Nico Anders (Autor)

Hydrolyse von agrarischen Rest- und Rohstoffen

Katalysatorscreening für die Verzuckerung von Weizenkaff

https://cuvillier.de/de/shop/publications/6656

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

1 Einleitung

Der historische Abriss über die Entwicklung der sauren Hydrolyse von Biomasse und der fermentativen Umsetzung aus dem Jahr 1954 zeigt, dass diese Art der Herstellung von Energie, Treibstoff oder Chemikalien immer dann eine Alternative darstellt, wenn eine Art Mangel vorherrscht [1]. Ein solcher Mangel kann wie zur damaligen Zeit durch das Ausbrechen eines Krieges, oder wie zu unserer Zeit der Wegfall der Ausgangsrohstoffe für die chemische Industrie, die auf fossilen Rohstoffen basiert, sein. Nach Lichtenthaler und Peters befinden wir uns schon an einem historischen Scheitelpunkt, welcher in Abb. 1-1 dargestellt ist [2].

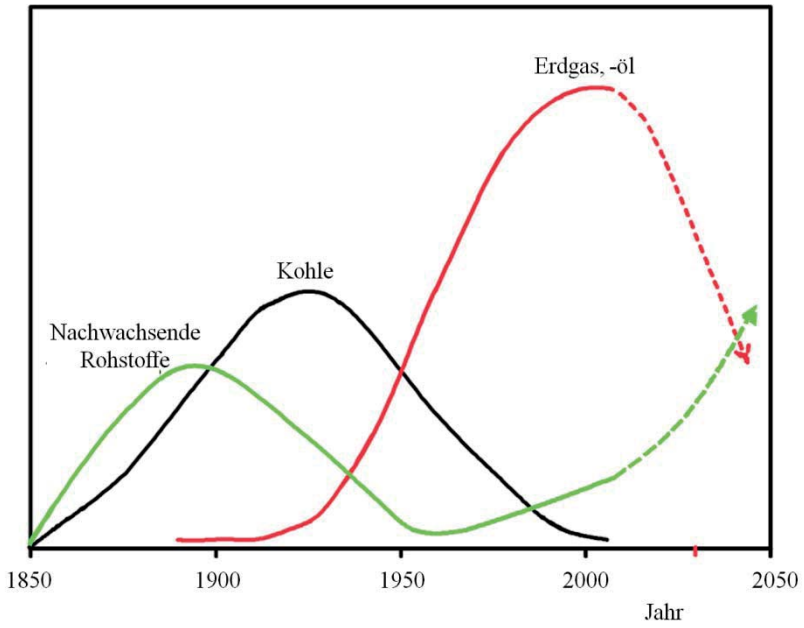

Abb. 1-1: Historische Entwicklung der chemischen Industrie. Basierend auf der Veröffentlichung von Lichtenthaler und Peters [2].

Diese prognostizierte Endlichkeit der fossilen Rohstoffe sowie der steigende Energiebedarf der Weltbevölkerung führen dazu, dass sich mit alternativen Methoden der Energie-, Treibstoff- und Chemikaliengewinnung auseinander gesetzt werden muss. Dies kann entweder zu einer Renaissance der Kohle führen oder zu einer Nutzung der nahezu unbegrenzten Biomasse [3]. Die Importabhängigkeit der deutschen Industrie, die damit verbundene Abhängigkeit vom Ölpreis, sowie die durch Keim et al. geforderte Reduzierung der CO_2-Emissionen sprechen demzufolge für die energetische und stoffliche Nutzung von

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Biomasse [3]. Diese ist im Vergleich zu den fossilen Rohstoffen per Definition nicht endlich und steht als pflanzliche Biomasse mit $2 * 10^{12}$ t pro Jahr zur Verfügung [4]. Darüber hinaus setzen Pflanzen lediglich das CO_2 frei, was vorher von ihnen aus der Luft aufgenommen wurde und sind damit Treibhausgasneutral. Diese Art der Gewinnung von Energie, Treibstoffen und Chemikalien birgt dementsprechend ein großes Potential. Nichtsdestotrotz wird seit mehreren Jahrzehnten an einer großtechnischen Umsetzung dieser Art der Bioraffinerie gearbeitet. Die Hindernisse für die genannte Umsetzung fangen bereits beim ersten Schritt, der Rohstoffauswahl, an. Der verwendete Rohstoff darf nicht mit der Nahrungsmittelindustrie in Konkurrenz stehen, da die Grundversorgung der Weltbevölkerung gewahrt bleiben muss. Im Idealfall sind die Kosten für den Rohstoff so gering wie möglich. Würde ein solcher kostengünstiger Rohstoff gefunden werden, müsste dieser auch in der Umgebung entsprechend zur Verfügung stehen, sofern der entwickelte Prozess nicht auf andere Biomassen übertragbar ist. Im zweiten Schritt treten Probleme bei der Hydrolyse der ausgewählten Biomasse auf. Zum einen können Abbaureaktionen die wertvolle Zuckerkonzentration verringern und zum anderen kann die fortschreitende Hydrolyse durch die Viskosität der Lösung inhibiert werden. Zusätzlich ist in der Literatur noch das Problem mit der sinkenden Ausbeute bei steigender Substratkonzentration aufgeführt [5 - 8]. Weitere Probleme in der effektiven Umsetzung dieser Hydrolysate durch Mikroorganismen bzw. Produkthemmungen sind ebenfalls derzeitige K.-o.-Kriterien.

Die Auflistung all dieser Herausforderungen zeigt das nachwievor starke Interesse an der Umsetzung von Biomassen zu Zuckern und nachfolgend zu Chemikalien, deren weitere Verarbeitung und Veredelung eine Alternative zur petrochemischen Bereitstellung darstellen.

Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die Biokraftstoffe effizienter und kostengünstiger hergestellt werden. Die weiteren Forschungen konzentrieren sich deswegen auf die Reduzierung dieser Kosten beispielsweise durch die Verwendung von Abfallprodukten, die Verbesserung der Enzyme und eine Kombination der Verfahren [9 - 13].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit wurde die Nutzung von agrarischen Reststoffen zur Herstellung von Hydrolysaten mit hohen Zuckerkonzentrationen untersucht. Die dafür im Rahmen des Projektes „Entwicklung und Bewertung eines biotechnischen Prozesses zur Herstellung von Butanol aus agrarischen Rest- und Rohstoffen“ als Ziel gesetzte Zuckerkonzentration betrug 70 g/L. Aufgrund der zusätzlichen Verwendungsmöglichkeiten der Hydrolysate für die Herstellung von Zuckersäuren bzw. Ethanol oder Itaconsäure ist die Gesamtzuckerkonzentration nach oben unbegrenzt. Die Verwendung der Hydrolysate für fermentative Prozesse ergab zusätzlich das Ziel, dass die erzielten Hydrolysate keine bzw. nur geringe Mengen an Zuckerabbauprodukten enthalten durften. Aufgrund der breiten Substratverträglichkeit für Hexosen und Pentosen, die einige Mikroorganismen wie z. Bsp. *Clostridium butylicum* besitzen, wurde die Summe aller Zucker aus der Biomasse untersucht [1].

Ein weiteres Ziel neben der Herstellung von Hydrolysaten mit hohen Zuckerkonzentrationen war das Screening nach agrarischen Rest- und Rohstoffen, die als Ausgangsstoffe für die Hydrolyse geeignet sind. Für diese Rest- und Rohstoffe wurde ein Verfahren in der Literatur gefunden, welches den Vergleich dieser, nachfolgend als Biomassen bezeichneten, Rest- und Rohstoffe möglich machte. Das Hauptaugenmerk lag dabei auf der leichten Hydrolysierbarkeit und der nicht vorhandenen Konkurrenz zu anderen Produktionszweigen, wie z. Bsp. der Nahrungsmittelindustrie. Im Idealfall ist diese Biomasse damit in größeren Mengen verfügbar und der Gehalt an Cellulose- und Hemicellulosezuckern ist zugänglich für die jeweiligen Hydrolyseprozesse.

Entsprechend dem Screening verwertbarer Biomassen wurde diese mit physikalischen, chemischen oder biologischen Verfahren fraktioniert und hydrolysiert. Die einzelnen aus der Literatur bekannten Verfahren zur Fraktionierung und Hydrolyse von Biomassen wurden auf die entsprechend des oberen Absatzes ausgewählte und charakterisierte Biomasse angewendet. Zum Vergleich der jeweiligen Verfahren wurden die Parameter Temperatur, Zeit und Hydrolysatmischung variiert.

Bei der Untersuchung der enzymatischen Hydrolyse wurden alternative Katalysatoren auf deren Hydrolyseeigenschaften für die verschiedensten Cellulosekristallinitäten untersucht. Bei der Hydrolyse von hohen Substratgehalten sollte eine Produkthemmung auftauchen, deren Umgehung durch den Einsatz verschiedener Enzymaktivitäten geprüft wurde. Dabei wurde

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

der gleichzeitige Einsatz von verschiedenen Enzymen *in-situ* geprüft. Die Variation von Temperatur, pH-Wert und Co-Faktoren wurde entsprechend der unterschiedlichen Enzymoptima untersucht.

Anhand der Kopplung von chemischer Fraktionierung und enzymatischer Verzuckerung wurde die beste Vorbehandlung aus Säure-, Base- und Organosolv-Verfahren herausgefiltert. Die beste Vorbehandlung war in diesem Zusammenhang diejenige, die die Cellulose für die nachfolgende biologische, also mit Enzymen durchgeführte, Hydrolyse am besten verfügbar machte. Im Idealfall lag die Cellulose dabei frei von Hemicellulosen und Lignin vor. Gemäß dem vorigen Teilziel wurden dementsprechend die Parameter Temperatur, Zeit, Katalysator und Hydrolysatmischung untersucht.

Anschließend wurde die Optimierung der Parameter Temperatur und pH-Wert der enzymatischen Hydrolyse des vorbehandelten Reststoffes Weizenkaff vorgenommen. Aufgrund von Wirtschaftlichkeitsrechnungen wurden zusätzliche Versuche durchgeführt, um zu zeigen, dass bei einer genügend hohen Enzymdosierung der Puffer überflüssig ist.

Eine Gesamtbetrachtung des entwickelten Verfahrens wurde zur kritischen Betrachtung der Einzelschritte herangezogen. Dazu wurde jegliche erhaltene Fraktion bezüglich des Zuckergehaltes verglichen und auf den eingesetzten Zucker (Cellulose und Hemicellulose) zurückgerechnet. Diese Bilanzierung diente ebenfalls der Überprüfung der in der Literatur angewandten Charakterisierungsverfahren.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Nachwachsende Rohstoffe

Nachwachsende Rohstoffe bezeichnet eine Gruppe von organischen Rohstoffen, die aus land- bzw. forstwirtschaftlicher Produktion gewonnen werden. Im Allgemeinen bestehen diese organischen Rohstoffe aus den nachfolgend genauer beschriebenen Bestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Abhängig vom Rohstoff können nachwachsende Rohstoffe auch Fette, Öle, Pektine, Proteine, Terpene, Stärke und anorganische Mineralien enthalten [14]. Aufgrund dieses komplexen Zusammenspiels von Inhaltsstoffen kann ein Vergleich von zwei Rohstoffen sehr kompliziert werden.

Der Aufbau von nachwachsenden Rohstoffen reduziert auf die wichtigsten Bestandteile ist in Abb. 3-1 dargestellt.

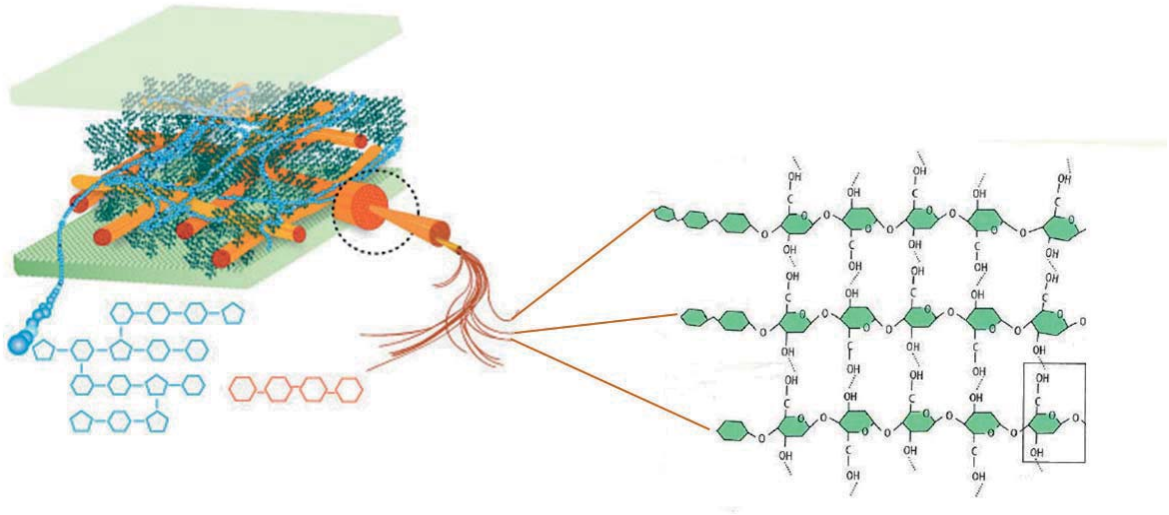

Abb. 3-1: Verteilung der Cellulose, Hemicellulose und des Lignins in der Pflanzenzellwand. Das Lignin bildet strukturell variable Netze, die die aus vielen verknüpften Ketten bestehenden Cellulosefibrillen und die langkettigen Hemicellulosestränge umhüllen. Ein Zuckermonomer des Polysaccharids Cellulose ist am C_1 und C_4 über glykosidische Bindungen und am C_3 und C_6 über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Nachbareinheiten verknüpft. Abbildung verändert nach [15] und [16].

Die Polysaccharide Cellulose und Hemicellulose, sowie Lignin sind Bestandteile der Pflanzenzellwand, deren Zusammensetzung sich von Zellwand zu Zellwand unterscheidet. In Anbetracht von Abb. 3-1 wird die Herausforderung der selektiven Fraktionierung bzw. Hydrolyse verdeutlicht. Nahezu alle drei Bestandteile sind miteinander verknüpft bzw.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

verwickelt und chaotisch angeordnet. Demzufolge scheint ein einzelnes Verfahren zur Gewinnung aller zu verzuckernden Bestandteile nicht ausreichend.

3.1.1 Cellulose

Cellulose ist ein weißes, kristallines und wasserunlösliches Pflanzenzellwandpolysaccharid, das aus β-1,4- verknüpften Glucoseeinheiten besteht. Starken Säuren und Basen sowie einigen Salzen und komplexen Lösungsmittelgemischen ist es möglich, die inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufzubrechen und die hochkristallinen Bereiche der Cellulose aufzuquellen bzw. aufzulösen [17]. Die Cellulose ist mit einem Anteil von 25 – 39 % in Holz und mit 10 – 53 % in den anderen üblichen Lignocellulosen (Hirse, Mais, Orangen, Reis, Weizen) meistens der größte Bestandteil der Lignocellulosen [6, 18 - 34]. Der Polymerisationsgrad (*degree of polymerization*, DP) der Cellulose in der Biomasse variiert von 1.000 bis 10.000 [35]. Im Review von Hallac und Ragauskas (2011) ist zudem die Variation des DP je nach Isolierungsverfahren und Vorbehandlung beschrieben [35].

Die Anordnung der Anhydroglucoseeinheiten erfolgt versetzt um 180°. Demzufolge ist die Cellulose im Gegensatz zum ebenfalls natürlich vorkommenden Glucosepolymer Stärke, welches helixartige Strukturen ausbildet, linear angeordnet. Dies hat in der Natur den Vorteil, dass Cellulosefibrillen gebildet werden können, die der Pflanze Stabilität in Form von Zugfestigkeit und Schutz vor der einfachen Hydrolyse, durch Eindringen von Wasser oder Enzymen, verleihen [36]. In Abb. 3-1 (s. Kapitel 3.1) sind die Fibrillen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte stabilisiert werden, dargestellt. Dem Stabilitätsvorteil für die Pflanzen steht der Nachteil bei der Hydrolyse gegenüber. Die durch geordnete Fibrillen gebildeten kristallinen Bereiche der Cellulose sind für Enzyme schwerer zugänglich.

In Abb. 3-2 (S. 7) ist die Grundeinheit der Cellulose, die Cellobiose, dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

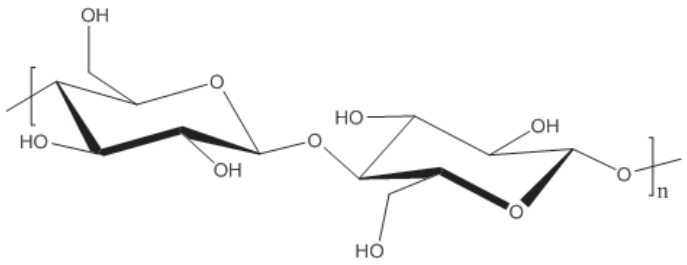

Abb. 3-2: Strukturformel von Cellulose. Das Homopolymer besteht aus β-1,4-verknüpften Glucoseeinheiten

Die Hydrolyse von hochkristallinen Substanzen ist nach Puri (1984) schwieriger als die mit einer geringeren Kristallinität [37]. Versuche von Bertran und Dale (1985) und Mandels et al. (1974) zeigten, dass durch einfaches Mahlen die Kristallinität der Cellulose so beeinflusst werden kann, dass die Cellulose einfacher hydrolysierbar ist [38, 39]. Die hierbei gebildeten, z. T. auch natürlich vorkommenden, amorphen Bereiche, die außerdem durch Zug entstehen können, sind in Abb. 3-3 im komplexen Verbund mit Lignin und Hemicellulose dargestellt [40].

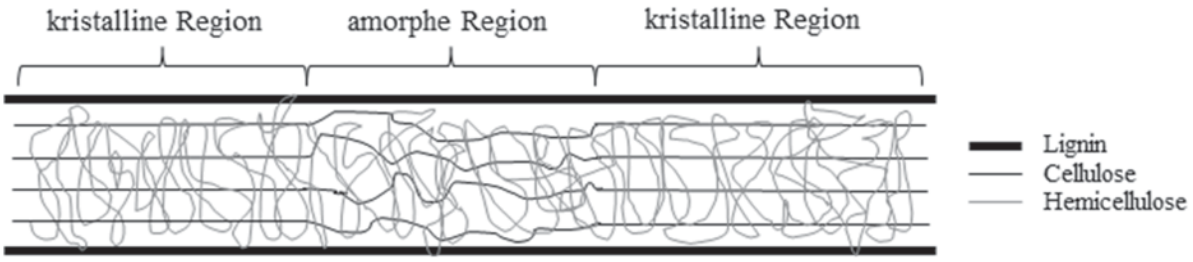

Abb. 3-3: Amorphe und kristalline Bereiche der Cellulose im Verbund mit Lignin und Hemicellulose. Abb. erstellt nach [41].

Das Vorkommen von bis zu 30 % natürlichen amorphen Bereichen beeinträchtigt die Säurehydrolyse, da die leichte Hydrolyse dieser Bereiche dazu führt, dass die gewonnen Monosaccharide bereits abgebaut werden, bevor die kristallinen Bereiche vollständig aufgebrochen sind [40].

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.