

# DBU Az 13226-32 : ABSCHLUSSBERICHT

## Wertschöpfung für die Bioethanolraffinerie der 2. Generation: Optimierung und Konversion zu Glucanen und Xylanen aus Lignocellulose zu werthaltigen Grundstoffen und Energieträgern

TU Hamburg Harburg  
Institut für Thermische Verfahrenstechnik  
Eissendorfer Straße 38  
21073 Hamburg

### Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Ziel dieses Ergänzungsprojektes ist die Bearbeitung von neu aufgeworfenen Fragestellungen aus dem Vorprojekt (DBU AZ13157-32). Diese umfassen:

- Gewinnung eines hochwertigen Xyloseproduktes aus Roggenstroh zur Erhöhung der Rentabilität..
- Bestimmung von experimentellen Daten, die zur Maßstabsvergrößerung des Prozesses dienen, insbesondere des Einflusses der Partikelgröße und der Enzyme
- Vergleich des Prozesses mit konventionellen Methoden , Rentabilitätsstudie

### Ergebnisse und Diskussion

- 1. Verschaltung der Grundoperationen und Vergleich mit Referenzverfahren**
  - Auswahl der bisher als optimal eingeschätzten Prozessparameter
  - Aufbau einer Anlage zum kombinierten Einsatz der Heisswasserhydrolyse und nachfolgender Enzymkonversion
  - Versuche mit den bisher als optimal eingeschätzten Prozessparametern in der neuen Hochdruckanlage
  - Analytische Bewertung (Mikroskopie, GC, HPLC, ...)
  - Kostenvergleich mit Dampfexplosion und Organosolv-Verfahren
- 2. Untersuchungen zur Druck- und Temperaturstabilität von geeigneten extremophilen und klassischen Enzymen**
  - Aufbau einer Enzym-Testbatterie zum Betrieb in Heisswasser-umgebung
  - Heisswasser-Hydrolyse, Parametervariation Druck /Temperatur/ Dispersion
  - Batchweise enzymatische Konversion des HW-Hydrolysats : Screening von als geeignet erachteten Enzymen und Enzymgemischen
  - Verifizierung der Reaktionskonstanten
- 3. Einfluss der Prozessparameter Partikelgröße und Dispersionskonzentration**
  - Parametervariation Heisswasserhydrolyse + Enzymkonversion in Abhängigkeit von Partikelgröße und Dispersionskonzentration
- 4. Geschlossene Wertschöpfung und Optimierung hinsichtlich Produktivität und Selektivität (Xylose / Furfural/ Ethanol) und Weiterverwertung von Lignin**
  - Verfahrensentwicklung und Anlagenplanung im Hinblick auf das Zielprodukt a) Ethanol b) Xylose c) Lignin
  - Höchstmögliche Temperaturen für den Enzymeinsatz
- 5. Wirtschaftlichkeitsrechnung, Umwelt und Energiebilanz und Vergleich für eine Fallstudie im industriellen Maßstab**
  - Massenbilanz, Energiebilanz, Umweltbilanz, Wirtschaftlichkeitsrechnung

### Öffentlichkeitsarbeit

Fazit

Literatur

Anhang

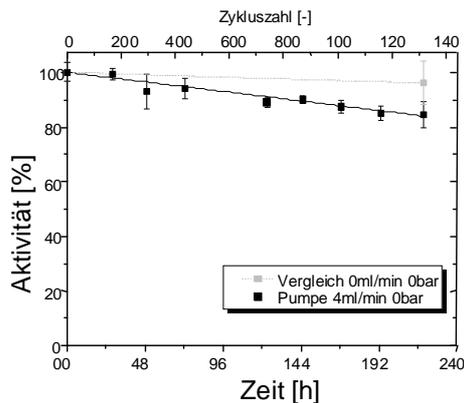
# Ergebnisse und Diskussion

## Ergebnisse des Arbeitspaketes 1

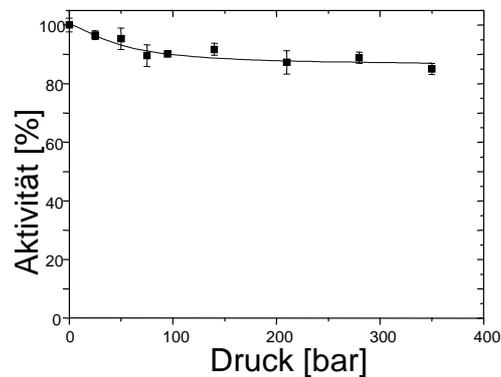
### 1.1 Verschaltung der Grundoperationen

Die bisher (DBU AZ13157-32) an separaten Orten durchgeführten Teilschritte der thermischen und enzymatischen Hydrolyse sollten in diesem Arbeitspaket in einer Anlage vereint werden. Entsprechend den Vorarbeiten wurde für den zentralen Verfahrensschritt der Heißwasserhydrolyse eine durchströmte Festbettanlage bei Betriebstemperaturen von 210°C und einem Druck von 30 bar festgelegt. Um die Integration der enzymatischen Reaktion im Festbett zu ermöglichen, waren zunächst Voruntersuchungen bezüglich der mechanischen Stabilität der Enzyme in Festbett und Reaktorperipherie notwendig.

Zur Bestimmung des Einflusses der Scherkräfte in den Pumpen sowie der Druckschwankungen auf die Enzymaktivität -ohne Wechselwirkungen im Festbett- wurden Dauerversuche bei definierten Druckverlusten sowie in Referenzpumpen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt.



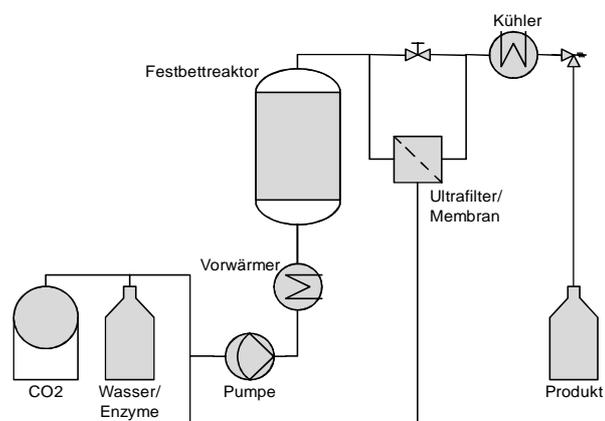
**Abb. 1:** Abhängigkeit der Cellulase-aktivität von Zeit und Zykluszahl bei Dauerversuchen in Pumpen



**Abb. 2:** Abhängigkeit der Cellulase-aktivität vom Druckverlust bei einmaliger Druckbeaufschlagung

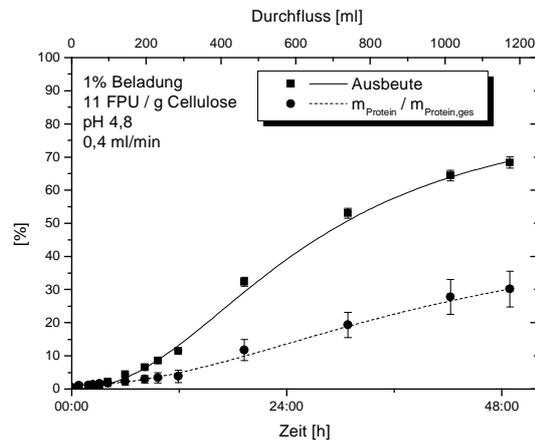
Es zeigte sich, dass die Aktivität der verwendeten Cellulasen (Celluclast 1.5L) durch die Scherbeanspruchung beim Pumpvorgang negativ beeinträchtigt werden kann. Es ist aber auch ersichtlich, dass bei geringen Druckgradienten im eingesetzten Bereich bis 48h bzw. 20 Zyklen der Einfluss vernachlässigbar ist. Bei Erhöhung der Druckgradienten wurde hingegen eine deutliche Deaktivierung der Enzyme bereits nach einmaligem Durchlauf festgestellt.

In einem weiteren Schritt wurde die grundsätzliche Durchführbarkeit der enzymatischen Hydrolyse im Festbett untersucht. Dafür wurde die Enzymlösung mit einer HPLC-Pumpe durch das vorhydrolysierte Stroh gepumpt. Die Enzymlösung, die den Reaktor wieder verlässt, sollte jedoch realistischerweise - z.B. in einem Membranverfahren- von dem Produkt abgetrennt und in den Kreislauf zurückgeführt werden. Die durchströmte Festbettreaktoranlage wurde somit für den integrierten Einsatz von Enzymen modifiziert, die Enzymlösung konnte nach Verlassen des Reaktors zurückgeführt werden (Prinzipskizze Abb. 3)

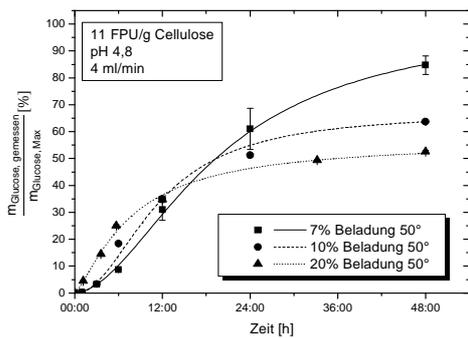


**Abb. 3:** Prinzip des integrierten Reaktorsystems

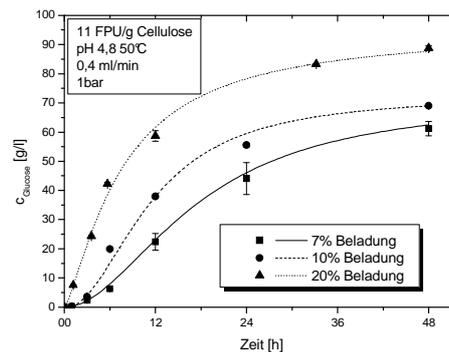
Die Ergebnisse des Versuches sind in Abb. 4-6 dargestellt. Eine Wechselwirkung zwischen Enzymen und vorbehandeltem Festbett ist nachweisbar, eine vollständige Konversion erscheint technisch möglich.



**Abb. 4:** Ausbeute der enzymatischen Hydrolyse im Festbett (Enzymlösung im zyklierenden Durchfluss)

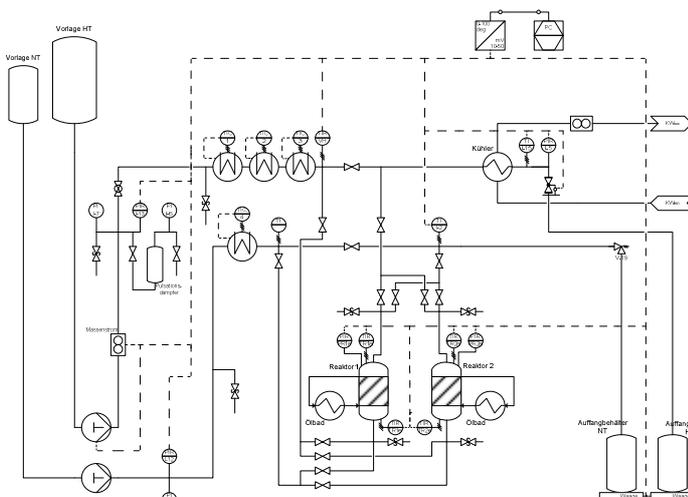


**Abb. 5:** Glucose-Ausbeute der kombinierten Thermischen und Enzymatischen Hydrolyse im Festbett mit unterschiedlichen Beladungen



**Abb. 6:** Glucose-Konzentration der kombinierten Thermischen und Enzymatischen Hydrolyse im Festbett mit unterschiedlichen Beladungen

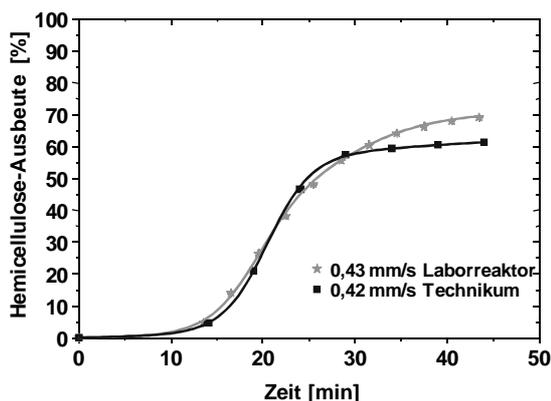
Die Untersuchungen haben somit gezeigt, dass eine sequenzielle Integration der beiden Prozessschritte möglich ist. Wie in Abb. 5 zu sehen, kann eine nacheinander geschaltete Durchführung der thermischen und enzymatischen Hydrolyse im Festbett auch experimentell verwirklicht werden. Dabei sind sowohl hohe Beladungen, hohe Ausbeuten und hohe Zuckerkonzentrationen erreichbar (vgl. Abb 6). Nach Abschluss der Vorarbeiten wurde die in Abb 3 beschriebene Methode in einem größeren Maßstab (Autoklavenvolumen 2 L) realisiert und so die praktische Einsatzfähigkeit der thermischen und enzymatischen Hydrolyse im Festbett untersucht. Ein Fließbild der Anlage ist in 7 dargestellt.



**Abb. 7:** Fließbild und Ansicht der Technikumsanlage (Festbettautoklav 2 L)

In Vergleichsversuchen zwischen der Labor- und Technikumsanlage zur thermischen Hydrolyse konnte eine gute Übereinstimmung gefunden werden (vgl. Abb. 8). Erwartungsgemäß führt eine Vergrößerung der Anlage zu Inhomogenitäten im Festbett. Dies lässt sich durch das Dispersionsverhalten einer Strömung

mung in Abhängigkeit von der Reaktorgeometrie und der Strömungsgeschwindigkeit erklären (siehe auch Schlünder, Tsotsas, 1988). Eine quantitative Untersuchung diesbezüglich kann in weiteren Projekten untersucht werden.



**Abb. 8:** Zeitlicher Verlauf der Hemicellulose-Ausbeute in 50ml und 2L Maßstab

### 1.2 Vergleich mit Referenzverfahren

Um die Effizienz des hier vorgestellten Heißwasser-Aufschlusses („LHW“) mit bestehenden Technologien zu vergleichen, wurden vergleichbare Experimente mit Organosolv („OS“) und Steam-Pretreatment („SE“) durchgeführt. Bei der Organosolv-Methode wird eine Ethanol-Wasser Mischung mit einer Säure als Katalysator eingesetzt, die Temperaturen betragen 160°C bis 200°C, die Verweilzeit ist dabei variabel. Eine Dampfbehandlung wird normalerweise mit gesättigtem Dampf bei Temperaturen von 190°C bis 230°C durchgeführt. Die Verweilzeit der Biomasse im Heißdampf beträgt wenige Sekunden bis einige Minuten. Die Parameterwahl für den Vergleich wird in Tabelle 1 gezeigt. Die Auswahl erfolgte anhand eigener Versuche und einer umfangreichen Literaturrecherche.

**Tabelle 1** Parameterwahl der Referenzverfahren nach nach Sun et.al.(2002), Zhao et.al.(2009), sowie eigener Vorversuche

	<b>LHW</b>	<b>OS</b>	<b>SE</b>
Temperatur	200	190	200
Druck	Dampfdruck	Dampfdruck	Dampfdruck
Verweilzeit	45 min	1 h	10 min
Wasser:Biomasse	5:1	8:1	
Katalysator		1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
Reaktor	Semi-batch	Batch	Batch

Die Versuche wurden beim von Thünen Institut für Holzchemie, Hamburg bzw. am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der TUHH durchgeführt. Die Ergebnisse wurden verglichen und sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Als Vergleichshilfe wird in Tabelle 3 die Zusammensetzung des unbehandelten Stroh gezeigt. Es kann erkannt werden, dass alle Methoden zu im Prinzip äquivalenten Ergebnissen führen. Das OS- Verfahren führt erwartungsgemäß zur höchsten Glucoseausbeute, da es die beste Trennung von Hemicellulose und Lignin von der Cellulose gewährleistet. Die LHW-Methode hat hingegen den Vorteil, dass die Hemicellulose im Extrakt nur geringfügig abgebaut wird, im Vergleich mit der SE ist die Ausbeute bei der Umwandlung der Cellulose zu Glucose erhöht.

**Tabelle 2** Vergleich der Vorbehandlungsmethoden (Angabe der Wiederfindung in Abhängigkeit der eingesetzten Strohmasse)

	Extrakt			Feststoff			Enzymatisch
	Hemi.	Cell.	Lignin	Hemi.	Cell.	Lignin	Glucose
LHW	15%	4%	8%	1%	37%	16%	29%
OS	10%	1%	18%	7%	37%	4%	35%
SE	10%	1%		6%	37%	19%	21%

**Tabelle 3** Zusammensetzung des Roggenstrohs

Komponent	%
Xylose	25
Glucose	42
Lignin	22

In Tabelle 2 und 3 sind die Verluste bei der Versuchsführung und Analytik gut erkennbar. So lassen sich die ursprünglich im Roggenstroh zu 42 % vorhandenen Glucosebausteine nur zu ca 80 % gewinnen. Die Verluste sind aber unabhängig von den hier gewählten und als optimal eingeschätzten Prozessparametern.

### 1.3 Investitions- und Betriebskosten

Im folgenden wird auf den Investitionsbedarf für die verschiedenen Methoden eingegangen, hierfür wurden Richtangebote von der Fa Mothes-Hochdrucktechnik eingeholt. Relevante Unterschiede bestehen hinsichtlich Druckbehälter, Peripherie und Beheizung (siehe Anhang)

Druckbehälter (Reaktoren): Bei allen Vorbehandlungsmethoden werden Druckbehälter benötigt. Die LHW- Vorbehandlung erfordert einen Druck *oberhalb* des Sättigungsdampfdruck von Wasser, um die Phase flüssig zu halten. Die SE- Behandlung erfolgt i.A. bei Drücken *minimal oberhalb* des Sättigungsdampfdruck von Wasser. Das OS-Verfahren erfordert den Sättigungsdampfdruck der Ethanol-Wasser-Mischung. Alle diese drei Parameter liegen im Bereich zwischen 15 bis 50 bar.

Der Unterschied der Investitionskosten liegt somit vielmehr in Größe der Reaktoren begründet. Das OS und SE Verfahren werden in der Regel als Batch durchgeführt, das LHW hingegen als Semibatch, allerdings erfordert die SE als Lösungsmittel Wasserdampf anstelle flüssiges Wasser. Während für LHW und SE nur das Volumen des Stroh ausschlaggebend ist, wird bei der OS Vorbehandlung auch das Volumen der Lösung berücksichtigt. Bei einem erforderlichen 10- fachen höheren Reaktorvolumen entspricht dies in der Potenz von 0,24 (siehe auch del Valle et al, 2005) einem 1,7 fachen Investitionsaufwand.

Man kann zeigen, dass LHW und SE im gleichen Batchvolumen zwischen 15 und 28% mehr Stroh verarbeiten können als das OS-Verfahren, dies beruht auf der verbesserten Ausbeuten bei der enzymatischen Verwertung der Cellulose

Peripherie: Die Methoden haben einen unterschiedlichen Bedarf an Pumpen (Anzahl und Funktion). Während für die OS Variante drei verschiedene Pumpen für Ethanol, Wasser und Säure zu erforderlich sind (zumindest wenn eine Variation der Ethanol/Wasser Verhältnis erwünscht ist), ist bei der LHW nur eine Druckpumpe nötig. Für die Dampfbehandlung ist für die Bereitstellung eine entsprechende Dampferzeugungsanlage nötig.

In nachfolgender Tabelle sind die relevanten Investitionskosten für eine Anlage mit einem Durchsatz von 1000 ton/a Roggenstroh vorgestellt.

**Tabelle 4** Vergleich der Investitionskosten

	<b>LHW</b>	<b>OS</b>	<b>SE</b>
<i>Reaktor Volumen</i>	300 L	3.900 L	520 L
<i>Druck</i>	30 bar	30 bar	30 bar
<i>Temperatur</i>	200°C	190°C	200°C
<i>Peripherie</i>	Vorheizer Pumpe	Vorheizer Pumpen	Verdampfer Pumpe
<b>Investitionskosten</b>	<b>235 T€</b>	<b>431 T€</b>	<b>163 T€</b>

**Energie:** Die Energiekosten sind verantwortlich für die größten Unterschiede bei der Rentabilität der Vorbehandlung von Biomasse. Aufwand und Anzahl der Trennungsvorgänge sind bestimmend für den Energieaufwand des Prozesses. So wird bei der OS mit der Rückgewinnung des Lösungsmittels Ethanol ein besonderer energieintensiver Abschnitt benötigt (Destillation). LHW und SE unterscheiden sich nur in der Menge an Wasser, die erhitzt werden muss, und dem jeweiligen Energiebedarf für den Phasenübergang. Bei der Berechnungen der benötigten Wassermenge bei LHW und SE stellt sich heraus, dass das LHW-Verfahren ca. 25 bis 50% mehr Wasser gebraucht wird als bei SE.

**Zusatzstoffe:** LHW und SE erfordern keine Zugabe von Chemikalien, denn es wird nur mit Wasser/Dampf gearbeitet. OS verlangt hingegen den Einsatz von organischen Lösungsmitteln (normalerweise Ethanol) sowie einen Katalysator (üblicherweise Schwefelsäure). Bei der SE Vorbehandlung wird in der Regel weniger Wasser gebraucht als bei LHW (Laser et.al., 2002), hier ist ein Bedarf zwischen 25 bis 50% [137-166 t/h LHW – 110 t/h SE] angegeben, abhängig vom Verhältnis von Wasser zu Biomasse. Hierbei wird aber nicht berücksichtigt, dass LHW die C5-Zuckerfraktion isolieren kann. Wegen der sehr ähnlichen Feststoffausbeute und Extraktion der Hemicellulose, ist der Enzymverbrauch sehr ähnlich (2,1 m<sup>3</sup>/h LHW vs 2,2 m<sup>3</sup>/h SE), es werden nur ca. 5% mehr C6-Enzyme werden bei der SE benötigt. Da die C5-Zuckerfraktion bei der SE stärker abgebaut wird, werden konsequenterweise fast 50% weniger C5-Enzyme benötigt als bei LHW (0,8 m<sup>3</sup>/h SE bzw. 1,4 m<sup>3</sup>/h LHW). Tabelle 5 fasst den Betriebsaufwand für Energie und Zusatzstoffe zusammen

**Tabelle 5** Betriebsbedarf für die Behandlung von 1000 to Roggenstroh

<i>in to / jahr</i>	<b>LHW</b>	<b>OS</b>	<b>SE</b>
<i>Lösemittel</i>			
<i>Wasser</i>	5.709	3.994	3.367
<i>Ethanol</i>		3.866	
<i>Säure</i>		140	
<i>Enzyme</i>	120	136	103

#### 1.4 Qualitativer Vergleich der Wertschöpfung der Produkte:

Die Wirtschaftlichkeit der Bioraffinerie, und hierbei speziell der Bioethanolerzeugung, wird insbesondere davon abhängig sein, wie die Nebenprodukte verwendet werden. Bei Einsatz des OS- Verfahrens beschränkt man sich in der Regel auf die Gewinnung der C6-Zuckerfraktion sowie des Rückstands Lignin, da die einfachste Methode darin besteht, unter Zugabe von Wasser das Lignin aus der Lösung zu bringen. In diesem Fall liegen die Pentosen sehr verdünnt vor. Ansonsten wird das Gemisch aufkonzentriert, das Ethanol zurückgewonnen und das Lignin fällt aus der Lösung. Die Pentosen verbleiben als Filtrat (Zhao et.al. 2009,)

Nachteil bei der SE ist weiterhin der sehr starke Abbau der C5- Fraktion (Laser et.al., 2002). Die LHW-Methode stellt hingegen eine für enzymatischen Abbau geeignete C5-Zuckerfraktion bereit. Tabelle 6 fasst die qualitativen Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren für die jeweiligen Wertstoffe zusammen:

**Tabelle 6** Zusammenfassung der Einsatzmöglichkeiten der Hochdruckbehandlung für Biomasse

<u>Bestandteil</u>	LHW	OS	SE
Lipide	Bedingt, oder über SFE	bedingt geeignet	ungeeignet
Proteine	bedingt	ungeeignet	ungeeignet
Hemicellulose	gut geeignet	bedingt	bedingt
Cellulose	gut	gut	gut geeignet
Lignin	gut	gut	ungeeignet

Es kann zusammengefasst werden, dass die Organosolv-Methode die relativ höchsten Investitions- und Betriebskosten ausweisen, weil für die entsprechende Wiedergewinnung des für die Vorbehandlung benutzten Ethanol ein energetisch aufwändiger zusätzlicher Verfahrensschritt benötigt wird.

Die Organosolvmethode zeigt Vorteile, wenn sich hochwertige Anwendungen für das Lignin anbieten. Dampfbehandlung und die Heißwasserhydrolyse werden einen ähnlichen Kostenrahmen haben, bei der LHW besteht ein höherer Wasserverbrauch. Dieser ist aber durch die Verwertbarkeit der C5-Fraktion ausgeglichen. Die C5-Zucker stellen nicht nur eine fermentierbare Zuckerquelle dar, sondern können auch als Rohstoff für andere Chemikalien benutzt werden (siehe auch Werpy & Peters, NREL, 2004)

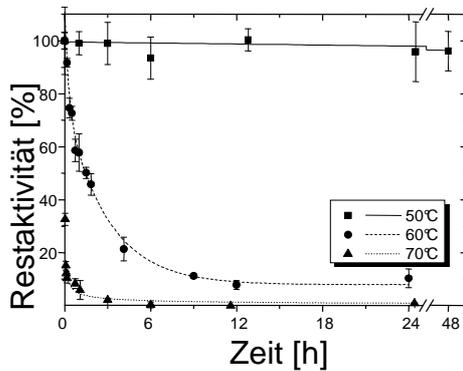
### ***Ergebnisse des Arbeitspaketes 2 (Untersuchungen zur Druck und Temperaturstabilität von geeigneten extremophilen und klassischen Enzymen)***

Die für die Untersuchung der Enzymaktivität notwendige Autoklavenbatterie wurde aufgebaut und in Betrieb genommen. Dafür wurde die Anlage für die Einhaltung konstanter Temperaturbedingungen optimiert. So wurden die Enzyme in Reaktionskartuschen gefüllt und diese in die Autoklaven gehängt. In Kalibrierungsversuchen zeigte sich, dass bisherige Literaturergebnisse in der Anlage reproduziert werden konnten.

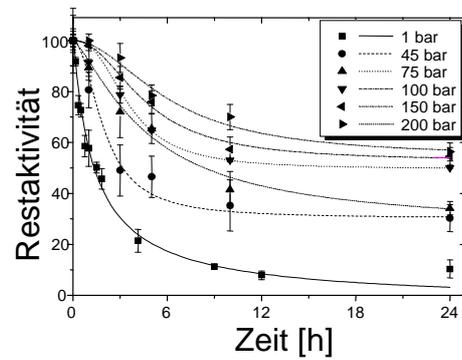
Aus Screeningversuchen mit den im Antrag beschriebenen Enzymen ergab sich ein deutlicher Aktivitätsvorteil bei der Kombination der kommerziell verfügbaren Enzyme von Novozyme (Celluclast 1.5L und Novozyme188) Daher wurden diese für die nachfolgenden Druckstabilisierungsversuche ausgewählt. Zur Beobachtung des Stabilisierungseffektes unter Hochdruck worden darüber hinaus gereinigte Enzyme (Xylanasen der Technischen Mikrobiologie und Endoglucanasen von Megazyme) untersucht.

#### Celluclast 1.5L

Die Cellulasenmischung aus industrieller Produktion stellt einen guten Referenzwert für den späteren Einsatz in Bioraffinerien dar und wurde daher eingehend auf Stabilisierbarkeit untersucht. Dafür wurde zunächst das Temperaturmaximum, bei dem das Enzym über mind. 48 h ohne Aktivitätsverlust aktiv war bei Umgebungsdruck bestimmt. Darüber hinaus wurden die Deaktivierung bei erhöhten Temperaturen und die Abhängigkeit der Deaktivierung von aufgebrachtem Druck bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb 9 und Abb.10 dargestellt.



**Abb. 9:** Vergleich der Aktivitäten von Celluclast 1.5L unter Umgebungsdruck bei 50 °C, 60 °C und 70 °C

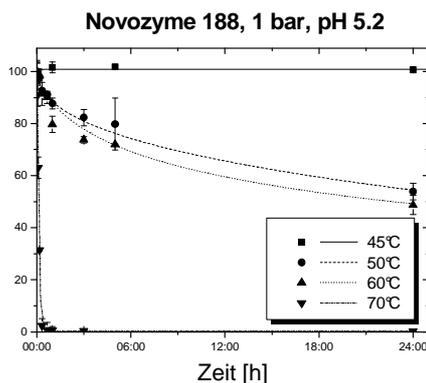


**Abb. 10:** Vergleich der Aktivitäten von Celluclast 1.5L bei 60°C und Drücken von 1 bis 200 bar

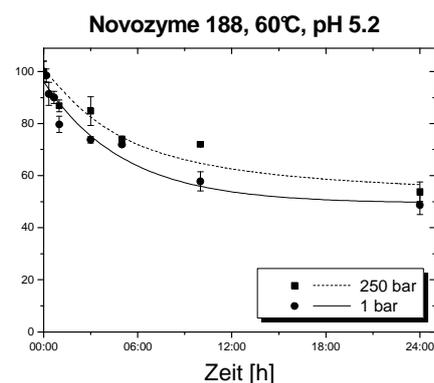
Es zeigte sich, dass Celluclast bei Umgebungsdruck seine maximale Temperatur bei 50°C hat und bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur stark deaktiviert. Erhöht man dagegen den Systemdruck, können die Enzyme den Temperaturen deutlich länger standhalten bzw. deaktivieren nicht weiter. Ein Einsatz der Enzyme im Hochdruckfestbett ist daher auch im Hinblick auf die Scherstabilität (s.o.) gegeben. Dadurch sind sie speziell für den Einsatz in der Hochdruckbioraffinerie geeignet.

#### Novozyme 188

Novozyme 188 wird zur vollständigen Zersetzung der Cellulose und zur Spaltung von Cellobiose in Glucose benötigt. Wie beim Enzym Celluclast 1.5L, handelt es sich auch hierbei um eine industriell hergestellte Enzymmischung.



**Abb. 11:** Vergleich der Aktivitäten von Novozyme 188 unter Umgebungsdruck bei 45°C, 50 °C, 60 °C und 70 °C

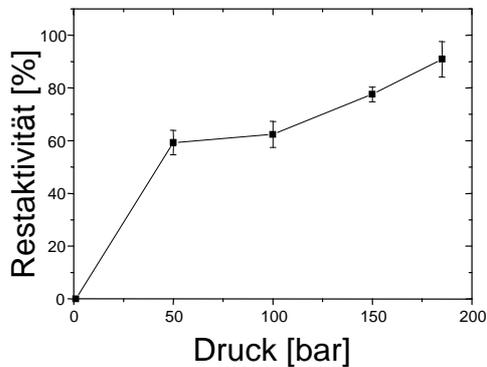


**Abb. 12** Vergleich der Aktivitäten von Novozyme 188 bei 60°C und Drücken von 1 und 250 bar

Wie in Abb.11 und Abb. 12 zu sehen ist, deaktivieren die Enzyme von Novozyme 188 deutlich ab einer Temperatur über 45°C. Auch das Aufbringen von Drücken von 250 bar verbessert die Aktivität nur sehr gering. Ein Einsatz unter Druck bei erhöhten Temperaturen in Kombination mit den Enzymen von Celluclast 1.5L ist daher in diesem Aspekt der Hochdruck-Bioraffinerie nicht sinnvoll.

#### Xylanasen (Hersteller: Institut für Technische Mikrobiologie)

Die vom Institut für technische Mikrobiologie erhaltenen Xylanasen wurden auf ihre generelle Stabilisierbarkeit unter erhöhten Drücken untersucht. In den vorherigen Versuchen hat sich ein Versuchszeitraum von einer Stunde als besonders aussagekräftig herausgestellt um die Enzyme zu vergleichen.

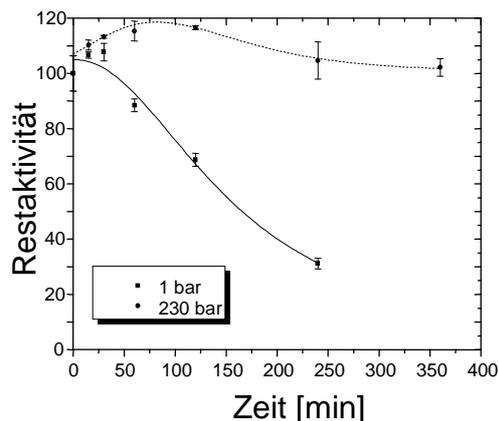


**Abb. 13:** Aktivität der Xylanase nach einer Stunde bei 50°C und Drücken von 1 bis 185 bar

Wie in Abb 13 dargestellt lässt sich diese Xylanase deutlich durch den Druck stabilisieren. Durch eine Erhöhung des Druckes von 1 auf 185 bar steigert sich die Restaktivität von 0% auf über 90%.

#### Endo-Cellulase (*Talaromyces emersonii*, Megazyme)

Die von Megazyme bereitgestellte endo-Cellulase ist ein gereinigtes Enzym aus dem Pilz *Talaromyces emersonii*. Zur Bestimmung der Aktivität bei erhöhten Temperaturen wurden Versuche zur Druckstabilisierung durchgeführt. In 15 ist die Restaktivität des Enzyms gegen die Zeit bei erhöhter Temperatur dargestellt. Durch einen statischen Druck von 250bar konnte die Aktivität nach 4h signifikant erhöht werden und lag noch bei ca. 100% der Ausgangsaktivität. Bei Umgebungsdruck konnten demgegenüber lediglich noch 30% der Aktivität nachgewiesen werden.



**Abb. 14:** Aktivität *endo-Cellulase* (*Talaromyces emersonii*) bei 1bar und 250 bar und 75°C

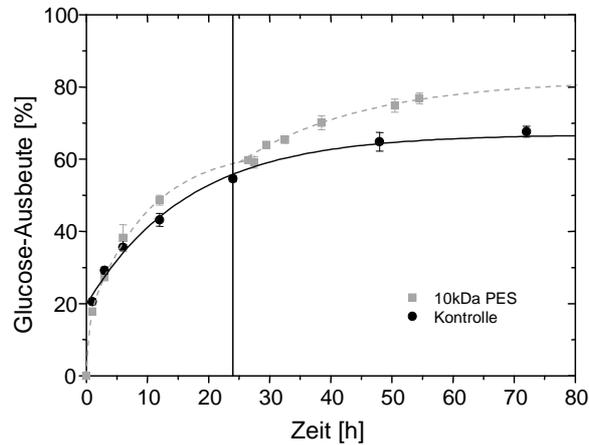
#### Rückgewinnung der Enzyme durch Membranabtrennung

Die dargestellten Ergebnisse versprechen somit eine Stabilisierungsmöglichkeit der enzymatischen Hydrolyse bei erhöhten Temperaturen und erlauben eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit.

Allerdings wurde darüber hinaus auch gezeigt, dass eine integrierte Durchführung von thermischer Hydrolyse (Temperatur über 150 °C) und enzymatischer Hydrolyse (maximale Arbeitstemperatur 55 °C) aktuell noch nicht erreichbar ist.

Vor allem eine ausreichende Stabilisierung aller beteiligten Enzymsysteme ist derzeit nicht möglich, da die untersuchten  $\beta$ -glucosidasen im gemessenen Druckbereich lediglich einen sehr geringen Stabilisierungseffekt zeigen. Zur Intensivierung und Beschleunigung des enzymatischen Abbauschrittes wird daher ein integriertes Membrankonzept vorgeschlagen. Hierbei werden freiwerdende Monosaccharide und kurzkettige Oligosaccharide kontinuierlich aus der Enzymlösung durch die Membran abgetrennt und verhindern so eine Inhibierung der enzymatischen Hydrolyse.

In Abb. ist der positive Einfluss des Membraneinsatzes zu sehen. Die Anlage funktionierte gemäß dem in Abb. 3 beschriebenen Prinzip. Durch die Abtrennung eines Teils des Produktstromes konnte die Ausbeute um mehr als 10% gegenüber dem Referenzversuch ohne Membran gesteigert werden.

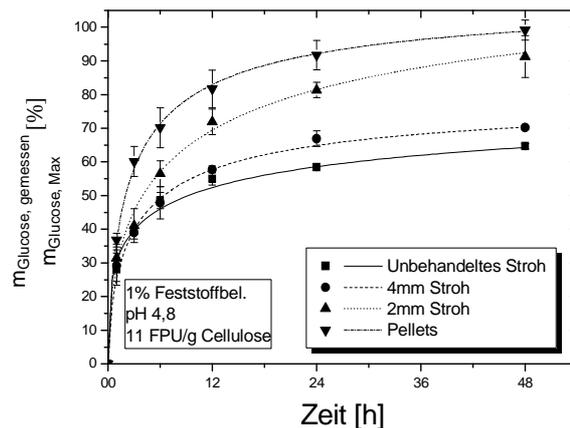


**Abb. 15:** Zeitlicher Verlauf der Glucose-Ausbeute mit und ohne Einsatz von Membranen. Bedingungen: 50°C, pH 4.85, Celluclast 11FPU/gCellulose, im Rührkessel

Obwohl eine gleichzeitige thermische und enzymatische Hydrolyse im Moment wegen fehlender Enzyme noch nicht möglich ist, kann über die in Arbeitspaket 1 beschriebene sequenzielle Hydrolyse im Festbett sowie der Integration der Membrantechnologie eine hohe Ausbeute in vergleichsweise kurzer Zeit erreicht werden.

### **Ergebnisse des Arbeitspakets 3 (Einfluss der Prozessparameter Partikelgröße und Dispersionskonzentration)**

Im vorausgehenden Projekt wurde gezeigt, dass die Partikelgröße keinen nennswerten Einfluss auf den Erfolg der thermischen Hydrolyse hat, für enzymatische Reaktionen sind jedoch Verbesserungen in Bezug auf Ausbeute und Geschwindigkeit beschrieben. Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Variation der Korngröße dargestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Korngröße vor der thermischen Hydrolyse geändert wurde und die Biomasse danach nicht weiter mechanisch behandelt wurde. Für die Reduktion der Korngröße wurde eine Schneidmühle mit verschiedenen Siebeinlagen verwendet. Für die Pelletierung wurde bereits gemahlenes Stroh verwendet. Die Ergebnisse des Versuches sind in Abb. 16: dargestellt.



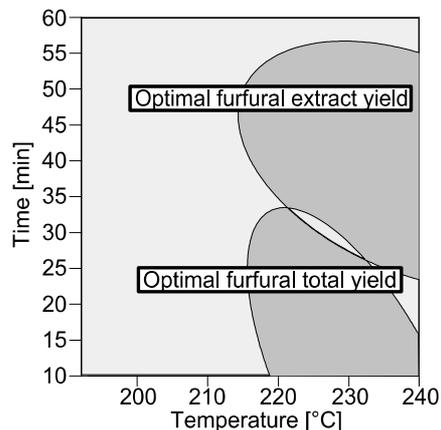
**Abb. 16:** Einfluss der Ausgangskorngröße auf die enzymatische Hydrolyse von Roggenstroh

Mit steigender Vermahlung ist eine deutliche Steigerung der Ausbeute zu beobachten. Dabei zeigt sich, dass das Pelletieren einen zusätzlichen positiven Effekt auf die enzymatische Hydrolyse bietet. Durch die Pelletierung ist auch eine höhere Beladung während der thermischen Hydrolyse möglich und vermindert die Gefahr der Verstopfung des Reaktors erheblich. So konnten enzymatische Hydrolysen im Festbett mit bis zu 20% Beladung durchgeführt werden (vgl. Abb. 5 und Abb. 6)

### **Ergebnisse des Arbeitspaketes 4 (Geschlossene Wertschöpfung und Optimierung hinsichtlich Produktivität und Selektivität (Xylose / Furfural/ Ethanol) und Weiterverwertung von Lignin)**

### Furfural:

Hemicellulose und Cellulose sind langkettige Zuckeroligomere aus Pentosen bzw. Hexosen. Diese Polymere werden bei höheren Temperaturen bei niedrigen pH angegriffen und abgebaut. Wie in Vorarbeiten gezeigt (Ingram et.al. 2009), wurde die Konzentration der Zuckerabbauprodukte (Furfural und HMF) ab 200°C stark erhöht. Diese Substanzen sind hemmend für den enzymatischen Abbau und die folgende Vergärung, aber sie sind selbst ein wichtiger Grundstoff für die Chemische Industrie. In einem Modellversuch mit Xylose konnten eine Konversion von 98 % erreicht werden, und eine Furfuralausbeute von 55% mol erreicht wurde erzielt (Abb. 17). Die optimalen Bedingungen lagen bei 230°C, und einer Verweilzeit von 29 min in LHW-Umgebung, die Abtrennung erfolgte durch überkritische Extraktion mit verdichtetem CO<sub>2</sub>.



**Abb. 17** Optimierung der Furfuralproduktion (Gairola et.al.)

### Lignin:

Durch die LHW Vorbehandlung werden zwei Arten von Lignin produziert. Die erste Fraktion wird im Folgenden „AL-Lignin“ genannt. Weil dieses Biopolymer kovalent an der Hemicellulose verbunden ist, wird diese Spezies mit der Hydrolyse der C5-Fraktion auch gespalten und mitgerissen; nach Temperatursenkung fällt das Hydrolysat aus.

Die zweite Fraktion wird „AS-Lignin“ genannt. Nach der Vorbehandlung ist eine enzymatische Hydrolyse nötig, um die Cellulose in Glucose zu konvertieren. Das Feststoffrückstand, der nach der Behandlung übrig bleibt, ist reich an Lignin und enthält den Rest der nicht hydrolysierten Cellulose sowie ggf. die adsorbierten Enzyme

Während für die Gewinnung des AL-Lignins die Temperatur der Vorbehandlung der wichtigste Parameter für eine erschöpfende Ausbeute ist, erfordert eine optimale Produktion von AS Lignin eine passende Kombination aus LHW-Vorbehandlung und anschließender enzymatischer Hydrolyse.

Die beiden Fraktionen besitzen unterschiedliche Eigenschaften, die für eine breite Palette von Anwendungen geeignet sein können (Wörmeyer et.al. 2011). Tabelle zeigt die analysierten Eigenschaften der beiden Ligninarten. Als Referenzwert wird der Klason-Ligningehalt aus der säuerlichen Hydrolyse des Feststoffes verwendet, beide Fraktionen haben dementsprechend hohe Ligninanteile.

Der größte Unterschied besteht im Kohlenhydrat-Gehalt (KH). Bei der Elementaranalyse ist der höhere Stickstoffanteil des AS Lignins auffällig, dieser ist auf den Einsatz von Enzymen zurückzuführen.

Die thermische Stabilität wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Nach Sun et.al. (2002) erfolgt der Abbau des Lignins in verschiedenen Stufen: zuerst verdampft zwischen 100-120°C das zelluläre Wasser, von 200 bis 450°C werden dann Bindungen zwischen Einheiten aufgelöst und monomerische Phenole verdampfen. Bei Temperaturen über 400°C werden die aromatische Ringe der Ligninmoleküle abgebaut. Beide Produkte besitzen Zersetzungstemperaturen über 300°C. Wegen der geringen Löslichkeit des AS Ligninprodukts konnte keine Molarmasseanalyse für das AS Lignin durchgeführt werden. Das AL Lignin aber weist eine relativ gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmittel auf, mithilfe Größenausschlusschromatographie (SEC) ist die Molmasse gemessen worden. Diese liegt bei 2600 und entspricht dem Organosolv Lignin. Die Fraktion kann dementsprechend als Ausgangsstoff für Anwendungen in neuartigen Werkstoffe (Wörmeyer et.al.2011) eingesetzt werden.

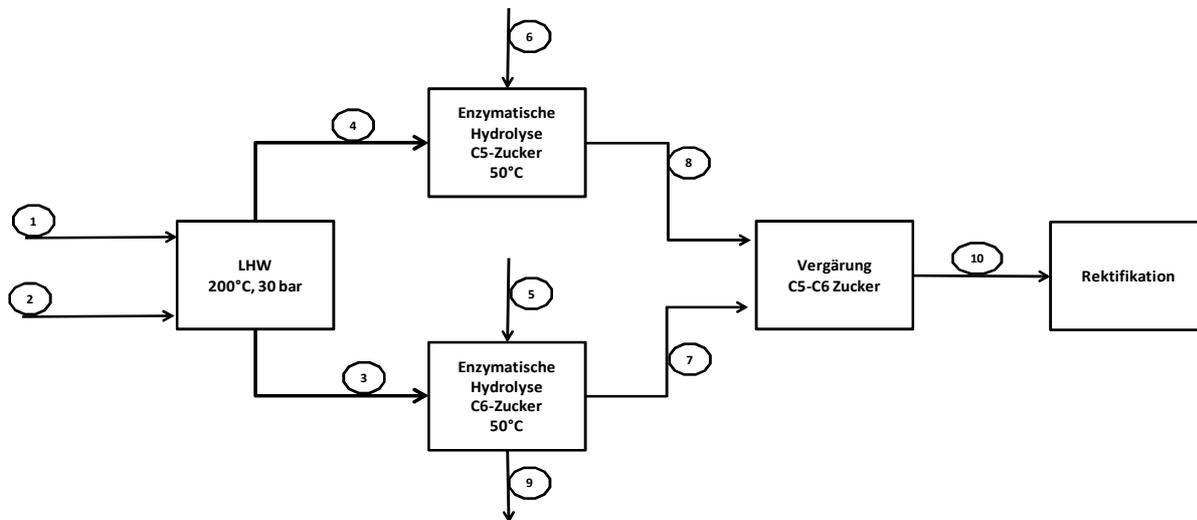
**Tabelle 7** Eigenschaften der Ligninprodukte: AL und AS Lignin

	Zusammensetzung			Elementaranalyse			TGA	SEC		
	Lignin	KH	Ash	N	C	H	O	Tmd	MW	D
	%	%	%	%	%	%	%	°C	g/mol	
<b>AL lignin</b>	83,2	<3	<2,8	0,94	59,96	5,8	33,31	330	2600	3,1
<b>AS lignin</b>	74,6	13,2	<2,8	2,12	59,17	6,57	32,15	360	-	-

## Ergebnisse des Arbeitspaketes 5

### 5.1 Wirtschaftlichkeitsrechnung, Umwelt- und Energiebilanz

Als Referenzanlage wurde eine Verarbeitungseinheit mit einem Ausstoß von 50.000 to EtOH/Jahr gewählt. Die Ausbeute aus der Vorbehandlung und enzymatischen Hydrolyse entsprechen den Versuchsergebnissen im Technikumsmaßstab. Das schematische Prozessdiagramm ist in Abb. 18 zu sehen.



**Abb. 18** Heißwasserhydrolyse Schritte und Ströme

Der Stroh (Ballenanlieferung) wird in Fasern mit einer Länge bis 10 mm geschnitten (1), und mit Wasser versetzt (2) und vorgewärmt (nicht gezeit). Danach werden Festbettreaktoren mit der heißen Biomasse gefüllt und auf die entsprechende Temperatur (200°C) erhitzt. Das Festbett wird mit heißem Wasser (200°C) durchströmt. Das heiße Hydrolysat wird bis 40°C gekühlt (4) und zu einem Zwischenlagertank gepumpt. Nach einem bestimmten Biomasse-zu-Hydrolysat Verhältnis wird der Durchfluss gestoppt und den Reaktor entspannt. Der Biomasse-Rückstand (3) wird entweder ausgeladen und zu einem Zwischenlagertank geschickt, oder verbleibt zur C6-Verzuckerung im gleichen Autoklaven.

Nach dem Vorbehandlungsschritt bleiben die Flüssig- und Feststoffströme getrennt. Das an C5-Zuckeroligomeren reiche Hydrolysat wird in einem Verzuckerungsreaktor bei 50°C und 48h mithilfe Xylanasen hauptsächlich zu Xylose umgewandelt (6). Der Feststoff wird parallel bei selben Bedingungen zur Glucose verzuckert (5). Nach der Umwandlung wird der Rückstand von der Zuckerlösung getrennt (9). Der Lignin reiche Feststoff kann getrocknet und für energetische Zwecke genutzt werden. Optional ist eine erhöhte Wertschöpfung durch stoffliche Weiterverarbeitung ( Aerogel, Grundstoffchemie) möglich.

Die beiden flüssigen Zuckerfraktionen (8), (7) werden dann zur gleichzeitigen Vergärung in einem Tank gebracht, die bei 30°C und mithilfe Hefen die Pentosen und Hexosen zu Ethanol konvertieren. Das Ethanol-Wassergemisch wird danach mit einem üblichen Rektifikation und Absolutierung bis zum Ethanol mit einer Reinheit von 99,8% weiterverarbeitet (10).

Eine Simulation erlaubt die Iteration der zu erwartenden Ausbeuten und Zusammensetzungen (siehe Anhang), die Massenbilanz konnte geschlossen werden. Es werden insgesamt 232.724 t pro Jahr (ca. 30

t/h) benötigt, um die erwünschte Ethanol Menge herzustellen. Ein Überblick der einzelnen, nummerierten Massenströme. Erwähnenswert bei der LHW-Vorbehandlung ist der Wasserverbrauch, die Massenbilanz ergibt einen Verbrauch von ca. 118 bis 166 t/h. Eine höhere Wasser-Wiedergewinnung wird als essenziell für die Wirtschaftlichkeit und ökologische Aufwertung des Prozesses angesehen. Allerdings zeigen Studien, dass diese Maßnahme (Wasser-Recycling) einen Einfluss auf die folgenden Prozessabschnitte haben kann.

**Tabelle 8 Einzelne Ströme der Massenbilanz**

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Stroh	H2O	C6-Feststoff	C5-Extrakt	C6-Enzyme	C5-Enzyme	EH - C6	EH - C5	Lignin	Vergär.
<b>Total</b>	<b>t/h</b>	<b>26,8</b>	<b>118,3</b>	<b>63,2</b>	<b>126,0</b>	<b>15,9</b>	<b>1,7</b>	<b>60,3</b>	<b>130,8</b>	<b>22,9</b>	<b>191,0</b>
Xylan	t/h	7,3		0,2	4,3			0,0	0,4	0,0	0,4
Cellulose	t/h	12,1		10,6	1,1			0,0	0,1	1,1	0,1
Andere Zuckeroligo.	t/h	1,1						0,0	0,1	0,01	0,1
Xylose	t/h							0,2	3,8		4,0
Glucose	t/h							9,6	1,0		10,5
Andere Zucker	t/h							0,1	0,7		0,8
Lignin	t/h	6,3		4,6	2,3			0,0	2,3	4,6	2,3
Wasser	t/h		118,3	47,7	118,3	13,84		44,4	118,3	17,2	162,7
EtOH	t/h							4,0	2,2		6,3
Enzyme	t/h					2,1	1,7	2,1	1,7		3,8

Die Energiebilanz der Anlage bis zur Vergärung wird anhand der Enthalpieveränderung des Wassers sowie der Wärmekapazität des Strohs und Lignins veranschaulicht ( Tabelle 9). Nach einer Bilanzierung und Pinch-point Analyse werden ca. 14,4 MW für den Betrieb des Prozesses abgeschätzt. Dieser Bedarf kann nach vorsichtiger Schätzung durch die thermische Verwertung des Lignins (maximale Ausbeute von ca. 16,4 MW bei Berücksichtigung eines Wirkungsgrads von 50%) gedeckt werden.

**Tabelle 9 Einzelne Ströme der Energiebilanz**

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		Stroh	Wasser	C6-Feststoff	C5-Extrakt	C6-Enzyme	C5-Enzyme	EH - C6	EH - C5	Lignin
<b>In</b>										
Temperatur	°C	20	20	200	200	20	20	50	50	50
Druck	bar	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>Total</b>	<b>t/h</b>	<b>26,8</b>	<b>118,3</b>	<b>63,2</b>	<b>126,0</b>	<b>15,9</b>	<b>1,7</b>	<b>60,3</b>	<b>130,8</b>	<b>22,9</b>
Lignin	t/h	6,3		4,6	2,3			0,0	2,3	4,6
Wasser	t/h		118,3	47,7	118,3	13,84		44,4	118,3	17,2
EtOH	t/h							4,0	2,2	
Enzyme	t/h					2,1	1,7	2,1	1,7	
<b>Out</b>										
Temperatur	°C	200	200	50	50	50	50	30	30	20
Druck	bar	30	30	1	1	1	1	1	1	1
<b>Q</b>	<b>kJ/h</b>	<b>8,2E+06</b>	<b>9,6E+07</b>	<b>-3,2E+07</b>	<b>-7,9E+07</b>	<b>2,7E+05</b>	<b>2,3E+05</b>	<b>-4,5E+06</b>	<b>-1,1E+07</b>	<b>-2,3E+06</b>
	<b>MW</b>	<b>2,3</b>	<b>26,5</b>	<b>-8,9</b>	<b>-22,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>-1,3</b>	<b>-3,0</b>	<b>-0,6</b>

## Ökonomische Auswertung

Großtechnische Bioethanolanlagen mit einem Liquid-Hot-Water Verfahren als Vorbehandlungsmethode sind noch nicht errichtet worden, aktuell ist ein Lignozellulosezentrum in Leuna im Aufbau. Prozesse wie Steam-Explosion und Organosolv sind hingegen schon als Pilotanlagen zu finden. Die "konventionelle" Vorbehandlung mit verdünnter Säure wird – aufgrund der umweltrelevanten Schad- und Begleitstoffe- Folgenden nicht weiter berücksichtigt

Der LHW- Prozess ist im Prinzip eine "katalysatorfreie" Version des Säureaufschlusses, es entfällt beim LHW-Verfahren lediglich die Dosierung und Neutralisierung der eingesetzten Säure. In der Auslegung dieser Anlage kann man sich auf die Arbeiten von Aden et.al. (2002) beziehen.

Die Investitionskosten der gesamten Anlage sind in Analogie zum Ansatz von Müller-Lange (2011) berechnet worden (siehe Anhang). Die gesamte Investitionskosten für eine 50 kT/a – Bioethanolanlage betragen etwa 100 Mio € (Tabelle 7). Diese Werte sind vergleichbar im bekannten Maßstab für die Investitionen von neuen Bioethanolanlagen der 2. Generation (aus Lignocellulose. Die geschätzten bzw. veröffentlichten Daten für die operativen Kosten zum Betrieb der hier besprochenen Bioethanolanlage sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

**Tabelle 7** Zusammenstellung der Investitionskosten von geplanten Lignocellulose Raffinerien

Geplante Anlage	Investition	Kapazität EtOH	Behandelte Biomasse
(USA)	Mio. €	L/a	t/a
Great River Energy	269		480.000
Coskata Inc	192	1,45E+07	
Chemopolis	15		25.000
Enerkem Co.	62	2,64E+06	100.000
INEOS New Planet BioEnergy LLC	58	2,11E+06	
LHW - Hier berechnete	100	6,33E+07	230.000

**Tabelle 8** Berechnung der Entstehungskosten für Bioethanol aus Stroh

Kosten	€/Jahr	€/L
Rohstoff	11.636.182 €	0,18 €
Verbrauchsmaterialien	8.955.001 €	0,14 €
Strom	5.955.867,6 €	0,09 €
Festkosten	2.140.000 €	0,03 €
Abschreibung (10%)	9.956.858 €	0,16 €
Rückführung der Investition (9%)	8.961.173 €	0,14 €
<b>Total</b>	<b>47.605.082 €</b>	<b>0,75 €</b>

Mit diesen Zahlen lassen sich ein Gestehungskosten von 0,75 €/L errechnen. Dieser Preis liegt im Bereich die bereits abgeschätzten Kosten von Müller-Langer (2011) , bei der diese Werte im Bereich von 0,55 bis 1,5€/L liegen.

### Ökologische Auswertung

Die Auswirkung der Bioethanolherstellung und des Bioethanoleinsatzes in der Umwelt sollte geringer und vorteilhafter sein als die Benutzung fossiler Energieträger. Laut ISO 14000 – DIN Normen ist eine solche diese Bilanz analog zu Abb. 16: durchzuführen.

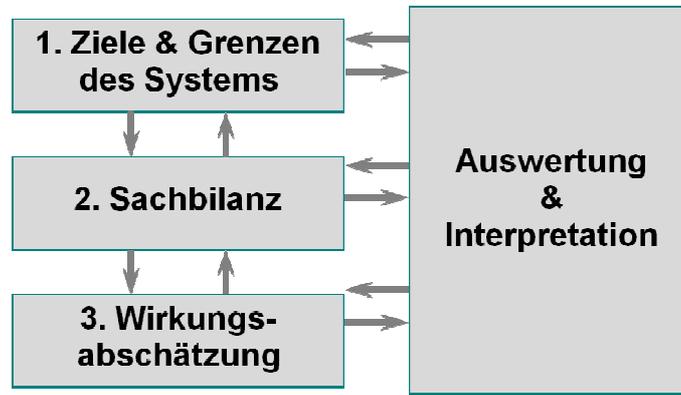


Abb. 19 Ökobilanz nach ISO 14040

Die drei wichtigsten Parameter sind die Treibhaus- [kg CO<sub>2</sub>-Äq.] und die versauernd bzw. eutrophierend wirkende Emissionen. Analog zu Müller-Lange wird eine Auswahl über Bioethanol in Tabelle 9 zusammengefasst.

**Tabelle 9** Ökologisch-relevante Parameter für Bioethanolherstellung

<b>Gebrauch fossiler Energieträger</b>	0,5 – 0,7 GJ/GJ <sub>EtOH</sub>
<b>Treibhausgasemissionen</b>	26 – 43 kg <sub>CO<sub>2</sub>-Äq</sub>
<b>Versauernd wirkende Emissionen</b>	0,15 g <sub>SO<sub>2</sub>-Äq</sub> / GJ <sub>EtOH</sub>
<b>Eutrophierend wirkende Emissionen</b>	0,025 – 0,05 kg <sub>PO<sub>4</sub>-Äq</sub> / GJ <sub>EtOH</sub>

Bei den Treibhausgasemissionen sind die größten Anteile die Produktion des Rohstoffes (Stroh) und die Konversion zu Bioethanol. Der Versäuerungeffekt ist vernachlässigbar, da in der Vorbehandlung keine-Säuren eingesetzt werden.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die o.g. Zwischenergebnisse im wissenschaftlichen Kontext wurden bereits auf der Jahrestagung des Fachausschusses der Dechema/Process-Net für Hochdrucktechnik in Fulda (2010) präsentiert. Die Konzeption und die Funktionsweise der in Abschnitt 1 beschriebenen Hochdruckanlage wurde dann erstmals bei der Process-Net Fachausschusstagung in Maribor (2011) mit Verweis auf die Förderung durch die DBU, im Vortrag vorgestellt. Es erfolgten Manuskriptveröffentlichungen in der Fachzeitschrift "Holzfor-schung" (Kirsch et al. , 2011) sowie in "Chemie-Ingenieur-Technik"(Zetzl et al., 2011, 2012).

Die in Abbildung 3 und 7 beschriebene Anlage zeichnet sich durch die variable Einsatzfähigkeit für alle Arten lignocellulosehaltiger Biomasse aus. Diese Anlage und ist demzufolge zentraler Bestandteil einer Spin-off Initiative von Doktoranden des Arbeitsbereiches ( EXIST 111103EFT9HH08). Die Anlage und die damit verbundene Dienstleistung wurde beim BERBION-Symposium " Nachhaltige Stadt der Zukunft" in Hamburg-Bergedorf am 24.- und 25. August präsentiert. Es entwickelte sich daraus eine Kooperation mit einem mittelständischen Obstverarbeitungsunternehmen, und dem Vorhaben, die Wertschöpfung aus den Abfallstoffen zu optimieren (DBU-Projektskizze Az 30915)

### **Fazit**

Alle bis zu diesem Zeitpunkt durchzuführenden Arbeiten des Arbeitsplanes wurden durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass eine Integration von thermischer und enzymatischer Hydrolyse möglich ist. Dabei wurde vor allem der Einfluss der Reaktorperipherie und des Festbetts auf die enzymatische Reaktion betrachtet. Weiterhin wurde nachgewiesen, dass für einige der verwendbaren Enzyme eine Stabilisierung bei erhöhten Temperaturen durch Druck möglich ist und sich dadurch die Anfangsreaktions-geschwindigkeit deutlich steigern lässt.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse ist nicht davon auszugehen, dass in naher Zukunft eine enzymati-sche Reaktion über 100°C durchgeführt werden kann. Daher wurde ein Anlagenkonzept entwickelt, um die noch vorhandenen Beschränkungen im Bereich der enzymatischen Hydrolyse zu kompensieren.

Über die Verwendung einer Membran zur Abtrennung der monomeren und dimeren Zucker wird eine Hemmung der vorhergehenden enzymatischen Schritte verhindert und zudem das Produkt einfach von den eingesetzten Enzymen getrennt.

## **Literatur**

Aden A, Ruth M, Ibsen K, Jechura J, Neeves J, Sheehan J, Wallace B, Montague L, Slayton A, Lukas J, "Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover", 2002, National Renewable Energy Laboratory and Harris Group Seattle, Washington

J.M. Del Valle, et al., Contributions to supercritical extraction of vegetable substrates in Latin America, J. Food Eng. 67 (2005) 35–57.

EXIST 111103EFT9HH08: „Bio Masse Hoch Druck Bio-M<sup>P</sup>:Nachhaltige Gewinnung einer Kaskade von Wertstoffen durch Ausnutzung der Hydrolysefähigkeit von Wasser, Fermentationsgasen und Enzymen bei schrittweiser Erhöhung von Prozessdruck und Temperatur".

Gairola, K.; Perez Cantu, L.; Kirsch, C.; Zetzel, C.; Smirnova, I. Fractionation Strategies for Protein and Carbohydrate Containing Biomass Hydrolysates. OB3.2. In *Proceedings of the 19th EU BC&E -Berlin 2011*; 2011.

Ingram T, Rogalinski T, Bockemühl V, Antranikian G, Brunner G. "Semi-continuous liquid hot water pretreatment of rye straw" J. of Supercritical Fluids 48 (2009) 238–246

Kirsch C, Zetzel C, Smirnova I, "Development of an integrated thermal and enzymatic hydrolysis for lignocellulosic biomass in fixed-bed reactors" *Holzforschung*.2011;65(4):483-9.

Laser M, Schulman D, Allen SG, Lichwa J, Antal Jr. MJ, Lynd LR, „A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugar cane bagasse for conversion to ethanol" *Bioresource Technology* 81 (2002) 33-44

Müller-Lange F, „Analyse und Bewertung ausgewählter zukünftiger Biokraftstoffoptionen auf der Basis fester Biomasse", Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2011

Schlünder, T. (1988): Wärmeübertragung in Festbetten und durchströmten Schüttgütern, Vieweg-Verlag, Stuttgart

Sun Y, Cheng J, „Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review", *Bioresource Technology* 83 (2002) 1–11

Werpy T, Petersen G; "Top Value Added Chemicals From Biomass Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas" August, 2004 (the Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) and the National Renewable Energy Laboratory (NREL))

Wörmeyer K, Ingram T, Saake B, Brunner G, Smirnova I, "Comparison of different pretreatment methods for lignocellulosic materials. Part II: Influence of pretreatment on the properties of rye straw lignin" *Bioresource Technology* 102 (2011) 4157–4164

Zhao X, Cheng K, Liu D, "Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis" *Appl Microbiol Biotechnol* (2009) 82:815–827

## Anhang

### Abschätzung der Investitionskosten einer Bioethanolanlage aus Roggenstroh

Aus Aden et.al. (2002) ist in Tabelle 20 eine Auswahl der Prozessabschnitte und deren Investitionskosten gezeigt. Diese sind die Basis für die Berechnungen der Kosten bei einer Bioethanolproduktion von 50,000 t/jahr

Tabelle 20

Basierte aus Aden et.al. 2002		
Capacity	69.300.000 gallons/y	
	\$	%
Feed Handling	7.500.000	7%
Pretreatment	19.000.000	18%
Saccharification & Fermentation	9.400.000	9%
Distillation & Solids Recovery	21.800.000	21%
Wastewater	3.300.000	3%
Storage	2.000.000	2%
Boiler / Turbogenerator	38.300.000	36%
Utilities	4.700.000	4%
<b>Total Installed Equipment Cost</b>	<b>106.000.000</b>	<b>100%</b>

Die Kosten der Anlage wurden in den einzelnen Abschnitte geteilt und analog Müller-Langer (2011) für die LHW-Bioethanolanlage angepasst. Die Anpassung der Kosten basiert sich auf die folgende Gleichung (siehe auch delValle, 2005):

$$I_n = \left( \frac{C_n}{C_o} \right)^d \cdot I_o \cdot b$$

Mit

$I_n$  Investition der Kapazität  $C_n$

$I_o$  bekannte Investition der Kapazität  $C_o$

$d$  anlagespezifischer Größendegressionskoeffizient (hier 0,65 – Bereich: 0,6 bis 0,7)

$b$  anlagespezifischer Installationsfaktor (hier 1,35 – Bereich: 1 bis 1,7)

Die Angaben von Dollar sind bei \$1,3USD/€ als Wechselkurs in Euro berechnet.

Festkosten sind hauptsächlich aus den Personalkosten berechnet.

<b>Personalkosten (Festkosten)</b>	<b>Gehalt</b>	<b>Anzahl</b>	<b>€/Jahr</b>
Werkleiter	65.000 €	1	65.000 €
Betriebsingenieur	55.000 €	1	55.000 €
Wartungsleiter	40.000 €	1	40.000 €
Laborleiter	40.000 €	1	40.000 €
Schichtleiter	35.000 €	1	35.000 €
Laborant	30.000 €	2	60.000 €
Wartungstechniker	30.000 €	8	240.000 €
Schichtarbeiter	30.000 €	20	600.000 €
Eingestellte	25.000 €	32	800.000 €
Geschäftsführer	80.000 €	1	80.000 €
Verwaltungseingestellte	25.000 €	5	125.000 €
		<b>Total</b>	<b>2.140.000 €</b>

Betriebskosten sind mit den Angaben der Massenbilanz berechnet worden (jährlich).

<b>Operating Costs</b>			
<b>Raw Material</b>	<b>Units/Jahr</b>	<b>€ / Unit</b>	<b>€/Jahr</b>
<b>Stroh, t/a</b>	232.724	50,0 €	11.636.182 €
<b>Consumables</b>			
<b>Wasser, t/a</b>	1.328.594	1,9 €	2.524.328 €
<b>Enzymes, m3/a</b>	27.905	0,4 €	6.430.673 €
<b>Electricity, kWh</b>	25.253.189	0,2 €	5.955.867,6 €
<b>Total</b>			<b>26.547.051 €</b>