

Untersuchungen zur Zelluloseethanolherstellung hinsichtlich optimaler Rohstoffbasis und effizienter Aufschlusstechnologien

Projektleiter: Dr. Detlef Krug
Bearbeiter: Dipl.-Ing. (BA) Marco Mäbert, Dipl.-Ing. (FH) Jürgen Bonigut, Dipl.-Ing. Kordula Jacobs, Dr. Martin Fischer
Förderinstitution: BMWi / EuroNorm / INNO-KOM

Ausgangssituation

Bioethanol ist ein hochoktaner, wasserfreier Alkohol und dient hauptsächlich als Kraftstoff, wird aber in großem Umfang auch für pharmazeutische und kosmetische Erzeugnisse, Lösungsmittel und als Ausgangsstoff für chemische Bausteine verwendet.

Im Wesentlichen erfolgt die Herstellung von biogenem Ethanol folgendermaßen: Das pflanzliche Ausgangsmaterial wird vorbehandelt und anschließend hydrolysiert, d. h., die nativen Polysaccharide werden säurekatalysiert durch Wasser in Monosaccharide gespalten. Während einer nachgeschalteten Fermentation werden die vorher abgespaltenen Zucker zu Ethanol vergoren. Bei der folgenden Destillation wird dieser Alkohol vom Rest der Maische getrennt und man erhält als Endprodukt Bioethanol.

Biogenes Ethanol der 1. Generation wird ausschließlich aus stärke- bzw. zuckerhaltigen Pflanzen bzw. Früchten (z. B. Zuckerrohr, Zuckerrüben, Kartoffeln, Mais, Getreide) hergestellt. Im Unterschied dazu wird Bioethanol der 2. Generation, auch Zelluloseethanol genannt, aus lignozellulösen Rohstoffen (z. B. Getreidestroh, Maispflanzen Zuckerhirse, Rutenhirse, Miscanthus) produziert, die für Menschen nicht als Nahrungsquelle nutzbar sind. Chemisch betrachtet sind Bioethanol der 1. und 2. Generation identisch.

Die Herstellung von biogenem Ethanol der 2. Generation erfolgte bislang ausschließlich im Labor bzw. auf Versuchs- oder Demonstrationsanlagen. Die hierzu benutzten Ausgangsmaterialien sind hauptsächlich Stroh (Spanien, Deutschland, Kanada), Restholz (Schweden) oder Rutenhirse (USA). Die Untersuchung weiterer, insbesondere in Europa verfügbarer lignozellulöser Materialien zur Bioethanolherstellung führt somit zur Erwei-

terung und Stabilisierung der Rohstoffbasis des Verfahrens.

Ziel

Ziel des Forschungsprojekts war es, grundlegende Untersuchungen der Rohstoffbasis und der Aufschlusstechnologie bei der Herstellung von Bioethanol der 2. Generation durchzuführen. Der Fokus der Arbeiten im FuE-Projekt lag daher auf der Ermittlung geeigneter nachwachsender Rohstoffe zur Herstellung von Bioethanol der 2. Generation (Zelluloseethanol), der Erarbeitung einer hydrothermischen Aufschlusstechnologie hinsichtlich maximaler Zuckerausbeute und Energieeffizienz, der Methodenentwicklung und Validierung von Probenvorbereitung und Zuckanalytik, der chemischen Analytik von Ausgangsstoffen, Zwischen- und Endprodukten (Zucker, Ethanol) sowie der Bestimmung der Vergärbarkeit von Hydrolysaten aus Lignozellulosen.

Material und Methode

Zu Beginn wurden verschiedene nachwachsende Rohstoffe aus den Bereichen Holz (Fichte, Kiefer, Buche, Pappel, Birke), Agrarreste (Winterweizenstroh, Wintergerstenstroh, Triticale-Stroh, Roggenstroh) und Reststoffe (Altpapier) zur Herstellung von Zellulose-Ethanol aufbereitet und morphologisch sowie chemisch charakterisiert. Anschließend erfolgte die Bewertung ihrer Eignung anhand der Zuckerausbeute nach einheitlicher hydrothermischer Vorbehandlung. Der hydrothermische Aufschluss bestand dabei aus den Arbeitsschritten Vorhydrolyse (Verweilzeit: 25 min, Temperatur: 180 °C, druckloser Austrag), Waschen, Entwässern (nach definiertem Pressprogramm) und Steam Explosion (Verweilzeit: 5 min, Temperatur: 200 °C). Das aufgeschlossene Material wurde anschließend

einer Säurehydrolyse unterzogen, gefiltert und vergoren.

Ergebnisse

Zur Identifizierung und Quantifizierung von Zuckern wurde eine Bestimmungsmethode für Monosaccharide mittels eines Kapillarzonenelektrophorese-Systems etabliert sowie validiert. Die Trennung der sechs Monosaccharide des Holzes gelingt im Prinzip vollständig. Beim Führen von Kontrollkarten waren sehr gute Reproduzierbarkeiten der Bestimmungsergebnisse sowie eine über Wochen beobachtete vollständige chemische Stabilität der Derivate (ABEE-Zucker) zu erkennen. Ausgehend von festen Proben liegt die über das Gesamtverfahren ermittelte Standardabweichung der Bestimmung von Monosacchariden bei zwei bis maximal vier Prozent.

Die Ausbeuten an Monosacchariden aus der Totalhydrolyse von entlang der hydrothermischen Aufschlüsse erhaltenen Feststofffraktionen sowie der flüssigen Medien (Press- und Waschwässer) wurden ermittelt. Es war aus den bei der Analyse der Ausgangs- und Endstufen gemachten Beobachtungen eindeutig ableitbar, dass die flüssigen Zwischenfraktionen ein wesentliches Aufkommen an vergärbare Substanz zur Ethanolherzeugung darstellen.

Die Bewertung der Qualität der Lignozellulose-Hydrolysate erfolgte über die Bestimmung der Vergärbarkeit. Im Rahmen der entwickelten Labormethode wurden die Lösungen in abgeschlossenen Reaktionsröhrchen (mit Silikonverschluss) mit Hefen (*Saccharomyces cerevisiae*) versetzt und der Gärverlauf über die Messung des CO₂-Druckes (über sterile Einwegspritzen durch die Silikonmembran) erfasst. Die maximale CO₂-Bildungsrate von *S. cerevisiae* auf verschiedenen Lignozellulose-Hydrolysaten war annähernd vergleichbar. Die höchste Produktausbeute wurde jedoch auf Kiefer-Hydrolysat erzielt.

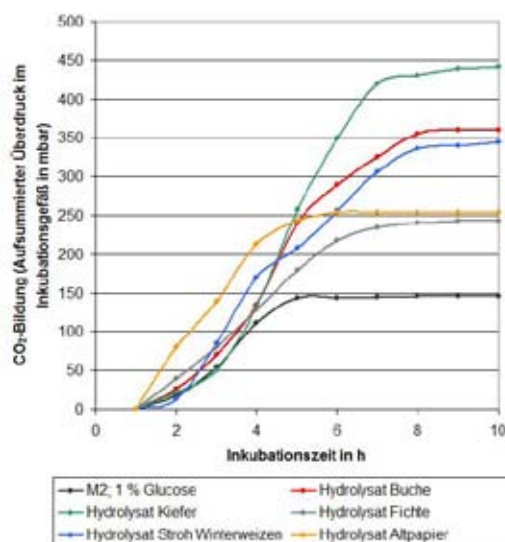


Abb. 2: CO₂-Bildung (aufsummierter Überdruck im Inkubationsgefäß) unterschiedlicher Hydrolysate (Fichte, Birke, Roggenstroh, Altpapier) in Abhängigkeit der Inkubationszeit.

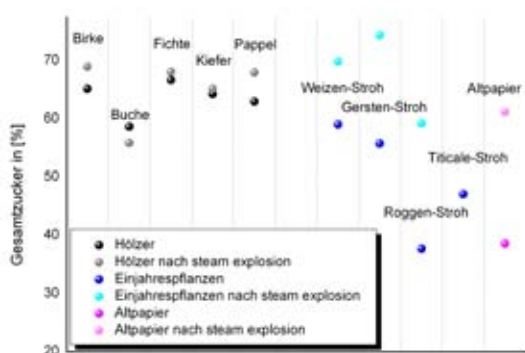


Abb. 1: Gesamtzucker unterschiedlicher Rohstoffe im Vergleich von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt nach steam explosion

Im Ergebnis des Projektes konnten aufgrund der Entwicklung verschiedener Analysemethoden (Zuckeranalytik, Vergärbarkeitsmethode) und der Etablierung einer geeigneten hydrothermischen Aufschlussmethode verschiedene nachwachsende Rohstoffe erfolgreich bezüglich der Eignung als Rohstoffquelle zur Herstellung von Bioethanol der 2. Generation getestet werden. Weitere Untersuchungen werden sich mit der Optimierung der hydrothermischen Aufschlusstechnologie hinsichtlich der Gewinnung von Nebenprodukten beschäftigen.