

Perspektiven der stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe

Klaus-Dieter Vorlop

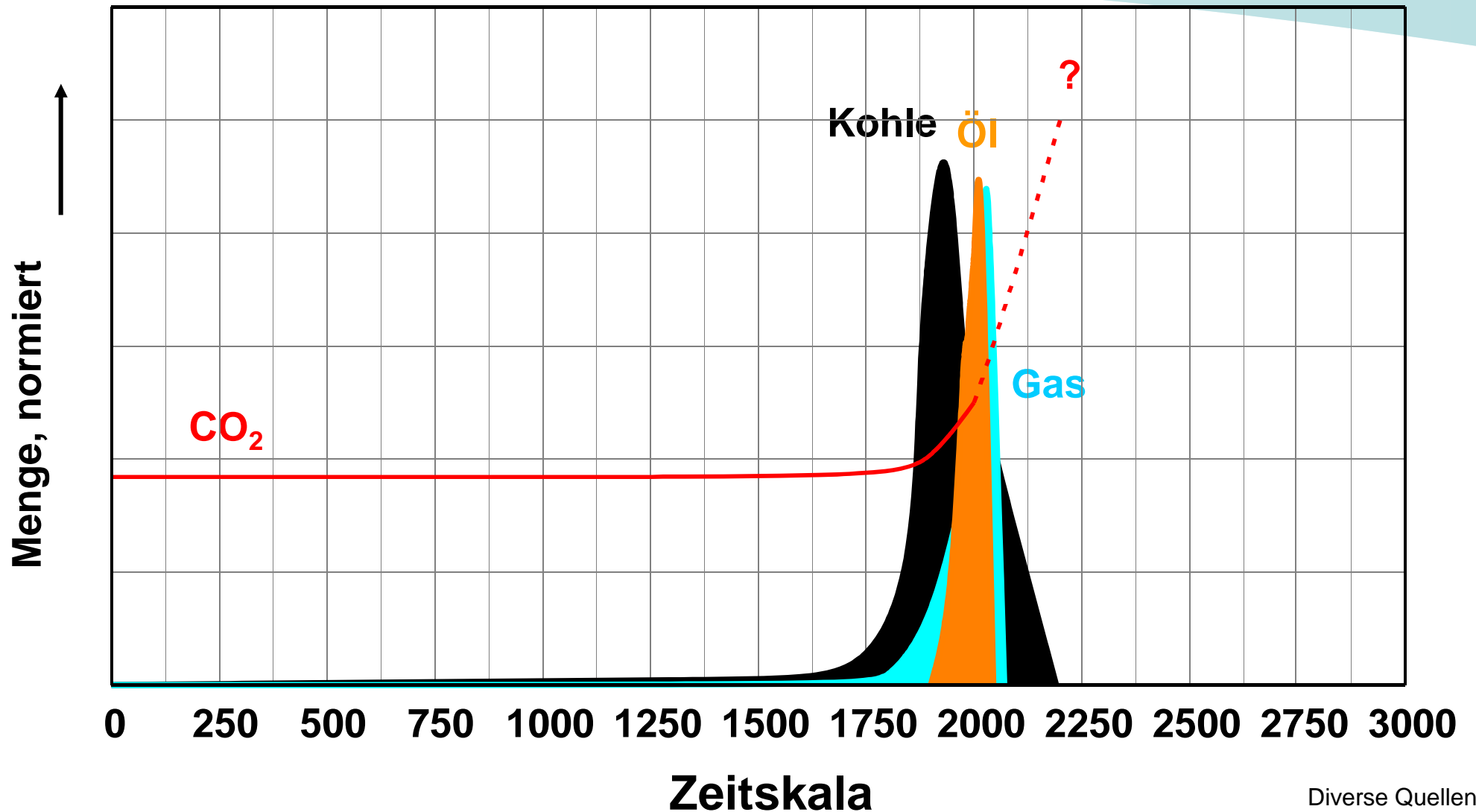
Johann Heinrich von Thünen-Institut (vTI)

Institut für Agrartechnologie und Biosystemtechnik

Klaus.vorlop@vti.bund.de

++49(0)531 596-4101

Zukunft unserer fossilen Vorräte



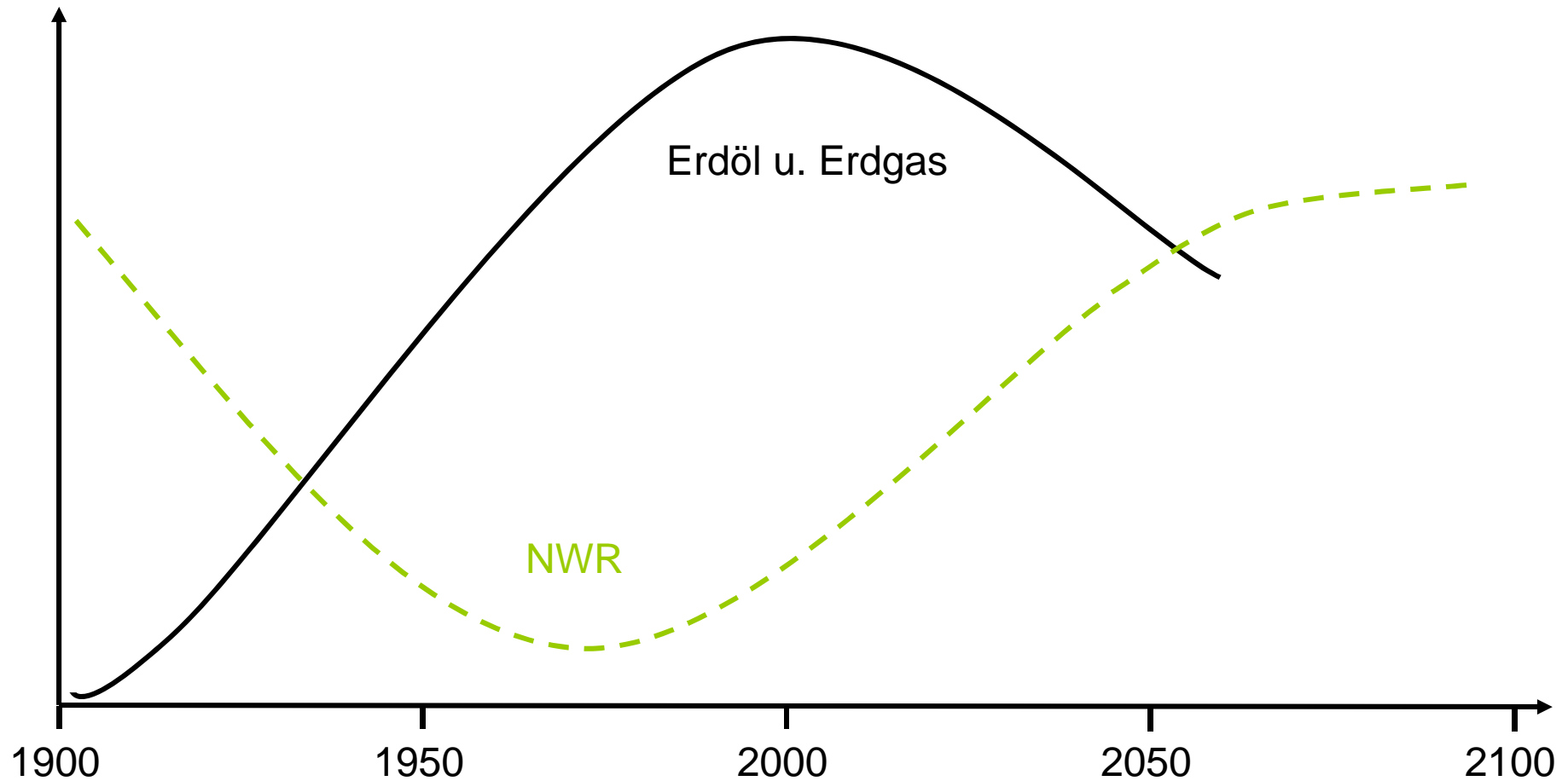
Diverse Quellen

Versorgungssicherheit

Bedeutung für die stoffliche Nutzung von NWR



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

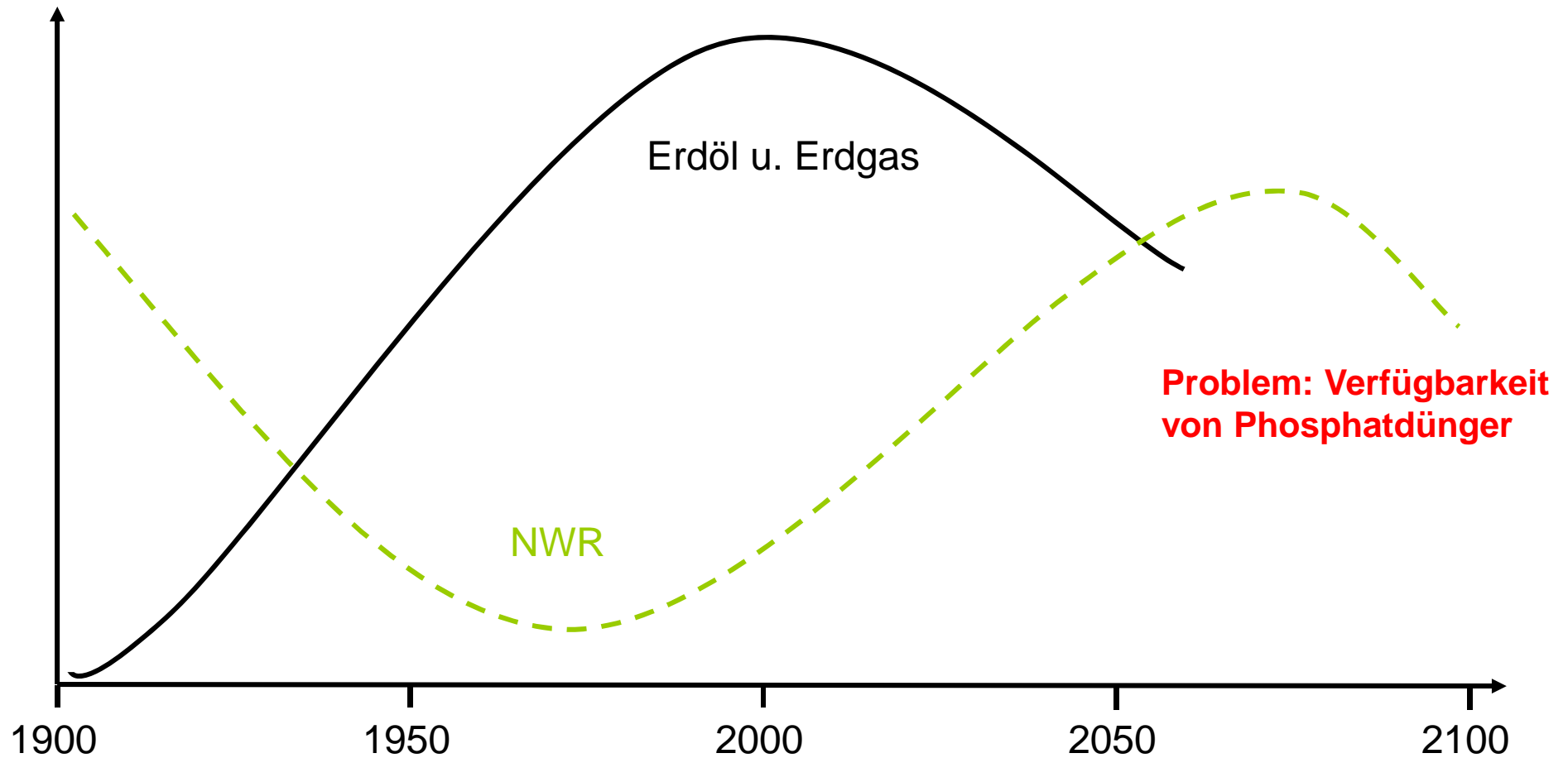


Versorgungssicherheit

Bedeutung für die stoffliche Nutzung von NWR



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



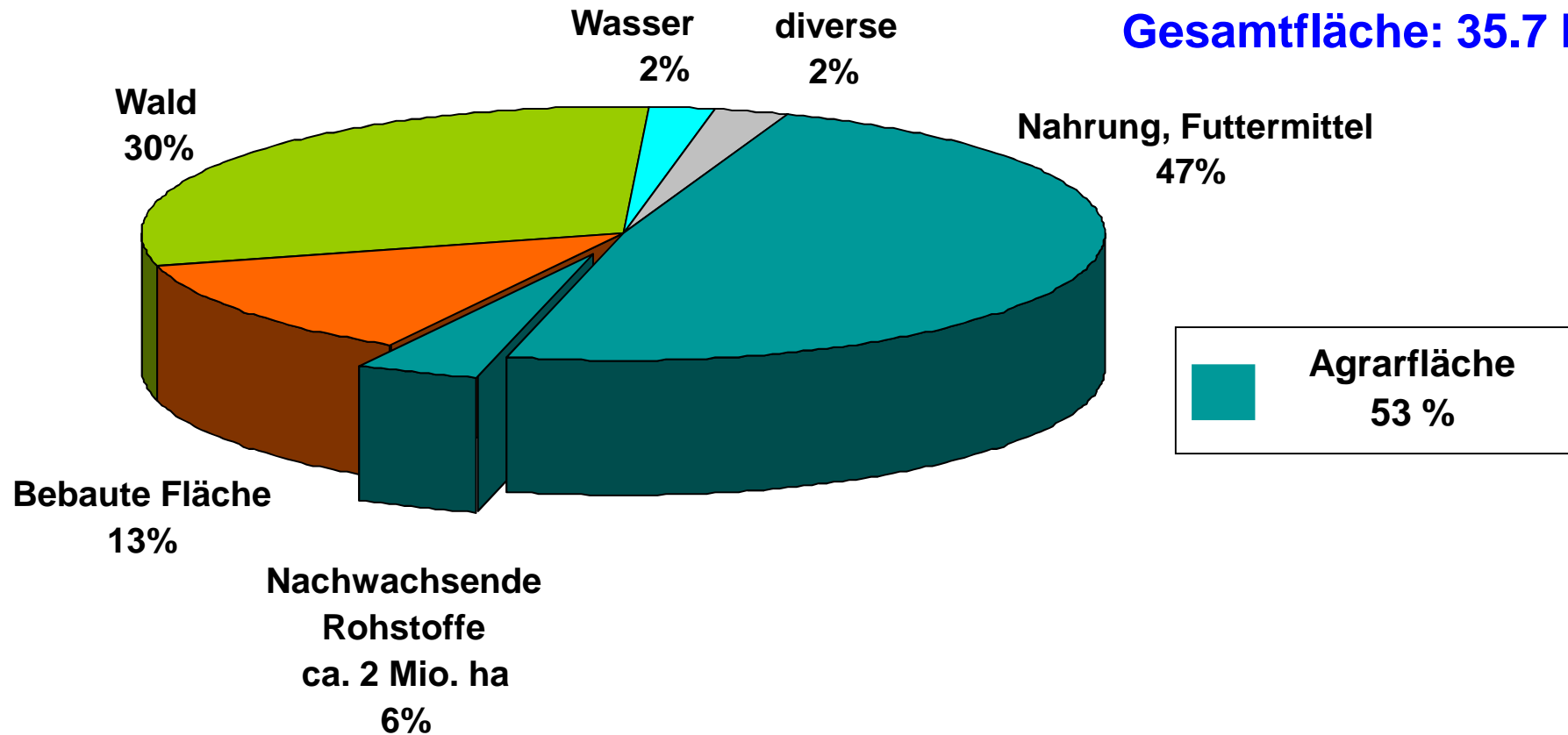
Landnutzung in Deutschland

aktuell



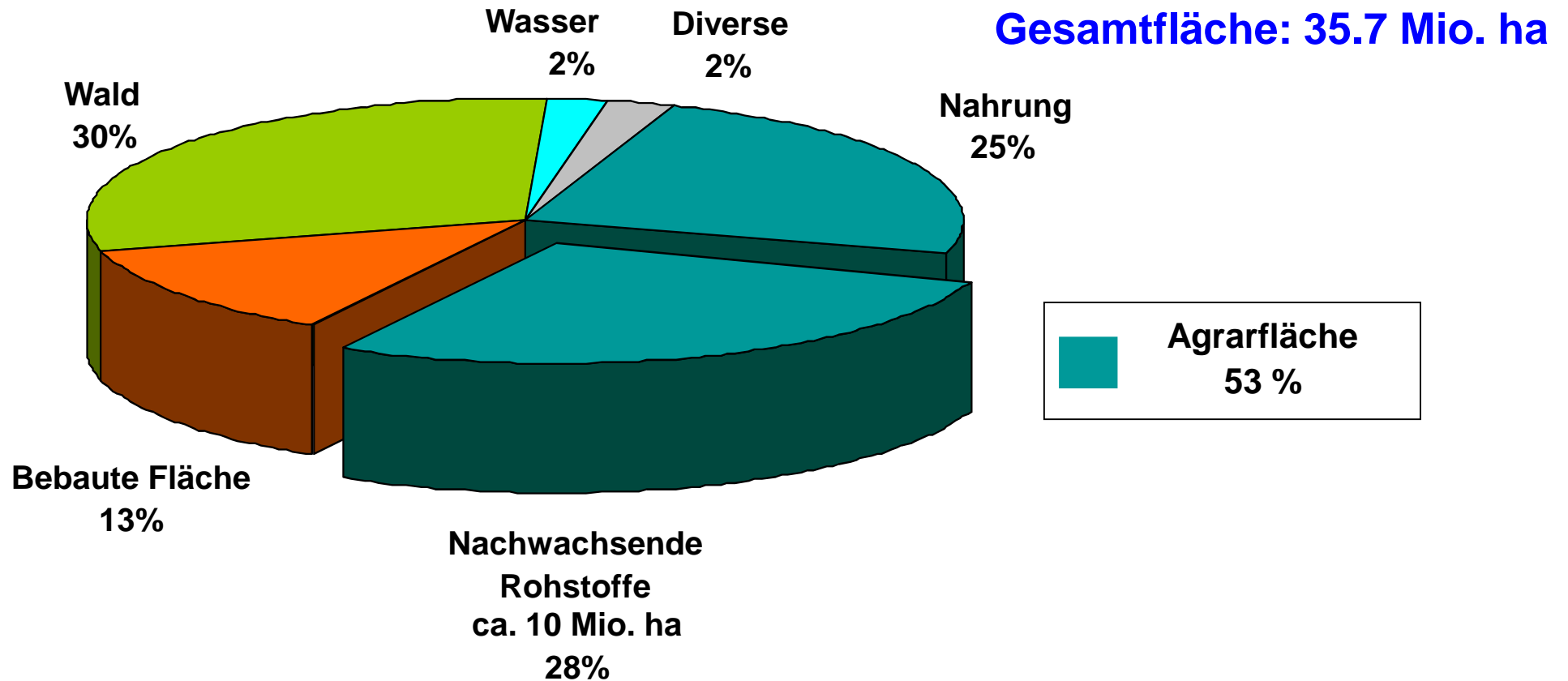
Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

Gesamtfläche: 35.7 Mio. ha



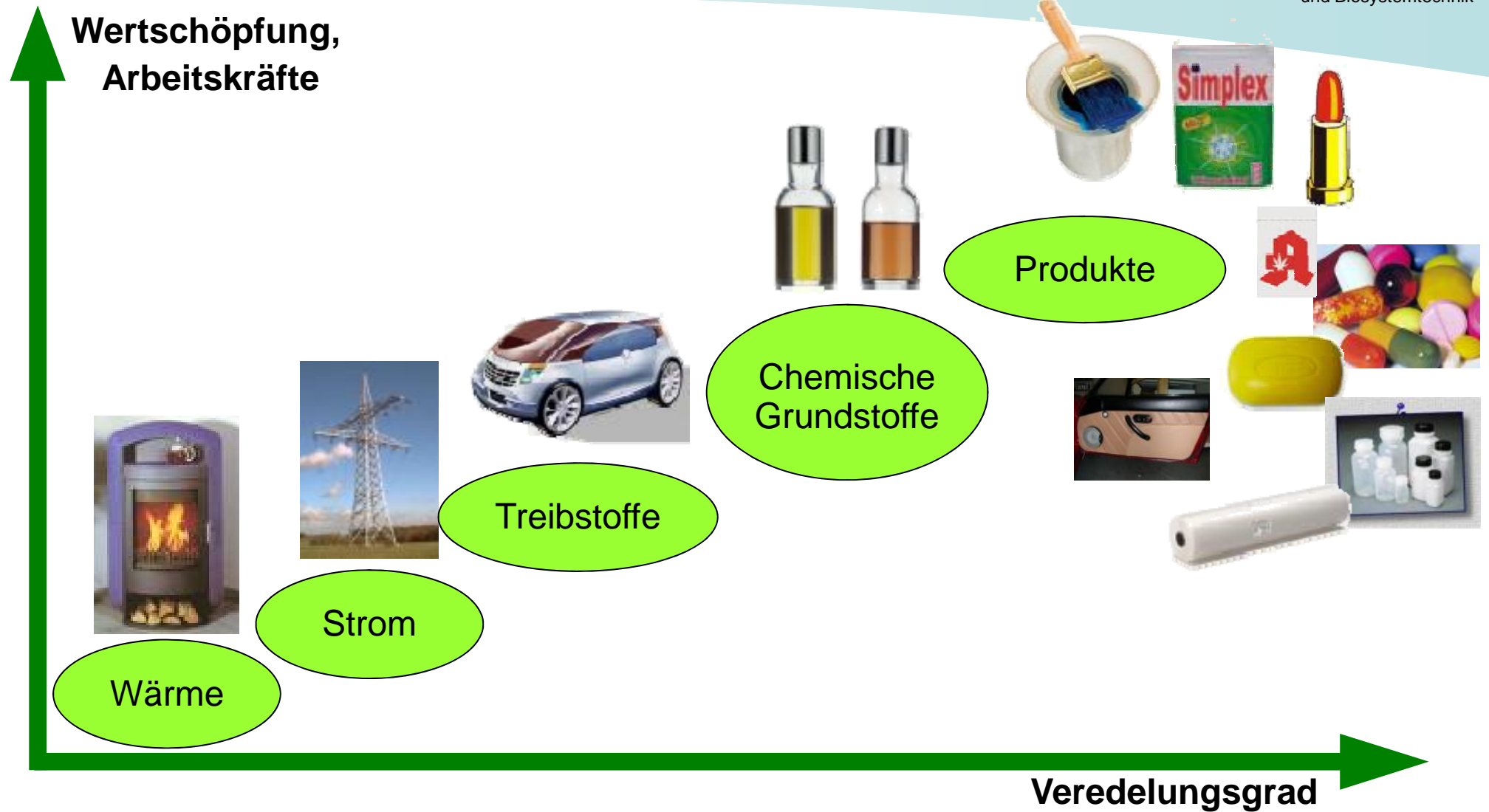
Landnutzung in Deutschland 2100?

Umstellung auf vegetarische Ernährung



Produkte aus Pflanzen

Aufwand und Wertschöpfung



Zucker, Stärke

Beispiele



Stärke-/Zuckerpflanzen

Reststoffe,
Abfall

Saccharose

Stärke/Glucose

Inulin/Fructose

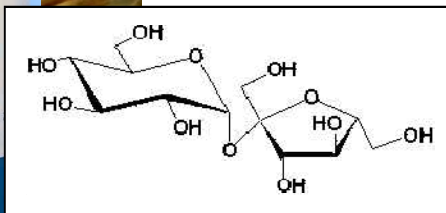
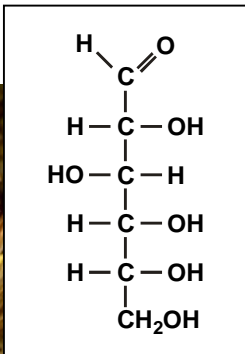
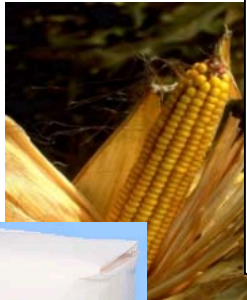
Produkte

- Ethanol, Butanol
- Aceton
- 2,3-Butandiol
- Palatinose
- Organische Säuren
 - Itaconsäure
 - Bernsteinsäure
 - Hydroxypropionsäure
 - Zuckersäuren
- Erythrit/Erythrulose
- DFA III
- HMF
- ...

Erythrit-Herstellung

Biokonversion

Glucose

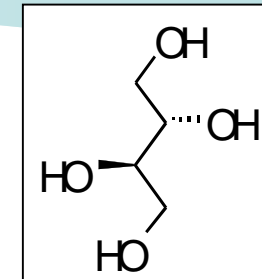


Saccharose



Fermentation

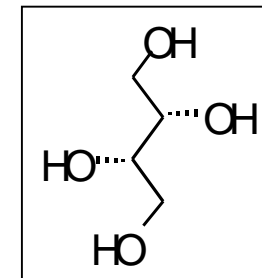
Pilze



Erythrit

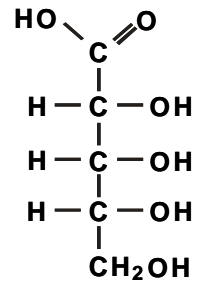
Zuckeraustauschstoff
Chemierohstoff

Bakterien



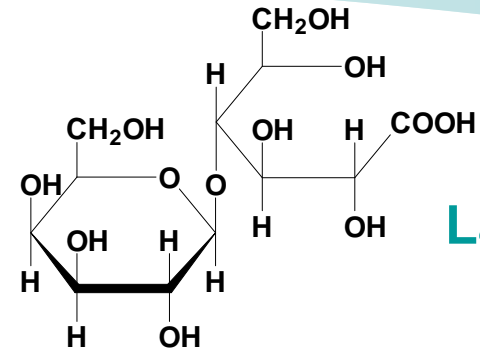
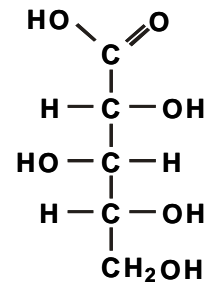
Threit

Zuckeraustauschstoff
Pharmazeutika

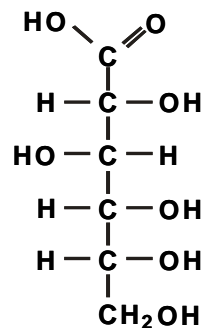


Ribonsäure

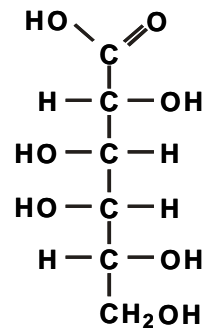
Xylonsäure



Lactobionsäure

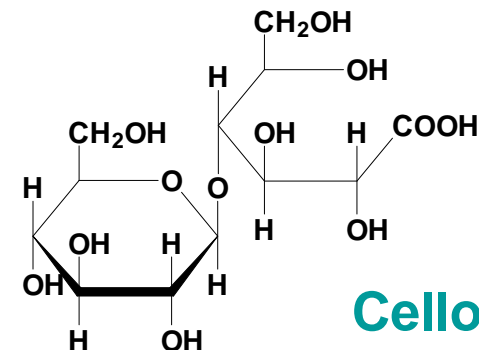
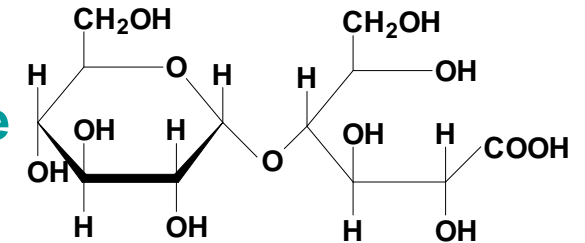


Gluconsäure



Galactonsäure

Maltobionsäure



Cellobionsäure

Herstellung von Zuckersäuren

Oxidation an Gold-Katalysatoren

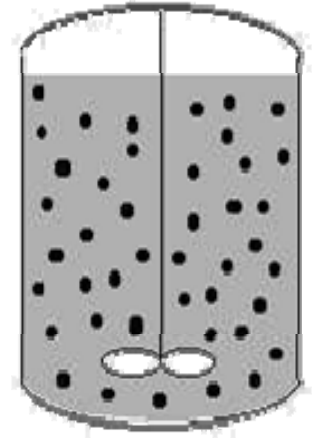
Milch



Zucker



T = 40-60°C
pH = 7-9



Wasch- und Reinigungsmittel
Kosmetika, Pharmaka
Präbiotika

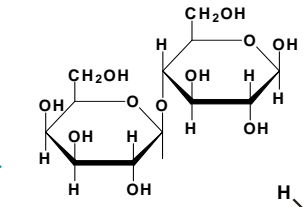


Holz

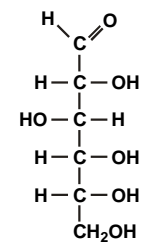


Stärke

4,2 t Na-Gluconat pro Gramm Gold
(Goldkosten: 0,35 €Cent pro kg Na-Gluconat)



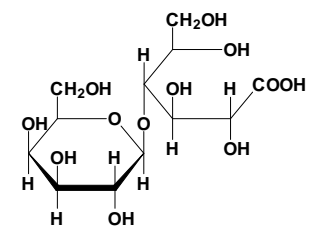
Lactose



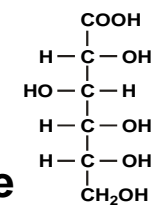
Glucose



geträgerter
Goldkatalysator

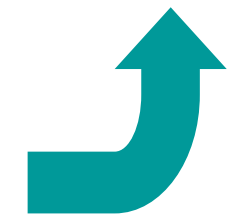


Lactobionsäure



Gluconsäure

Ausbeuten > 99 %



Patent: u.a. EP 1912739 A1

Geträgerte Gold-Katalysatoren

Oxidation anderer Kohlehydrate: Katalysatorvergleich



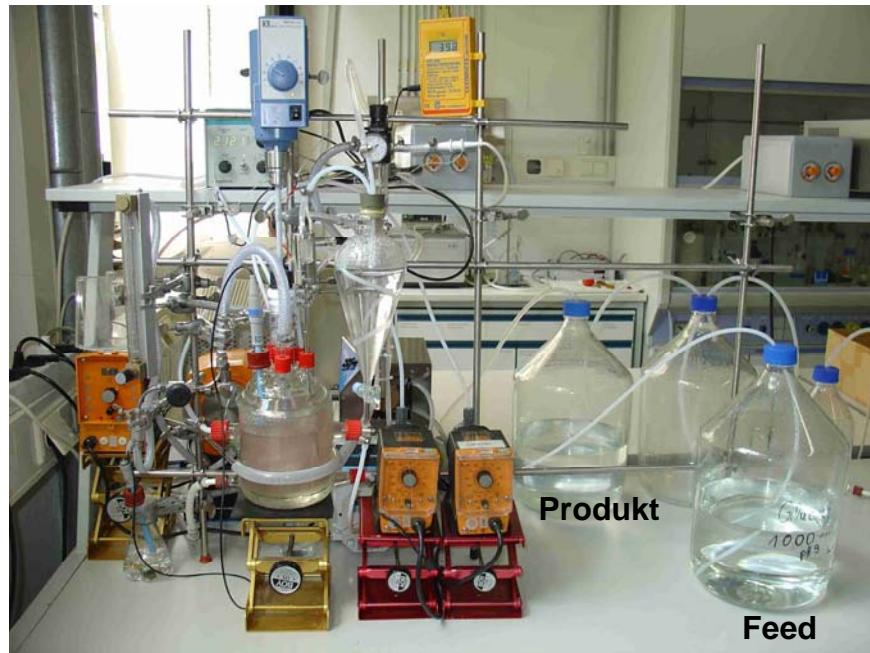
Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

| Kohlenhydrat | 0.45% Au/TiO | | 4.6% Pd/AIO | | 5% Pt/AIO | |
|-----------------|--------------|-------|-------------|-----|-----------|-----|
| | Akt | Sel | Akt | Sel | Akt | Sel |
| Arabinose | 24 | >99.5 | 10 | 69 | 10 | 88 |
| Ribose | 15 | >99.5 | 14 | 69 | 4 | 81 |
| Lyxose | 6 | >99.5 | 3 | 95 | 2 | 90 |
| Xylose | 21 | >99.5 | 1 | 99 | 6 | 80 |
| Galactose | 34 | >99.5 | 18 | 95 | 7 | 72 |
| Mannose | 20 | >99.5 | 9 | 51 | 5 | 68 |
| Rhamnose | 13 | >99.5 | 1 | 99 | 5 | 88 |
| Glucose | 56 | >99.5 | 15 | 96 | 5 | 83 |
| N-Ac-Glucosamin | 26 | >99.5 | 0 | - | 1 | 76 |
| Cellobiose | 50 | >99.5 | 1 | 99 | 5 | 87 |
| Lactose | 18 | >99.5 | 2 | 98 | 2 | 90 |
| Maltose | 54 | >99.5 | 6 | 96 | 5 | 91 |
| Melibiose | 9 | >99.5 | 1 | 81 | 2 | 94 |

Akt = Aktivität ($\text{mmol min}^{-1} \text{g}_{\text{Metall}}^{-1}$) Sel = Selektivität zur Aldonsäure (%)

Bereich Chemie/Katalyse

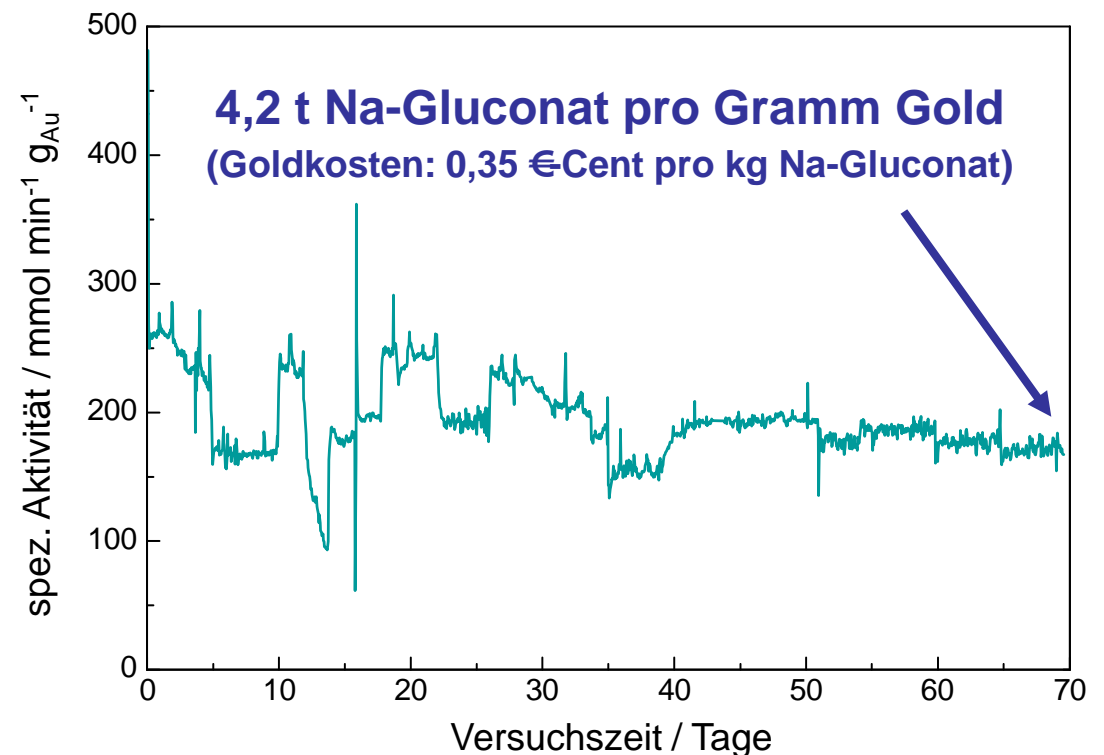
Kontinuierliche Glucoseoxidation



- kontinuierlicher Rührkessel
- 0,25 % Au/Al₂O₃ als Pulverkatalysator
- Kat-Rückhaltung durch Ultraschallseparator

Reaktionsbedingungen:

- Reaktorvolumen: 750 mL
- Katalysator: 2 g/L ($\varnothing_{\text{Kat}} = 25 - 63 \mu\text{m}$)
- pH: 9 (Titration mit NaOH)
- O₂-Fluss: 500 mL/min (1 bar)
- T: 40 - 60 °C
- c₀(Feed): 250 - 1500 mmol/L



Industrielle Umsetzung

Pilotreaktor in Offstein



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

Gold-katalysierte Kohlenhydratoxidation

- 2003 – 2008: Labor**
- Katalysatorentwicklung
- Prozessentwicklung



- 2007 – 2008: Pilotphase**
- Laborresultate bestätigt
- industrielle Machbarkeitsstudie erfolgreich

2010 → ...

- Demonstrationsanlage
- Kapazität bis 1000 t/a



© Südzucker AG

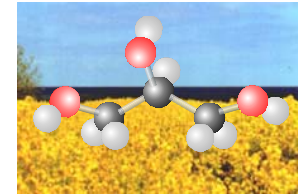
Biotechnisch erzeugte Itaconsäure

Stand der Technik-Mikroorganismus

Zucker, Stärke, Xylose
(Glucose)



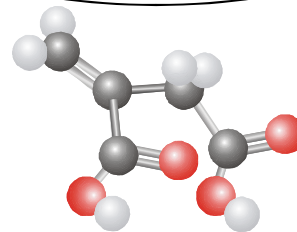
Fette/Öle
Glycerin



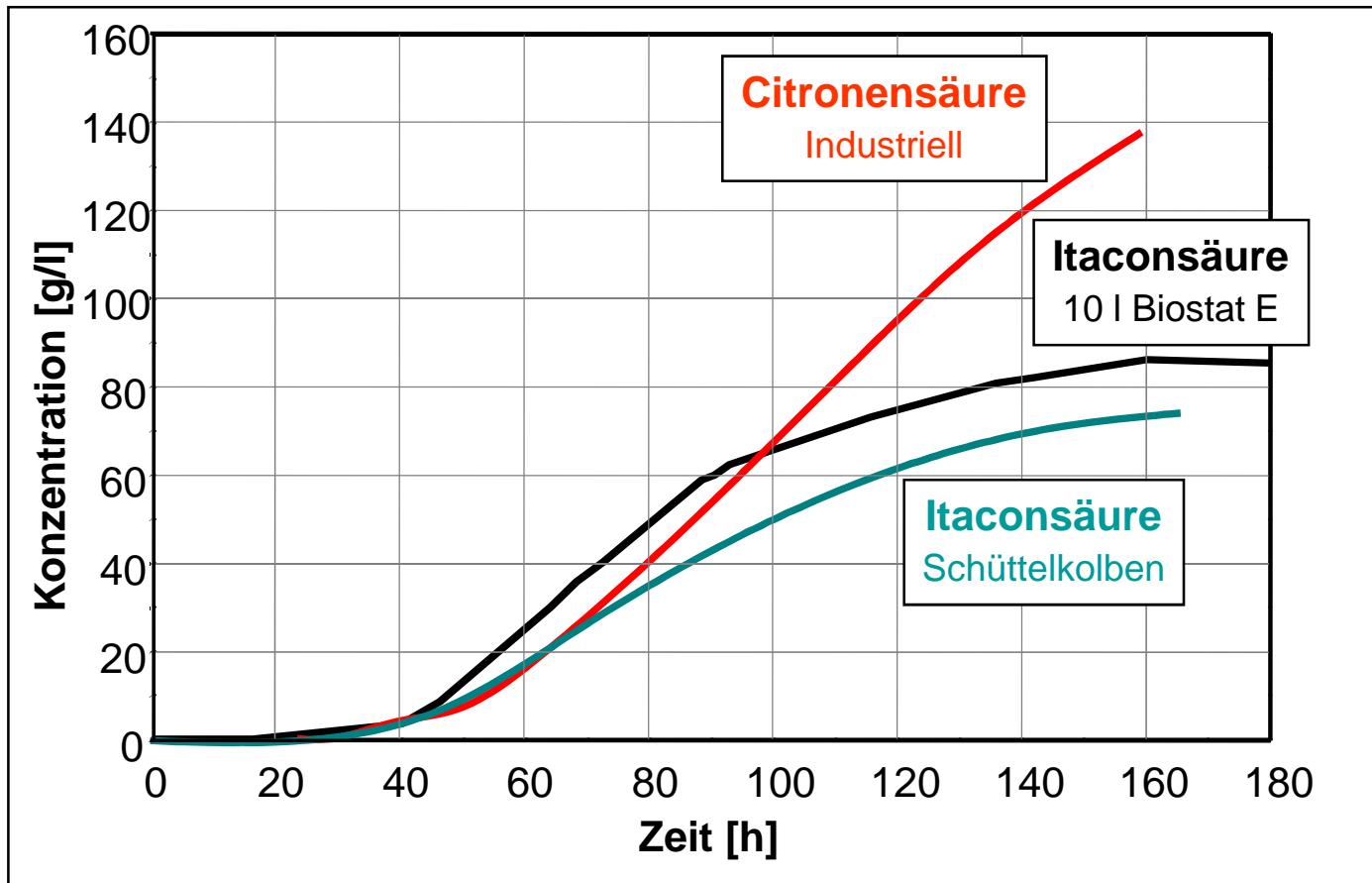
Aspergillus terreus
Pseudozyma antarctica

Hefen ?
Yarrowia lipolytica?

Itaconsäure



Vergleich der Citronensäurefermentation und Itaconsäurefermentation



Ergebnisse

- 200 g/l Citronensäure
- 86,2 g/l Itaconsäure

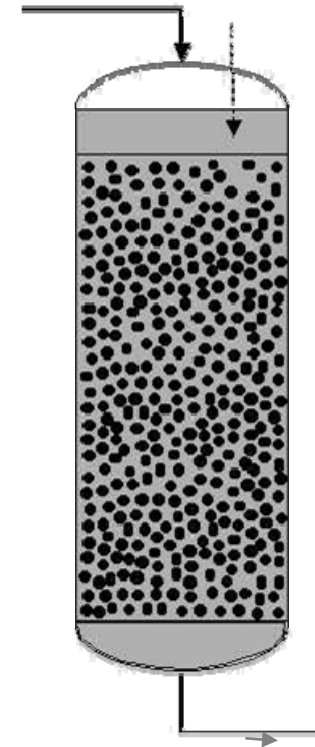
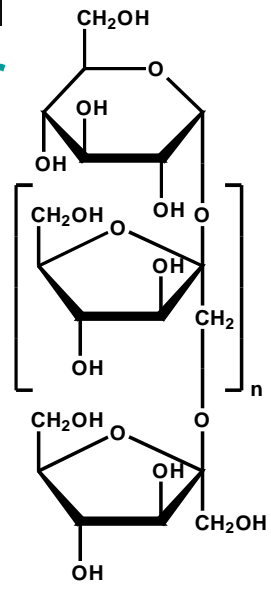
DFA III-Herstellung

Einsatz eines immobilisierten Enzyms



Zichorie

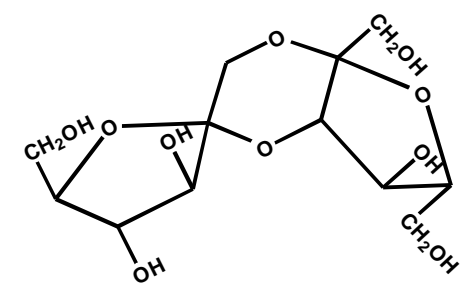
Topinambur



immobilisierte
Inulase II
(Biokatalysator)



- 1. Chemierohstoff
- 2. Zuckeraustauschstoff (präbiotische Wirkung)



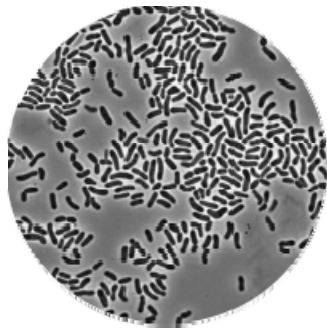
Screening-Resultate

65 Proben auf Selektivmedium (30, 45, 60°C, aerob,
anaerob)

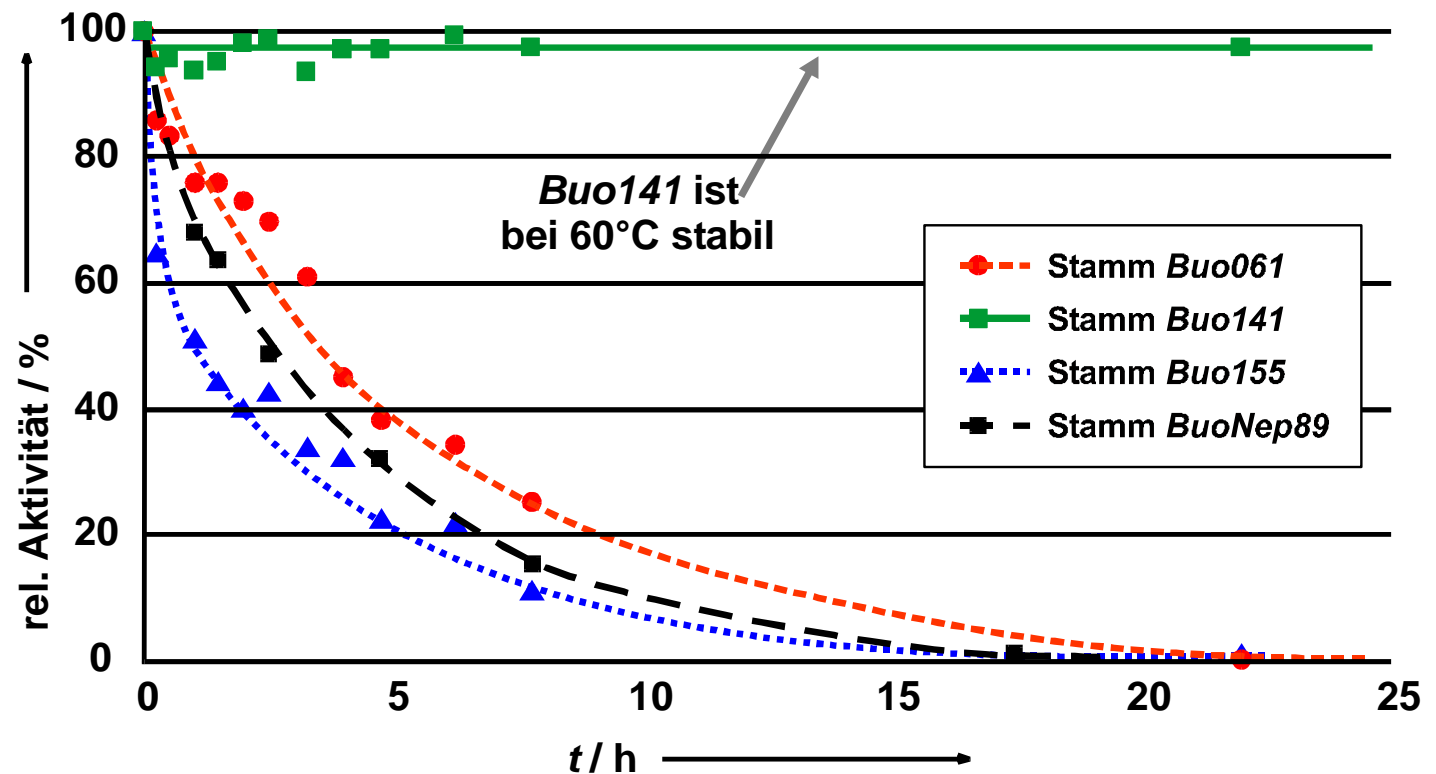
> 400 Stämme auf DFA-III-Bildung getestet

4 Stämme bilden DFA III

Stamm Buo141

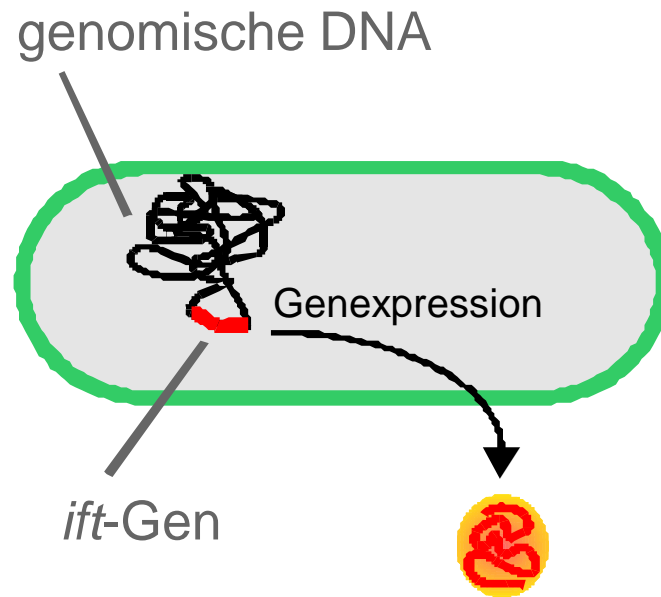


Arthrobacter spec.,
Risikoklasse L1



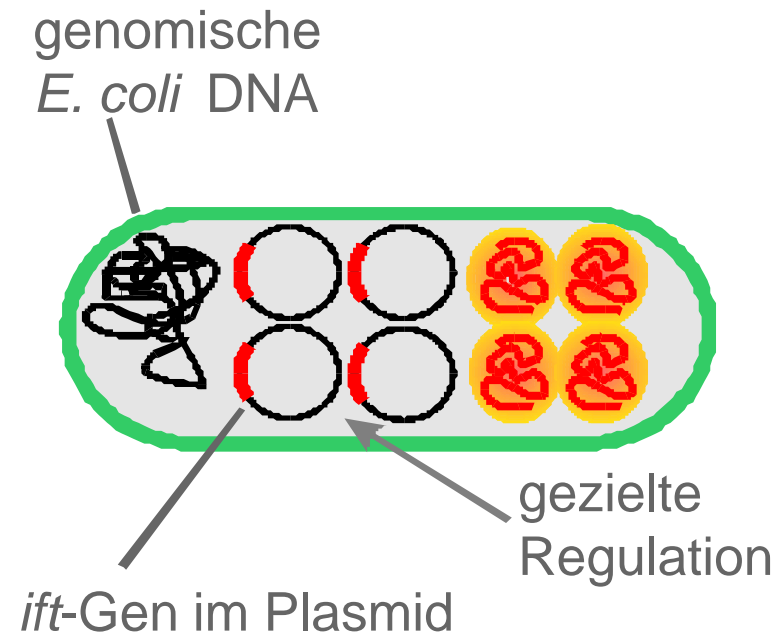
Ergebnis gentechnischer Arbeiten

Arthrobacter Bu0141



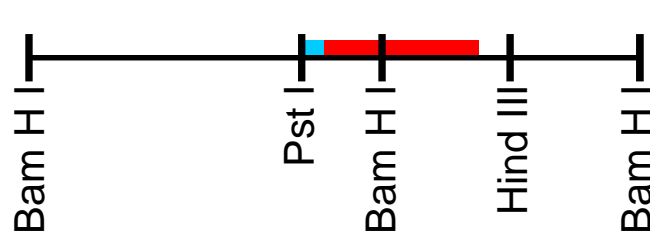
**extrazelluläre
thermostabile Inulase**

E. coli pMSiftPH



**intrazelluläre
thermostabile Inulase**

Enzymdesign & Plasmid-Optimierung



pMSiftPH

477 AS

3.000 U/L

schrittweise Deletion mit Exonuclease



pMSiftExo326

431 AS

70.000 U/L

exakte Entfernung des Signalpeptids



pMSiftOptWT

418 AS

320.000 U/L

Punktmutation durch error-prone-PCR (Glycin zu Arginin)



pMSiftOptR

418 AS

435.000 U/L

DFA II-Herstellung

Fermentation des Produktionsstammes

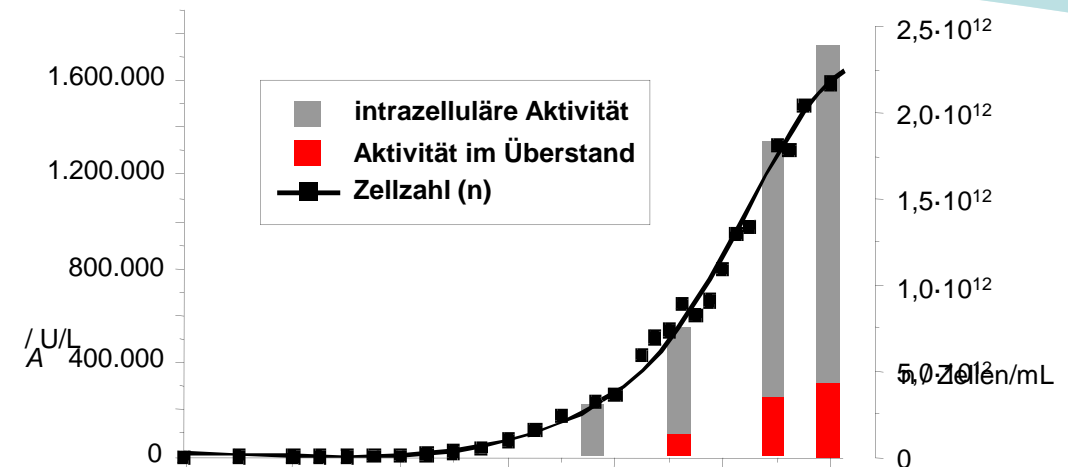
Fermentation von *E. coli* XL1-blue mit
pMSiftOptR

preiswertes Medium

BTM-Gehalt 12 g/L

Gesamtaktivität 1,76 Mio U/L
(Wildstamm: ca. 0,02 Mio U/L)

Aktivität [U/L]



Zellzahl [mL⁻¹]

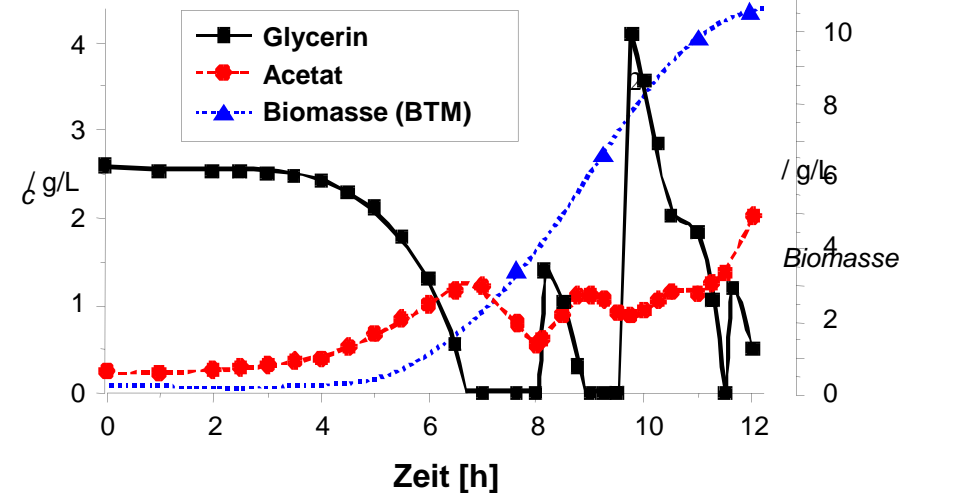
nachfolgend ...

Homogenisierung der Zellen

Klärung des Überstandes

Immobilisierung des Enzyms

Konz. [g/L]

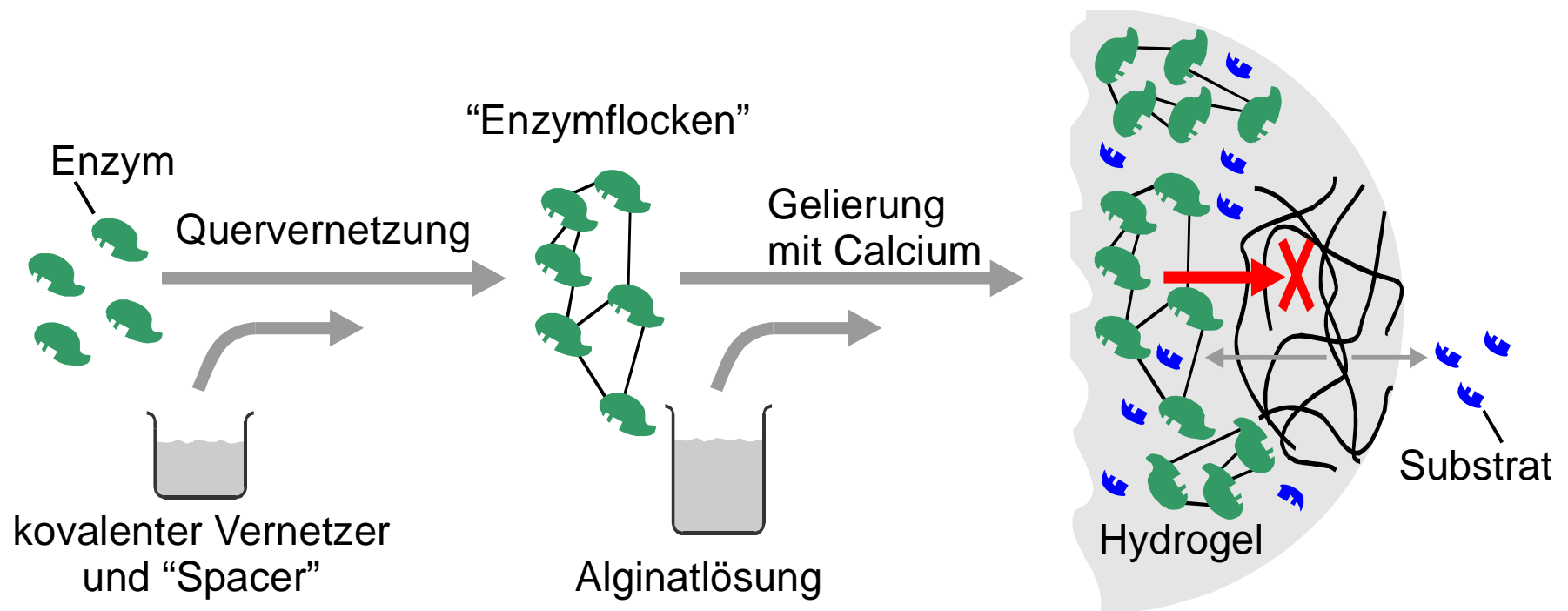


BTM [g/L]

Immobilisierung

Molekulargewichtsvergrößerung

- natives Enzym ist zu klein für direkten Gel-Einschluss
- Ausflockung durch Reaktion mit Chitosan und Glutardialdehyd
- Enzym aus Buo141 wird durch Glutardialdehyd **nicht** geschädigt

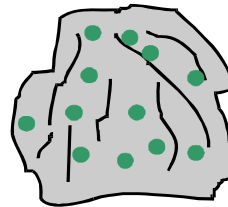


Immobilisierung

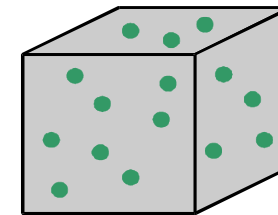
Beispiele für Einschluss-Immobilisate

• Einzelzelle

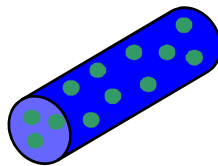
Partikel



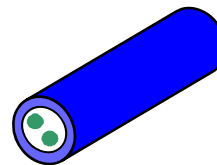
Würfel



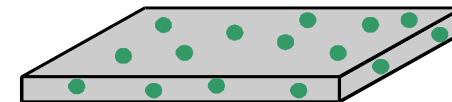
Faser



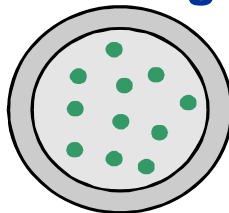
Hohlfaser



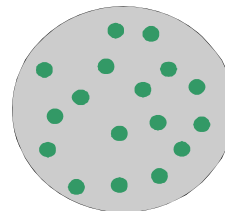
Folie



Hohlkugel

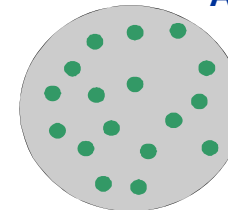


Kugel

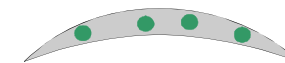


Linse

Aufsicht

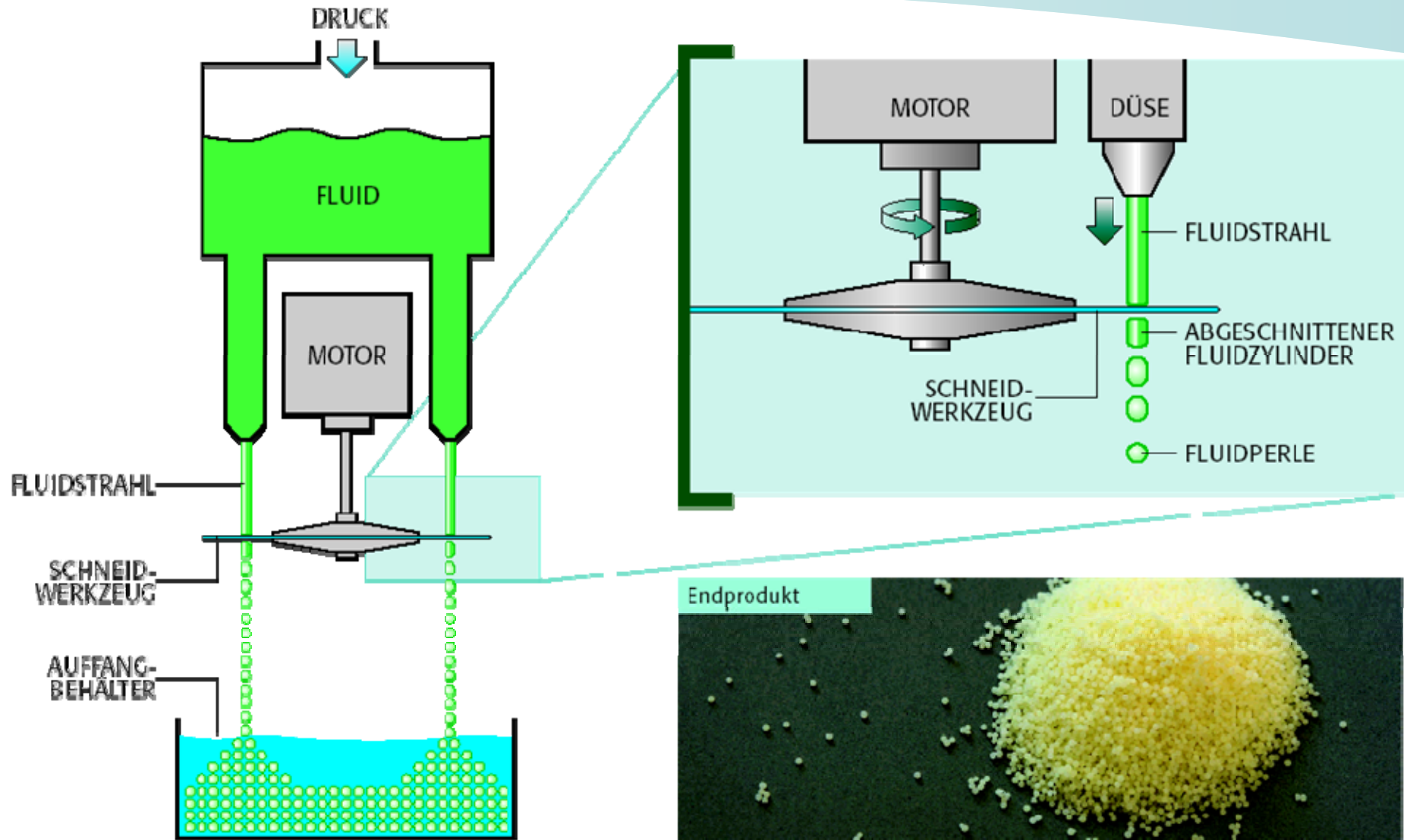


Querschnitt



JetCutter™-Verfahren

Funktionsprinzip

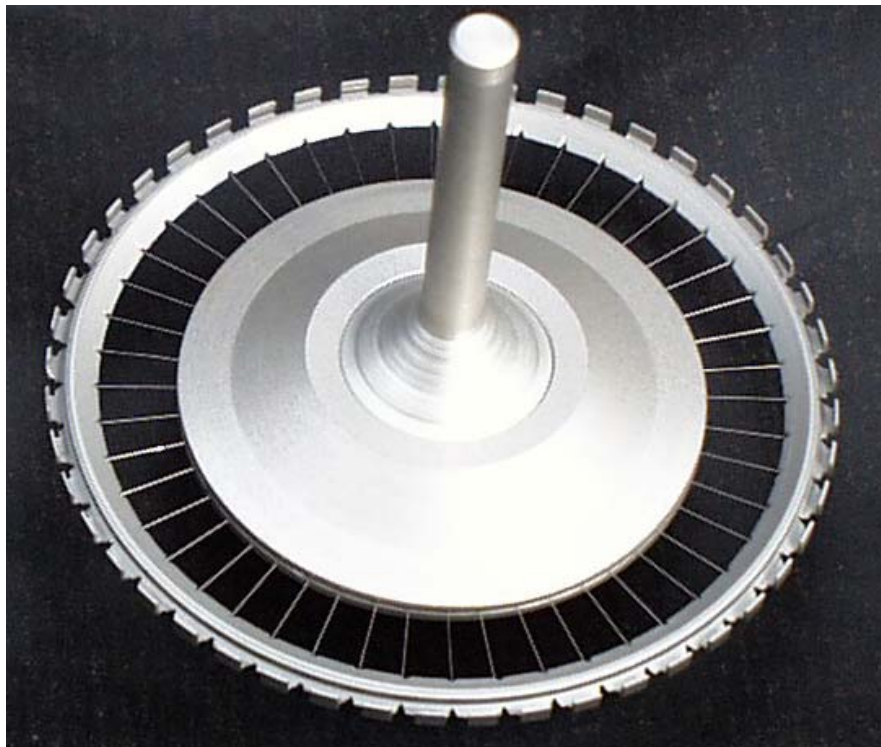


JetCutter™-Verfahren

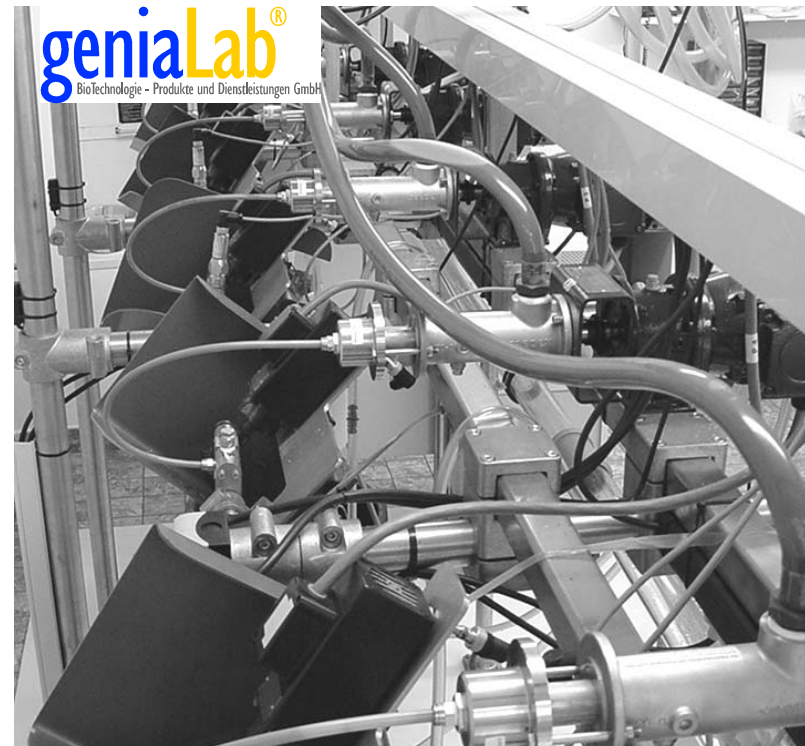
Schneidwerkzeug und Produktion



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



Schneidwerkzeug



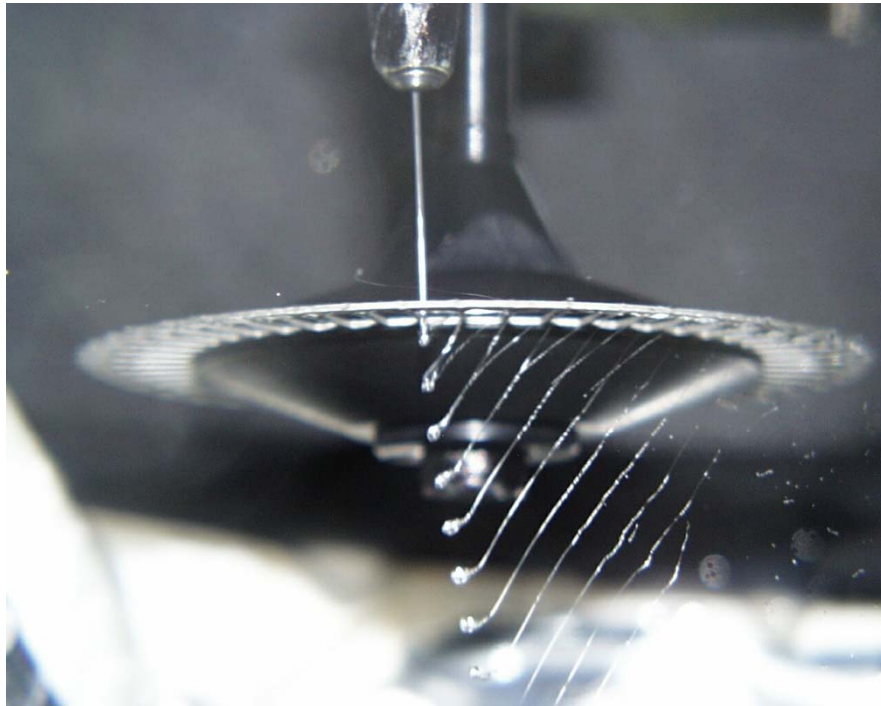
Produktion

JetCutter™-Verfahren

Minimierung der Spritzverluste

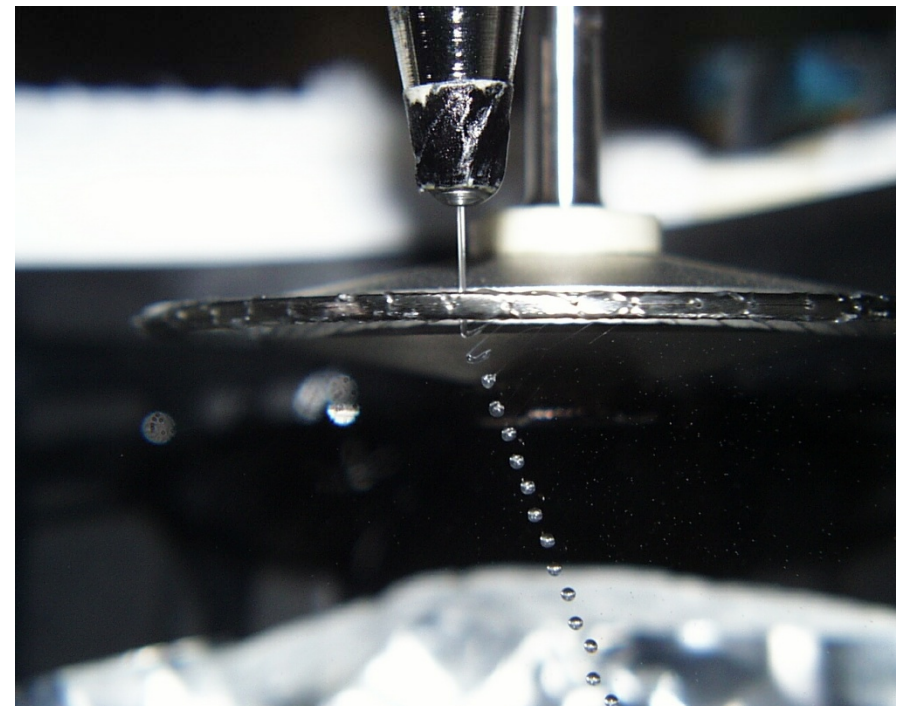


Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



schlechte Einstellung
→ hohe Spritzverluste

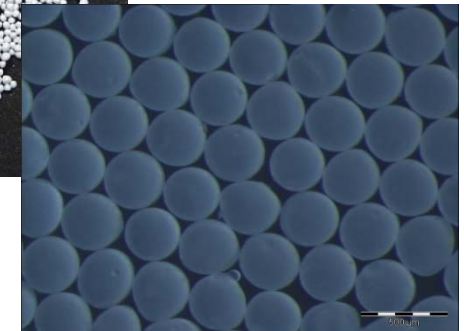
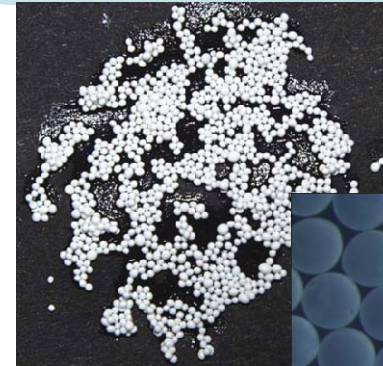
optimale Einstellung
→ fast keine Spritzverluste



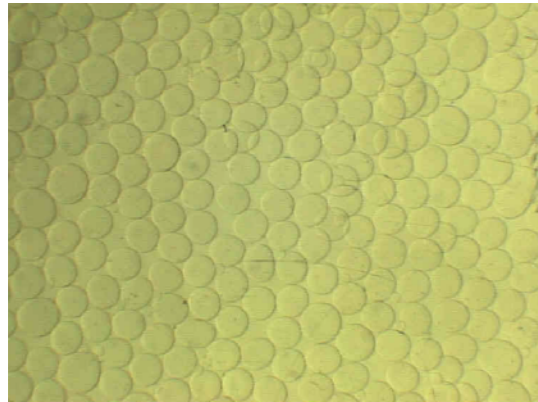
JetCutter™-Verfahren

Perlen auf Basis von Hydrogelen

Zirkonoxid



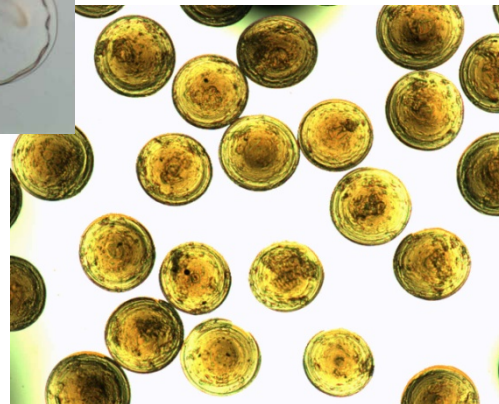
Aluminiumoxid



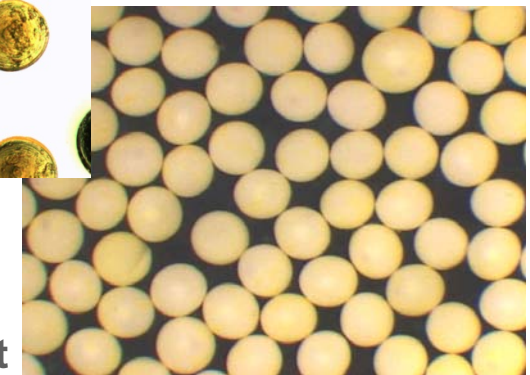
Alginat



Gelatine



Chitosan



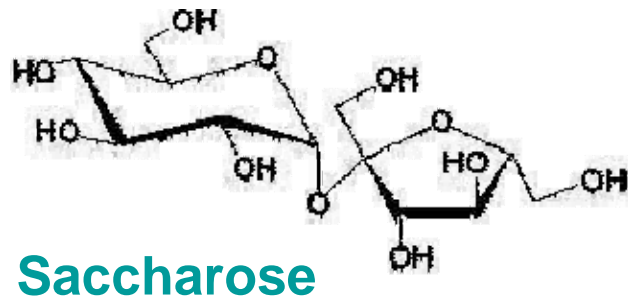
Pektinat



Polyvinylalkohol

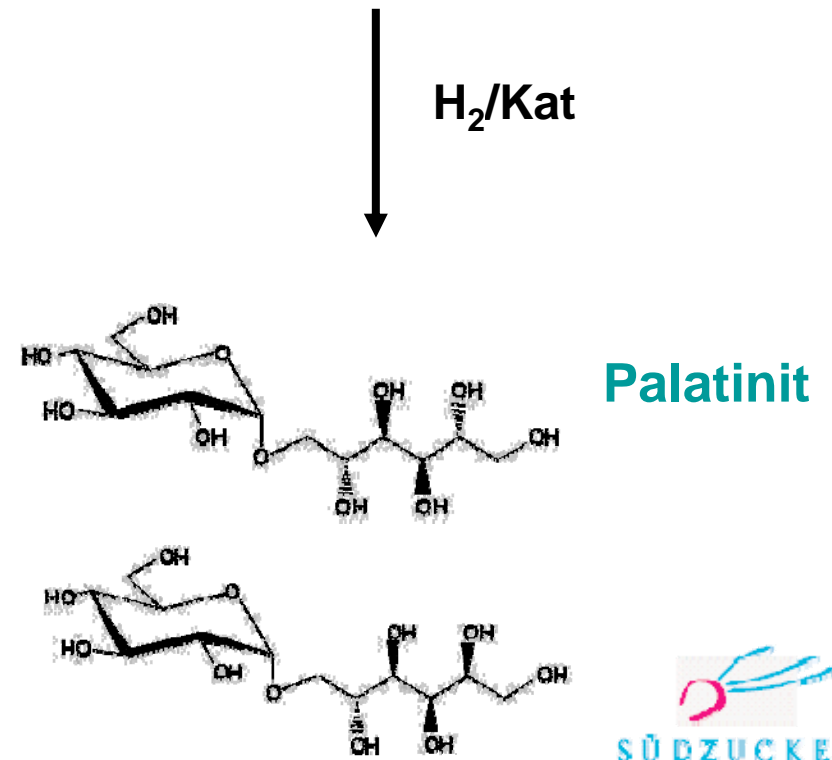
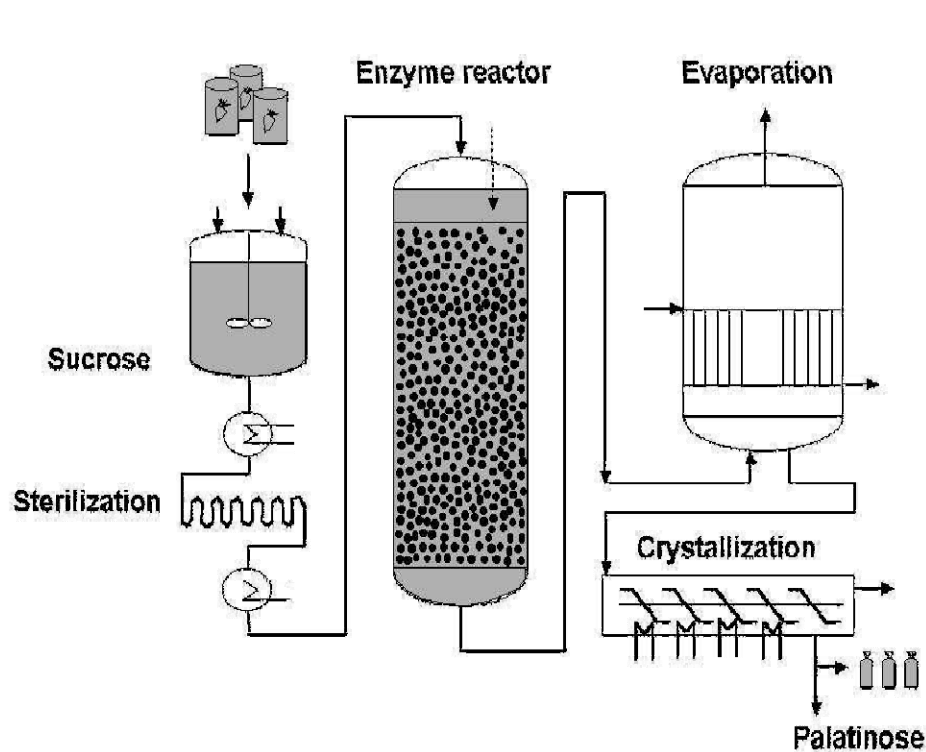
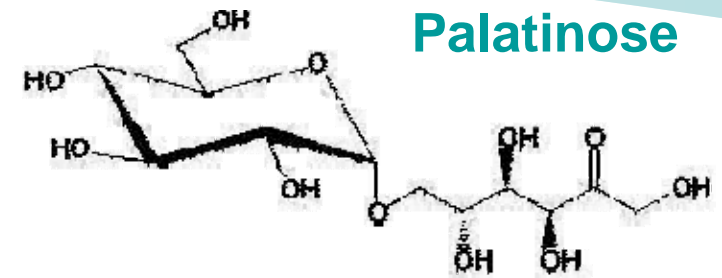
Palatinose

Übersicht



Protaminobacter rubrum
(immobilisierte Zellen)

80 – 85 %



Palatinose

Palatinose-Herstellung

Biokonversion



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



Biokonversion nachwachsender Rohstoffe

Ethanol



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

Stärke

(Getreide, Mais)



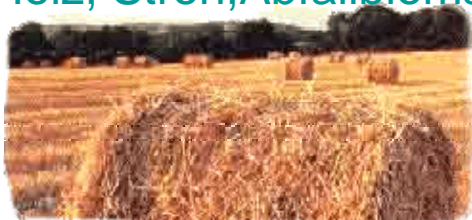
Zucker, Melasse

(Zuckerrübe, Zuckerrohr)



Cellulose, Hemicellulose

(Holz, Stroh, Abfallbiomasse)



Fermentation

Prozessenergie aus
Stroh (Verbrennung) oder
Biogas

CO₂

Treibstoffzusatz



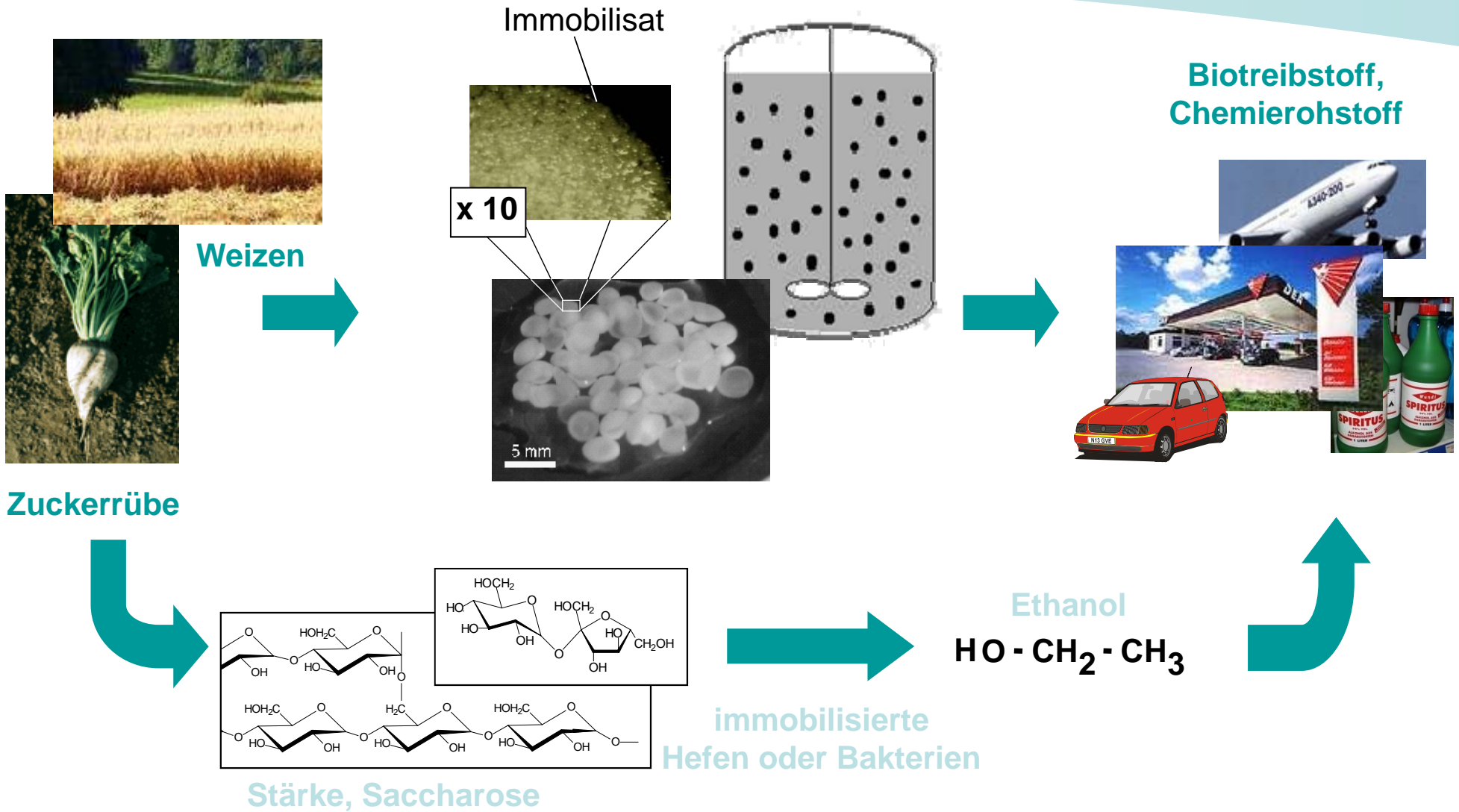
Ethanol



Koppelprodukt: Futtermittel

Bio-Ethanol

Herstellung mit immobilisierten Zellen



Ethanol-Fermentation: Biokatalysator

Hefen oder Bakterien?



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

| | freie Zellen | immobilisierte Zellen |
|---|--|--|
| Mikroorganismus | Produktivität [kg EtOH/(m ³ ·h)] | Produktivität [kg EtOH/(m ³ ·h)] |
| Hefe <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | 0,5 – 2 | 10 - 30 |
| Bakterium <i>Zymomonas mobilis</i> | 4 - 5 | 50 - 80 |

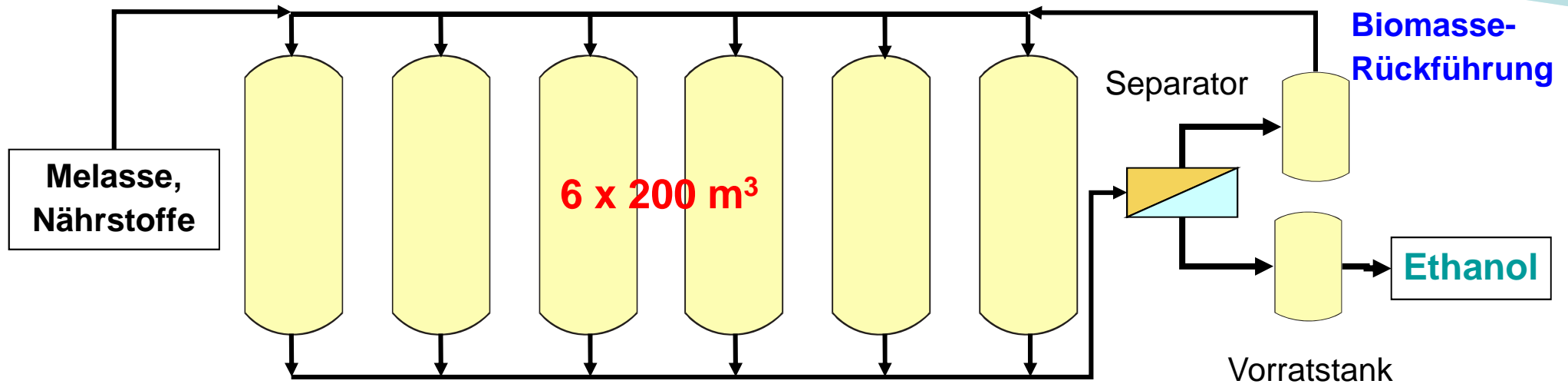
Ethanol Produktion

Konventionell oder mit immobilisierten Zellen



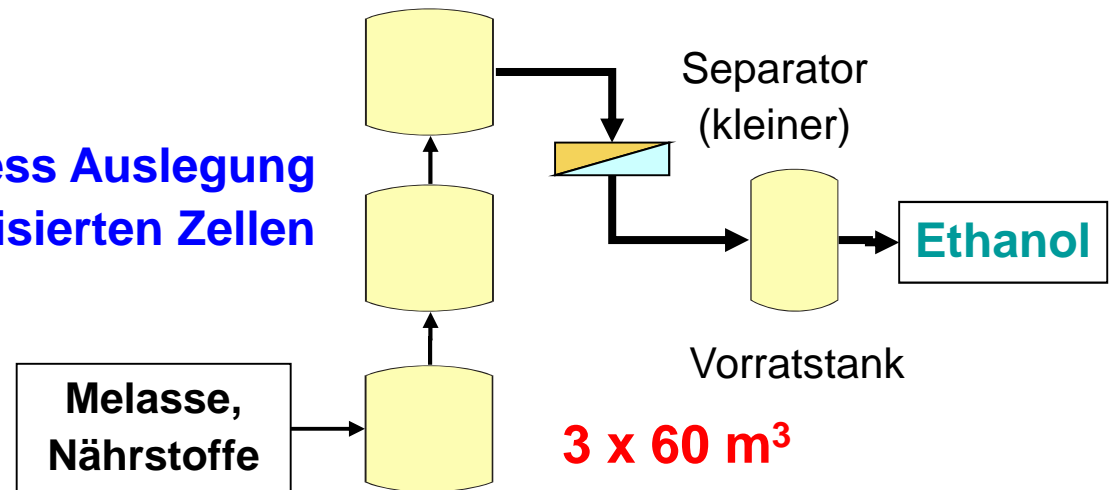
Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

Konventionelle Fermentation



Kapazität: 17,000 t/a

Prozess Auslegung mit immobilisierten Zellen



Ethanol Produktion

Pilotanlage, immobilisierte Zellen, 3-stufig



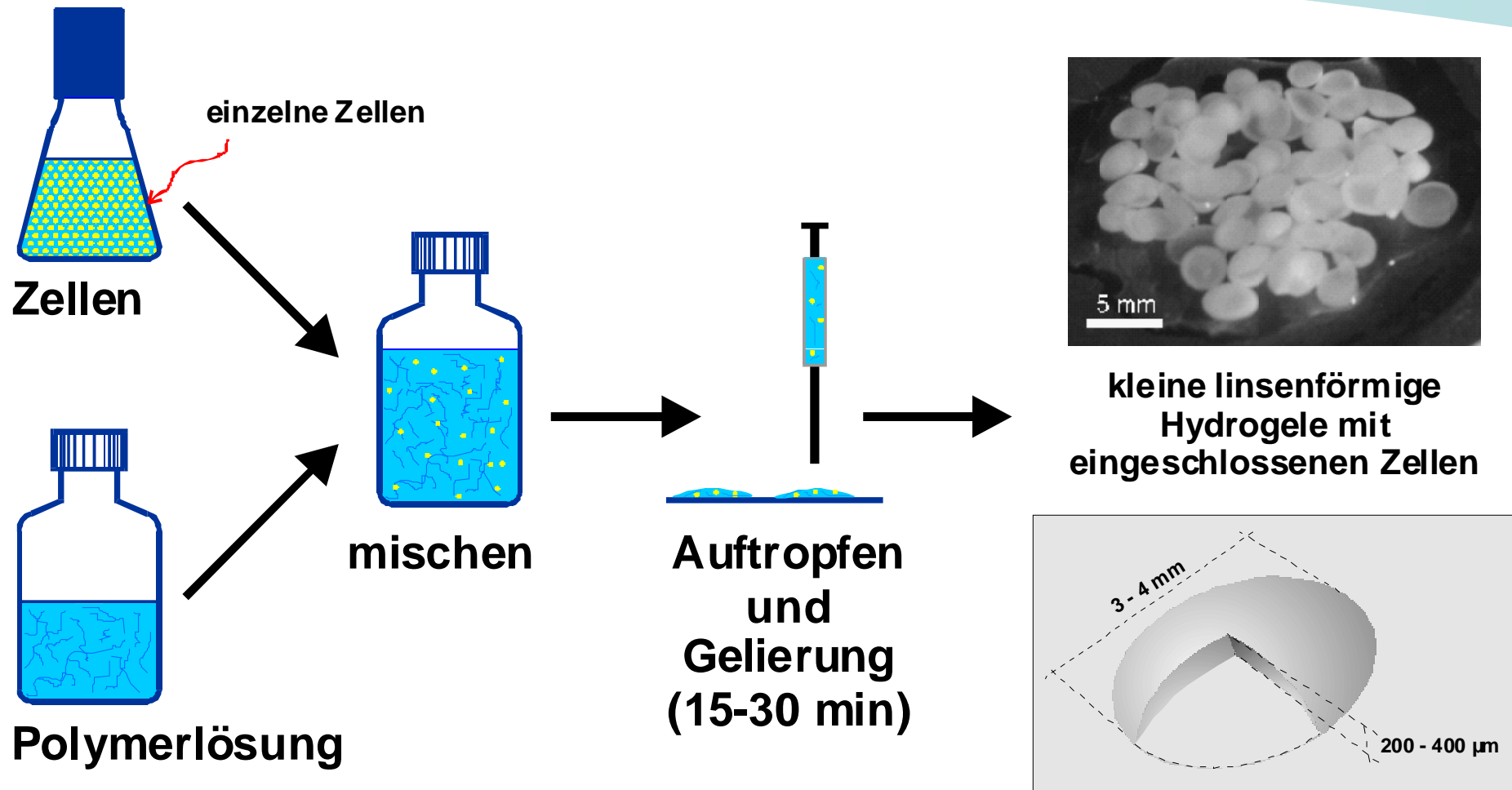
Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



© BMA-Braunschweig

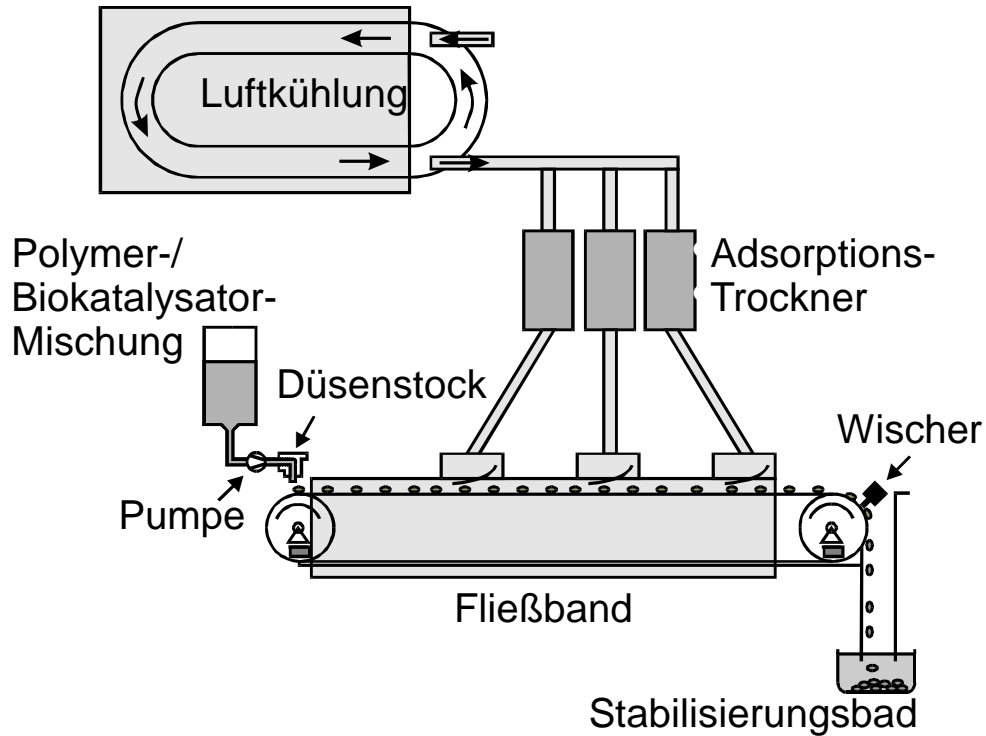
Immobilisierung

Beispiel: Linsenherstellung (LentiKats[®])

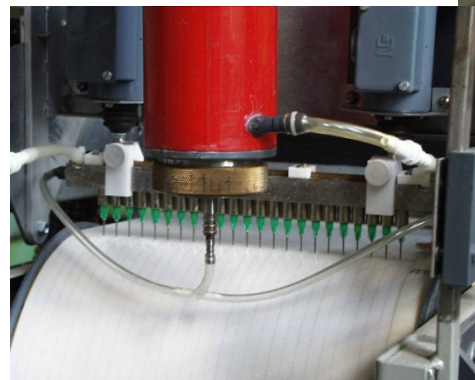


Produktion von LentiKats®

Scale-Up der kontinuierlichen Produktion



Industrie-Anlage



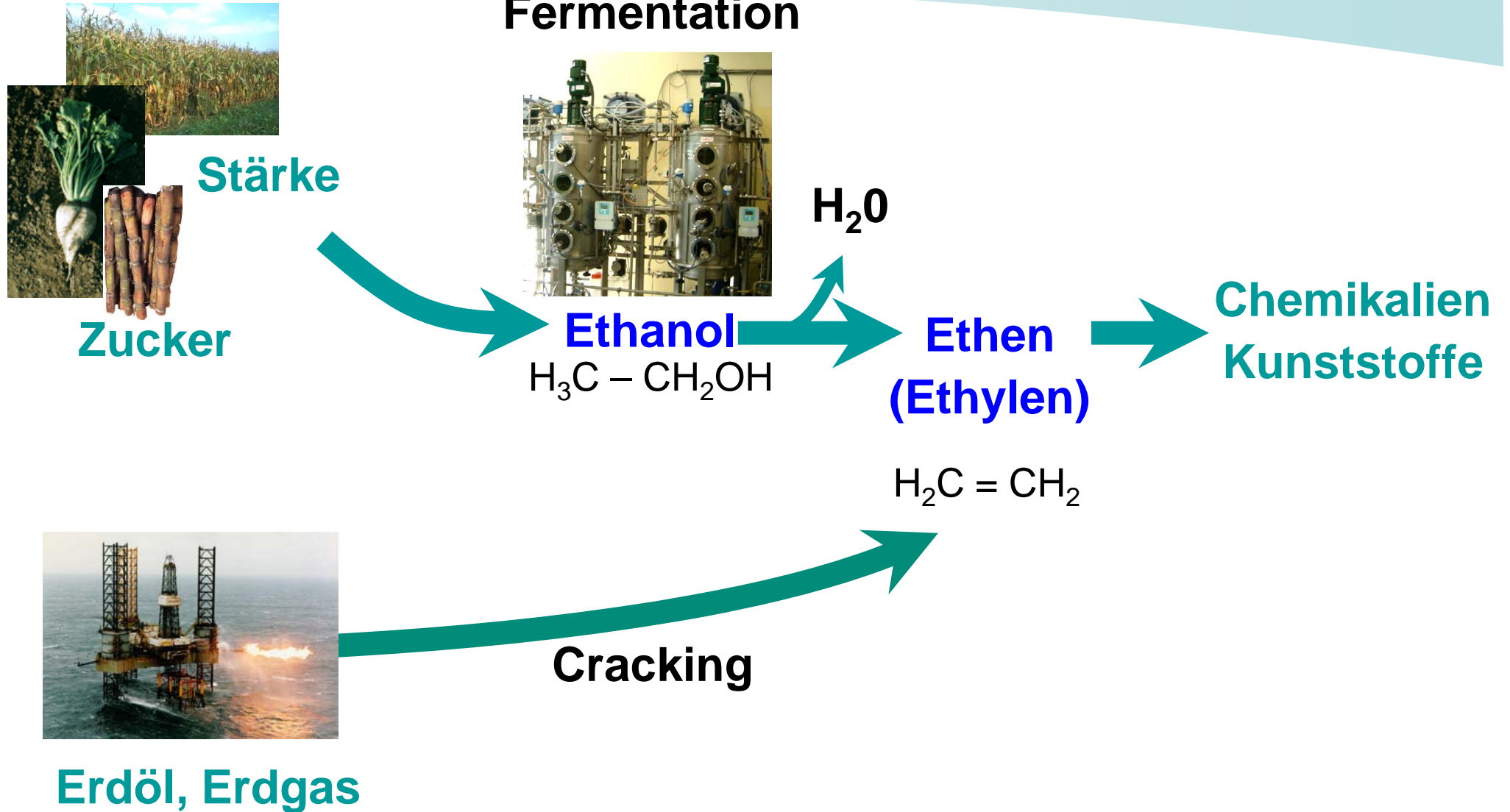
Prototyp im Institut

Biokonversion nachwachsender Rohstoffe

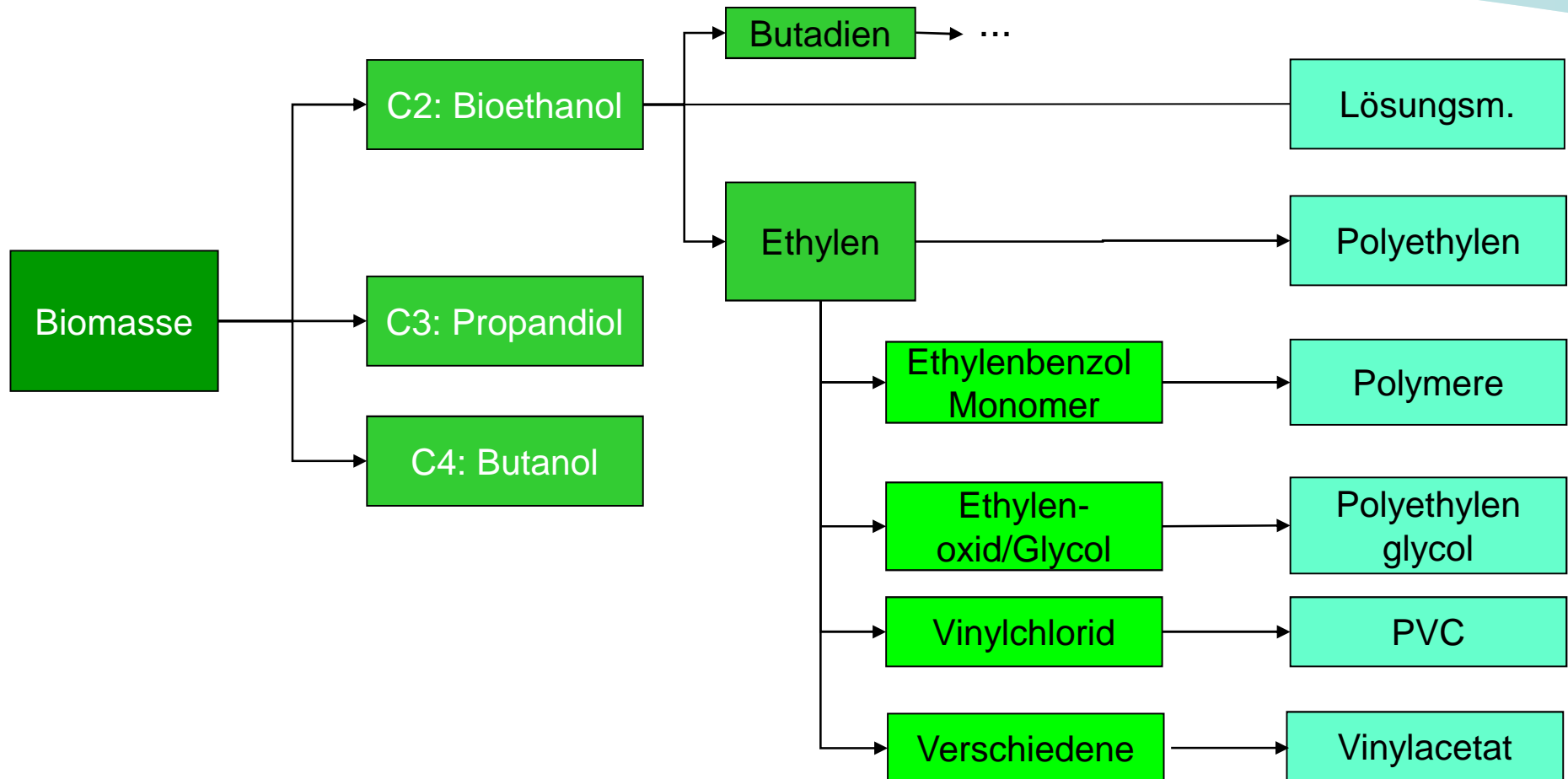
Ethen aus Biomasse (z.B. Brasilien, Indien)



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



Ethanol - Wertschöpfungskette



Ethanol-Folgechemie

Übersicht über zugängliche Produkte



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

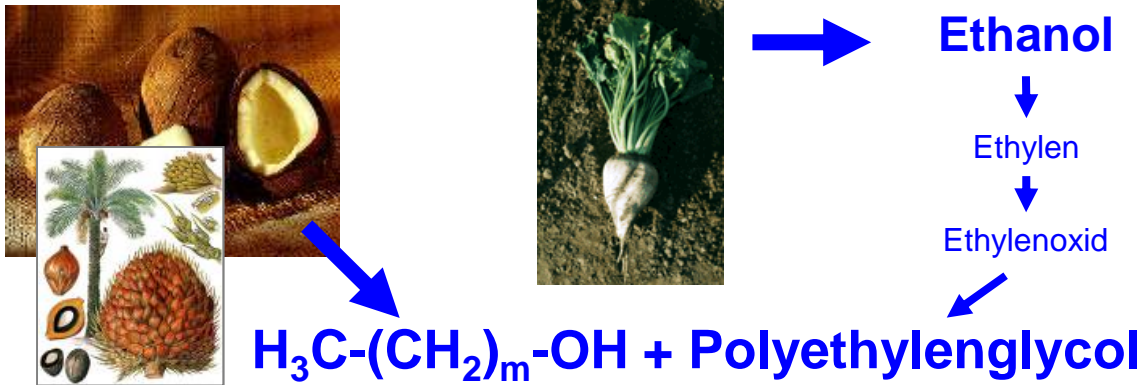
| Produkt | Reaktion | Katalysator | Gewicht | Status |
|--------------------|-------------------------------|----------------------|-----------|---------|
| Essigsäure | Oxidation (g) | Metalle (z.B. Au) | + 30 % | Lit |
| Ethylenoxid (EO) | Dehydrierung | Metalle (z.B. Au) | - 4 % | Lit |
| Glykol | EtOH→EO→Glykol | Metalle & Säure/Base | + 35 % | Möglich |
| Ethylen | Dehydratisierung | (feste) Säuren | - 40 % | Lit |
| Aromaten | Oligomerisierung | (feste) Säuren | - 40 % | Lit |
| Kohlenwasserstoffe | Oligomerisierung (analog MtG) | (feste) Säuren | - 40 % | Möglich |
| BuOH / Alkohole | Oligomerisierung | Säure/Base | - 20-30 % | Lit |
| Propionsäure | Carbonylierung | Co/Rh & Iod | + 60 % | Denkbar |

Herstellung innovativer Waschmittel

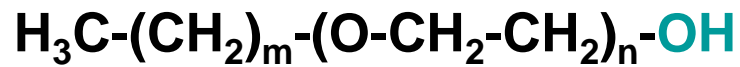
Oxidation an Gold-Bimetallkatalysatoren



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik



Fettalkohol



Fettalkohol-Ethoxylat (nicht-ionisches Tensid)

$\text{Au/Pt, O}_2, \text{OH}^-$

Ausbeuten > 99 %



Entsprechende Carbonsäure (anionisches Tensid)

$m = 12-14, n = 5$



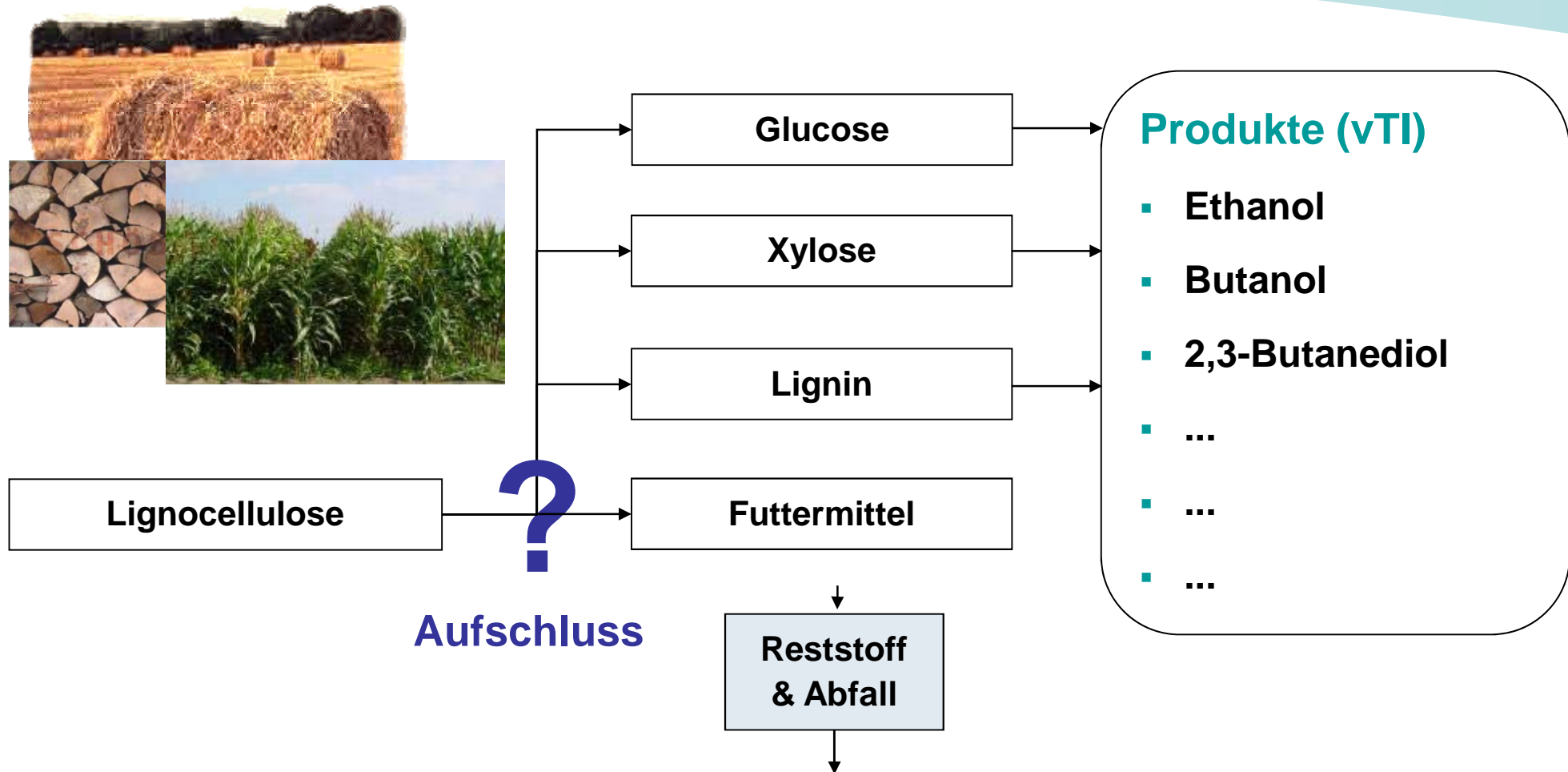
Oxidations-
Reaktoren



Patent: u.a. WO 2009/087086 A1

Zukunftsprozesse

Lignocellulose



Butanol-Synthese

ABE-Fermentation (Aceton, Butanol, Ethanol)



Institut für Agrartechnologie
und Biosystemtechnik

Stärke

(Getreide, Mais)



Reststoffe



Cellulose, Hemicellulose

(Holz, Stroh, Abfallbiomasse)



Fermentation
Clostridium spp.

15-20% Aceton

ABE

Treibstoffzusatz

70-80% Butanol

5-10% Ethanol



**Ich danke Ihnen
für Ihre Aufmerksamkeit**