

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	I
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	VI
SYMBOLVERZEICHNIS.....	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	XI
TABELLENVERZEICHNIS	XXI
ZUSAMMENFASSUNG	1
ABSTRACT	4
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	7
1.1 EINLEITUNG UND MOTIVATION	7
1.2 ZIELSETZUNG.....	9
2 GRUNDLAGEN UND STAND DER WISSENSCHAFT.....	11
2.1 AUFBAU VON LIGNOCELLULOSE	11
2.2 DAS KONZEPT DER BIORAFFINERIE.....	15
2.3 ROHSTOFFPOTENTIALE AUSGEWÄHLTER LIGNOCELLULOSEROHSTOFFE	19
2.4 VORBEHANDLUNG VON LIGNOCELLULOSE	21
2.4.1 Systematische Einteilung der Vorbehandlungsverfahren.....	22
2.4.2 Vorbehandlungsmethoden für Weizenstroh.....	26
2.4.3 Vorbehandlungsmethoden für Miscanthus	30
2.4.4 Vorbehandlungsmethoden für Pappelholz	33
2.4.5 Zusammenfassung	36
2.5 ENZYMATISCHE HYDROLYSE.....	37
2.5.1 Grundlagen der enzymatischen Hydrolyse.....	38
2.5.2 Verfahren zur enzymatische Hydrolyse von Hemicellulose und Cellulose.....	40
2.5.2.1 Enzymatische Hydrolyse des Xylananteils in der Faser	40
2.5.2.2 Enzymatische Hydrolyse des Celluloseanteils in der Faser	42
2.5.3 Zusammenfassung	45
2.6 ABTRENNUNG VON ABBAUPRODUKTEN AUS ZUCKERHALTIGEN AUF-	
SCHLUSSLÖSUNGEN.....	46
2.6.1 Entstehung von Abbauprodukten und deren Wirkungsweise.....	47
2.6.2 Übersicht über die eingesetzten Detoxifikationsverfahren.....	49
2.6.3 Laccase-katalysierte Detoxifikationsverfahren	51

2.6.4	<i>Adsorptive Detoxifikationsverfahren</i>	53
2.6.5	<i>Zusammenfassung</i>	55
3	VERWENDETE MATERIALIEN UND METHODEN	57
3.1	VERWENDETE MATERIALIEN	57
3.1.1	<i>Verwendete lignocellulosehaltige Rohstoffe</i>	57
3.1.2	<i>Enzyme</i>	57
3.1.3	<i>Träger zur Immobilisierung</i>	58
3.1.4	<i>Adsorber</i>	59
3.1.5	<i>Mikroorganismen</i>	60
3.1.6	<i>Kultivierungsmedien</i>	60
3.2	VORBEHANDLUNG VON LIGNOCELLULOSE	61
3.2.1	<i>Verwendete Reaktoren zur Vorbehandlung von Lignocellulose</i>	61
3.2.2	<i>Charakterisierung verschiedener Vorbehandlungsverfahren</i>	62
3.2.2.1	<i>Solubilisierung der Hauptfraktionen Lignin, Xylan und Glukan</i>	62
3.2.2.2	<i>Hydrolysierbarkeit der Cellulosefraktion in der Faser</i>	63
3.2.2.3	<i>Hydrolysierbarkeit der Xylanfraktion in der Faser</i>	63
3.2.2.4	<i>Berechnung weiterer aufschlussrelevanter Kenngrößen</i>	64
3.2.3	<i>Vorauswahl geeigneter Vorbehandlungsmethoden</i>	65
3.2.4	<i>Optimierung der ausgewählten Vorbehandlungsmethode</i>	67
3.2.5	<i>Vorhersagemodelle für die Vorbehandlungsverfahren</i>	68
3.2.5.1	<i>Quadratische Modelle zur Beschreibung der Vorbehandlung</i>	68
3.2.5.2	<i>Modified Severity-Faktor Modell (MSFM)</i>	69
3.3	ENZYMATISCHE HYDROLYSE DES HEMICELLULOSE- UND CELLULOSE-ANTEILS DER FASERFRAKTION	71
3.3.1	<i>Auswahl von geeigneten Hydrolasen</i>	71
3.3.1.1	<i>Auswahl von geeigneten Xylanasen</i>	71
3.3.1.2	<i>Auswahl von geeigneten Cellulasen</i>	72
3.3.2	<i>Verfahrensentwicklung zur Hochfeststoff-Hydrolyse HFH</i>	73
3.3.2.1	<i>Verwendetes Rührreaktorsystem und verwendete Rührorgane</i>	73
3.3.2.2	<i>Dichtebestimmung der Fluide</i>	75
3.3.2.3	<i>Rheologische Untersuchungen</i>	75
3.3.2.4	<i>Bestimmung der Leistungs- und Mischzeitcharakteristik</i>	75
3.3.2.5	<i>Hydrolyse der Faserfraktionen bei hohen Feststoffdichten</i>	77
3.3.3	<i>Reaktionskinetik der enzymatischen Hydrolyse im Rührkesselreaktor</i>	77
3.4	DETOXIFIKATION VON ZUCKERHALTIGEN AUFSCHLUSSLÖSUNGEN	80
3.4.1	<i>Verwendete Aufschlusslösungen</i>	80
3.4.2	<i>Immobilisierung der Laccase und Charakterisierung der Immobilisate</i>	81
3.4.3	<i>Laccase-katalysierte Detoxifikation mit freier oder immobilisierter Laccase</i>	82
3.4.4	<i>Modellierung der Laccase-katalysierten Detoxifikation</i>	83
3.4.5	<i>Adsorptive Detoxifikation</i>	84

3.4.6	Untersuchung der Fermentierbarkeit von Aufschlusslösungen.....	87
3.4.7	Modellierung der adsorptiven Detoxifikation	88
3.5	ANALYTISCHE METHODEN.....	90
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	91
4.1	VORBEHANDLUNG VON LIGNOCELLULOSEHALTIGEN ROHSTOFFEN.....	93
4.1.1	Auswahl von geeigneten Vorbehandlungsverfahren	93
4.1.1.1	Auswahl eines geeigneten Vorbehandlungsverfahrens für Weizenstroh	94
4.1.1.2	Auswahl eines geeigneten Vorbehandlungsverfahrens für Miscanthus	101
4.1.1.3	Auswahl eines geeigneten Vorbehandlungsverfahrens für Pappelholz.....	106
4.1.1.4	Vergleich der Rohstoffe und zusammenfassende Bewertung.....	112
4.1.2	Optimierung der ausgewählten physikalisch-chemischen Vorbehandlungs-methoden.....	113
4.1.2.1	Optimierung des alkalischen Aufschlusses von Weizenstroh mit NaOH	113
4.1.2.2	Optimierung des säurekatalysierten EtOH-Organosolv-Aufschlusses von Miscanthus.....	122
4.1.2.3	Optimierung des säurekatalysierten EtOH-Organosolv-Aufschlusses von Pappelholz.....	128
4.1.3	Maßstabsübertragung anhand des Modified Severity Faktors $\log M_0$	135
4.1.4	Bilanzierung und Zusammenfassung der Vorbehandlungsverfahren.....	140
4.2	ENZYMATISCHE HYDROLYSE DER FASERFRAKTION MIT XYLANASEN UND CELLULASEN.....	143
4.2.1	Enzymatische Hydrolyse des Xylananteils mit Xylanasen.....	144
4.2.1.1	Charakterisierung und Auswahl von Xylanasen.....	144
4.2.1.2	Limitierende Faktoren der Xylanhydrolyse.....	149
4.2.2	Enzymatische Hydrolyse des Celluloseanteils mit Cellulasen.....	155
4.2.2.1	Auswahl von Cellulasen	156
4.2.2.2	Hochfeststoffhydrolyse im Schüttelkolben.....	160
4.2.2.3	Rheologie von Fasersuspensionen am Beispiel von Weizenstroh	164
4.2.2.4	Auswahl eines Rührorgans anhand der Mischzeit- und Leistungscharakteristik	166
4.2.2.5	Hochfeststoffhydrolyse (HFH) im Rührreaktor.....	169
4.2.2.6	Reaktionskinetik der Hochfeststoffhydrolyse.....	173
4.2.2.7	Zusammenfassende Bemerkungen zum entwickelten Hochfeststoffhydrolyse-Verfahrens (HFH) ...	174
4.3	ABTRENNUNG VON ABBAUPRODUKTEN AUS ZUCKERHALTIGEN PROZESSSTRÖMEN	176
4.3.1	Laccase-katalysierte Detoxifikation von phenolischen Komponenten	176
4.3.1.1	Vorversuche zur Laccase-katalysierten Polymerisation von phenolischen Komponenten mit freier Laccase	177
4.3.1.2	Immobilisierung der Laccase und Charakterisierung der Immobilisate.....	181
4.3.1.3	Charakterisierung der Reaktionsprodukte nach Oxidation mit immobilisierter Laccase	187
4.3.1.4	Optimierung der Detoxifikation mit freier und immobilisierter Laccase	189
4.3.1.5	Beschreibung der Reaktionskinetik	191
4.3.1.6	Entwicklung einer In-Situ-Produkt-Rückgewinnung (ISPR) von polymerisierten Ligninen	193
4.3.2	Adsorptive Detoxifikation.....	199
4.3.2.1	Auswahl geeigneter Adsorber	199

4.3.2.2	Thermodynamische Charakterisierung der isothermen stationären Adsorption	203
4.3.2.3	Entfernung von phenolischen Komponenten mit hydrophoben Adsorbem im Festbettadsorber	206
4.3.2.4	Entfernung von organischen Säuren mit Anionenaustauschern im Festbettadsorber	211
4.3.3	<i>Evaluierung der entwickelten Detoxifikationsverfahren anhand von Modellkultivierungen</i>	216
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	221
5.1	ZUSAMMENFASSUNG	221
5.2	AUSBLICK	225
6	LITERATURVERZEICHNIS	226
7	ANHANG	250
7.1	CHEMIKALIEN	250
7.2	ANALYTISCHE METHODEN	251
7.2.1	<i>Feststoffbestimmung</i>	251
7.2.2	<i>Analyse der Zusammensetzung von Lignocellulosesubstraten</i>	251
7.2.3	<i>Analyse der Zusammensetzung von Aufschlusslösungen</i>	252
7.2.4	<i>Bestimmung von Monosacchariden, Lignocelluloseabbauprodukten, Alkoholen und organischen Säuren mittels HPLC-RI</i>	252
7.2.5	<i>Bestimmung der phenolischen Komponenten</i>	252
7.2.6	<i>Messung der Hydrolaseaktivitäten</i>	253
7.2.6.1	Messung der Xylanaseaktivität	253
7.2.6.2	Messung der Filterpaperaktivität FPU (Cellulaseaktivität).....	253
7.2.6.3	Messung der Arabinaseaktivität mit Red-Debranched Arabinan (RDA).....	254
7.2.6.4	Messung der β -Glukosidase, β -Xylosidase und α -Arabinofuranosidaseaktivität	254
7.2.7	<i>Messung der Laccaseaktivitäten</i>	254
7.2.7.1	Messung der Laccaseaktivität des freien Enzyms.....	254
7.2.7.2	Messung der Laccaseaktivität der immobilisierten Laccase	255
7.2.8	<i>Größenausschlusschromatographie von niedermolekularen Ligninen</i>	255
7.3	STATISTISCHE VERSUCHSPLANUNG, RESPONSE SURFACE PLÄNE UND OPTIMIERUNG	256
7.4	OPTIMIERUNG DER VORBEHANDLUNGSVERFAHREN MITTELS STATISTISCHER VERSUCHSPLANUNG	258
7.4.1	<i>Optimierung des NaOH-alkalischen Aufschlusses von Weizenstroh</i>	258
7.4.2	<i>Optimierung des säurekatalysierten EtOH-Aufschlusses von Miscanthus</i>	259
7.4.3	<i>Optimierung des säurekatalysierten EtOH-Aufschlusses von Pappelholz</i>	260
7.5	MODIFIED SEVERITY MODELLE	261
7.5.1	<i>Modified Severity Modell für den NaOH-alkalischen Aufschluss von Weizenstroh</i>	261
7.5.2	<i>Modellgleichungen für Miscanthus</i>	261
7.5.3	<i>Modellgleichungen für Pappelholz</i>	262

7.6	LACCASE KATALYSIERTE DETOXIFIKATION VON PHENOLISCHEN KOMPONENTEN	
	264	
7.7	ADSORPTIVE DETOXIFIKATION.....	265
7.7.1	<i>Auswahl von geeigneten Adsorbern</i>	<i>265</i>
7.7.2	<i>Thermodynamische Charakterisierung der ausgewählten Adsorber</i>	<i>266</i>
7.8	ZUSATZ.....	269
8	WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE.....	270
9	LEBENS LAUF	272