

# Die Bioraffinerie mit lignozellulosen Rohstoffen

Anton Friedl

TU-Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik  
und Technische Biowissenschaften

02.12.2010

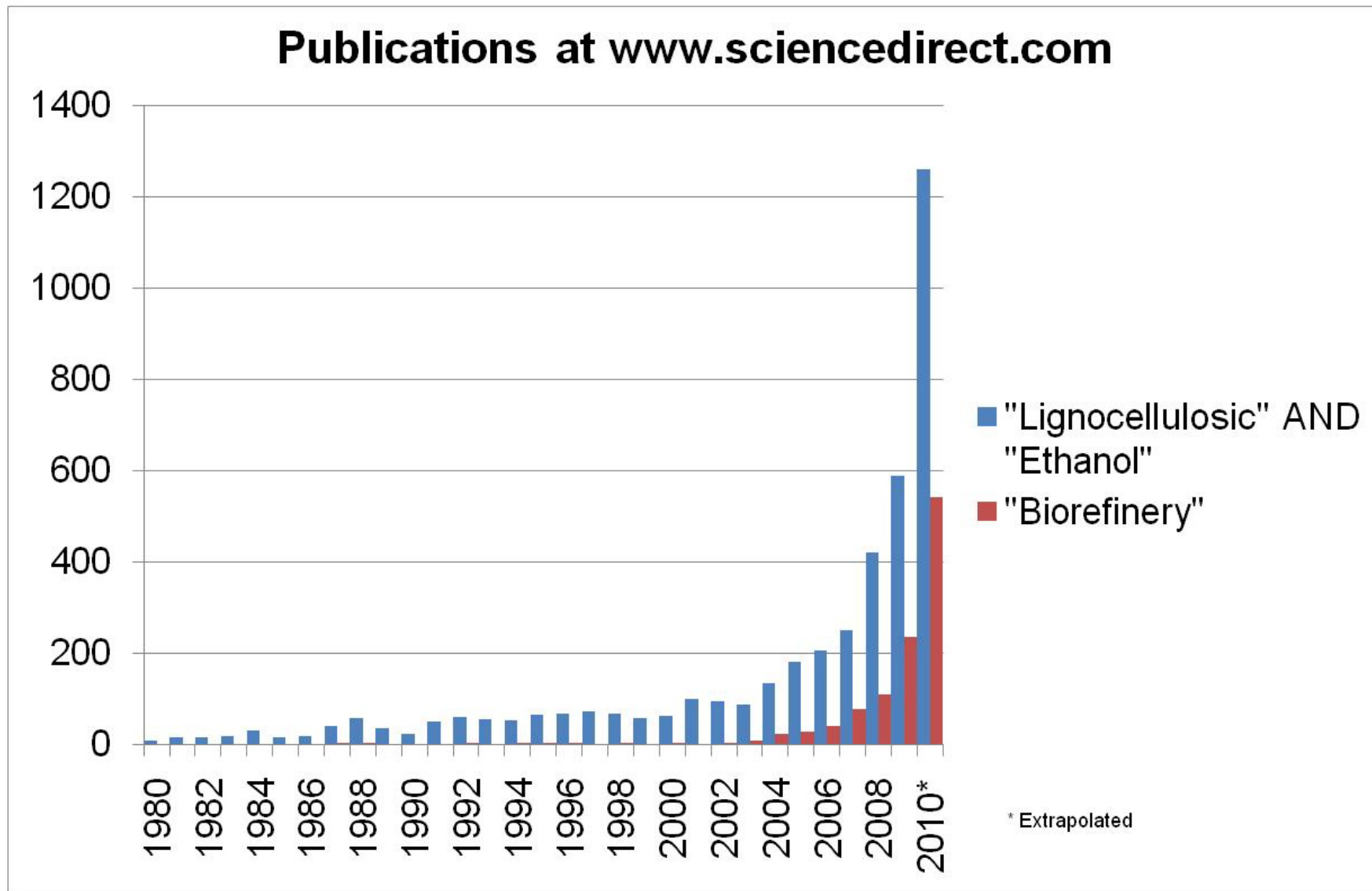
Highlights der Bioenergieforschung  
Technologiepfade der Bioraffinerie  
Haus der Musik, Wien

- Lignozellulose Rohstoffe Holz und Stroh
- Vorbehandlungsverfahren
- Mögliche Produkte der Lignozellulose Bioraffinerie
- Bioraffinerie auf Basis Holz
- Bioraffinerie auf Basis Stroh
- Kostenschätzung für mögliche Produkte
- Potentialabschätzung
- Zusammenfassung

# Woraus besteht Lignozellulose?

- Zellulose, Hemizellulose, Lignin, sonstiges
  - Zellulose: Polymer von  $\beta$ -(1-4)-Glucose (C6)
  - Hemizellulose: Polymer von verschiedenen C5 and C6 Zuckern + Essigsäure
  - Lignin: Phenolisches Polymer
  - Asche
  - „Extractives“





Anteil an Trockenmasse [%]	Weichholz	Hartholz	Weizenstroh
Glukan (C6)	49,9	41,5	38,2
Hemizellulose	21,6	21,9	24,7
Xylan (C5)	5,3	15	21,2
Arabinan (C5)	1,7	1,8	2,5
Mannan (C6)	12,3	2,1	0,7
Galactan (C6)	2,3	3	0,3
Lignin	27,9	25,2	19,8
Sonstiges (Asche, „Extractives“)	4,2	11,4	12,1

Ref.: Kravanja, TU-Wien 2010

- Ziele der Vorbehandlung

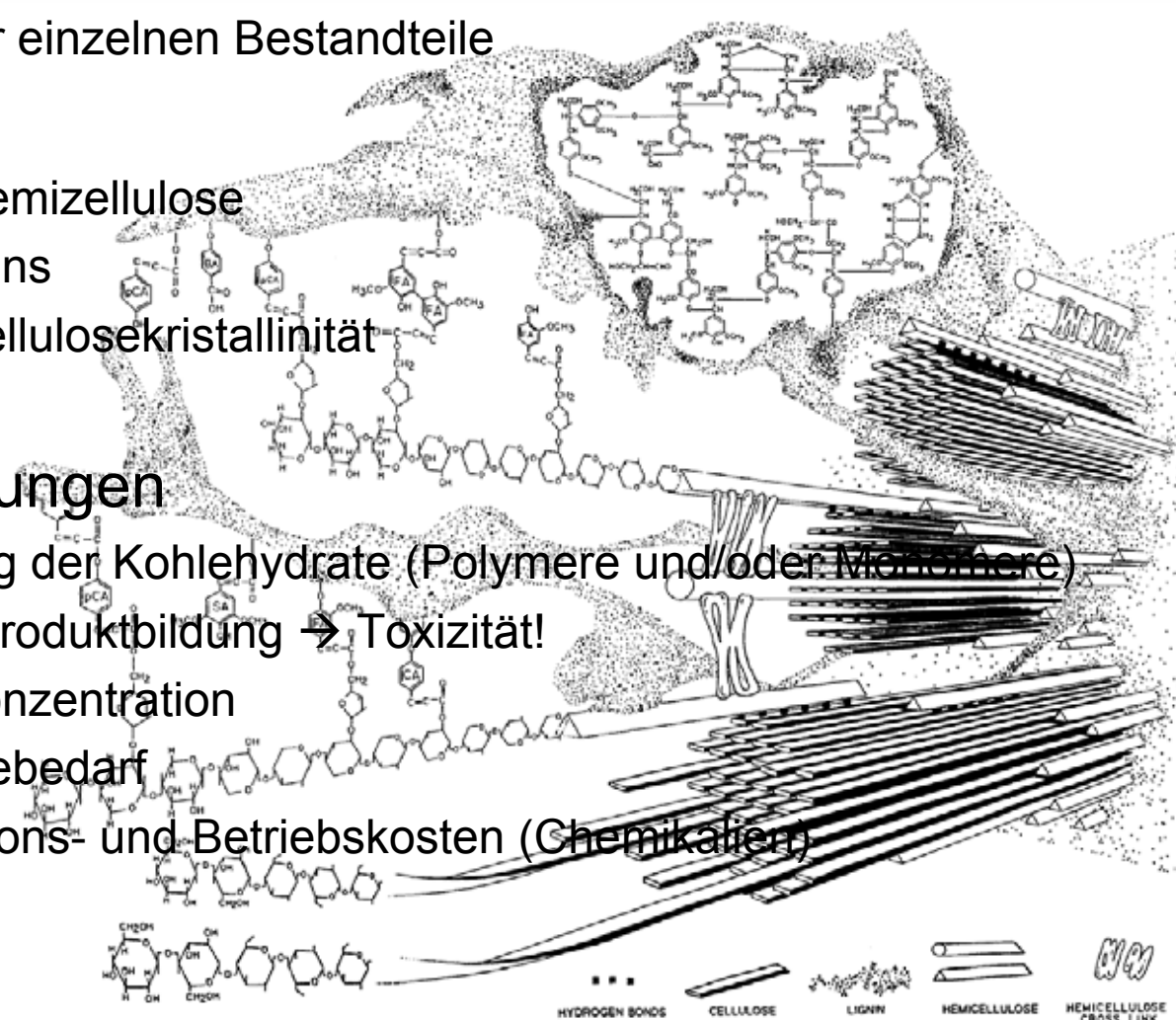
- Mobilisierung der einzelnen Bestandteile

- Schritte

- Hydrolyse der Hemizellulose
  - Lösung des Lignins
  - Reduktion der Zellulosekristallinität

- Rahmenbedingungen

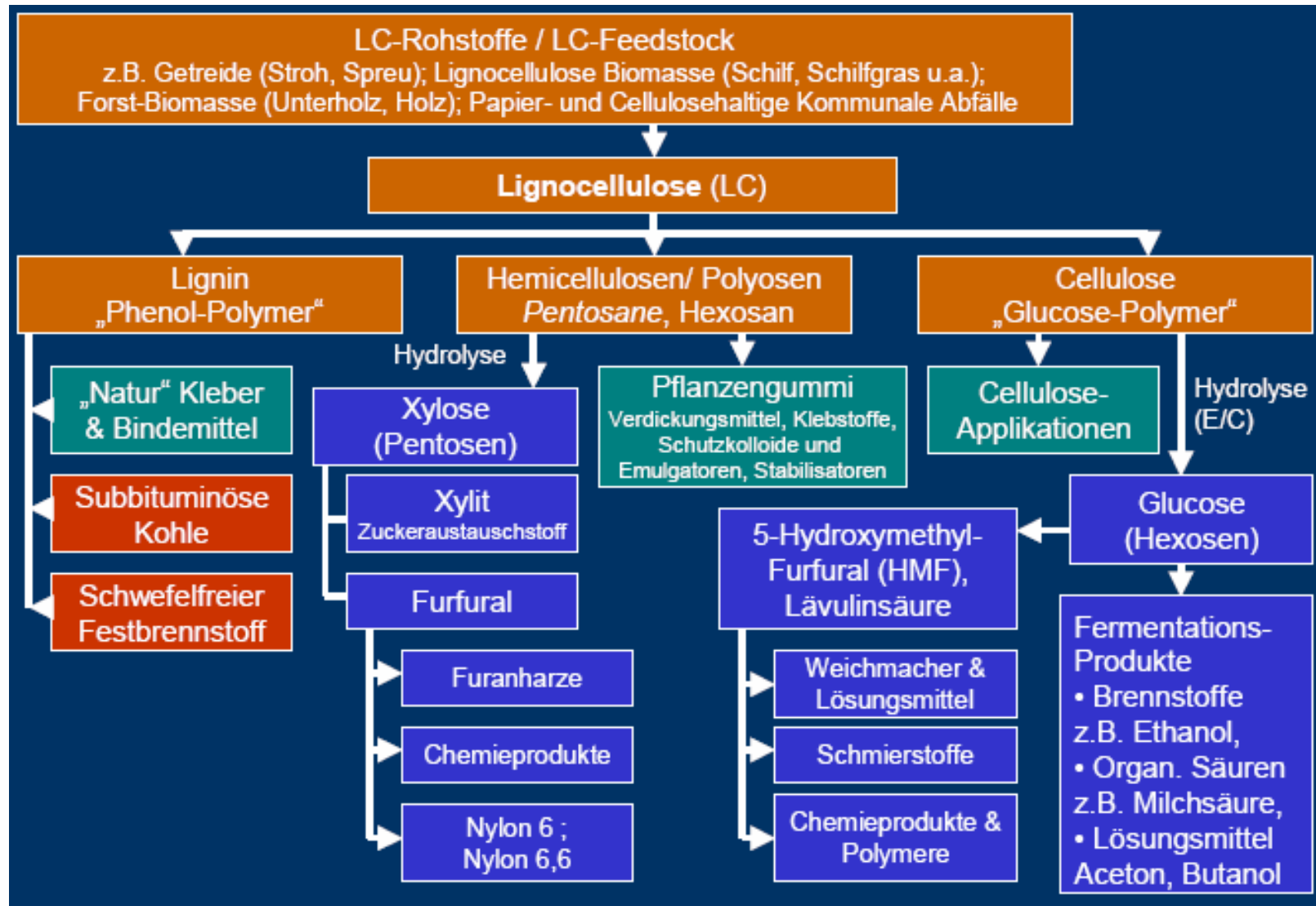
- Hohe Freisetzung der Kohlehydrate (Polymere und/oder Monomere)
  - Niedrige Nebenproduktbildung → Toxizität!
  - Hohe Feststoffkonzentration
  - Niedriger Energiebedarf
  - Niedrige Investitions- und Betriebskosten (Chemikalien)



Ref.: Bidlack *et al.*, *Plants, Proc. Okla. Acad. Sci.* 72:51-56, 1992

- Mechanische Zerkleinerung
- Physikalisch-chemische Vorbehandlung
  - Hydrothermal (Heißwasserbehandlung)
  - „Steam Explosion“/ Dampfvorbehandlung ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Organic Acids,  $\text{CO}_2$ ,...)
  - Verdünnte Säurebehandlung
  - Lagenbehandlung (Kalkmilch, NaOH, Ammoniak, Ammoniak Faser Explosion (AFEX))
  - $\text{CO}_2$  Explosion
- Chemische Vorbehandlung
  - Oxidation ( $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ )
  - Sulfit (SPORL)- oder Sulfat (Kraft)- Kochung
  - Organosolv
    - Alcell Verfahren (APR Prozess): Gegenstrom Batch- Extraktion mit Ethanol (60%) – („Lignol“ Delignifizierungsprozess)
    - Organocell Verfahren (MD Prozess): Methanol (50%) / NaOH
  - Ionische Flüssigkeiten
- Biologische Vorbehandlung (Pilze)

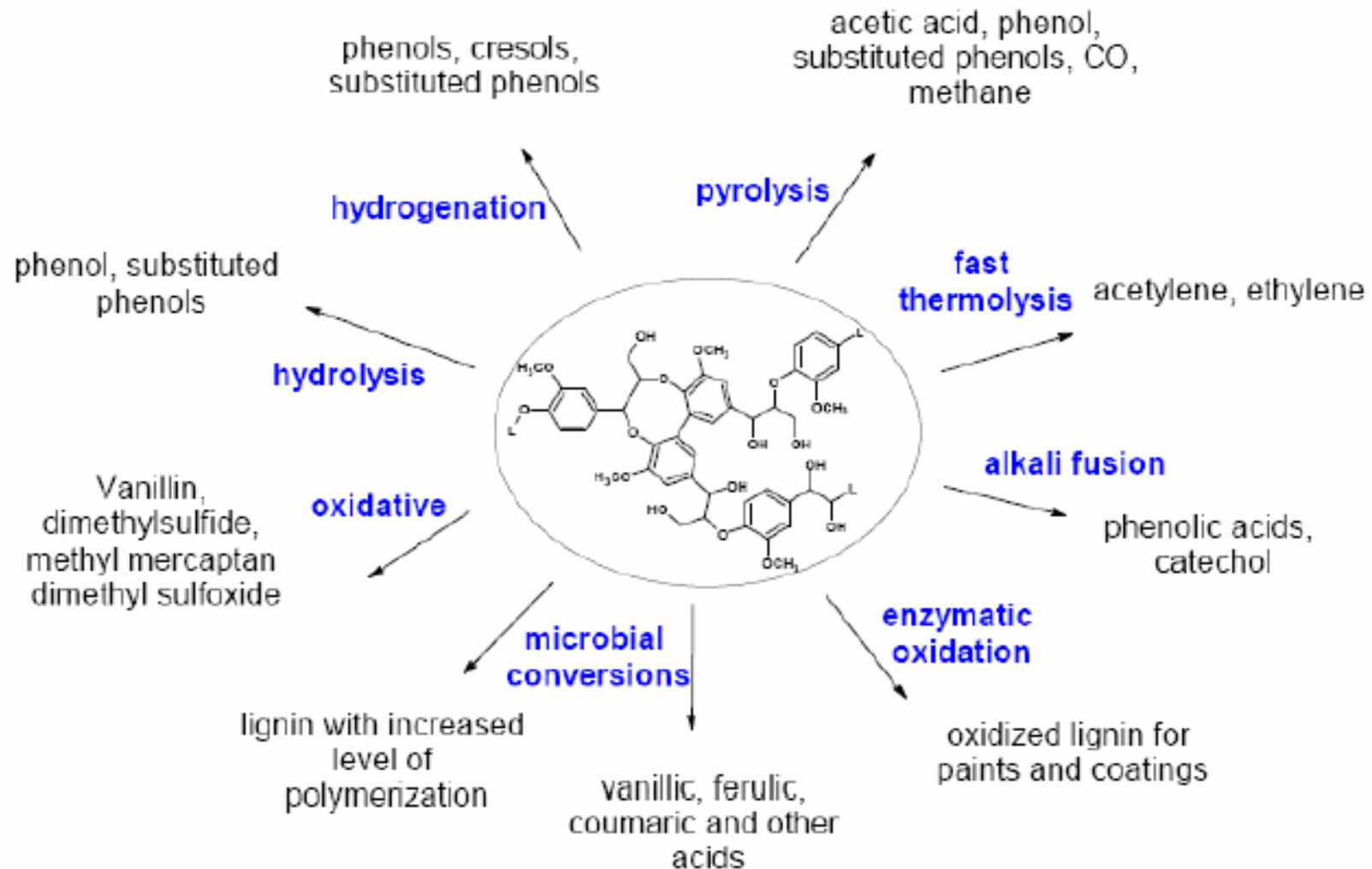




Ref.: Kamm B., Umsicht Tage, 2003



# Mögliche Ligninumsetzungen und Produkte



Ref.: Holladay JE et al, Top Value-Added Chemicals from Biomass, Volume II, DoE 2007

# Hersteller von Ligninprodukten

Hersteller	Anwendungsgebiete	Markenname
Booregaard LignoTech <sup>44</sup>	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien, Dispergierhilfsmittel, Wasseraufbereitung, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Strassenbau, Futterzusatz	Ameri-Bond, Additive A373, Marasperse, Vanisperse, Maracell, Kelig, Soy Pass
Wesco Technologies Ltd <sup>45</sup>	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien, Dispergierhilfsmittel, Wasseraufbereitung, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Strassenbau, Ledergerbung	Indulin
Georgia Pacific <sup>46</sup>	Pelletierhilfsmittel, Bauchemikalien, Wasseraufbereitung, Bohrchemikalien, Staubunterdrücker für den Strassenbau	Lignosite, Star-Flo
Nothway Lignin Chemical <sup>47</sup>	Bindemittel für Tierfutter, Briquettierung von Kohle und Stäuben aller Art	Polybind 300, Cellubind

Ref.: Semke H., Charakterisierung, Funktionalisierung und Verarbeitung von Ligninen aus Dikotyledonen, Dissertation 2001

## Bioraffinerie auf Basis Holz- Beispiel Lenzing

- Lenzing, ein „Kreislaufschließungsunternehmen mit angeschlossener Faserproduktion“
- Holzraffinerien gibt es schon lange
- Rohstoff: Buchenholz
- Produkte
  - 39 % Zellstoff
  - 11 % Essigsäure, Furfural, Xylose
  - 50 % Dicklauge
    - Prozessenergiegewinnung
    - Überschussenergie wird exportiert



Ref.: Harms, Lenzinger Berichte 2006



**Input:**  
30,000 t wheat straw

**Enzyme suppliers:**  
Genencor, Novozymes

**Investment:**  
EUR ~ 60 mill.,  
EUR ~ 10 mill. DK gov't support  
**Supported with** mEUR 9,1 by EU 7th FP – KACELLE project

**Output:**  
5.4 mill. liters ethanol  
13,100 t lignin pellets  
11,250 t C5-molasses



Supported by the  
European Seventh  
Framework Programme



Ref: Henriksen N., First International Conference on Lignocellulosic Ethanol, Copenhagen, 2010

- Zellulose im Holz 100 €/t
- Zellulose als Zellstoff 500 €/t
- Zellulose als Faser 2.000 €/t
- Zellulose als Garn 5.000 €/t
- Zellulose als Gewebe 10.000 €/t
- Zellulose im Kleidungsstück ..... ?

Ref.: Harms, Lenzinger Berichte 2006

- Lignin - Bewertung mit Heizwert oder als höherwertiges Produkt
- Hochmolekulares Lignin muss schwefelfrei sein

- Zellstoff 500 €/t<sup>1</sup>
- Glukose 200 €/t<sup>2</sup>
- Ethanol 500 €/t (Schätzung)
- Xylan / Xylose 200 €/t<sup>2</sup>
- Ligninprodukte 500 €/t<sup>3</sup>
- Lignin (thermisch) 150 €/t<sup>3</sup>
  
- Vielzahl an weiteren Möglichkeiten
  - Organische Säuren, Biopolymere, HMF, Xylit, Furfural,...
  - niedermolekularen Ligninabbauprodukte (z.B. Vanillin)
  - höhermolekulares Ligninprodukte

Ref. 1.: Harms H., Lenzinger Berichte 2006

Ref. 2.: Michels J. et al., Stoffliche Nutzung von Lignin, Gülzower Fachgespräche, Band 31, Seite 173, 2009

Ref. 3.: Michels J. et al., Pilotprojekt "Lignocellulose-Bioraffinerie,,", Schlussbericht, 14.09.2009



- Bioraffinerie mit Zellstoff
  - 40% Zellulose als Fasern      180 €/t Stroh (90%)
  - 24% Xylose                      45 €/t Stroh (90%)
  - 20% Lignin                      100 €/t Stroh
  - **Resultiert in ca.              325 €/t Stroh**
  
- Bioraffinerie mit Ethanol
  - 40% Zellulose als Ethanol      90 €/t Stroh (90%)
  - 24% Xylose                      45 €/t Stroh (90%)
  - 20% Lignin                      100 €/t Stroh
  - **Resultiert in ca.              235 €/t Stroh**
  
- Bioraffinerie mit Zucker
  - 40% Zellulose als Glukose      72 €/t Stroh (90%)
  - 24% Xylose                      45 €/t Stroh (90%)
  - 20% Lignin                      100 €/t Stroh
  - **Resultiert in ca.              217 €/t Stroh**
  
- Rohstoffkosten Stroh      60 – 90 €/t



Tabelle 1: Zusätzliches Holzpotential für Fichte und Buche aus dem jährlich ungenutzten Holzzuwachs

Basis 2006	Anteil am Baumbestand	Holzzuwachs ungenutzt	nutzbares Holz (20%)
		[1.000 t <sub>fm</sub> /a]	[1.000 t <sub>fm</sub> /a]
<b>Fichte (Weichholz)</b>	54%	763	153
<b>Buche (Hartholz)</b>	10%	183	37

Fichte; 54%: 1 fm = 0,5 t<sub>fm</sub>, 15,5 MJ/kg

Buche, 10%: 1 fm = 0,7 t<sub>fm</sub>, 15,3 MJ/kg

Potentielle Produkte

40 Mio €/a

10 Mio €/a

Tabelle 2: Strohpotential für Weizen und Körnermais aus dem Kornertrag in Österreich 2008

	Kornertrag	Korn/Stroh-Verhältnis	gesamt Stroh	nutzbares Stroh 20% **
	[kt/a]		[kt/a]	[kt/a]
<b>Weizenstroh</b>	1.690	1:0,9	1.521	304
<b>Maisstroh</b>	2.147	1:1,5	3.221	644

\* bei Weizenstroh 15% Feuchtegehalt, bei Maisstroh 50% Feuchtegehalt

\*\* Ansatz bei Weizenstroh und bei Maisstroh 20% des Gesamtaufkommens

Potentielle Produkte

70 Mio €/a

150 Mio €/a

Ref.: JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH, 2010

- Etablierte Bioraffinerien auf Basis Holz
- Bioraffinerien auf Basis Stroh neu in Entwicklung
- Produktion von Zellstoff bringt beste Wertsteigerung
- Standardprodukte (Ethanol und Zucker) bringen geringere Wertsteigerung
- Spezialprodukte aus Zuckern und Lignin lassen höhere Wertsteigerung erwarten (Biopolymere, Bioharze,.....)
- Für die erforderliche Produktqualität sind die Trenn- und Reinigungsverfahren entscheidend (Forschungsaufwand)
- Kreislaufschließung, Rückgewinnung von Chemikalien und Energiebedarf sind dabei wesentlich (Prozessentwicklung)

**Danke für die Aufmerksamkeit**



- „Building Blocks“ aus Zuckern durch biologische und chemische Umsetzung
  - 1,4 succinic, fumaric and malic acids
  - 2,5 furan dicarboxylic acid
  - 3 hydroxy propionic acid
  - aspartic acid
  - glucaric acid
  - glutamic acid
  - itaconic acid
  - levulinic acid
  - 3-hydroxybutyrolactone
  - glycerol
  - sorbitol
  - xylitol/arabinitol

Ref.: T. Werpy and G. Petersen, DoE 2004