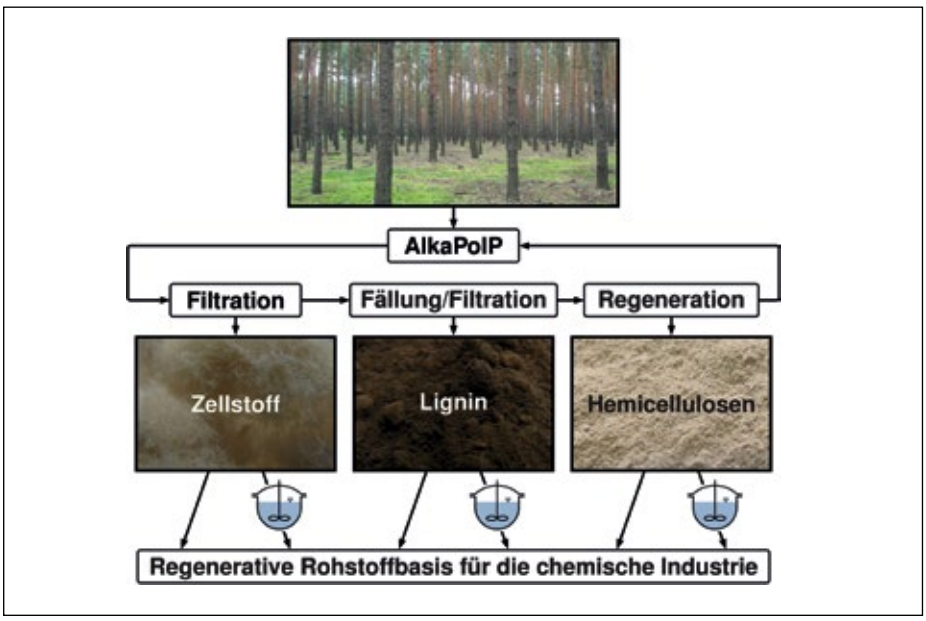


Abb. 1: Schema des Alkapolp-Prozesses mit Abtrennung der Produktfraktionen.

Methode	Hersteller	Spezifikation
FT-IR	Bruker Optik	Alpha-E, wahlweise mit Transmissions- oder ATR-Modul
UV/VIS	PerkinElmer	Lambda 25, 3 ml Quarzglasküvette, 1 cm Pfadlänge
WAXD	Bruker AXS	D8 Advance, Cu/$K\alpha^1$-Strahlung (λ=1,5406Å) bei 40 kV und 40 mA, Lynxeye 1-D Detektor
GC-MS	HP	6890 + 5972 MS; Derivatisierung: BSTFA + TMCS 99:1; Injektion: 250 °C, 2µl, split 25:1; Säule: HP5-MS; T = 100 °C 2 min halten, auf 200 °C mit 10 °C/min, auf 290 °C mit 20 °C/min und 8,5 min halten, Trägergas: Helium, q = 0,7 ml/min
HS-GC	Dani	Autosampler HSS 86.50 bei 60 °C, GC 86.10 bei 180 °C mit FID
HPLC	Shimadzu	Lichtstreudetektor, Säule: Nucleosil 100-5 NH2 RP (Macherey-Nagel), Eluent: Acetonitril/Wasser 80/20 (v/v), q = 2 ml/min, T = 17 °C
GPC	Shimadzu	UV-Detektor 254 nm; Säulen: 2x MCX 1000 Å 5µm, 8x300mm (PSS); Eluent: 0,1 M Natron¬lauge; q = 0,6 ml/min; T = 35 °C; Kali¬brierkurve (Polynom 3. Grades) mit Polystyrol¬sulfonatstandards (PSS), M_P = 976.000, 20.700, 7.750, 3.420, 891 g/mol und Natriumstyrolsulfonat (Alfa Aesar), M = 183,2 g/mol

Tab.1: Eingesetzte Analysengeräte Dynea Erkner GmbH

Direkte Verwendung und Depolymerisation

Eine direkte Verwendung des Lignins als partieller Phenolsubstituent in Phenolformaldehydharzen wurde bereits durch die Firma Dynea Erkner bestätigt. Dadurch können ohne Beeinträchtigung der Produkteigenschaften mindestens 20 % des Phenols ersetzt und Formaldehydemissionen gesenkt werden. Der Phenolpreis und damit auch der Wert des Lignins liegen derzeit bei ca. 1.000 €/t. Zukünftig ist es das Ziel, die Wert-

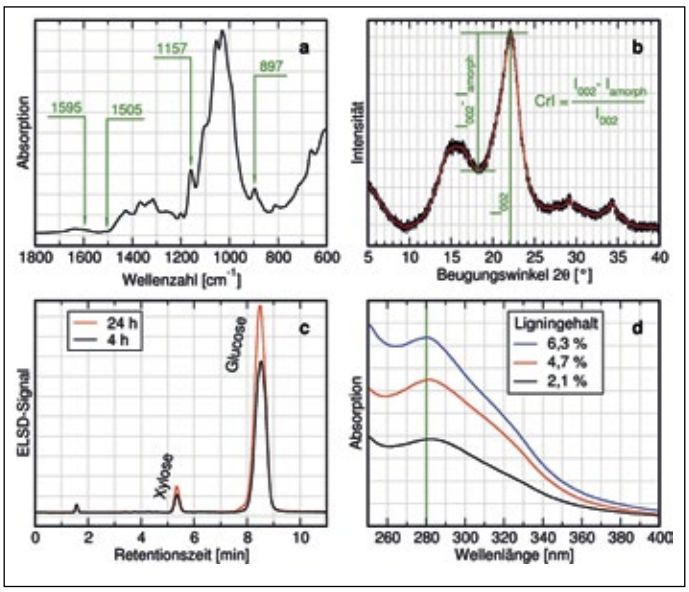


Abb. 2: Charakterisierung der Zellstofffraktion: a) IR-Spektrum, b) Röntgendiffraktogramm mit I_{002} als Intensität der 002-Kristallebene und I_{amorph} als Intensität des amorphen Bereichs, c) HPLC-Chromatogramm eines Zellstoffhydrolysats, d) UV/VIS-Spektren der Acetylbromidmethode

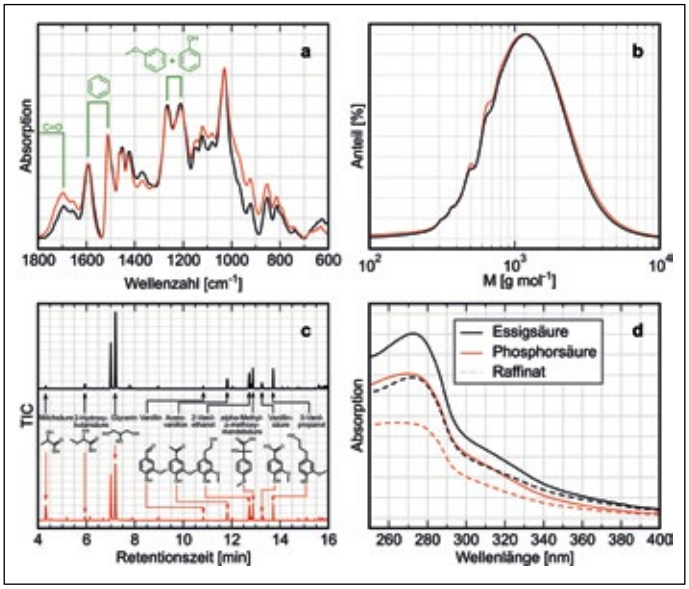


Abb. 3: Charakterisierung der Ligninfraktion: a) IR-Spektren, b) Molmassenverteilungen; Auswertung der Flüssig-Flüssigextraktion: c) GC-MS-Chromatogramme der Extrakte, d) UV/VIS-Spektren der Filtrate und Raffinate

schöpfung des Lignins durch gezielte oxidative Depolymerisationsreaktionen zu phenolischen Verbindungen zu erhöhen. Eine große Herausforderung ist dabei die komplexe Struktur des Lignins, welche von der Art der Biomasse vorgegeben und in den einzelnen Verfahrensstufen des Prozesses verändert wird.

Ausblick

Die bisher erzielten Ergebnisse sind sehr vielversprechend und haben gezeigt, dass der Alkapolp-Prozess das Potential besitzt, Ausgangspunkt einer Bioraffinerie auf Lignocellulosebasis zu sein. Nach dem erfolgreichen Einsatz von Kiefern-, Fichten-, Buchen- und Birkenholz soll das Verfahren nun auch noch auf einjährige Pflanzen wie Stroh und Schilf angewendet werden. Ein weiterer Forschungsschwerpunkt wird die Realisierung einer kontinuierlichen Prozessführung mit Lösemittelregeneration sein. Die hier vorgestellte komplexe Analytik wird ebenfalls stetig weiterentwickelt, um eine hohe Flexibilität und Leistungsfähigkeit zu gewährleisten.

Literatur

[1] http://goo.gl/Z2yEK (Stand: 16.01.2012)
[2] Iiyama K. und Wallis A.: Wood Sci. Technol. 22, 271-280 (1988)
[3] Fengel D. und Wegener G.: Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Kessel Verlag, Remagen, 2003
[4] Pretsch E. *et al.*: Spektroskopische Daten zur Strukturauswertung organischer Verbindungen, Springer Verlag, Heidelberg (2010)
[5] Nakagame S. *et al.*: Biotechnol. Bioeng. 108, 538–548 (2011)

▶ KONTAKT

M.Sc. Norman Engel
Dipl.-Ing. Martin Hundt
Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein
Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik
Brandenburgische Technische Universität Cottbus
N.Engel@rt.tu-cottbus.de
M.Hundt@rt.tu-cottbus.de
K.Schnitzlein@rt.tu-cottbus.de

Dipl.-Ing. Michael G. Schnitzlein, PhD
MCI Management Center Innsbruck
Michael.Schnitzlein@mci.edu

Assistent®
Traditionell oder elektronisch
Das umfassende Assistent®-Programm – mit Tausenden Produkten für die Arbeit im Labor.
Die handwerkliche Kunst des Glasbläsers kommt auch heute noch bei uns zum Einsatz – zur Herstellung hochwertiger, präziser Titrier- und Destillierapparate, Pipetten und Büretten sowie Sonderanfertigungen nach Kundenwunsch. Elektronisch gesteuerte Apparate und Geräte zum Messen, Mischen, Rühren, Schütteln und Zentrifugieren ergänzen dieses Sortiment. Das Assistent®-Programm umfasst die Bereiche Blut- und Harnuntersuchung, Mikroskopie und Färbung, Liquid Handling – sowie den allgemeinen Labor- und Klinikbedarf.
Glaswarenfabrik Karl Hecht GmbH & Co KG
Präzisions-Instrumente und -Geräte – für Arzt und Labor
97647 Sondheim/Rhön - Germany · Telefon (0 97 79) 808-0 · Fax (0 97 79) 808-88
Assistent®-Niederlassungen in Frankreich, Österreich und in der Schweiz

Alle Assistent®-Produkte auch im Internet: http://www.hecht-assistent.de E-Mail: info@hecht-assistent.de
Besuchen Sie uns im Internet – oder wenden Sie sich direkt an Ihren Labor-Fachhändler