

Pentosane aus Bioethanolschlempe – Untersuchung von Prozessoptionen für Dünnschlempe

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (Monographie)

von
Andreas Zimmermann

aus
Bamberg

2025

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt
Prof. Dr.-Ing. Oliver Lüdtké
Prof. Dr. med. vet. Christian Visscher

Datum der mündlichen Prüfung: 29.04.2025.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Zeit am Institut für Umwelttechnik und Energiewirtschaft (IUE) an der Technischen Universität Hamburg (TUHH) in den Jahren 2017 bis 2023.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt, der mich während des gesamten Promotionsvorhabens mit Engagement und konstruktiven Diskussionen begleitet hat. Seine kritische Perspektive hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für das mir entgegengebrachte Vertrauen und seine kontinuierliche Unterstützung bin ich sehr dankbar.

Ebenso danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Bioraffinerie, Bioenergie & Bioökonomie“ für das anregende Arbeitsumfeld, die fachlichen Diskussionen und die kollegiale Zusammenarbeit. Die gemeinsamen Projekte, informellen Gespräche und die Hilfsbereitschaft im Alltag haben meine Promotionszeit bereichert. Darüber hinaus danke ich dem gesamten Institut für die Unterstützung und stets angenehme Arbeitsatmosphäre.

Ein ganz besonderer Dank gilt Chris, Jelto, Natalie, Stas und Timo für die gemeinsame Zeit und die anregenden Diskussionen – auch jenseits fachlicher Themen.

Von Herzen danke ich meiner Familie, insbesondere meiner Frau Lisa sowie meinen Eltern, für ihre bedingungslose Unterstützung, ihr Vertrauen und die beständige Ermutigung – nicht nur während der Promotionszeit, sondern über viele Jahre hinweg. Ohne ihren Rückhalt hätte ich diesen Weg nicht gehen können.

Auch meinen Freunden danke ich für ihr Verständnis, ihre Geduld und dafür, dass sie immer an meiner Seite standen – sei es durch aufmunternde Worte oder Ablenkung.

Zusammenfassung

Aufgrund der steigenden Nachfrage nach Ballaststoffen sowohl für die menschliche Ernährung als auch in der Tierfutterproduktion müssen bislang ungenutzte Ressourcen verfügbar gemacht werden. Eine dafür relevante Stoffgruppe mit Ballaststoffeigenschaften sind Pentosane, die zu den Kohlenhydraten gehören und in signifikanten Mengen in Getreide vorkommen. Eine alternative und bisher ungenutzte Quelle für diese Stoffe kann Schlempe aus der Bioethanolproduktion auf Basis von Getreide sein. Bisher werden Pentosane aus Schlempe nicht stofflich genutzt und sind im Kontext von Bioethanol-schlempe wenig untersucht bzw. dokumentiert. Üblicherweise konzentrieren sich die Bemühungen zu deren Abtrennung auf den Rohstoff Getreide und Getreidekleie. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel dieser Arbeit, die Grundlagen für eine Abtrennung bzw. Anreicherung von Pentosanen aus Bioethanol-schlempe zu erarbeiten. Dazu werden zunächst analytische Methoden (u. a. zur Quantifizierung der Pentosane) entwickelt. Mit deren Hilfe erfolgt eine umfassende Charakterisierung der Bioethanol-schlempe, um geeignete Verfahrensoptionen zur Gewinnung von Pentosanen zu identifizieren. Im Anschluss werden diese Verfahren experimentell untersucht und ein Prozess zur Anreicherung dieser Stoffe erarbeitet.

Die Charakterisierung der zweiphasigen Schlempe (feste und flüssige Phase) liefert die folgenden zentralen Ergebnisse.

- Im Vergleich zum Rohstoff der Bioethanolproduktion (Getreide) ist der Anteil an Pentosanen in der Trockensubstanz (TS) der Schlempe erhöht und liegt bei ca. 13 bis 16 %TS (verglichen mit typischerweise 5 bis 10 %TS im Getreidekorn).
- Die Anreicherung erfolgt insbesondere in der flüssigen Phase der Dünnschlempe, sodass Pentosane in dieser Phase in signifikanten Mengen vorkommen (bis zu ca. 25 %TS).

Basierend auf diesen analytischen Ergebnissen wird ein Prozess zur Gewinnung von Pentosanen aus Dünnschlempe entwickelt und die einzelnen Schritte experimentell untersucht.

- Fest-Flüssig-Trennung. Mit Hilfe einer wässrigen Extraktion und einer anschließenden Fest-Flüssig-Trennung können etwa 80 % der Dünnschlempe-Pentosane über die flüssige Phase abgetrennt werden (resultierender Pentosangehalt bis zu 25 %TS).
- Solubilisierung. Die restlichen 20 % der ungelösten Dünnschlempe-Pentosane können durch hydrothermische, alkalische oder enzymatische Behandlung solubilisiert (d. h. in Lösung gebracht) werden. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung von Dünnschlempe werden dabei jedoch auch andere Stoffe (z. T. in einem größeren Ausmaß) gelöst und so eine weitere Aufreinigung der Pentosane erschwert. Mit den untersuchten Verfahren können bis zu 80 % der ungelösten Dünnschlempe-Pentosane in Lösung gebracht werden.
- Aufreinigung. Mit Hilfe von Ultra- und Mikrofiltration können die Pentosane in der flüssigen Phase der Dünnschlempe weiter angereichert werden. Dabei kann ein Produkt mit über 50 %TS Pentosanen und einer Ausbeute von 60 % (bezogen auf die Dünnschlempe) gewonnen werden.

Auf Basis der experimentell gewonnenen Daten wird ein technisch sinnvoller Prozess abgeleitet, der potenziell zur Gewinnung eines Produkts mit über 50 %TS Pentosangehalt genutzt werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	iii
Symbolverzeichnis.....	v
1. Einleitung	1
1.1 Hintergrund	2
1.2 Zielsetzung	3
1.3 Aufbau der Arbeit.....	4
2. Grundlagen	6
2.1 Struktur und Vorkommen.....	6
2.2 Löslichkeitsverhalten	7
2.3 Ernährungseigenschaften und Verwendung	8
2.4 Stand der Gewinnung.....	9
3. Material und Methoden	11
3.1 Bestimmung des Pentosangehalts	11
3.1.1 Analytisches Vorgehen	11
3.1.2 Berechnungsgrundlagen	14
3.2 Bestimmung der Molekülgröße von Pentosanen.....	15
3.2.1 Analytisches Vorgehen	15
3.2.2 Berechnungsgrundlage	17
3.3 Weitere Analysemethoden	18
3.3.1 Aschegehalt	18
3.3.2 Lipidgehalt	18
3.3.3 Organische Säuren und weitere Kohlenhydrate	18
3.3.4 Proteingehalt.....	19
3.3.5 Trockensubstanzgehalt	19
3.4 Grundlagen der Versuchsplanung	19
3.4.1 Grundlegende Begriffe.....	19
3.4.2 Erstellung und Kontrolle	20
3.5 Verwendete (Prozess-)Kennzahlen	23
4. Charakterisierung der Bioethanolschlempe	25
4.1 Methodik	25
4.1.1 Zielsetzung	25
4.1.2 Versuchsdurchführung	25
4.1.3 Versuchsplan	26
4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	26
4.2.1 Charakterisierung der Dünnschlempe	26
4.2.2 Charakterisierung der Dünnschlempe-Pentosane	30
4.2.3 Verfahrensoptionen zur Pentosanabtrennung.....	35
5. Fest-Flüssig-Trennung zur Pentosananreicherung	37
5.1 Trennung aufgrund unterschiedlicher Dichte.....	37

5.1.1	Hintergrund.....	38
5.1.2	Methodik.....	38
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	40
5.2	Trennung aufgrund der Partikelgröße.....	43
5.2.1	Hintergrund.....	43
5.2.2	Methodik.....	44
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	45
5.3	Fazit.....	46
6.	Solubilisierung ungelöster Pentosane.....	48
6.1	Hydrothermische Behandlung.....	49
6.1.1	Hintergrund.....	49
6.1.2	Methodik.....	50
6.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	52
6.2	Chemische Behandlung.....	61
6.2.1	Hintergrund.....	62
6.2.2	Methodik.....	62
6.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	66
6.3	Enzymatische Behandlung.....	74
6.3.1	Hintergrund.....	75
6.3.2	Methodik.....	75
6.3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	79
6.4	Fazit.....	86
7.	Aufreinigung der Pentosane.....	88
7.1	Mikro- und Ultrafiltration.....	88
7.1.1	Hintergrund.....	88
7.1.2	Methodik.....	91
7.1.3	Ergebnisse und Diskussion.....	93
7.2	Fällung.....	97
7.2.1	Hintergrund.....	98
7.2.2	Methodik.....	99
7.2.3	Ergebnisse und Diskussion.....	100
7.3	Kombinierte Verfahren.....	101
7.3.1	Hintergrund.....	101
7.3.2	Methodik.....	102
7.3.3	Ergebnisse und Diskussion.....	103
7.4	Fazit.....	106
8.	Schlussbetrachtung.....	108
8.1	Prozesssynthese.....	108
8.2	Zusammenfassung.....	109
8.3	Ausblick.....	113
9.	Literatur.....	114
Anhang	I

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AACC	American Association of Cereal Chemists
AOAC	Association of Official Agricultural Chemists
AT	Alkaline treatment
AX	Arabinoxylan(e)
AXOS	Arabinoxyloligosaccharid(e)
Ba(OH) ₂	Bariumhydroxid
BBD	Box-Behnken Design
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxid
CaCl ₂	Calciumchlorid
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CCD	Central Composite Design
DDG(S)	Dried Distillers' Grains (with Solubles)
DoE	Design of experiment
DP	Polymerisationsgrad
DSC	Differential scanning calorimetry
DüS	(Roh-)Dünnschlempe
DüS-R	Rückstand nach einer Behandlung (und Zentrifugation) von Dünnschlempe
DüS-Ü	Überstand nach einer Behandlung (und Zentrifugation) von Dünnschlempe
EC	ECONASE [®]
EC-Nummer	Enzyme Commission Nummer
ET	Enzymatic treatment
FDS	Fraction of Design Space
FOS	Fructooligosaccharid(e)
GOS	Galactooligosaccharid(e)
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HCl	Wässrige Lösung von Chlorwasserstoff (Salzsäure)
HMF	Hydroxymethylfurfural
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
HT	Hydrothermal treatment
LF	Lack of fit
LHW	Liquid hot water
LP	Lösliche(s) Pentosan(e)
MF	Mikrofiltration
MWCO	Molecular weight cut-off
Na ₂ HPO ₄	di-Natriumhydrogenphosphat
NaBH ₄	Natriumborhydrid
NaNO ₃	Natriumnitrat
NaOH	Natriumhydroxid
NSP	Nicht-Stärke-Polysaccharid(e)
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
OFAT	One-Factor-At-a-Time
PAHBAH	4-Hydroxybenzohydrazid
PES	Polyethersulfon

PI	Pressure Indicator
PP	Präzipitation; Polypropylen
PS	Polysulfon
PTFE	Polytetrafluorethylen
RCF	Relative Zentrifugalbeschleunigung (g)
RSM	Response Surface Methodology
RVDüS	Rückstand der verdünnten (Roh-)Dünnschlempe nach Zentrifugation
RVDüS-R	Rückstand nach einer Behandlung (und Zentrifugation) des getrockneten Rückstands der verdünnten Dünnschlempe
RVDüS-Ü	Überstand nach einer Behandlung (und Zentrifugation) des getrockneten Rückstands der verdünnten Dünnschlempe
SEC	Size Exclusion Chromatography
SV	ROHALASE [®] VISCO-SEP
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TIC	Temperature Indicating Controller
TP	Gesamtpentosan(e)
TR	Trocknung
TS	Trockensubstanz (Gew.-%)
UF	Ultrafiltration
ÜVDüS	Überstand der verdünnten (Roh-)Dünnschlempe nach Zentrifugation
VDüS	Verdünnte (Roh-)Dünnschlempe im Verhältnis 1:1 mit Wasser
VIF	Varianz-Inflations-Faktor
WDG	Wet Distillers' Grains
WÜ	Wärmeübertrager
XOS	Xylooligosaccharid(e)

Symbolverzeichnis

Formelzeichen – Lateinische Buchstaben		
Symbol	Bedeutung	Einheit
ΔA	Absorption der photometrischen Messung (hier: 410 nm)	-
A_m	Membranfläche	m ²
c_i	Koeffizient (statistische Versuchsplanung)	-
F	Faktor zur Umrechnung von Absorption in Konzentration	g/L
J_m	Massenbezogener Flux	kg/(h m ²)
k	Anzahl	-
m	Masse	g
\dot{m}	Massenstrom	kg/h
M	Molare Masse	
M_n	Zahlenmittel der Molmasse	Da
M_p	Molmasse am Peakmaximum	Da
M_w	Massenmittel der Molmasse	Da
n	Anzahl	-
N	Anzahl	-
Δp_M	Transmembrandruck	bar
P_m	Massenbezogene Permeabilität	kg/(h m ² bar)
R_0	Severity factor	-
R_0''	Kombinierter severity factor inklusive des pH-Werts	-
R^2	Bestimmtheitsmaß	-
$R^2_{ad.}$	Bereinigtes Bestimmtheitsmaß	-
$R^2_{pre.}$	Vorhergesagtes Bestimmtheitsmaß	-
R_i	Rückhalt einer Komponente i	Gew.-%
SSE	Summe der Fehlerquadrate	-
SSR	Summe der Regressionsquadrate	-
SST	Gesamtsumme der Quadrate	-
t_R	Reaktionszeit	min
V	Volumen	L
\dot{V}	Volumenstrom	L/min
x_i	Faktor (statistische Versuchsplanung)	-
y_i	Zielgröße (statistische Versuchsplanung)	-
\bar{y}	Mittelwert der Zielgröße	-
\hat{y}_i	Vorhersagewert der Zielgröße	-
$y_{j,i}$	Ausbeute eines Prozessschritts j für eine Komponente i	Gew.-%

Formelzeichen – Griechische Buchstaben		
Symbol	Bedeutung	Einheit
β_i	Massenkonzentration der Komponente i in einem Volumen	g/L
ϑ	Temperatur	°C
$\sigma_{j,i}$	Solubilisierungsgrad einer Komponente i im Prozessschritt j	Gew.-%
ω_i	Anteil von Komponente i bezogen auf die Gesamtmasse; in der Regel bezogen auf die Trockensubstanz (TS)	Gew.-% bzw. %TS

Index	
Symbol	Bedeutung
<i>A</i>	Arabinose
<i>C</i>	Cellulose
<i>F</i>	Feed
<i>FR</i>	Fructan
<i>G</i>	Glucose
<i>gF</i>	Gesamtfouling
<i>i</i>	Allgemeiner Index
<i>iF</i>	Irreversibles Fouling
<i>j</i>	Allgemeiner Index
<i>k</i>	Allgemeiner Index
<i>P</i>	Pentosane
<i>R</i>	Retentat
<i>rF</i>	Reversibles Fouling
<i>X</i>	Xylose

1. Einleitung

Zu den wohl größten Herausforderungen unserer Zeit gehören die zunehmende Verknappung der natürlichen Ressourcen und die zeitgleich rasant wachsende Weltbevölkerung, deren existenzieller Bedarf an Nahrung gedeckt werden muss. Insbesondere der globale Rückgang an nutzbaren Ackerflächen und der fortschreitende Klimawandel gefährden dies jedoch zunehmend und stellen damit eine große Herausforderung für die Ernährungssicherheit dar.

In der Regel liegt der Fokus auf der Versorgung der Bevölkerung mit Makronährstoffen (d. h. Kohlenhydrate, Fette und Proteine) und dabei insbesondere auf deren Bereitstellung in ausreichender Menge und in adäquater Form. Daneben sind jedoch auch andere Nahrungsbestandteile gerade mit Blick auf die Gesundheit und das Wohlbefinden von großer Wichtigkeit. In diesem Zusammenhang gewinnen Ballaststoffe zunehmend an Bedeutung. So sieht die aktuelle Empfehlung der WHO den Verzehr von mindestens 25 g/d an Ballaststoffen vor [1].

Eine Gruppe innerhalb der Ballaststoffe bilden die Präbiotika. Diese Stoffgruppe, welche überwiegend langkettige Kohlenhydrate umfasst, kann vom Menschen und auch manchen Tieren (z. B. Schweine) nicht direkt für den Stoffwechsel genutzt werden. Vielmehr dienen Präbiotika den Mikroorganismen, die im Darm des Wirts (z. B. Mensch) angesiedelt sind, als Nahrungsgrundlage. Die Gesamtheit der im Darm angesiedelten Mikroorganismen wird auch als (Darm-)Mikrobiom bezeichnet und beeinflusst maßgeblich das Immunsystem des Wirts. Präbiotika begünstigen dabei insbesondere die für die Gesundheit förderlichen Mikroorganismen und deren Wachstum, was sich letztlich positiv auf das Wohlbefinden des Wirts und dessen Gesundheit auswirkt. Daher und aufgrund der funktionellen Eigenschaften (z. B. hohe Wasserbindungskapazität) zählen derartige Stoffe schon heute zu den wichtigsten Zusatzstoffen in der Lebensmittelindustrie. Beispielhaft sei hier die Verwendung als Texturgeber in prozessierten Lebensmitteln genannt, wie etwa bei der Herstellung von Fleischersatzprodukten. Aufgrund eines (weiter-)wachsenden Gesundheitsbewusstseins in der Bevölkerung, insbesondere in Ländern mit einem durchschnittlich höheren Wohlstand, kann davon ausgegangen werden, dass die Nachfrage nach derartigen Stoffen auch in Zukunft weiter steigt [2].

Eine Kohlenhydratgruppe, die in diesem Kontext vielfach diskutiert wird, sind Pentosane [3,4]. Diese Stoffgruppe zählt zu den Ballaststoffen mit teils präbiotischen Eigenschaften und kommt v. a. in Pflanzen vor [5]. Sowohl für die Human- als auch die Tierernährung sind hier vorzugsweise kostengünstige Quellen von Interesse. Bisher erfolgt die Gewinnung präbiotischer Stoffe überwiegend aus Ackerfrüchten, die ausschließlich zu diesem Zweck angebaut werden. Aber auch andere Nahrungsmittel bzw. Nahrungsmittelbestandteile wie Kleie sind potenzielle Quellen für derartige Ballaststoffe [2]. Dabei muss es das Ziel sein, eine Konkurrenz um die begrenzten Ackerflächen möglichst zu vermeiden und weitere Quellen für die Bereitstellung von Ballaststoffen (hier: Pentosane) zu identifizieren bzw. zu erschließen.

Eine Möglichkeit zur Gewinnung solcher Ballaststoffe ist, unter den genannten Voraussetzungen, die Nutzung von (ohnehin) anfallenden agrarischen oder industriellen Stoffströmen, die bisher nur begrenzt oder mit vergleichsweise niedriger Wertschöpfung genutzt werden. Ein solcher im industriellen Maßstab zentral anfallender Stoffstrom ist Bioethanolschlempe, das Hauptnebenprodukt der Bioethanolproduktion. Schlempe ist als Substrat für Pentosane zudem auch deshalb von besonderem Interesse, da diese zum einen als Nebenstrom anfällt und bisher vergleichsweise niederwertig genutzt wird. Zum anderen kann es zu einer Anreicherung (d. h. einer Erhöhung des Anteils) der Pentosane im Verlauf des Bioethanolproduktionsprozesses kommen, da andere Getreidebestandteile (v. a. Stärke) währenddessen abgebaut werden [6].

1.1 Hintergrund

Bioraffinerien streben eine kombinierte stoffliche und energetische Nutzung von Biomasse an. In Anlehnung an eine petrochemische Raffinerie wird hierbei eine möglichst vollständige Verwertung sämtlicher Rohstoffe und eine breit aufgestellte Produktpalette, die an die aktuellen Marktgegebenheiten angepasst werden kann, angestrebt. Dieses Konzept findet heute bereits Anwendung beispielsweise in Bioethanolproduktionsanlagen, in denen neben Ethanol z. T. auch Biogas und/oder Futtermittel bzw. Dünger produziert werden [7]. Der zugrundeliegende Prozess, an dessen Ende neben Ethanol v. a. Schlempe als Nebenprodukt anfällt, startet in der Regel mit einem zucker- bzw. stärkehaltigen Rohstoff (z. B. Zuckerrohr, Getreide). In Deutschland und der EU kommen dafür v. a. Getreide wie Weizen, Roggen und Triticale zum Einsatz, während in Nordamerika (z. B. USA) primär Mais verwendet wird. In Südamerika hingegen ist Zuckerrohr der primäre Rohstoff für die Bioethanolproduktion [8].

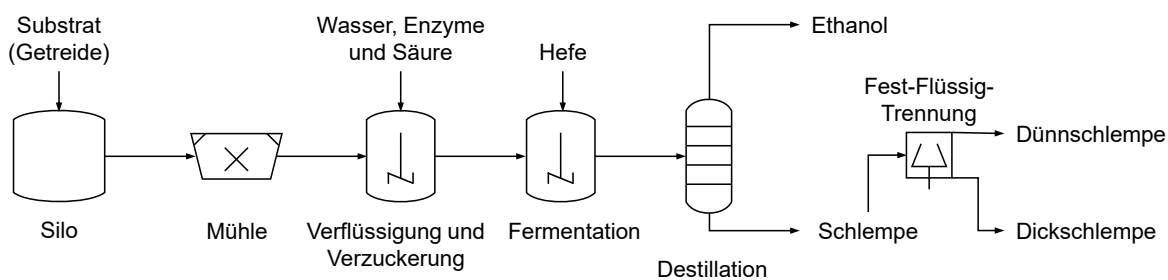


Abb. 1.1 Vereinfachte Darstellung des Prozesses zur Bioethanolherstellung aus Getreide

Abb. 1.1 zeigt den Prozess einer Bioethanolproduktion in vereinfachter Darstellung für den Rohstoff Getreide. Im ersten Schritt wird das Getreide vermahlen und mit Wasser und ggf. weiteren Zuschlagstoffen versetzt, um so die Stärke zu lösen. Anschließend erfolgt das Maischen und damit die Verzuckerung (d. h. eine Freisetzung von Monosacchariden primär der Glucose aus der Stärke). Dazu werden Enzyme (u. a. Amylase) hinzugegeben, die den Stärkeabbau katalysieren und so einen fast vollständigen Abbau zu Glucose ermöglichen. Im nächsten Prozessschritt wird die freigesetzte Glucose (und auch andere Kohlenhydrate wie Saccharose bzw. Fructose) von Hefen (v. a. *Saccharomyces cerevisiae*) unter anaeroben Bedingungen zu Ethanol fermentiert [7]. Nach dieser Fermentation, die u. a. durch die Toxizität des Alkohols für die Hefen limitiert wird, erfolgt dann eine Destillation bzw. eine Rektifikation des Alkohols aus der Fermentationsbrühe. Dabei wird das (Roh-)Ethanol am Kopf der Kolonne abgezogen und die Schlempe als wässriger Rückstand am Kolonnensumpf entnommen. Der Rohalkohol durchläuft mit der Rektifikation und Absolutierung anschließend weitere Prozessschritte und ist typischerweise das Hauptprodukt des Prozesses. Die Schlempe als Nebenprodukt wird üblicherweise einer Fest-Flüssig-Trennung (z. B. mittels Dekanter) unterzogen. Die dabei gewonnene feststoffreiche Dickschlempe wird entweder direkt verfüttert oder eingedampft bzw. getrocknet, um so die Lagerfähigkeit zu erhöhen (engl. dried distillers' grains (DDG)). Teilweise erfolgt auch eine Trocknung der flüssigen Phase (Dünnschlempe), die zusammen mit dem DDG als DDGS (engl. dried distillers' grains with solubles (DDGS)) als Futtermittel vermarktet wird. Darüber hinaus kann die Dünnschlempe auch energetisch verwertet (Biogasproduktion) und/oder z. T. prozessintern recycelt werden, um so den Wasserverbrauch bei der Verflüssigung zu reduzieren [8].

An dieser Stelle werden auch andere Verwertungsmöglichkeit diskutiert, beispielsweise die Gewinnung von Proteinen aus Dünnschlempe [9]. Es hat sich dabei gezeigt, dass ein signifikanter Anteil an Pentosanen in der Trockensubstanz solcher Dünnschlempe zu erwarten ist (Tabelle 1.1). Der Trockensubstanzgehalt der beispielhaft untersuchten Schlempe lag bei etwa 16 Gew.-% der Frischmasse (FM) und der Pentosangehalt bei über 20 Gew.-% der Trockensubstanz (TS) [9].

Tabelle 1.1 Zusammensetzung von Dünnschlempe mit einem Trockensubstanzanteil (TS) von 16 Gew.-% (Daten aus [9]; ^a Summe der Pentosen (Xylose u. Arabinose) nach Hydrolyse; ^b Summe der Hexosen (Glucose) nach Hydrolyse)

Kohlenhydrate (%TS)		Weitere Komponenten (%TS)			
Pentosane ^a	Glucane ^b	Proteine	Rohfett	Asche	Lignin
22,7	15,3	33,9	4,1	8,6	5,6

Eine kommerzielle Abtrennung bzw. Gewinnung von Pentosanen aus Schlempe wird zum aktuellen Zeitpunkt noch nicht realisiert. Die Herausforderungen einer derartigen Pentosangewinnung, potenziell auch für einen Einsatz im Nahrungsmittelbereich, sind vielfältig.

- Analytik. Zunächst gilt es, die Pentosane in der komplex zusammengesetzten Schlempe verlässlich zu identifizieren und zu quantifizieren. Hierzu müssen adäquate analytische Methoden entwickelt und etabliert werden. Da Pentosane als Bestandteil von Schlempe bereits untersucht wurden, kann hier auf existierende Methoden zurückgegriffen bzw. aufgebaut werden [6].
- Prozessentwicklung. Neben der Analytik ergeben sich verfahrenstechnische Herausforderungen, die sich bei der Verwertung von Nebenströmen biogenen Ursprungs i. Allg. ergeben und eine Gewinnung von Pentosanen aus Schlempe erschweren.
 - Wassergehalt. Ein hoher Wassergehalt und damit ein relativ geringer Anteil an Trockensubstanz in der Schlempe stellen typischerweise erhöhte Anforderungen an die verfahrenstechnische Umsetzung einer Stoffabtrennung (z. B. bei der Abtrennung von Wasser).
 - Störstoffe. Das Auftreten von vielfältigen und teils komplexen Begleitstoffen in Schlempe (z. B. Proteine) erschwert die Abtrennung und Aufreinigung einer definierten Pentosanfraktion.
 - Rohstoffe. Für die Bioethanolproduktion werden in Abhängigkeit von der aktuellen Marktsituation verschiedene Rohstoffe bzw. Getreidesorten (u. a. Weizen, Triticale, Roggen) ggf. unterschiedlicher Qualitäten genutzt. Daraus ergeben sich unterschiedliche Zusammensetzungen der resultierenden Schlempe.

Für die Abtrennung von Pentosanen aus Schlempe sind in der Literatur [10–13] bisher vereinzelte Ansätze dokumentiert. Diese Studien fokussieren sich üblicherweise auf einzelne Prozessschritte, ein technisch realisierbarer Gesamtprozess wird dabei üblicherweise nicht betrachtet. Auch die systematische Untersuchung realisierbarer Optionen zur Gewinnung von Pentosanen aus Schlempe wurde bisher nicht berichtet.

1.2 Zielsetzung

Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel dieser Arbeit, die Gewinnung von Pentosanen aus Bioethanolschlempe systematisch zu untersuchen. Der Fokus liegt dabei auf der Entwicklung eines möglichst einfachen Prozesses zur potenziell kostengünstigen Bereitstellung von Pentosanen. Damit ergibt sich der nachfolgende Forschungsbedarf mit den zwei Teilzielen.

- Analytische Methoden. Zur Quantifizierung von Pentosanen in Bioethanolschlempe sollen existierende analytische Methoden, wenn möglich, an das komplex zusammengesetzte Medium Bioethanolschlempe angepasst oder, falls notwendig, weiterentwickelt werden. Ziel ist es dabei, die Pentosane möglichst vollständig zu erfassen. Da der vorangehende Herstellungsprozess des Bioethanols Einfluss auf das Molekulargewicht der Pentosane haben könnte und dieses für potenzielle Anwendungen (z. B. in Nahrungsmitteln) von großem Interesse sein kann, muss auch die Molekülgröße bzw. das Molekulargewicht entsprechend untersucht werden.
- Prozessentwicklung. Das Ziel ist es, vielversprechende Verfahren zur Abtrennung von Pentosanen aus Bioethanolschlempe experimentell zu untersuchen, um so ein möglichst angereichertes Produkt zu isolieren. Daraus soll dann ein vollständiger Prozess im Labormaßstab entwickelt werden, der

möglichst einfach (idealerweise großtechnisch) umsetzbar ist und in bestehende Bioethanolanlagen integriert werden könnte.

1.3 Aufbau der Arbeit

Der Aufbau dieser Arbeit orientiert sich an der Vorgehensweise zur Erreichung der in Kapitel 1.2 definierten Ziele. Eine grafische Darstellung der Struktur zeigt Abb. 1.2.

- **Kapitel 2** erläutert die (bio-)chemischen Grundlagen und Eigenschaften von Pentosanen, die für das Verständnis der Thematik und insbesondere der Abtrennbarkeit von Pentosanen notwendig sind. Anschließend wird der Stand der Technik im Bereich Pentosangewinnung beleuchtet.
- **Kapitel 3** beschreibt die Methoden zur Quantifizierung der Pentosane und deren Charakterisierung hinsichtlich des Molekulargewichts. Darüber hinaus werden in diesem Kapitel weitere Analysemethoden für Schlempe (u. a. zur Bestimmung des Proteingehalts) vorgestellt. Abschließend werden die Grundlagen der (statistischen) Versuchsplanung thematisiert.
- **Kapitel 4** zeigt die Ergebnisse der Schlempecharakterisierung mit Fokus auf den Pentosanen. Daraus werden entsprechende Verfahrensschritte abgeleitet, die zur Abtrennung der Pentosane aus Schlempe vertieft untersucht werden.
- **Kapitel 5** beleuchtet den Verfahrensschritt der Fest-Flüssig-Trennung als potenziellen ersten Schritt einer Pentosananreicherung aus Schlempe. Dabei werden die Trennverfahren Siebung bzw. Filtration und Zentrifugation untersucht und deren Einfluss auf eine Pentosananreicherung diskutiert.
- **Kapitel 6** beschäftigt sich mit der Solubilisierung von Pentosanen aus dem Feststoffanteil der Schlempe als einem möglichen zweiten Prozessschritt. In diesem Kontext werden verschiedene Verfahren zur Solubilisierung mit Hilfe statistischer Versuchsplanung untersucht.
- **Kapitel 7** zeigt die Ergebnisse einer Pentosanaufreinigung als möglichen dritten Prozessschritt. Dabei werden neben Fällungsverfahren insbesondere die Filtration genutzt, um eine (weitere) Anreicherung der Pentosane zu erzielen.
- **Kapitel 8** fasst die erzielten (wesentlichen) Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen. Auf Basis der experimentellen Untersuchungen wird zudem ein (aus technischer Sicht) geeignetes Prozesskonzept zur Anreicherung von Pentosanen aus Dünnschlempe abgeleitet. Abschließend wird ein Ausblick über den weiteren Forschungsbedarf formuliert.

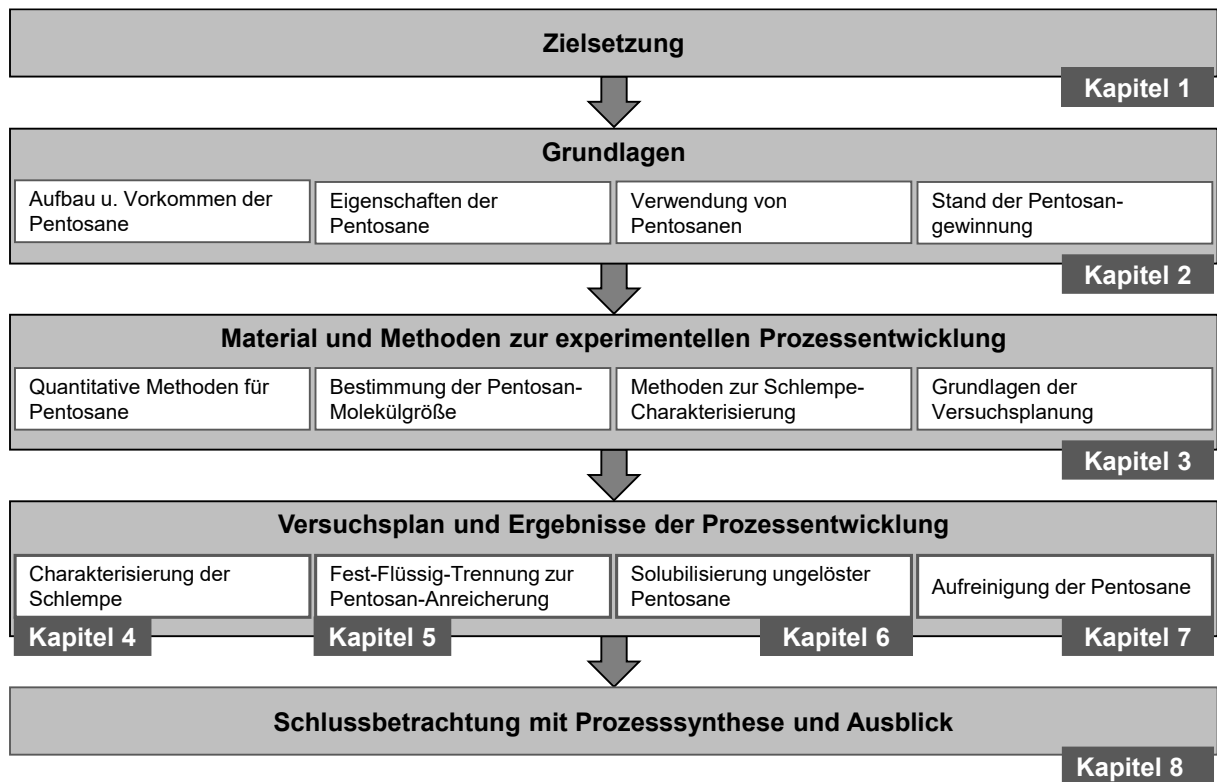


Abb. 1.2 Vorgehensweise und struktureller Aufbau dieser Arbeit

2. Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen von Pentosanen beleuchtet. Dabei wird zunächst auf deren Struktur eingegangen und das natürliche Vorkommen von Pentosanen thematisiert. Anschließend werden wichtige Eigenschaften beschrieben, die sowohl für die Abtrennung als auch eine mögliche Verwendung relevant sind. Zudem werden potenzielle Anwendungsfelder für Pentosane aufgezeigt. Abschließend folgt ein Überblick zu existierenden Produktionsprozessen, mit denen ein hier entwickelter Prozess im Falle einer Realisierung konkurrieren müsste.

2.1 Struktur und Vorkommen

Pentosane sind polymere Kohlenhydrate aus Pentosen. Sie bestehen damit primär aus C5-Zuckern, von denen in der Natur 6 bzw. unter Berücksichtigung der L- und D-Konfiguration 12 verschiedene Stereoisomere existieren. Pentosane sind damit eine nicht genau definierte Stoffgruppe und i. Allg. vergleichsweise heterogen aufgebaut. Neben dem Begriff Pentosane wird häufig auch der Begriff Nicht-Stärke-Polysaccharide (NSP) synonym verwendet, der ebenfalls nicht klar festgelegt ist.

Für diese Arbeit werden Pentosane als polymere Kohlenhydrate mit einem Polymerisationsgrad (DP) größer oder gleich zwei ($DP \geq 2$) definiert, die aus den Pentosen Arabinose und/oder Xylose aufgebaut sind. Diese werden auch Arabinoxylane genannt bzw. im Fall von reinen Xylosepolymeren auch als Xylane und im Fall reiner Arabinosepolymere als Arabinane bezeichnet. Kurzkettige Arabinoxylane mit einem Polymerisationsgrad von unter zehn ($DP < 10$) werden auch Arabinoxyloligosaccharide (AXOS) genannt. Im Folgenden werden diese Begriffe unter dem Sammelbegriff Pentosane vereint.

In Abb. 2.1 ist der grundlegende Aufbau von Pentosanen des Typs Arabinoxylan dargestellt. Demnach sind die Xylosemonomere über β -1,4-glycosidische Bindungen verknüpft, an deren Seiten Arabinosereste gebunden sind. Diese Reste hängen über α -1,2- oder α -1,3-Bindungen am Xylan-Rückgrat. Der Substitutionsgrad hängt dabei vom Ursprung der Pentosane ab (z. B. Holz, Stroh).

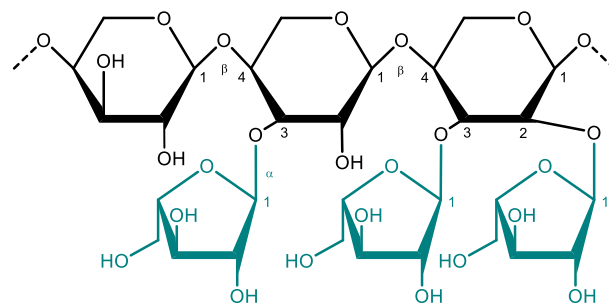


Abb. 2.1 Allgemeine Struktur eines Pentosanmoleküls mit β -1,4-glycosidisch verknüpftem Rückgrat und mit über α -1,2- und/oder α -1,3-glycosidischen Bindungen angehängten Seitenketten (schwarz: Xylose; türkis: Arabinose)

Pentosane treten in der Natur als Hemicellulose auf und bilden damit (eingebunden in Lignocellulose) einen Hauptbestandteil von pflanzlichen Zellwänden. Daher wird auch der Begriff Hemicellulose teils synonym für Pentosane verwendet. Im Verbund sind die Pentosanketten dabei über phenolische Hydroxyzimtsäuren (z. B. Ferulasäure) und Essigsäure teils miteinander, teils mit Cellulose, Lignin oder Zellwandproteinen verestert. Auf diese Weise finden sich Pentosane in einer Vielzahl von Pflanzen bzw. deren Bestandteilen wie Stroh, Holz und Samenschalen wieder [14–17].

In Form von Hemicellulose finden sich Pentosane damit auch im Ausgangsmaterial der Bioethanolproduktion (hier: Getreide). In Tabelle 2.1 sind daher typische Werte für den Pentosangehalt in (für die Bioethanolproduktion) relevanten Getreidesorten gezeigt. Pentosane sind demzufolge auch in der

resultierenden Schlempe (nach dem Prozess der Bioethanolproduktion) zu erwarten, da diese von Hefen nicht abgebaut werden [7].

Tabelle 2.1 Pentosangehalt in verschiedenen Getreidearten und -nachprodukten (Trockensubstanz (TS); Frischmasse (FM)); ^a Mittelwert von Duplikaten mit Standardabweichung; ^b Wertebereich für verschiedene Spezies, variierende Anbaubedingungen und Erntezeitpunkte)

Getreideart/-produkt	Pentosangehalt in %TS	Quelle
Weizen	5,5 – 7,3 ^b	[18]
	5 – 10 ^b	[16]
Weizenkleie	17 – 25 ^b	[16]
Roggen	7 – 12 ^b	[19,16]
Roggenkleie	24,2 ± 0,2 ^a	[20]
	12 – 20 ^b	[16]
Mais	4 – 6 ^b	[16]
Maiskleie	25 – 40 ^b	[16]

2.2 Löslichkeitsverhalten

Pentosane zeigen – je nach molekularem Aufbau – ein unterschiedliches Lösungsverhalten in Wasser. Folglich wird zwischen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Pentosanen unterschieden. Eine Rolle spielt dabei die Kettenlänge der einzelnen Moleküle. So sind beispielsweise kurzkettinge Pentosane wegen der geringeren intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen) tendenziell besser löslich in Wasser als langkettinge Moleküle. Daneben ist das Verhältnis von Arabinosesubstituenten zu Xylosemonomeren im Pentosanmolekül entscheidend. Grundsätzlich gilt für Pentosane, dass ein höherer Arabinoseanteil die Löslichkeit verbessert, da die Wechselwirkungen zwischen den in der Folge heterogeneren (verzweigten) Polymerketten abnehmen. Das bedeutet umgekehrt, dass homogen aufgebaute, lineare Pentosane (z. B. Xylane) schlechter wasserlöslich sind als heterogene Pentosane (z. B. Arabinoxylane). Ein Arabinose-Xylose-Verhältnis von 0,43 wird dabei typischerweise als Schwellenwert angegeben. Oberhalb von 0,43 (d. h. mehr Arabinosesubstituenten pro Molekül) steigt die Löslichkeit, während sie unterhalb von 0,43 (d. h. höherer Xyloseanteil) deutlich sinkt [21]. Da Pentosane natürlicherweise nicht isoliert vorliegen, sondern meist in Form von Lignocellulose, wird ihre Wasserlöslichkeit auch maßgeblich durch die Vernetzung über Esterbindungen beeinflusst. Tendenziell gilt, je mehr Verknüpfungen zu anderen Makromolekülen (in der Regel andere Pentosanmoleküle) oder hydrophoben Gruppen (v. a. Acetylreste) vorliegen, desto schlechter ist die Wasserlöslichkeit der Pentosane.

Allen Getreidesorten ist dabei gemein, dass die darin enthaltenen Pentosane überwiegend wasserunlöslich sind. Im Roggen, dem pentosanreichsten Getreide, machen etwa 0,7 % der Trockensubstanz (TS) wasserlösliche Pentosane aus. Ähnliches gilt für Weizen, in dem natürlicherweise bis zu 0,8 %TS Pentosane in einer wasserlöslichen Form vorliegen [22,16,23].

Ein weiterer Aspekt, der insbesondere für die Gewinnung relevant sein kann, ist die Löslichkeit von wasserunlöslichen Pentosanen in Alkalien (z. B. Natronlauge). Die Hydroxidionen führen dabei zu einem Quellen der Lignocellulosestruktur und insbesondere der Cellulose. Dies ermöglicht ein Überwinden der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. Zudem katalysiert das alkalische Milieu den Bruch von Esterbindungen zwischen den Pentosanen bzw. phenolischen Komponenten. In der Folge werden Pentosane aus der wasserunlöslichen Matrix (d. h. Lignocellulose) unter Abspaltung von Essigsäure und den phenolischen Säuren (z. B. Ferula-, Vanillin- oder Cumarsäure) gelöst. Dabei gilt, dass je höher die Konzentration an Alkali im Medium ist, desto größer ist die Ausbeute an solubilisierten Pentosanen. Gleichzeitig nimmt jedoch auch die Depolymerisation der Pentosanketten mit steigender Alkalikonzentration zu, sodass Pentosane mit kürzeren Ketten resultieren [24,25,16,26].

2.3 Ernährungseigenschaften und Verwendung

Pentosane lassen sich den sogenannten Ballaststoffen (engl. dietary fibre) zuordnen, für die verschiedenste Definitionen existieren. In der Regel beschreibt der Begriff die physiologische Wirkung, die von dieser Stoffgruppe ausgeht. Als Ballaststoffe werden demnach alle essbaren Bestandteile v. a. aber Kohlenhydrate bezeichnet, die resistent gegenüber einer Digestion und Absorption im Dünndarm sind. Grund hierfür ist die makromolekulare Struktur (v. a. die Art der glycosidischen Bindungen) dieser Polysaccharide. Für deren Abbau besitzt der Mensch keine Enzyme und kann so die enthaltenen Monosaccharide nicht freisetzen und verstoffwechseln; d. h., derartige Stoffe können vom Organismus nicht alleine abgebaut werden. In der Trophologie zählen derartige Ballaststoffe typischerweise nicht zu den essenziellen (d. h. für das Leben zwingend notwendigen) Nährstoffen, anders als beispielsweise manche Aminosäuren. Ballaststoffe sind jedoch gesundheits- und funktionserhaltend für den Menschen. Die Wirkweise von Ballaststoffen in der Nahrung bzw. im Körper reicht von einer Erhöhung der Wasserbindungskapazität über eine Steigerung des Sättigungsgefühls bis zur Beeinflussung der Darmflora bzw. des Mikrobioms (d. h. die Gesamtheit aller Mikroorganismen im Darm). Im Dickdarm werden Ballaststoffe von dem dort angesiedelten Mikrobiom teilweise oder auch vollständig fermentiert, z. T. aber auch ausgeschieden.

Einige Ballaststoffe besitzen zudem präbiotische Eigenschaften. Typische Vertreter dieser Präbiotika sind die Fructane oder auch Galactooligosaccharide (GOS) und teilweise auch Pentosane. Der Begriff Präbiotikum meint somit eine spezielle Ballaststoffklasse. Derartige Stoffe fördern selektiv das Wachstum und/oder stimulieren die Aktivität einer oder mehrerer Bakterienspezies im Darm, die sich positiv auf den Wirt auswirken. Anders als der Wirt verfügen diese Mikroorganismen über entsprechende Enzyme, um derartige präbiotische Stoffe abzubauen und zu verstoffwechseln. Dabei dienen die Präbiotika den im Darm angesiedelten Bakterien als Nahrungsquelle und fördern auf diese Weise indirekt nicht nur die Gesundheit, sondern auch das Wohlbefinden des Wirts. Die dabei produzierten mikrobiellen Metaboliten haben z. T. wichtige Funktionen im menschlichen Körper.

In diesem Zusammenhang spielen kurzkettige Fettsäuren (engl. short-chain fatty acids) eine wichtige Rolle für den Menschen. So sorgt beispielsweise Butyrat, wie es infolge des mikrobiellen Abbaus von Fructanen im Darm gebildet wird, nicht nur für ein entsprechendes Milieu im Darm (v. a. niedriger pH-Wert), sondern wirkt auch positiv auf die Darmzellen und das Immunsystem. Auch wenn in diesem Kontext viele Zusammenhänge noch nicht endgültig verstanden sind, wurde der positive Einfluss von Pentosanen auf einen gesunden Stoffwechsel bereits vielfach gezeigt [2,27–31].

Wie zuvor adressiert finden sich Pentosane natürlicherweise in Getreide und damit auch in vielen Nahrungsmitteln (z. B. Brot, Vollkornnudeln). Aufgrund ihrer Ballaststoffeigenschaften können sie aber auch gezielt in Lebensmitteln eingesetzt werden. Pentosane bieten sowohl aus ernährungsphysiologischer Perspektive, aber auch aus Sicht der Prozesstechnik, Vorteile gegenüber anderen potenziellen Ballstoffen wie beispielsweise den gut untersuchten Fructanen [4]. Im Vergleich zu diesen sind Pentosane i. Allg. deutlich stabiler und werden auch bei harschen Bedingungen (z. B. erhöhte Temperatur, saures Milieu) nur bedingt abgebaut [32]. Dadurch kommen für die Gewinnung auch Verfahren mit entsprechend harscheren Bedingungen (z. B. hydrothermische Verfahren) prinzipiell in Frage. Beim Einsatz in Lebensmitteln haben sie gegenüber beispielsweise Fructanen den Vorteil, dass sie bereits in geringerer Dosis wirksam werden und sich somit potenziell leichter in bestehende Formulierungen (z. B. für Süßigkeiten) einbinden lassen. Die in wasserunlöslichen Pentosanen enthaltenen phenolischen Komponenten (z. B. Ferulasäure) weisen zudem antioxidative Eigenschaften auf und können so zusätzlich der Gesundheit zuträglich sein. Darüber hinaus gelten Pentosane als i. Allg. gut verträglich, während beispielsweise Fructane bei Menschen mit Fructoseunverträglichkeit z. T. zu Problemen führen können. Neben diesen gesundheitlichen Aspekten sind es Eigenschaften wie die hohe Wasserbindungskapazität (etwa das zehnfache der Pentosanmasse), die einen Einsatz von Pentosanen als Verdickungsmittel oder Stabilisator in Lebensmitteln interessant machen [16,33].

Grundsätzlich ist aus Gründen der Tiergesundheit auch ein Einsatz von Pentosanen in Futtermitteln denkbar, da auch manche Tierarten (z. B. Schweine) bzw. deren Gesundheit von den beschriebenen präbiotischen Effekten profitieren können [4].

2.4 Stand der Gewinnung

Die Bereitstellung von Pentosanen erfolgt i. Allg. über die Extraktion von Polymeren, die dann hydrolytisch gespalten werden, um so kurzkettige Oligosaccharide herzustellen. Bisher werden Pentosane v. a. in einer solchen kurzkettigen, tendenziell wasserlöslichen Form eingesetzt.

Für die Herstellung von Pentosanen kann lignocellulosehaltige Biomasse wie Holz, Maiskolben, Stroh oder Bagasse eingesetzt werden (Abb. 2.2). Mit Hilfe einer sauren Hydrolyse können aus diesen Rohstoffen direkt kurzkettige Pentosane freigesetzt werden, die dann anschließend aufgereinigt werden müssen. Typischerweise werden hierfür Mineralsäuren (z. B. Schwefelsäure) mit Konzentrationen von bis zu 5 Gew.-% bei Temperaturen zwischen 120 und 200 °C eingesetzt. Die Behandlungszeit liegt im Bereich von Minuten. Dabei kommt es infolge der Säurebehandlung auch zur Hydrolyse von glycosidischen Bindungen innerhalb der Pentosanketten; d. h., so können auch kurzkettige Pentosane gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit zur direkten Gewinnung kurzkettiger Pentosane ist die Autohydrolyse (d. h. eine Hydrolyse mit heißem Wasser unter Druck). In der Regel wird dabei im Bereich von 150 bis 230 °C und mit erhöhtem Druck (> 15 bar) gearbeitet, wobei die Reaktionszeit im Bereich von Minuten bis Stunden liegt. Die im Lignocelluloseverbund enthaltenen Acetat- und Uronsäure-Reste führen hier neben dem Wasser zur Spaltung der glycosidischen Bindungen.

Sowohl bei der sauren Behandlung als auch der Autohydrolyse entstehen unerwünschte, teils giftige Nebenprodukte wie beispielsweise Hydroxymethylfurfural aus den Hexosen (z. B. Glucose) oder Furfural aus den Pentosanen bzw. deren monomeren Pentosen (z. B. Arabinose).

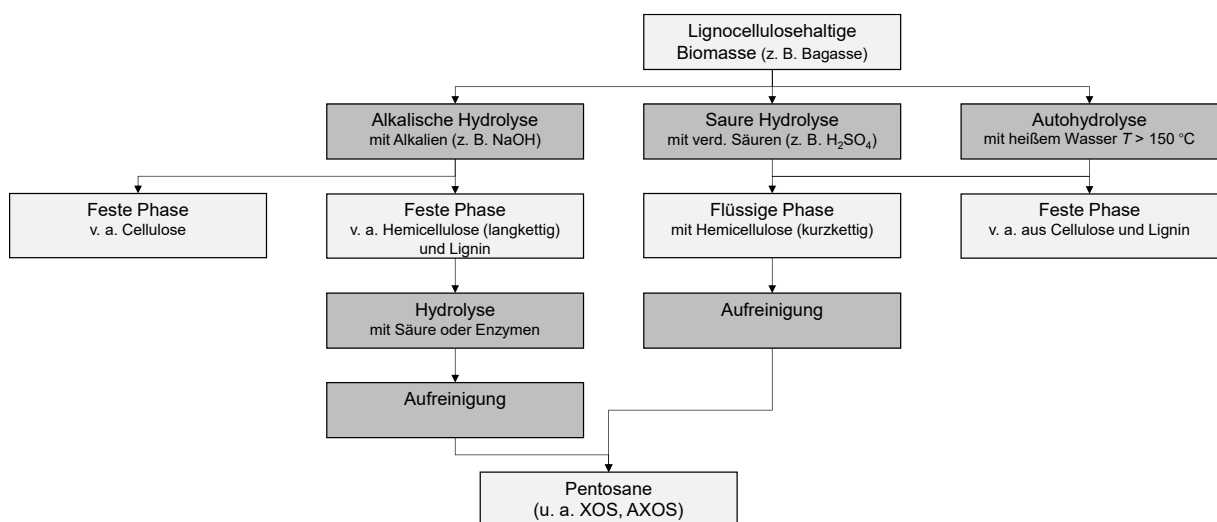


Abb. 2.2 Produktionswege von Pentosanen (Xylooligosaccharide (XOS); Arabinoxylooligosaccharide (AXOS))

Alternativ kann auch eine alkalische (Vor-)Behandlung zur Freisetzung von Pentosanen genutzt werden. Dabei sind die freigesetzten Pentosanmoleküle in der Regel deutlich länger (als nach saurer Hydrolyse). Der Grund hierfür ist das Auftreten von Verseifungsreaktionen (durch die Hydroxidionen) mit den Esterbindungen, die zwischen Pentosanen bzw. Hemicellulose und dem Lignocelluloseverbund bestehen. Dies führt zur Solubilisierung (d. h. Herauslösen) von Hemicellulose und z. T. auch von Lignin. Anschließend können die makromolekularen Pentosane aufgereinigt werden und/oder mit Hilfe von Enzymen (v. a. mit xylanolytischer Wirkweise) oder auch Säuren zunächst in kurzkettige Pentosane

gespalten werden. Die so gewonnenen kurzkettigen Pentosane werden entsprechend ihres Aufbaus aus Xylose und ggf. Arabinose auch als Xylooligosaccharide (XOS) respektive Arabinoxylooligosaccharide (AXOS) bezeichnet. Dabei entstehen bei saurer Behandlung v. a. die XOS, da die Abspaltung von Arabinose(-resten) unter derartigen Bedingungen begünstigt ist [34,2,15,16,35,36].

3. Material und Methoden

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit ist der Stoffstrom der Dünnschlempe, wie er im Prozess der Bioethanolherstellung nach einer Fest-Flüssig-Trennung (z. B. mittels Dekanter) des (Roh-)Schlempestroms anfällt (Abb. 1.1). Die Nutzung von Dünnschlempe bietet für eine potenzielle Gewinnung von Pentosanen gegenüber anderen Schlempefraktionen, wie beispielsweise der Dickschlempe oder der (Roh-)Schlempe, Vorteile.

- Die gelösten Kohlenhydrate und damit auch lösliche Pentosane dürften sich insbesondere in der flüssigen Phase und damit in der Dünnschlempe akkumulieren. Daher ist die feststoffreichere Roh- und Dickschlempe als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von derartigen Pentosanen potenziell weniger geeignet.
- Ein prozessinternes Recycling des Wasseranteils (im Bioethanolproduktionsprozess) ist voraussichtlich auch nach der Abtrennung von Pentosanen möglich. Damit steht eine potenzielle Nutzung (der Dünnschlempe) zur Pentosangewinnung nicht in Konkurrenz zu anderen Prozesskonzepten, die Dünnschlempe zur Senkung des Wasserverbrauchs prozessintern recyceln.

Für die Analyse der Proben bzw. die Charakterisierung der Schlempe hinsichtlich der Pentosane ist v. a. deren Quantifizierung wichtig. Daneben kann es für eine potenzielle Anwendung auch entscheidend sein, ob es sich bei den Pentosanen um kurzkettige Oligosaccharide ($DP < 10$) oder um langkettige Polysaccharide handelt. Auch die Zusammensetzung und damit die anderen Schlempebestandteile (z. B. Proteine) sind von Interesse für die Prozessentwicklung. Damit ergeben sich die folgenden zentralen Anforderungen an die zu etablierende Analytik.

- Quantitative Bestimmung des Gehalts an Pentosanen in der Bioethanolschlempe.
- Bestimmung des Molekulargewichts von Pentosanen in der Bioethanolschlempe.
- Quantitative Bestimmung der Nicht-Pentosan-Schlempebestandteile.

3.1 Bestimmung des Pentosangehalts

Die Analytik von Oligo- und Polysacchariden und damit auch von Pentosanen steht generell vor dem Problem fehlender analytischer Standards, anhand derer eine Quantifizierung (direkt) erfolgen kann. Daher muss die Bestimmung von Pentosanen indirekt über die monomeren Bausteine (d. h. die Pentosen Xylose und Arabinose) erfolgen. Dazu wird zunächst eine (analytische) Hydrolyse durchgeführt und anschließend werden die freigesetzten Monomere quantifiziert. Darüber kann dann auf die (mittels Hydrolyse) abgebauten Oligo- und Polysaccharide geschlossen werden [37].

Dabei kann unterschieden werden in lösliche Pentosane (LP) und den Gesamtpentosangehalt (engl. total pentosan (TP)). Letzterer bildet die Summe der unlöslichen und löslichen Pentosane. Die Unterscheidung erfolgt über die Probenvorbereitung, wobei lösliche Pentosane zunächst durch eine wässrige Extraktion von der Probe abgetrennt werden (Abb. 3.1).

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten quantitativen Methoden für Pentosane werden nachfolgend beschrieben und sind Modifikationen der von Sluiter et al. [38,37] entwickelten Methoden für flüssige und feste Biomasse.

3.1.1 Analytisches Vorgehen

Die verwendeten Chemikalien und Materialien sind in Tabelle 3.1 und die Geräte (u. a. das HPLC-System) in Tabelle 3.2 aufgeführt. In Tabelle 3.3 findet sich eine Übersicht der genutzten Standards für die Kalibrierung der HPLC-Methode. Die analytischen Methoden für den Gehalt an löslichen Pentosanen bzw. den Gesamtpentosangehalt sind in Abb. 3.1 als Übersicht dargestellt.

- **Probenvorbereitung und Vorbehandlung.** Zur Bestimmung des Gesamtpentosanteils (TP) werden feste Proben zunächst getrocknet und gemahlen ($< 0,5$ mm). Anschließend werden ca. 50 mg gemahlene und homogenisierte Probe in eine Reaktionsküvette eingewogen. Zu dieser Probe werden 350 μL Schwefelsäure (H_2SO_4 mit 72 Gew.-%) gegeben und (mit einem Glasstab) mit dem Probenmaterial vermischt, um eine vollständige Benetzung der Probe zu gewährleisten. Unter regelmäßigem Rühren wird das Probenmaterial für 60 min bei 30 °C mit der Säure behandelt.
- **Hydrolyse.** Die vorbehandelten festen Proben werden mit 9,8 mL destilliertem Wasser verdünnt und mit einem PTFE-Schraubverschluss verschlossen. Für flüssige Proben und gelöste Pentosane (LP) entfällt dieser Vorbehandlungsschritt. Stattdessen werden 10 mL der von Feststoff befreiten Probelösung in eine Reaktionsküvette überführt und durch Zugabe von Schwefelsäure (H_2SO_4 mit 72 Gew.-%) eine finale Schwefelsäurekonzentration von 4 Gew.-% eingestellt. Anschließend wird die Reaktionsküvette verschlossen. Danach wird sowohl für die Bestimmung der gesamten Pentosane (TP) als auch der gelösten Pentosane (LP) gleich bzw. analog verfahren. Die eigentliche Hydrolyse der Pentosane erfolgt bei 120 °C für 60 min in einem Thermoreaktor. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Küvette in ein Eisbad gestellt und für ca. 5 min gekühlt.
- **Neutralisation.** In einem 50 mL Zentrifugenröhrchen wird Calciumcarbonat (CaCO_3) vorgelegt und die abgekühlte Probe aus der Reaktionsküvette zugegeben. Als Resultat der Neutralisationsreaktion bilden sich schwer lösliches Calciumsulfat und Kohlenstoffdioxid. Durch die langsame Zugabe von Calciumcarbonat wird (unter Schaumbildung) bis zu einem pH-Wert von etwa 5 bis 6 neutralisiert.
- **Probenaufbereitung.** Die neutralisierten Proben (in den 50 mL Zentrifugenröhrchen) werden mit einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (RCF) von 4950 g für etwa 10 min zentrifugiert und der Überstand in 1,5 mL Reaktionsgefäße überführt.
- **HPLC-Methode.** Alle Proben werden vor der HPLC-Analyse zunächst steril gefiltert ($< 0,45$ μm) oder entsprechend zentrifugiert (d. h. 20 800 g für 30 min bei 4 °C), um eine partikelfreie Probe zu gewährleisten. Für die Bestimmung der monomeren Zucker (v. a. Xylose und Arabinose) wird routinemäßig eine Agilent HiPlex H Säule eingesetzt. Das Setup ist in Tabelle 3.2 aufgelistet. Im Fall von Interferenzen und Co-Elution(en) wird, falls notwendig, ergänzend auch eine HiPlex Pb Säule verwendet (d. h., es wird eine zweite HPLC-Analyse mit einer anderen Methode durchgeführt). Die verwendete Pb-Säule benötigt neben der entsprechenden Vorsäule auch eine weitere Vorsäule zur Entsalzung (Tabelle 3.2), da anderenfalls Ionen interferieren und das Chromatogramm nicht ausgewertet werden kann. Für beide Säulentypen wurde die HPLC-Methode durch Variation von Säulentemperatur und Laufmittelzusammensetzung für das vorliegende Trennproblem optimiert (analog zu [39]). Als Resultat ergeben sich die folgenden an die Probenmatrix Schlempe angepassten HPLC-Methoden.
 - Agilent HiPlex H. Laufmittel: 5 mM Schwefelsäure (H_2SO_4); Flussrate: 0,5 mL/min; Säulentemperatur: 55 °C; Temperatur des Brechungsindexdetektors (RID): 55 °C; Injektionsvolumen: 20 μL .
 - Agilent HiPlex Pb. Laufmittel: Reinstwasser; Flussrate 0,6 mL/min; Säulentemperatur 80 °C; Temperatur des RID 55 °C; Injektionsvolumen 10 μL .
- **Auswertung.** Mit Hilfe von Kalibrierstandards kann über die Retentionszeit die jeweilige Komponente identifiziert werden. Über die gemessene Peakfläche und eine Kalibriergerade (d. h. Peakfläche über Konzentration) kann dann auf die Konzentration in der Probe geschlossen werden. Für die relevanten Monosaccharide wird im Konzentrationsbereich von 0,02 bis 20 g/L kalibriert. Für organische Säuren und andere organische Verbindungen (v. a. Hydroxymethylfurfural und Furfural) wird im Bereich von 0,05 bis 5 g/L kalibriert.

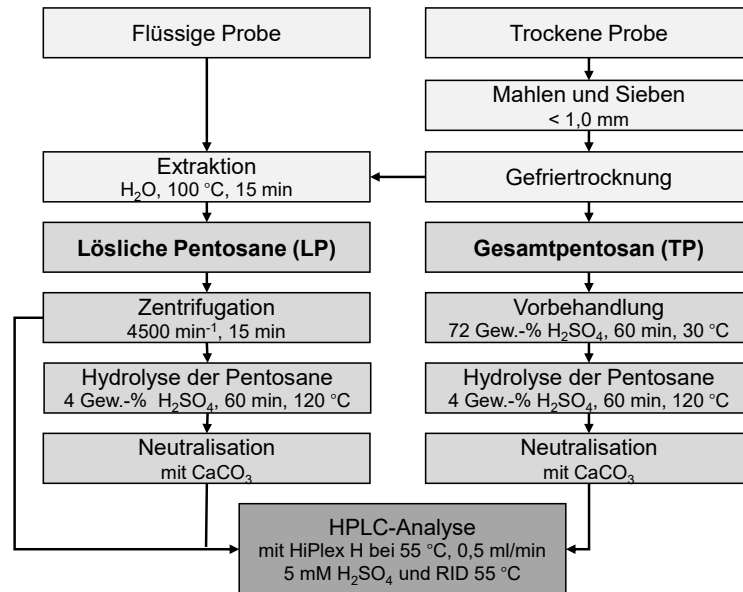


Abb. 3.1 Methodisches Vorgehen bei der Pentosananalytik (hellgrau: Vorbehandlung; grau: Pentosanhydrolyse; dunkelgrau: Quantifizierung; Brechungsindexdetektor (RID))

Tabelle 3.1 Chemikalien und Materialien für die Pentosananalytik

Name	Hersteller, Bestellnummer
Calciumcarbonat (CaCO ₃)	Roth, 6230.1
(Mehrfach-)Dispenserpipette mit Dispensertips	Brand, EH21.1; Roth, H683.1
DURAN® Kulturröhrchen mit Schraubverschluss	Fischer Scientific, 12635706
Einkanal-Mikroliterpipette 10 bis 100 µL mit Pipettenspitzen 2 bis 200 µL	Roth, TA23.1; Roth, ALX6.1
Einkanal-Mikroliterpipette 100 bis 1000 µL mit Pipettenspitzen 50 bis 1000 µL	Roth, TA25.1; Roth, HL70.1
Einkanal-Mikroliterpipette 1000 bis 10 000 µL mit Pipettenspitzen 1000 bis 10 000 µL	Roth, TA27.1; Roth, HL76.1
Glasstab 150 mm, ø 6 mm	Roth, P210.1
Natriumhydroxid (NaOH)	Roth, 6771.1
Reaktionsgefäß 1,5 mL	Brand, 1N43.1
Reaktionsküvetten mit Schraubdeckel 16 mm	Merck, 114724
Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	Roth, 4623.5
Vial mit Schraubkappe für HPLC, 1,5 mL	Roth, XC64.1
Wägeschiffchen	Roth TP61.1
Zentrifugenröhrchen 50 mL	Roth, 1KKN.1

Tabelle 3.2 Geräte für die Pentosananalytik

Name	Hersteller, Bezeichnung
Agilent HPLC-System 1260 II	
Autosampler	Agilent, G7129A
Brechungsindexdetektor (RID)	Agilent, G7162A
Feinwaage	Sartorius, R 160 D
Gefriertrocknung	Christ, Alpha 1-2 LD
Labormühle mit Schneidmühlkopf und Sieb	IKA, MF 10; MF 10.1; MF 1.0
Quaternäre Pumpe mit Mischventil und Entgaser	Agilent, G7111A
Säulenofen	Agilent, G7116A
Thermoreaktor mit 16 mm Einlässen	Merck, TR420
Trennsäule HiPlex H (7,7 x 300 mm, 8 μm)	Agilent, PL1F70-6830
Trennsäule HiPlex Pb (7,7 x 300 mm, 8 μm)	Agilent, PL1170-6820
Vorsäule HiPlex H (7,7 x 300 mm, 8 μm)	Agilent, PL1170-1830
Vorsäule HiPlex Pb (7,7 x 300 mm, 8 μm)	Agilent, PL1170-1820
Vorsäulen zur Entsalzung (30 x 4,6 mm)	Bio-Rad, 1250118
Vortex-Mischer	Heidolph, Reax top
Wasserbad	Lauda, 1A81.1
Zentrifuge (20 800 g relative Zentrifugalbeschleunigung (RCF))	Eppendorf, 5417 R
Zentrifuge (RCF 4950 g)	Hettich, Rotixa 50 RS

Tabelle 3.3 Standards für die HPLC-Analytik

Name	Hersteller, Bestellnummer
Arabinose	Merck, A3256-25G
Cellobiose	Merck, C7252-25G
Fructose	Merck, F0127-100G
Furfural	Merck, 04623-1ML
Galactose	Merck, G0625-100G
Glucose	Roth, X997.2
Hydroxymethylfurfural (HMF)	Merck, W501808-1G-K
Mannose	Merck, 63580-25G
Saccharose	Roth, 4621.1
Xylose	Merck, X3877-25G

3.1.2 Berechnungsgrundlagen

Über die freigesetzte Xylose- und Arabinosekonzentration $\Delta\beta_X$ und $\Delta\beta_A$ kann auf die Pentosan-konzentration β_P geschlossen werden (Gleichung (3.1)). Dabei steht der Index 1 für die Konzentration nach und der Index 0 für die Konzentration vor der analytischen Hydrolyse. Die Wasseranlagerung während der Hydrolyse wird über den Faktor 0,88 berücksichtigt. Die Berechnung des Pentosangehalts ω_P (bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz der Probe) erfolgt mit Gleichung (3.2). Im Fall von flüssigen Proben (d. h. bei der LP-Analytik) wird vereinfacht ein Volumen V_H von 10 mL für die Hydrolyse angesetzt. Im Fall von festen Proben (d. h. bei der TP-Analytik) wird die Volumenkontraktion der Mischung aus Wasser und Schwefelsäure (72 Gew.-%) berücksichtigt und daher mit einem Volumen V_H von 10,1185 mL gerechnet.

$$\beta_P = \frac{132}{150} (\Delta\beta_X + \Delta\beta_A) = 0,88 (\beta_{X,1} - \beta_{X,0} + \beta_{A,1} - \beta_{A,0}) \quad (3.1)$$

$$\omega_P = \frac{\beta_P V_H}{m_{TS,0}} \quad (3.2)$$

Die Pentosankonzentration und damit letztlich auch der Gehalt an Pentosanen werden mit der hier gewählten Methode grundsätzlich unterschätzt. Das liegt zum einen an der in der Praxis nicht vollständigen Hydrolyse der Pentosane, sodass in der Folge auch nicht alle monomeren Pentosen freigesetzt und detektiert werden. Zum anderen kommt es bei diesen Bedingungen auch zwangsläufig zu unerwünschten Folgereaktionen und damit zum Abbau der freien Pentosen. Letzteres kann durch einen Wiederfindungsstandard für die Pentosane abgeschätzt werden. Dazu wird parallel zur untersuchten Probe eine definierte Xylose- bzw. Arabinosemenge hydrolysiert und mittels HPLC bestimmt. Daraus ergibt sich eine Wiederfindung von $95,7 \pm 0,4 \%$ ($n = 5$) für Xylose und $98,0 \pm 1,2 \%$ ($n = 5$) für Arabinose; d. h., beide Pentosen werden unter den Bedingungen der analytischen Hydrolyse teilweise abgebaut und somit die Pentosane nicht vollständig erfasst.

3.2 Bestimmung der Molekülgröße von Pentosanen

Zur Bestimmung der Molekülgröße von Oligo- und Polysacchariden und damit von Pentosanen wird üblicherweise die Größenausschlusschromatographie (engl. size exclusion chromatography (SEC)) eingesetzt. Hierzu wurde eine entsprechende analytische Methode für Polysaccharide entwickelt [40] und an die vorliegende Problemstellung adaptiert [41,42].

Der Trennmechanismus der SEC basiert auf dem hydrodynamischen Durchmesser von Molekülen. Daher ist die Trennung i. Allg. weniger selektiv (für einzelne Stoffgruppen bzw. funktionelle Gruppen) als beispielsweise die in Kapitel 3.1 vorgestellte HPLC-Methode. Bei einer SEC eluieren große Moleküle früher, da diese mehr oder weniger ungehindert durch die Säule gelangen. Kleinere Moleküle hingegen diffundieren in die Poren der stationären Phase und werden so retardiert (d. h. eluieren später). Unter der Annahme ähnlich geformter Moleküle (z. B. sphärische Struktur) verhält sich das Molekulargewicht proportional zur Molekülgröße; d. h., Moleküle mit großer Masse eluieren früher als Moleküle mit geringer Masse. Daher kann mit geeigneten Standards (d. h. einer möglichst ähnlichen Molekülform zu den Pentosanen) bekannten Molekulargewichts zunächst eine Kalibrierkurve aufgenommen werden. Mit Hilfe dieser Korrelation (d. h. Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Retentionszeit) kann dann auf das Molekulargewicht des Analyten (Pentosane) geschlossen werden [43].

3.2.1 Analytisches Vorgehen

Für die hier untersuchten Stoffgemische ist i. Allg. eine aufwändige Probenvorbereitung notwendig, um die zu untersuchenden Pentosane zunächst zu isolieren und anschließend (möglichst) eindeutig analysieren zu können. Anderenfalls können die resultierenden Peaks im Chromatogramm nur bedingt den Pentosanen zugeordnet werden.

Für die zu untersuchenden Kohlenhydrate ist die Probenvorbereitung bzw. das entsprechende Vorgehen in Abb. 3.2 dargestellt [44,45]. Die Komponenten des hier verwendeten SEC-Systems samt Säulen und Standards zeigt Tabelle 3.4.

- Vorbehandlung. Das Probenmaterial wird zunächst gefriergetrocknet, falls notwendig gemahlen (< 1 mm) und für 2 h in einem Ofen trockener Hitze bei 130 °C ausgesetzt, um die (degradierenden) Enzyme und Mikroorganismen zu deaktivieren.
- Lipidentfernung. Die Lipide in der Probe werden mit Hilfe von Hexan in einer Soxhlet-Apparatur entfernt. Die so entfettete Probe wird anschließend im Ofen (≤ 50 °C) getrocknet bzw. das Hexan entfernt.
- Wässrige Extraktion. Die entfettete und getrocknete Probe wird mit destilliertem Wasser (ca. 1:20 w/v) bei Raumtemperatur über Nacht im Überkopfschüttler extrahiert. Anschließend werden

die unlöslichen Komponenten mittels Zentrifugation abgeschieden und der Überstand weiterbehandelt.

- Stärkeentfernung und Klärung. Mit Hilfe von Amylase (Merck, A3306-10ML) erfolgt bei 85 °C für 90 min der Abbau von Stärke. Danach wird Celite® 545 (Roth, 00111.2) zugegeben (ca. 20 g/L) und die Suspension für 30 min bei 95 °C unter regelmäßigem Schütteln erhitzt. Durch eine Zentrifugation können dann Trübstoffe und die denaturierten Proteine abgetrennt werden.
- Alkoholische Fällung. Der geklärte Überstand wird durch Zugabe von Ethanol auf 80 Vol.-% verdünnt. Dabei schlägt sich ein Präzipitat nieder. Dieses wird durch Zentrifugation abgetrennt und das Präzipitat erneut mit 80 Vol.-% Ethanol gewaschen. Dies wird ein weiteres Mal wiederholt und das Präzipitat zum Ende mit reinem Aceton vom Wasser befreit. Anschließend wird das Präzipitat bei einer Temperatur von unter 50 °C für ca. 2 h getrocknet und dadurch das Aceton entfernt. Bei längerer Lagerung erfolgt zusätzlich eine Gefriertrocknung.
- SEC-Analytik. Für die Analyse wird das isolierte Präzipitat im Laufmittel der jeweiligen SEC-Methode gelöst. Für die Trennung werden drei in Reihe geschaltete Säulen verwendet (d. h. in Flussrichtung eine AppliChrom ABOA SuperOH-250-P, eine ABOA SuperOH-350-P und eine ABOA SuperOH-400-P). Dabei werden die folgenden Analysebedingungen genutzt.
 - 0,075 M di-Natriumhydrogenphosphat (Na_2HPO) in Reinstwasser als Laufmittel; Flussrate: 1,0 mL/min; Säulentemperatur: 30 °C; Temperatur des RID: 35 °C; Injektionsvolumen: 50 μL ; für Dextran-Standards.
 - 0,1 Gew.-% Natriumnitrat (NaNO_3) in Reinstwasser als Laufmittel; Flussrate: 1,0 mL/min; Säulentemperatur: 30 °C; Temperatur des RID: 35 °C; Injektionsvolumen: 50 μL ; für Polyethylenglycol-Standards.

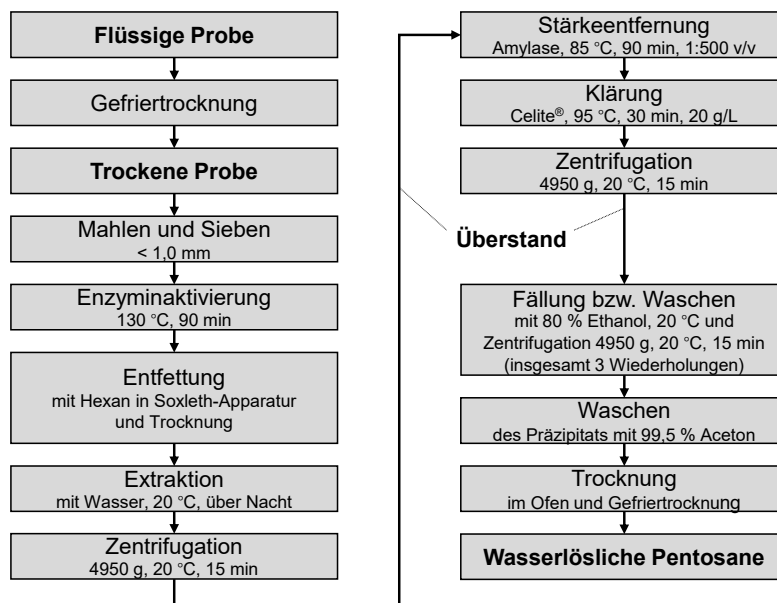


Abb. 3.2 Probenvorbereitung für die Größenausschlusschromatographie (SEC) zur Bestimmung der Molekülgröße wasserlöslicher Analyten (in Anlehnung an [44])

Mit den beschriebenen Methoden können nur die (wasser-)löslichen Komponenten (z. B. lösliche Pentosane) erfasst werden. Unlösliche Bestandteile werden hier nicht erfasst und finden sich im verworfenen Rückstand nach der wässrigen Extraktion wieder (d. h. nach der dazugehörigen ersten Zentrifugation).

Die isolierten Kohlenhydrate werden mit Dextranstandards bzw. Polyethylenglycol-Standards bekannter Molekülmasse (Tabelle 3.4) verglichen. Dies ermöglicht neben der qualitativen Auswertung (hinsichtlich der Molekülgröße) auch eine Abschätzung der molekularen Masse der Analyten. Über das Molekulargewicht eines einzelnen Monomers (z. B. Xylose im Pentosan) kann so prinzipiell auch der Polymerisationsgrad abgeschätzt werden.

Tabelle 3.4 SEC-System zur Bestimmung der Molekülgröße mit den einzelnen Komponenten, Säulen und Standards

Name	Hersteller, Bestellnummer
Autosampler	Knauer, AZURA® AS 6.1L, AAA50AA
Brechungsindexdetektor (RID)	Knauer, AZURA® RID 2.1L, ADD38
Fraktionensammler	Foxy® R1, A59100
Pumpe	Knauer, AZURA® P 6.1L, APH30FD
Säulenofen	AZURA® CT 2.1, ATC00
Standards im Bereich 100 bis 1 200 000 Da (Polyethylenglycol/Polyethylenoxid (PEG/PEO))	Agilent, PL2080-0200
Standards im Bereich 180 bis 500 000 Da (Dextran)	Roth, X997.1; 2247.1; 7619.1; 9219.1 Merck, 00268; 00269; 00270; 00271; 00891; R0514
Trennsäule Super-OH-P-250 (8 x 300 mm) für 100 bis 70 000 Da	AppliChrom, SASOH2503008
Trennsäule Super-OH-P-350 (8 x 300 mm) für 2500 bis 1 000 000 Da	AppliChrom, SASOH3503008
Trennsäule Super-OH-P-400 (8 x 300 mm) für 10 000 bis 5 000 000 Da	AppliChrom, SASOH4003008

3.2.2 Berechnungsgrundlage

Mit Hilfe von (möglichst eng verteilten) Standards kann eine Kalibrierkurve für den Zusammenhang zwischen molekularer Masse und Retentionszeit bestimmt werden. Anhand derer kann dann die Molmasse am Peak M_p ermittelt werden. Zur Beschreibung einer Molmassenverteilung sind darüber hinaus die folgenden Mittelwertbildungen relevant.

Das Zahlenmittel der molaren Masse M_n beschreibt, welche Masse ein zufällig gewähltes Makromolekül in der Probe im Durchschnitt hat (Gleichung (3.3)). Dabei entspricht N_i der Anzahl an Makromolekülen in der Probe mit i Wiederholungseinheiten. Hier wird der Zahlenanteil des Polymers gewichtet.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (3.3)$$

Das Massenmittel der molaren Masse M_w entspricht der durchschnittlichen Molmasse eines Makromoleküls, dessen Monomer zufällig aus der Probe gezogen wird (Gleichung (3.4)). Dabei entspricht N_i der Anzahl an Makromolekülen in der Probe mit i Wiederholungseinheiten. Hier wird der Massenanteil des Polymers gewichtet.

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (3.4)$$

Abb. 3.3 verdeutlicht den Unterschied zwischen den verschiedenen Mittelwerten und dem Molekulargewicht am Peakmaximum M_p . Für monodisperse Polymere fallen diese Größen zusammen ($M_n = M_w$), während sich für polydisperse Polymere eine Diskrepanz ergibt ($M_n < M_w$).

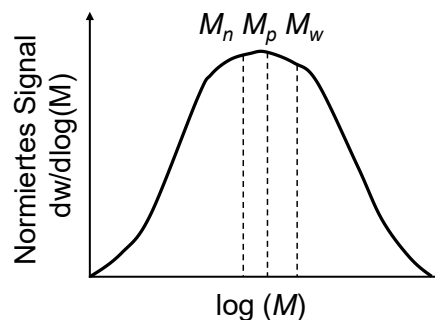


Abb. 3.3 Unterschiedliche Mittelwerte einer Molekulargewichtsverteilung (molekulare Masse M ; molekulare Masse am Peakmaximum M_p ; Zahlenmittel der Molmasse M_n ; Massenmittel der Molmasse M_w)

3.3 Weitere Analysemethoden

Neben den vorgestellten analytischen Methoden für Pentosane wurden in dieser Arbeit zusätzlich die im Folgenden beschriebenen Analysemethoden genutzt, um Bioethanolschlempe und die daraus gewonnenen bzw. resultierenden Proben im Detail zu analysieren.

3.3.1 Aschegehalt

Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgt gravimetrisch in Anlehnung an die DIN EN ISO 18122 [46]. Dazu wird die vorgetrocknete Probe schrittweise auf 550 °C erhitzt und verascht.

- Erhitzen von Raumtemperatur auf 250 °C innerhalb von 30 min (Aufheizphase I).
- Konstante Temperierung bei 250 °C für 60 min (Haltephase I).
- Erhitzen von 250 auf 550 °C innerhalb von 60 min (Aufheizphase II).
- Konstante Temperierung bei 550 °C für 3 h (Haltephase II).

Der Aschegehalt kann anschließend aus der Massendifferenz zwischen der trockenen Probe vor der Veraschung und der trockenen Asche nach der Veraschung berechnet werden.

Darüber hinaus werden Proben mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Zum Einsatz kommt hier eine TGA mit dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry (DSC)) des Herstellers Mettler Toledo (1600 Star System 1), die zusätzlich den Wärmefluss während des Erhitzens und Verbrennens erfasst.

3.3.2 Lipidgehalt

Der Gehalt an Lipiden wird in Anlehnung an die DIN EN ISO 11085 bestimmt [47]. Das getrocknete Probenmaterial wird dazu mit Hilfe von Hexan in einer Soxhlet-Apparatur für ca. 2 h extrahiert (ca. 40 Durchläufe). Nach der Entfernung des Lösemittels in einem Rotationsverdampfer wird die Masse an extrahierbaren Lipiden gravimetrisch ermittelt und der Lipidgehalt als Anteil an der eingesetzten Probenmasse bestimmt.

3.3.3 Organische Säuren und weitere Kohlenhydrate

Mit Hilfe der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methode können auch kurzkettige organische Säuren (z. B. Essigsäure) und weitere Monosaccharide (z. B. Galactose) chromatographisch bestimmt werden. Als Baustein der Cellulose ist hier v. a. die Glucose relevant. Neben der freien Glucose, die nicht während der alkoholischen Gärung abgebaut wurde, kann mit Hilfe der analytischen Hydrolyse (Kapitel 3.1) so auch der Cellulosegehalt abgeschätzt werden.

Für die Berechnung der Cellulosekonzentration β_C kann Gleichung (3.5) analog zur Quantifizierung der Pentosane (Gleichung (3.1)) herangezogen werden. Hierbei ist $\beta_{G,1}$ die gemessene Glucosekonzentration nach und $\beta_{G,0}$ die Glucosekonzentration vor der analytischen Hydrolyse. Dabei wird die wasserfreie Form des Glucosemonomers in der Cellulosekette über den Faktor 0,9 (d. h. 162/180) berücksichtigt. Daraus kann, bezogen auf die eingesetzte Probenmenge (Trockensubstanz), der Massenanteil an Cellulose ω_C in der Probe berechnet werden.

$$\beta_C = \frac{162}{180} (\beta_{G,1} - \beta_{G,0}) \quad (3.5)$$

3.3.4 Proteingehalt

Die Abschätzung des Proteingehalts erfolgt mit Hilfe der Kjeldahl-Methode nach DIN EN ISO 20483 [48]. Dabei wird über den Anteil an Stickstoff in der Probe auf den Rohproteingehalt geschlossen. Dazu wird der Stickstoffgehalt mit einem von der Probe abhängigen Faktor multipliziert (z. B. 5,7 für Weizen und 6,25 für Triticale). Für Schlempe (und die Folgeprodukte) wird hier der Standardfaktor von 6,25 angesetzt, wodurch der Proteingehalt der Schlempe laut [9] tendenziell überschätzt wird (d. h. im Vergleich zu anderen Analyseverfahren). Die Kjeldahl-Methode kann wie folgt zusammengefasst werden.

- Einwaage der Probe und Zugabe eines Katalysators.
- Aufschluss der stickstoffhaltigen Verbindungen in der Probe mit konzentrierter Schwefelsäure bei 420 °C für 2 h zu Ammoniumsulfat.
- Freisetzung von Ammoniak durch Zugabe von Natronlauge. Wasserdampfdestillation und nachfolgendes Auffangen des gebildeten Ammoniaks in Schwefelsäure.
- Quantitative Stickstoffbestimmung mittels Titration.

Mit Hilfe dieser Methode kann sowohl organisch gebundener Stickstoff als auch Stickstoff aus Ammoniak erfasst werden. Anorganisch gebundener Stickstoff aus Nitrat oder Nitrit wird nicht erfasst.

Darüber hinaus wird der Proteingehalt z. T. auch über die Summe an enthaltenen Aminosäuren mit Hilfe einer HPLC-Methode nach [9] ermittelt.

3.3.5 Trockensubstanzgehalt

Der Gehalt an Trockensubstanz (TS) wird gravimetrisch vor und nach einer Gefriertrocknung (Christ, Alpha 1-2 LD) analog zur DIN EN 12880 [49] bestimmt. Die Trocknung erfolgt dabei bis zur Massenkonstanz (d. h. eine Änderung der Masse nach 12 h Trocknung von nicht mehr als 0,1 %).

3.4 Grundlagen der Versuchsplanung

Die hier durchgeführten Experimente wurden in der Regel als Triplikate durchgeführt. Als Ergebnis werden in diesen Fällen das arithmetische Mittel und die Standardabweichung angegeben.

Darüber hinaus wurde z. T. die sogenannte statistische Versuchsplanung (engl. design of experiment (DoE)) eingesetzt. Damit sollen Zusammenhänge zwischen relevanten Einflussgrößen (z. B. Temperatur) und den jeweiligen Zielgrößen (z. B. Pentosanausbeute) untersucht werden. Nachfolgend werden die hierfür notwendigen Grundlagen dargestellt [50,51]. Zum Abschluss dieses Kapitels werden zusätzlich wichtige Prozesskennzahlen und deren Berechnung beleuchtet.

3.4.1 Grundlegende Begriffe

Die statistische Versuchsplanung ist eine Methode zur systematischen Planung, Durchführung und Analyse von wissenschaftlichen Experimenten. Das Ziel besteht darin, die Anzahl der Versuche zu

minimieren und gleichzeitig (möglichst) aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Durch die gezielte Variation der Eingangsgrößen und die Beobachtung der Ausgangsgrößen können Ursache-Wirkungs-Beziehungen identifiziert und mathematisch (mit Beschreibungsmodellen) beschrieben werden. Wichtige Begriffe in diesem Kontext werden im Folgenden erläutert [51].

- **Faktor.** Darunter wird eine Eingangs- bzw. Einflussgröße verstanden, die auf ein System wirkt und dieses beeinflusst (z. B. pH-Wert). Da die Anzahl der Einflussgrößen sehr groß sein kann, müssen diese bei einem Experiment u. U. priorisiert werden (d. h., nur die wirklich relevanten Größen werden untersucht). Die so für eine Untersuchung ausgewählten Größen werden Faktoren genannt. Diese werden im Versuch gezielt und reproduzierbar variiert.
- **Stufe.** Jeder Faktor kann verschiedene Einstellwerte haben, die während eines Experiments untersucht werden. Diese werden Stufen oder auch Level genannt. Die unterschiedlichen Stufen werden in der Regel codiert (z. B. -1 / 0 / +1 für drei Stufen).
- **Effekt.** Der Effekt beschreibt die Wirkung eines Faktors auf das System. Konkret bedeutet das, die mittlere Veränderung der Zielgröße infolge der Stufenvariation. Unterschieden werden dabei Haupteffekte, die nur auf einen Faktor zurückzuführen sind, und Wechselwirkungseffekte, die von mehreren Faktoren abhängen.
- **Versuchsplan.** Dieser beschreibt die durchzuführenden Versuche und gibt die Versuchspunkte und damit die Faktoren und deren Stufen an. Wichtige Grundprinzipien sind hier Blockbildung, Replikation und Randomisierung, die insbesondere bei großen, zeitaufwändigen Versuchsplänen zum Tragen kommen. Gerade bei derartigen Versuchen kann nicht immer gewährleistet werden, dass die Randbedingungen (z. B. tagesabhängige Umgebungsbedingungen) konstant sind. In solchen Fällen soll sichergestellt werden, dass die Untersuchungsbedingungen und die Einflüsse von Störfaktoren gleichmäßig auf die einzelnen Versuchspunkte verteilt sind (Randomisierung). Gleiches gilt für die Verteilung derartiger Einflüsse auf mehrere zu Blöcken zusammengefasste Versuchspunkte (Blockbildung von Versuchen mit einem übereinstimmenden Faktor). Durch die Wiederholung des Experiments (Replikation) kann die Zuverlässigkeit der Ergebnisse überprüft werden. Durch die Durchführung mehrerer unabhängiger Wiederholungen kann so die Streuung bewertet werden. Zudem kann festgestellt werden, ob die gefundenen Effekte robust und wiederholbar sind.
- **Beschreibungsmodell.** Basierend auf den experimentell ermittelten Daten (aus dem Versuchsplan) wird ein mathematisches Modell zur Beschreibung eines Zusammenhangs zwischen der Zielgröße y und den Faktoren ermittelt. Dabei werden lineare oder auch nichtlineare Modelle genutzt, die im Fall von n Faktoren mit Hilfe von Gleichung (3.6) beschrieben werden können. Hierbei ist x_i der Faktor auf der jeweiligen Stufe und die Koeffizienten c_i sind Modellkonstanten. Die ersten beiden Terme der Gleichung beschreiben den linearen Zusammenhang und der dritte Term die Wechselwirkung zwischen den Faktoren x_i und x_j . Der vierte Term beschreibt nichtlineare Zusammenhänge (quadratisch) und der Term ϵ gibt den Fehler des Modells an. Darüber hinaus werden in der Praxis u. U. auch Beschreibungsmodelle höherer Ordnung genutzt und dann die Gleichung (3.6) um entsprechende Terme erweitert [51].

$$y = c_0 + \underbrace{\sum_{i=1}^n c_i x_i}_{\text{Term 1 und 2}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_{ij} x_i x_j}_{\text{Term 3}} + \underbrace{\sum_{i=1}^n c_{ii} x_i^2}_{\text{Term 4}} + \epsilon \quad (3.6)$$

3.4.2 Erstellung und Kontrolle

Ein Versuchsplan ist ein systematischer Ansatz, um die Kombinationen der Faktoren und Stufen für ein Experiment auszuwählen. Dabei haben verschiedene Versuchspläne spezifische Vor- und Nachteile.

Wichtige Vertreter sind vollfaktorielle Versuchspläne und (im Rahmen dieser Arbeit) insbesondere sogenannte Wirkungsflächen-Versuchspläne (engl. response surface methodology (RSM)). Letztere wurden speziell für die Beschreibung nichtlinearer Zusammenhänge entwickelt. Abb. 3.4 zeigt den Aufbau der genannten Versuchspläne über dem Faktorraum [51].

- Vollfaktorielles Design. Bei derartigen Versuchsplänen werden die Effekte aller Faktoren auf allen Stufen untersucht (z. B. für 3 Faktoren mit 3 Stufen insgesamt 27 Versuche). Der Versuchsaufwand ist somit maximal.
- Response Surface Design. Diese Versuchspläne eignen sich für Optimierungsaufgaben, aber auch um den Einfluss mehrerer Faktoren auf eine Zielgröße zu untersuchen und erlauben Aussagen im Untersuchungsbereich. Der Messbereich muss aber vorher festgelegt werden und somit muss für eine Erweiterung ein neuer Versuchsplan erstellt und bearbeitet werden. Die zwei wichtigsten Vertreter des RSM sind das Central Composite und das Box-Behnken Design (Abb. 3.4).
 - Central Composite Design (CCD). Neben den Eckpunkten werden hier Zentralpunkte und Sternpunkte genutzt. Hierdurch wird eine höhere statistische Sicherheit am Rand des Faktorraums erzielt. Gegenüber dem vollfaktoriellen Versuchsplan reduziert sich für 3 Faktoren die Versuchszahl auf 17 Punkte (einschließlich zwei Wiederholungen am Zentralpunkt). Dabei werden auch sogenannte Sternpunkte außerhalb des definierten Faktorraums untersucht.
 - Box-Behnken Design (BBD). Für dieses Design werden immer 3 Level je Faktor festgelegt. Damit reduziert sich der Versuchsaufwand im Fall von 3 Faktoren auf 15 Punkte (einschließlich drei Wiederholungen am Zentralpunkt).

Der entworfene Versuchsplan und das gewählte Modell zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Zielgröße und Faktoren stehen in einem Zusammenhang. Ein Versuchsplan kann dahingehend schon vor der Erfassung der eigentlichen Zielgrößen (Ergebnisse der Experimente) nach seiner Erstellung mit Hilfe der folgenden Kennzahlen kontrolliert werden [51].

- Varianz-Inflations-Faktor (VIF). Der VIF ist ein Hilfsmittel zur Beurteilung einer Korrelation zwischen zwei Faktoren. Der Idealwert liegt bei 1. Oberhalb von 5 sind die Effekte eines Faktors nur noch bedingt und oberhalb von 10 nicht mehr auswertbar (d. h., es besteht dann eine hohe Korrelation der Faktoren untereinander) [51].
- Fraction of Design Space (FDS). Wird die Vorhersagegenauigkeit über den Anteil des Faktorraums (engl. Fraction of Design Space (FDS)) aufgetragen erlaubt dies eine Aussage zur Genauigkeit des Versuchsplans. Der FDS bezeichnet dabei das Verhältnis des (betrachteten) Volumens zum gesamten Volumen des Faktorraums. Über den untersuchten Faktorraum variiert die Unsicherheit der Vorhersage, welche zu den Rändern hin maximal wird. Im FDS-Plot wird auf der Abszisse der kumulierte Anteil des Faktorraums und auf der Ordinate die Standardabweichung des Mittelwerts aufgetragen. Idealerweise ist die Kurve relativ flach (was eine entsprechende Stabilität der Unsicherheit bedeutet) und liegt unterhalb von 0,8.
- Lack of fit (LF) und pure error. Ein gutes Design des Versuchsplans bietet mindestens drei Freiheitsgrade für die fehlenden Anpassungen (engl. lack of fit) und vier Freiheitsgrade für den reinen Fehler (engl. pure error). Zusätzliche Freiheitsgrade verbessern die Unterscheidung zwischen guten und schlechten Modellen.

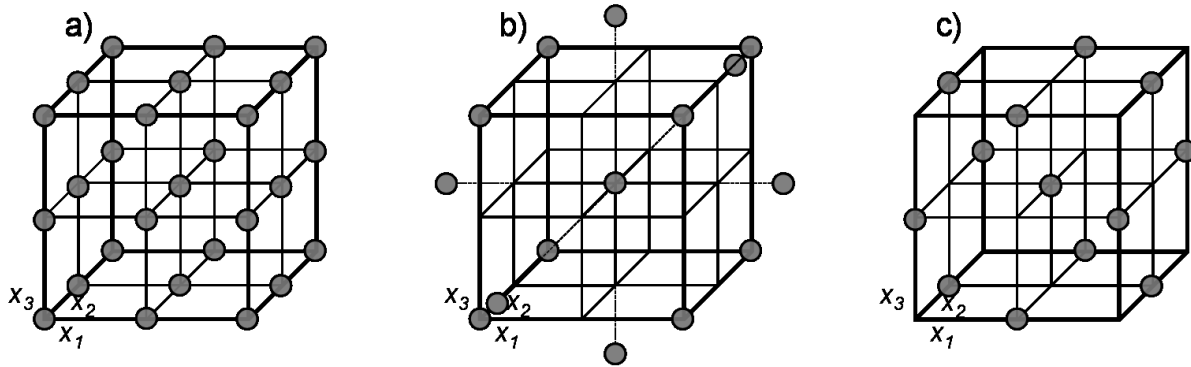


Abb. 3.4 Darstellung gängiger Versuchspläne aus dem Bereich statistischer Versuchsplanung am Beispiel von 3 Faktoren; a) vollfaktorieller Versuchsplan mit 27 Versuchspunkten; b) Central Composite Design mit 17 Versuchspunkten einschließlich der Wiederholungen am Zentralpunkt; c) Box-Behnken Design mit 15 Versuchspunkten einschließlich der Wiederholungen am Zentralpunkt

Nach der Durchführung der Experimente wird mit Hilfe von Regression ein (Beschreibungs-)Modell an die experimentell ermittelten Daten angepasst. Das Ergebnis ist dann beispielsweise ein quadratischer Zusammenhang zwischen Einfluss- und Zielgrößen entsprechend Gleichung (3.6). Die Güte des so erzeugten Modells kann mit Hilfe statistischer Prüfverfahren bewertet werden.

Die Effekte der Faktoren (auf die Zielgröße) und deren Wechselwirkungen können mit Hilfe verschiedener Methoden bestimmt werden. Eine solche Möglichkeit ist die Varianzanalyse (engl. Analysis of Variance (ANOVA)). Das Ziel dieser Analyse besteht darin, herauszufinden, ob ggf. deutlich werdende Unterschiede auf echten Effekten oder auf Zufall basieren [51]. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf wesentliche Größen, die zur Bewertung eines Modells hinsichtlich Güte und Vorhersagegenauigkeit relevant sind.

- Bestimmtheitsmaß (R^2). Der (reguläre) R^2 -Wert (Gleichung (3.7)) beschreibt die Güte des Modells (d. h., wie gut eine Zielgröße mit dem entsprechenden Modell vorhergesagt werden kann) und liegt zwischen 0 und 1. Dabei ist 1 der Idealwert. Der reguläre R^2 -Wert kann durch das Hinzufügen von Termen (zur Modellgleichung) grundsätzlich beliebig erhöht werden, auch wenn diese Terme statistisch nicht signifikant sind. Relevant sind in diesem Zusammenhang daher v. a. der bereinigte R^2 -Wert (engl. adjusted R^2 ($R^2_{ad.}$)) und der vorhergesagte R^2 -Wert (engl. predicted $R^2_{pre.}$) entsprechend Gleichung (3.8) bzw. (3.9). Im Gegensatz zum (reguläre) R^2 -Wert stagniert der bereinigte R^2 -Wert, wenn dem Modell unbedeutende Terme hinzugefügt werden, während der vorhergesagte R^2 -Wert sinkt. Als Faustregel gilt, dass die Differenz zwischen bereinigtem und vorhergesagtem R^2 -Wert kleiner als 0,2 sein sollte.

$$R^2 = 1 - \left(\frac{SSE}{SST} \right) \quad (3.7)$$

$$R^2_{ad.} = 1 - \left(\frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - k - 1} \right) \quad (3.8)$$

$$R^2_{pre.} = 1 - \left(\frac{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_{i,-i})^2}{SST} \right) \quad (3.9)$$

Darin ist y_i die Zielgröße, \bar{y} der Gesamtmittelwert und \hat{y}_i der vorhergesagte Wert für die Zielgröße. Die Anzahl an Einflussgrößen bzw. unabhängigen Variablen wird durch k und die Anzahl an Versuchen durch n erfasst. Die Gesamtvarianz des Versuchsplans (SST) kann entsprechend der Gleichungen (3.10) in die Residuenquadratsummen SSR bzw. SSE zerlegt und berechnet werden.

$$\overbrace{\sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}^{SST} = \overbrace{\sum_i^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}^{SSR} + \overbrace{\sum_i^n (y_i - \hat{y}_i)^2}^{SSE} \quad (3.10)$$

- *F*-Wert. Hier wird geprüft, inwieweit der gefundene Zusammenhang statistisch signifikant ist (Gleichung (3.11)). Je größer der *F*-Wert ist, desto größer ist die Streuung der Faktoren und damit gibt es umso eher signifikante Unterschiede zwischen diesen.

$$F = \frac{SSR}{SSE/(n - k)} \quad (3.11)$$

- *p*-Wert. Dieser Signifikanzwert beschreibt die statistische Wahrscheinlichkeit bei der Entscheidung, einen Effekt als wahr zu klassifizieren, zu irren. Dabei wird i. Allg. ein Effekt mit einem *p*-Wert von weniger als 0,05 als signifikant angesehen, während ein *p*-Wert von mehr als 0,1 als nicht signifikant bewertet wird; d. h., für *p*-Wert < 0,05 handelt es sich potenziell um wahre Effekte.
- Lack of Fit (LF). Je höher dieser Wert ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass das Modell die Daten nicht adäquat beschreibt. Gewünscht ist hier ein möglichst kleiner Wert und damit, dass das Modell die Daten gut fittet.

Darüber hinaus können mit Hilfe spezieller Diagramme potenzielle Gründe für Abweichungen zwischen Modell- und Messwerten ausgemacht werden. Ein Beispiel dafür ist die Auftragung des Vorhersagewerts über dem Messwert (engl. predicted vs. actual). In einer derartigen Auftragung können potenzielle Ausreißer leicht identifiziert werden. Eine Auftragung der Residuen (d. h. der Differenz zwischen Messwert und dem durch das Modell vorausgesagten Wert) über die Versuchspunkte erlaubt es beispielsweise, systematische Fehler (z. B. über die Messzeit) zu erkennen [51].

3.5 Verwendete (Prozess-)Kennzahlen

Die Massenkonzentration β_i und der Anteil einer Komponente i an der Trockensubstanz ω_i wurden bereits mit Gleichung (3.1) und (3.2) eingeführt. Weitere für diese Arbeit relevante Größen werden nachfolgend definiert.

Pentosanausbeute. Die Ausbeute $y_{j,i}$ eines Prozessschritts j kann mit Gleichung (3.12) und der Trockensubstanz $m_{TS,0}$ (des Ausgangsmaterials indiziert durch den Index 0) berechnet werden. Das Volumen V_j nach Prozessschritt j ist entsprechend der gewählten Pentosanalytik für flüssige bzw. feste Proben definiert (Kapitel 3.1.2). Das Ergebnis wird in Prozent bezogen auf die Masse angegeben und zeigt an, welcher Anteil einer Komponente i mit diesem Verfahren in der jeweiligen Zielfraktion (wieder-)gewonnen wird.

$$y_{j,i} = \frac{\beta_i V_j}{m_{TS,0} \omega_{i,0}} \quad (3.12)$$

Solubilisierungsgrad. Neben der Ausbeute ist der Solubilisierungsgrad $\sigma_{j,i}$ (in Prozent bezogen auf die Masse) eines Solubilisierungsverfahrens j von Relevanz (Gleichung (3.13)). Diese Größe beschreibt (analog zu einer Ausbeute) den Anteil einer Komponente i , der durch das jeweilige Verfahren verflüssigt bzw. in Lösung gebracht wird. Der Index 0 zeigt dabei an, dass es sich um das (im Regelfall feste) Ausgangsmaterial vor der Prozessierung handelt. Der Index 1 induziert die (feste) Probe nach dem Solubilisierungsschritt.

$$\sigma_{j,i} = 1 - \frac{m_{TS,1} \omega_{i,1}}{m_{TS,0} \omega_{i,0}} \quad (3.13)$$

Alternativ kann der (massenbezogene) Grad der Solubilisierung auch über die resultierende flüssige Phase nach einer entsprechenden Behandlung berechnet werden (Gleichung (3.14)). Dabei ist $\beta_{i,1}$ die Massenkonzentration von Stoff i im Volumen $V_{S,1}$ nach der Solubilisierung. Der Divisor ist der Gehalt an Stoff i vor der Behandlung (Index 0).

$$\sigma_{j,i} = \frac{\beta_{i,1} V_{S,1}}{m_{TS,0} \omega_{i,0}} \quad (3.14)$$

4. Charakterisierung der Bioethanolschlempe

Die im Getreide enthaltenen Pentosane durchlaufen im Prozess der Bioethanolproduktion verschiedene mechanische, thermische und (bio-)chemische Prozesse. Daher ist davon auszugehen, dass die Pentosane in der Schlempe nicht mehr oder nur z. T. in ihrer nativen Form bzw. im ursprünglichen Verbund (z. B. als Hemicellulose in Getreide) vorliegen.

4.1 Methodik

Für die Charakterisierung der Schlempe werden die in Kapitel 3 beschriebenen analytischen Methoden genutzt.

4.1.1 Zielsetzung

Für die Gewinnung von Pentosanen ist zunächst der jeweilige Gehalt im potenziellen Ausgangsstoff (hier: Schlempe) entscheidend. Darüber hinaus sind auch die anderen Bestandteile von Schlempe sowie deren Trockensubstanzgehalt für eine weitere Abtrennung von Interesse. Hinsichtlich ihrer Struktur ist die Größe der Pentosanmoleküle sowohl aus wissenschaftlicher Sicht aber insbesondere auch für mögliche Anwendungen interessant. Im Hinblick auf eine Pentosanabtrennung aus der Schlempe ist es zudem auch notwendig, die Art des Stoffgemisches (z. B. Suspension, Lösung), in dem die Pentosane vorliegen, zu bestimmen; d. h., es ist zu ermitteln, ob die Pentosane in der flüssigen Phase und/oder im Feststoffanteil der Schlempe auftreten. Mit Kenntnis dieser Größen und letztlich der Verteilung der Pentosane über die verschiedenen Phasen der Schlempe (d. h. fest, flüssig) können vielversprechende Verfahren bzw. ein Prozesskonzept abgeleitet werden.

4.1.2 Versuchsdurchführung

Ausgehend von dieser Zielsetzung leitet sich die Versuchsdurchführung ab, die im Folgenden beschrieben wird.

4.1.2.1 Charakterisierung der Schlempe

Der Gehalt an Pentosanen wird in Triplikaten ermittelt (Kapitel 3.1). Die anderen Schlempe-Bestandteile sowie der Trockensubstanzgehalt werden mit den analytischen Methoden aus Kapitel 3.3 bestimmt. Dazu wurden verschiedene Dünnschlempe-Proben von einem Bioethanolproduzenten bezogen und analysiert. Als Substrat (d. h. Edukt) für die Bioethanol- und damit Schlempe-Produktion wurden dabei je nach Produktionskampagne bzw. -zeitpunkt verschiedene Getreidearten (v. a. Roggen, Weizen, Triticale) in z. T. unbekanntem Anteil eingesetzt.

Zum Vergleich werden daher auch die jeweiligen Pentosananteile in den Substraten der Bioethanolproduktion ermittelt; d. h., es wurden dieselben Getreidearten untersucht, wie sie auch in der Bioethanolproduktion eingesetzt wurden. Da jedoch keine Stichproben an der Bioethanolproduktionsanlage genommen werden konnten, wurde das entsprechende Getreide über einen Saatguthersteller (d. h. entkoppelt von der Bioethanolproduktion) bezogen. Hinsichtlich der Zusammensetzung sind Diskrepanzen gegenüber dem tatsächlich eingesetzten Getreide somit nicht auszuschließen.

Neben der Dünnschlempe (DüS), wie sie im Bioethanolproduktionsprozess anfällt, wird auch die flüssige Phase (Überstand) und die feste Phase (Rückstand) der Schlempe analysiert, um die Verteilung der Bestandteile über die Phasen der Schlempe zu untersuchen. Dazu wird die Dünnschlempe einer Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifuge unterzogen, welche aufgrund der hohen Viskosität erschwert bzw. verlangsamt ist. Aus diesem Grund erfolgt zunächst eine Verdünnung mit Wasser respektive eine

wässrige Extraktion im Verhältnis 1:1 (w/w) bei 80 °C für 30 min. Anschließend kann die verdünnte Dünnschlempe (VDüS) mittels Zentrifugation mit 4950 g für 30 min bei 20 °C und Dekantieren in den flüssigen Überstand (ÜVDüS) und die feste Phase (RVDüS) getrennt werden. Abb. 4.1 zeigt dieses Vorgehen als Fließbild sowie die verwendeten Bezeichnungen bzw. Abkürzungen der einzelnen Fraktionen.

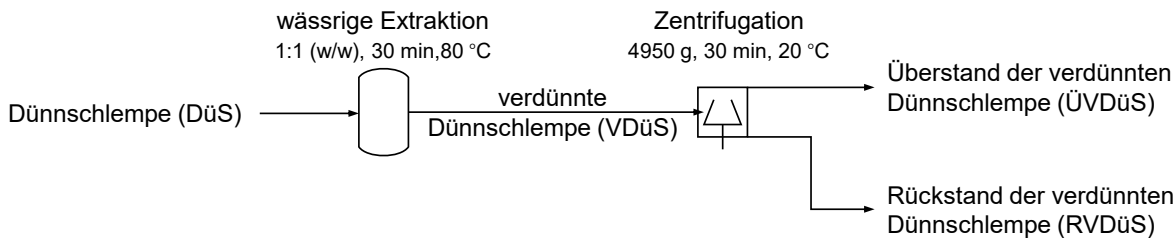


Abb. 4.1 Fraktionierung von Dünnschlempe mittels Zentrifugation und Einführung der verwendeten Abkürzungen

4.1.2.2 Charakterisierung der Schlempe-Pentosane

Zur weiteren Charakterisierung werden die (wasserlöslichen) Pentosane entsprechend der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise isoliert und mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie (SEC) untersucht. Da kommerziell keine pentosebasierten Standards mit einem Polymerisationsgrad über fünf ($DP > 5$) verfügbar sind, wird als Referenz das Polysaccharid Dextran (aus Glucosemonomeren) genutzt. Da es sich bei beiden Stoffgruppen um Polysaccharide handelt, gibt es strukturelle Ähnlichkeiten zwischen Dextranen und Pentosanen. Die Trennung mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) und damit die resultierenden Retentionszeiten können somit näherungsweise verglichen werden. Darüber hinaus werden zur Analyse der hochmolekularen Pentosanfraktionen auch Standards aus Polyethylenglycol (PEG) und Polyethylenoxid (PEO) genutzt; d. h., die isolierten Pentosane wurden zunächst mit Dextranstandards bekannter Molekülmasse verglichen und anschließend die Molmasse mittels einer Kalibrierung mit hochmolekularem PEG und PEO abgeschätzt. Dabei wurden die Standards aus Polyethylenglycol (PEG) bzw. Dextran entsprechend Tabelle 3.4 genutzt.

4.1.3 Versuchsplan

Schlempe-Chargen aus verschiedenen Produktionskampagnen und deren Fraktionen sowie relevante Getreideproben (Tabelle 4.1) werden im Hinblick auf die Zielsetzung (Kapitel 4.1.1) entsprechend der Versuchsdurchführung in Kapitel 4.1.2 auf den Pentosengehalt analysiert. Die Analysen erfolgten mindestens als Duplikate. Ziel ist es, Fraktionen mit erhöhtem Pentosengehalt zu identifizieren.

4.2 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Charakterisierung für einzelne Dünnschlempe-Chargen und deren Fraktionen nach einer Fest-Flüssig-Trennung dargestellt und diskutiert.

4.2.1 Charakterisierung der Dünnschlempe

4.2.1.1 Trockensubstanzgehalt

Ergebnisse. Tabelle 4.1 zeigt, dass die hier untersuchten Dünnschlempe-Chargen einen Trockensubstanzanteil (TS) von etwa 15 bis 17 Gew.-% aufweisen und somit der TS-Gehalt der verdünnten Dünnschlempe (VDüS) bei etwa 8 Gew.-% liegt. Die beiden nach der Fest-Flüssig-Trennung von verdünnter Dünnschlempe erhaltenen Fraktionen weisen entsprechend höhere (RVDüS ca. 20 Gew.-%)

bzw. niedrigere (ÜVDüS ca. 5 Gew.-%) TS-Gehalte auf. Dabei entfallen etwa 80 % der Feuchtmasse (FM) auf den Überstand (ÜVDüS). Die Trockensubstanz hingegen verteilt sich etwa zu gleichen Teilen auf die beiden Phasen; d. h., ca. 50 % der Gesamttrockensubstanz landet bei dieser Trennung im Überstand (ÜVDüS) respektive im Rückstand (RVDüS).

Tabelle 4.1 Verwendete Getreide- und Schlempe-Proben (Dünnschlempe (DüS), Überstand der verdünnten DüS (ÜVDüS) und fester Rückstand der verdünnten DüS (RVDüS) nach wässriger Extraktion bei 80 °C für 30 min und Zentrifugation mit 4950 g für 30 min bei 20 °C; ^a Mittelwert von Triplikaten mit Standardabweichung; ^b Mittelwert von Duplikaten mit Standardabweichung)

Probe (Substrat)	Probenahme / Lieferdatum	TS-Gehalt (Gew.-%)	Pentosangehalt (%TS)
Weizen	05.10.2020	86,7 ± 0,1 ^b	7,6
Weizenkleie	21.07.2022	88,9	19,0 ± 0,7 ^a
Roggen	05.10.2020	87,2 ± 0,0 ^b	9,2
Roggenkleie	21.07.2022	90,1	24,7 ± 0,8 ^a
DüS (Roggen)	25.01.2021	17,1 ± 0,0 ^a	-
ÜVDüS		7,5 ± 0,0 ^a	-
RVDüS		20,7 ± 1,1 ^a	-
DüS (Roggen)	28.04.2021	16,4 ± 0,2 ^b	19,1 ± 0,7 ^a
ÜVDüS		5,4	29,9 ± 0,8 ^a
RVDüS		19,9	9,8 ± 0,1 ^a
DüS (Triticale)	05.10.2021	15,9 ± 0,0 ^b	13,7 ± 0,4 ^b
ÜVDüS		4,7 ± 0,0 ^b	22,1
RVDüS		22,1 ± 0,1 ^b	6,3
DüS (Weizen, Triticale)	10.03.2022	16,1 ± 0,3 ^b	14,7 ± 0,5 ^b
ÜVDüS		4,9 ± 0,0 ^b	20,1 ± 0,2 ^b
RVDüS		21,6 ± 0,1 ^b	6,6 ± 0,3 ^b
DüS (Weizen)	07.06.2022	14,8 ± 0,0 ^b	15,9 ± 0,8 ^b
ÜVDüS		5,5 ± 0,1 ^b	25,4 ± 1,1 ^b
RVDüS		24,8 ± 0,1 ^b	8,0 ± 0,4 ^b
DüS (Weizen, Triticale)	19.10.2022	16,8 ± 0,03 ^a	14,0 ± 0,1 ^a
ÜVDüS		5,4 ± 0,4 ^a	21,4 ± 0,4 ^a
RVDüS		22,5 ± 0,1 ^a	5,8 ± 0,1 ^a
DüS (Weizen)	15.02.2023	15,6 ± 0,1 ^a	13,5 ± 0,1 ^a
ÜVDüS		4,4 ± 0,1 ^a	21,6 ± 0,2 ^a
RVDüS		23,2 ± 0,0 ^a	4,8 ± 0,5 ^a

Diskussion. Die Schwankungen des TS-Gehalts in der Dünnschlempe sind prozessbedingt und die zugrundeliegenden Zusammenhänge multikausal. Der TS-Gehalt wird nicht nur von der Fermentation, sondern auch von der beim Maischen zugegebenen Wassermenge beeinflusst. Darüber hinaus spielen auch die Menge an zugesetzter Hefe bzw. deren Wachstum, die Fermentationsdauer und nicht zuletzt die Abtrennung der Dünnschlempe eine Rolle und beeinflussen den resultierenden TS-Gehalt.

In der Literatur [10,52] wird in der Regel von geringeren TS-Anteilen für Dünnschlempen im Bereich von 5 bis 8 Gew.-% berichtet. Im Gegensatz dazu zeigt [9], in der mit einer vergleichbaren Dünnschlempe gearbeitet wurde, eine Schwankung des TS-Gehalts analog zu dieser Arbeit. Die Unterschiede

lassen sich, wie beschrieben, mit dem zugrundeliegenden Prozess der Bioethanolgewinnung erklären, über die insbesondere im industriellen Maßstab keine Details bekannt sind.

Die Ergebnisse der Fest-Flüssig-Trennung zeigen eine Anreicherung des Feststoffanteils im Rückstand (RVDüS) und somit eine Steigerung des TS-Gehalts in dieser Fraktion (gegenüber der VDüS). Grund hierfür ist die sich absetzende (ungelöste) Trockensubstanz, die etwa 50 % der gesamten Trockensubstanz ausmacht. Damit ist knapp die Hälfte der Dünnschlempe-Trockensubstanz gelöst oder so fein dispers, dass es (im Zuge der Zentrifugation) zu keinem Absetzen kommt.

Im Verlauf des Prozesses der Bioethanolgewinnung nimmt die Masse an (Getreide-)Trockensubstanz infolge des Stärkeabbaus (zu u. a. Ethanol) ab. Der Stärkeanteil im eingesetzten Weizen macht ca. 70 %TS (d. h. Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz (TS)) der Gesamtmasse aus und beträgt z. B. für Roggen ca. 65 %TS [53]. Ein Teil der abgebauten Substratmasse wird dabei als Hefe-Biomasse auf- bzw. umgebaut, wobei Kohlenstoffdioxid (CO₂) ausgeschieden wird. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Abnahme der (Getreide-)Trockensubstanz durch die Stärkedegradation überwiegt. Folglich sollte es zu einer Anreicherung der anderen TS-Bestandteile (neben der Stärke) wie Pentosanen (im Vergleich zum Substrat) kommen. Dies wird nachfolgend diskutiert [6].

4.2.1.2 Pentosangehalt

Ergebnisse. Pentosane sind mit ca. 14 bis 19 %TS in signifikanten Mengen in der untersuchten Schlempe zu finden (Tabelle 4.1). Dabei zeigt die roggenbasierte Dünnschlempe (DüS) deutlich höhere Pentosananteile (um ca. 30 % erhöht) als die Schlempen auf der Basis von Weizen und Triticale. In der Trockensubstanz des Überstands (ÜVDüS) zeigt sich ein (im Vergleich zur Dünnschlempe (DüS)) erhöhter Pentosananteil, während der Pentosangehalt im Rückstand (RVDüS) geringer ist. Die Werte für den Pentosangehalt im Substrat (d. h. Roggen und Weizen) liegen im Bereich von 7 bis 10 %TS und damit unterhalb des Pentosangehalts der resultierenden Schlempe.

Diskussion. Für die Pentosane kann davon ausgegangen werden, dass diese exklusiv aus dem eingesetzten Getreide stammen, da Mikroorganismen wie Hefen üblicherweise nicht die Fähigkeit besitzen, Pentosane zu synthetisieren. In der Literatur [6] werden Pentosananteile in Weizen-Dünnschlempe von 5 bis 7 %TS beschrieben. Im Vergleich dazu sind die hier ermittelten Pentosananteile hoch. Diese Ergebnisse decken sich jedoch mit dem in [9] veröffentlichten Wert von ca. 23 %TS für C5-Zucker nach saurer Hydrolyse (d. h. für Pentosane). Der dort veröffentlichte Wert beinhaltet jedoch nicht nur Pentosen, sondern auch organische Säuren. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass die hier ermittelten Werte für den Pentosangehalt geringfügig niedriger sind, da hier nur die Pentosen Xylose und Arabinose (entsprechend der Definition) berücksichtigt werden. Außerdem ist das eingesetzte Substrat in der Literaturstelle [9] nicht dokumentiert. Zudem unterscheidet sich auch die beschriebene analytische Methode zur Pentosanquantifizierung von dem hier angewandten Vorgehen. Die für Weizen, Roggen sowie Weizen- und Roggenkleie bestimmten Pentosananteile (Tabelle 4.1) stehen im Einklang mit Literaturwerten [54,55] (Tabelle 2.1).

Aus Tabelle 4.1 wird darüber hinaus ersichtlich, dass sich die Pentosane in der Trockensubstanz des Überstands (ÜVDüS) aus der Fest-Flüssig-Trennung anreichern (etwa um 30 bis 60 % bezogen auf den ursprünglichen Pentosananteil in der Dünnschlempe (DüS)). Dabei ist zu beachten, dass sich die Zusammensetzung der Trockensubstanz (TS) im Laufe des Bioethanolproduktionsprozesses (vom Substrat zur Schlempe) verändert. So werden u. a. Hefen zugesetzt, Stärke abgebaut und Glucose verstoffwechselt; d. h., die Trockensubstanz (TS) der resultierenden Schlempe ist deutlich anders zusammengesetzt als die ursprüngliche Getreide-TS. Dennoch kommt es zu der beschriebenen Anreicherung der Pentosane.

Die Löslichkeit von Pentosanen steigt im Prozess der Bioethanolherstellung [6]. Dies kann mit der durchlaufenen Prozessierung (u. a. Fermentation, Destillation) erklärt werden, die eine Freisetzung der Pentosane begünstigt (z. B. durch die Zerstörung des Lignocellulose-Verbunds). Darüber hinaus führen

die Bedingungen des Bioethanolprozesses (z. B. Säurezugabe bei der Verzuckerung) tendenziell zu kürzeren Pentosan-Molekülketten, die eine bessere Wasserlöslichkeit aufweisen [21]. Bei der hier durchgeführten Fest-Flüssig-Trennung landen ca. 75 bis 80 % der gesamten Dünnschlempe-Pentosane in der flüssigen Fraktion (ÜVDüS). Dabei handelt es sich um teils gelöste Pentosane, aber z. T. auch um ungelöste Vertreter, die noch in kleinsten Partikeln gebunden sind.

Etwa 20 bis 25 % der Dünnschlempe-Pentosane finden sich nach der Zentrifugation und dem Dekantieren im Retentat (RVDüS). Hier dürfte es sich um ungelöste Pentosane handeln, die noch in Partikeln gebunden sind. Bei diesen Feststoffpartikeln handelt es sich um Bruchstücke des eingesetzten Getreides, wie sie nach der Vermahlung, dem Maischen, der Fermentation und der Destillation vorliegen, und z. T. auch um Hefezellen. Eine Nasssiebung der (gesamten) Dünnschlempe mit Hilfe eines Siebturms hat gezeigt, dass die Größe der Dünnschlempe-Partikel im Bereich kleiner 1 mm liegt. Da die Massenbilanz für Pentosane über den Schritt der Fest-Flüssig-Trennung adäquat geschlossen werden kann, sind die hier erarbeiteten Ergebnisse als schlüssig zu bewerten.

Damit konnte verifiziert werden, dass es im Vergleich zum Substrat (Getreidekörner) zu einer Anreicherung der Pentosane (in der Schlempe) kommt. Grund hierfür ist v. a. der Stärkeabbau, während Pentosane gleichzeitig nicht oder kaum abgebaut werden. Infolgedessen ist der Pentosananteil in der resultierenden Dünnschlempe etwa doppelt so hoch wie im eingesetzten Korn. Dies gilt sowohl für Weizen als auch für Roggen und die jeweils dazugehörige Dünnschlempe (DüS). Eine derartige Anreicherung ist auch in der Literatur [6,5] für einen Bioethanolproduktionsprozess beschrieben.

4.2.1.3 Weitere Schlempebestandteile

Ergebnisse. Die weiteren Bestandteile der Schlempe wurden mit den in Kapitel 3.3 beschriebenen Methoden bestimmt. Die dazugehörigen Ergebnisse für die Fraktionen nach einer Fest-Flüssig-Trennung von Dünnschlempe (DüS) mittels Zentrifugation zeigt Tabelle 4.2. Proteine machen dabei den Hauptbestandteil (ca. 40 %TS) in der Dünnschlempe (DüS) aus. Diese reichern sich durch die Fest-Flüssig-Trennung im Feststoff (RVDüS) an. Neben den Pentosanen sind Polysaccharide wie Glucane (v. a. Cellulose, aber auch nicht abgebaute Stärke) und Monosaccharide (v. a. Glucose) in signifikanten Mengen in der Dünnschlempe-Trockensubstanz vorhanden. Die Summe dieser Nicht-Pentosan-Saccharide macht ca. 20 %TS der DüS aus. Während sich die Glucane etwa zu gleichen Teilen auf beide Phasen verteilen, finden sich die gut löslichen Monosaccharide überwiegend im Überstand der Schlempe (ÜVDüS) wieder. Dies gilt auch für die Asche (v. a. Salze), die etwa 14 %TS der Dünnschlempe-Trockensubstanz ausmacht. Die DüS-Lipide hingegen finden sich nach der Trennung fast vollständig im Feststoff (RVDüS) wieder. Darüber hinaus finden sich in der DüS v. a. Glycerin, Lignin und organische Säuren (z. B. Essigsäure), die in Tabelle 4.2 unter dem Begriff „Rest“ zusammengefasst sind. Dabei findet sich Lignin nach der Trennung nahezu vollständig im Feststoff (RVDüS) wieder, während annähernd das gesamte DüS-Glycerin im Überstand (ÜVDüS) vorzufinden ist.

Diskussion. Für eine Gewinnung bzw. Anreicherung der Pentosane müssen demnach verschiedene Stoffgruppen (u. a. Kohlenhydrate, Proteine, Salze) abgetrennt werden. Insbesondere Proteine und Asche (v. a. Salze) finden sich in ähnlichen Anteilen wie die Pentosane im flüssigen Überstand (ÜVDüS) und stellen somit eine Herausforderung für die Abtrennung der Pentosane dar. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Lösungsverhaltens (z. B. in Abhängigkeit vom pH-Wert) von Proteinen und deren Bausteinen (Aminosäuren) ist davon auszugehen, dass sich diese z. T. ähnlich zu den Pentosanen verhalten (z. B. werden bei einer Fällung mit Ethanol Proteine z. T. co-gefällt [9]).

Bei den übrigen Bestandteilen des Überstands (ÜVDüS) handelt es sich neben Lignin v. a. um Glycerin und Milchsäure. Hinsichtlich des Glycerins und der Milchsäure bestätigt die Literatur [56] die vergleichsweise hohen Anteile, deren Ursprung fermentative Prozesse während der Bioethanolproduktion sind. Die in der Schlempe analytisch nachgewiesenen organischen Säuren (z. B. Ameisensäure, Essigsäure) können mikrobiellen Ursprungs sein, können z. T. aber auch aus der Lignocellulose stammen [8].

Tabelle 4.2 Zusammensetzung der Dünnschlempe (DüS) und des Überstands (ÜVDüS) bzw. des Feststoffs (RVDüS) nach Verdünnung und Fest-Flüssig-Trennung (Trockensubstanz (TS); Mittelwert von Triplikaten mit Standardabweichung; Charge 02|23)

	TS-Gehalt^a	Monosaccharide^b	Pentosane^c	Glucane^d
	(Gew.-%)	(%TS)	(%TS)	(%TS)
DüS	15,6 ± 0,1 ^a	0,9	13,45 ± 0,11 ^a	3,7
ÜVDüS	4,4 ± 0,1 ^a	1,6	21,64 ± 0,17 ^a	4,9
RVDüS	23,2 ± 0,0 ^a	0,3	4,78 ± 0,54 ^a	3,7
	Proteine^e	Asche^f	Lipide^g	Rest^h
	(%TS)	(%TS)	(%TS)	(%TS)
DüS	42,0	14,1	4,7	21,2 ^{h1,3}
ÜVDüS	19,0	20,3	0,0	32,6 ^{h2}
RVDüS	48,4	11,0	5,7	26,1 ^{h4}

^a Gravimetrie: Gefriertrocknung

^b HPLC v. a. Glucose, Arabinose und Xylose

^c HPLC nach Hydrolyse mit 4 Gew.-% H₂SO₄, 1 h, 120 °C als freigesetzte Xylose und Arabinose

^d HPLC nach Hydrolyse mit 4 Gew.-% H₂SO₄, 1 h, 120 °C als freigesetzte Glucose

^e Kjeldahl: Faktor 6,25 DIN EN ISO 20483

^f Gravimetrie: 550 °C DIN EN ISO 18122

^g Soxhlet: DIN EN ISO 11085

^h Rest: u. a. organische Säure (z. B. Ameisen- und Essigsäure) qualitativ mittels HPLC;

Glycerin und Milchsäure als Summenparameter (ca. 10^{h1} bzw. 20 %TS^{h2}) mittels HPLC;

Lignin (11,6^{h3} bzw. 14,2 %TS^{h4}) mittels [37]

4.2.2 Charakterisierung der Dünnschlempe-Pentosane

Zur weiteren Charakterisierung werden die (wasserlöslichen) Pentosane entsprechend der in Kapitel 3.2 beschriebenen Vorgehensweise isoliert und mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie (SEC) untersucht.

4.2.2.1 Analyse mittels Größenausschlusschromatographie gegen Dextran

Ergebnisse. Die Ergebnisse für Roggen, Weizen und deren Kleie sowie Dünnschlempe sind qualitativ in Abb. 4.2 gegen Dextran dargestellt. Sowohl aus dem untersuchten Getreide als auch aus der resultierenden Dünnschlempe konnten polydisperse Pentosane mit einer breiten Molmassenverteilung isoliert werden.

- Für Weizen und Roggen (Abb. 4.2 a und c) zeigen sich im Chromatogramm tendenziell ähnliche Verläufe, die durch mehrere Peaks gekennzeichnet sind. Dabei treten bestimmte Peaks im Fall der Weizenprobe deutlicher hervor als im Fall der Roggenprobe. Die hier isolierten Weizenpentosane liegen in einem Molmassenbereich oberhalb von 180 Da und z. T. über 500 kDa (im Vergleich zu Dextran). Dies gilt auch für die isolierten Roggenpentosane.
- Auch für die Weizenkleie und die Roggenkleie zeigen sich im Bereich größer 180 Da (im Vergleich zu Dextran) ähnliche Verläufe mit einem bzw. drei klaren Peaks (Abb. 4.2 b und d). Auch oberhalb von 500 kDa (im Vergleich zu Dextran) zeigen beide Proben einen Ausschlag. Im Fall von Weizenkleie wird zudem ein weiterer Peak im Bereich unter 180 Da deutlich.
- Die isolierten Pentosane der Dünnschlempe (Abb. 4.2 e) zeigen hingegen nur einen deutlichen Peak oberhalb von 180 Da. Im Vergleich zu Dextran kann dieser Peak einer Molmasse von etwa 1200 Da (am Peakmaximum) zugeordnet werden. Der gleiche Peak findet sich auch in den Chromatogrammen der Ausgangsstoffe bzw. der Getreideproben und der dazugehörigen Kleie (Abb. 4.2 a und b).

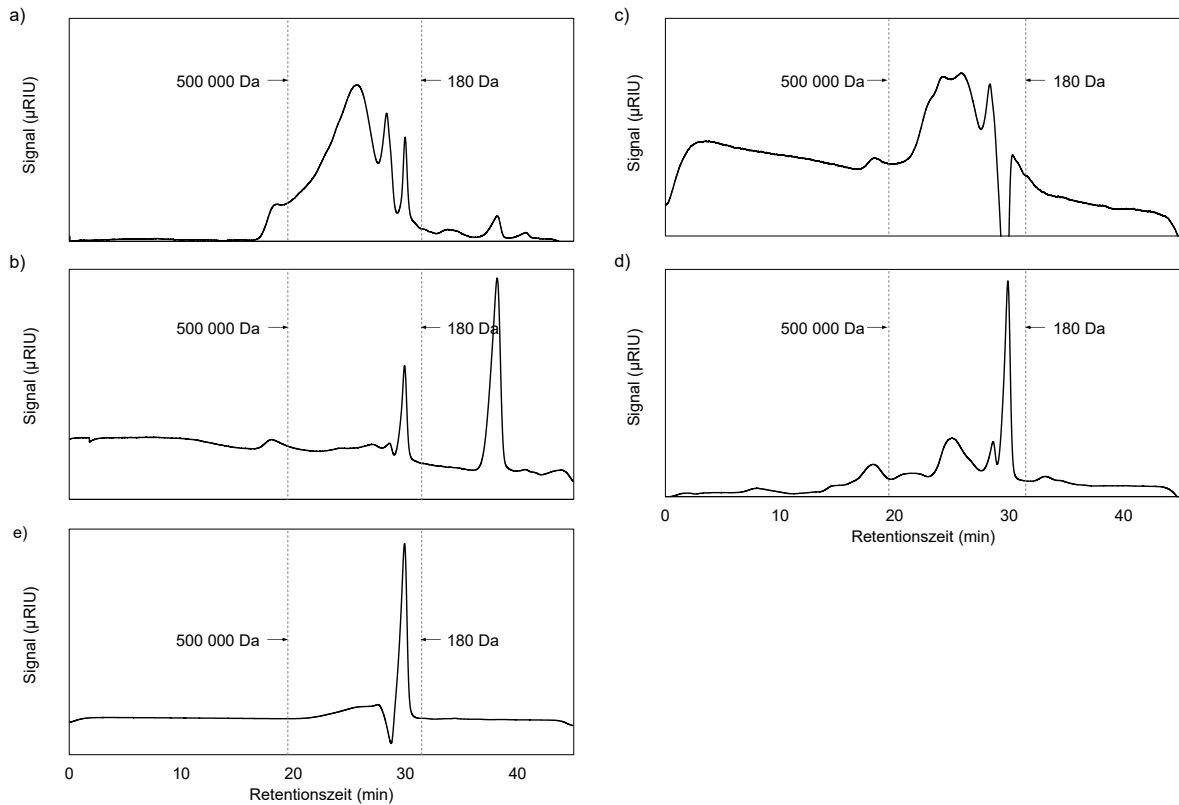


Abb. 4.2 Chromatogramme der Größenausschlusschromatographie (SEC); a) Weizenkörner; b) Weizenkleie; c) Roggenkörner; d) Roggenkleie; e) Dünnschlempe (Düs) aus Weizen (Laufmittel: wässrige 0,075 M Na_2HPO_4 ; qualitative Darstellung mit Dextranstandards bekannten Molekulargewichts)

Diskussion. Aus den Chromatogrammen (Abb. 4.2) wird ersichtlich, dass die Pentosane (relativ zu Dextran) v. a. im Molmassenbereich deutlich über 180 Da liegen und es sich somit um Oligo- bzw. Polysaccharide handelt. Für die Getreideproben (Roggen und Weizen) zeigen sich im Vergleich zu den Getreidefraktionen (Kleie) breitere Molmassenverteilungen mit mehreren Peaks. Sowohl die Korn- als auch die Kleieproben decken sich aber insbesondere im niedermolekularen Bereich (ca. 1200 Da am M_p ; d. h. bei einer Retentionszeit von etwa 30 min). Dies ist evident, da bei der Isolierung von Pentosanen aus dem Getreidekorn z. T. auch lösliche Kleiepentosane abgetrennt werden.

Die isolierten Schlempepentosane sind hingegen vergleichsweise rein (d. h., es ist nur ein (eindeutiger) Peak zu erkennen). Dieser liegt im eher niedermolekularen Bereich und deckt sich mit den Peaks in den Chromatogrammen für Getreide-Pentosane bzw. Getreidekleie-Pentosane. Vor dem Hintergrund der durchlaufenen Prozessierung in der Bioethanolproduktion erscheint es wahrscheinlich, dass v. a. (vergleichsweise) kurzkettinge Pentosane in der Schlempe identifiziert werden können und die anfänglich im Getreide vorhandenen langkettigen Pentosane abgebaut wurden. Folglich ist die Schlempe als Ausgangsmaterial für eine Gewinnung von hochmolekularen Pentosanen, wie sie z. T. in Getreidekörnern gefunden werden können, ungeeignet.

Im Vergleich zur Literatur [44,57] ordnen sich die hier gewonnenen Ergebnisse zur Molekülgröße bzw. dem Molekulargewicht von Pentosanen als plausibel ein. In [44] ist das massenbezogene Mittel der Molekulargewichte M_w für Roggen- und Weizenpentosane mit etwa 200 kDa bzw. 180 kDa (im Vergleich zu Dextran) dokumentiert. Das dort beschriebene Zahlenmittel M_n liegt hingegen nur bei knapp 22 kDa für wasserlösliche Roggenpentosane und bei ca. 38 kDa für Weizen (im Vergleich zu Dextran). Im Unterschied dazu wurden bei [57] deutlich höhere Werte für das Zahlenmittel M_n veröffentlicht (90 kDa für Roggen und 60 kDa für Weizen im Vergleich zu Dextran). Das gilt auch für das Massenmittel M_w der Roggenpentosane von 770 kDa, während für Pentosane aus Weizen knapp 250 kDa dokumentiert sind. Insbesondere bei dem Wert von 770 kDa ist jedoch unklar, wie dieser ermittelt wird,

da nur Dextranstandards bis 500 kDa eingesetzt wurden (d. h., die ermittelten Werte liegen z. T. deutlich außerhalb des Kalibrierbereichs) [57]. Eine derartige Extrapolation und die daraus resultierenden Werte sind grundsätzlich kritisch zu betrachten. Dennoch decken sich die Literaturwerte [44,57] in ihrer Größenordnung mit den hier erzielten Ergebnissen. Diskrepanzen sind schon aufgrund des teils unterschiedlichen Vorgehens bei der Pentosanisolierung zu erwarten und können letztlich auch mit dem verwendeten Getreide zusammenhängen (z. B. Sorte, Lagerung).

In [58] wurden ebenfalls wasserlösliche Pentosane aus Roggen und Weizen auf deren Molekulargewicht (relativ zu Dextranstandards) analysiert. Dabei wird von je zwei Pentosanfraktionen berichtet, die für Weizen und Roggen isoliert werden konnten. Die Chromatogramme (für Roggen und Weizen) sind ähnlich zu den hier gezeigten Ergebnissen und somit auch die resultierenden Molmassen. Das Massenmittel M_w der niedermolekularen Fraktion wird bei etwa 12 kDa und im Fall der hochmolekularen Fraktion bei 500 kDa identifiziert [58].

Für Weizenkleie wird in der Literatur [59] ein Molekulargewichtsbereich von 5 bis 20 kDa (im Vergleich zu Pullulan) angegeben. Eine andere Publikation [60] berichtet für wasserextrahierbare Pentosane aus Weizenkleie einen massenbezogenen Mittelwert M_w von ca. 450 kDa (gegen Pullulan). Für Roggenkleie wird das Massenmittel des Molekulargewichts M_w für wasserlösliche Pentosane hingegen mit 730 kDa angegeben [61]. Hier zeigen sich deutliche Diskrepanzen zu den hier ermittelten Werten. Diese Unterschiede können in den unterschiedlichen Analysebedingungen (SEC-Methode) und auch den jeweils genutzten Methoden zur Isolierung der Pentosane begründet liegen.

Neben den Getreideproben wurden in der vorliegenden Arbeit auch die wasserlöslichen Schlempepentosane isoliert und mittels SEC untersucht. Eine Studie [10] berichtet von einem durchschnittlichen massenbezogenen Molekulargewicht M_w von 70 kDa für wasserlösliche Pentosane aus weizenbasierter Schlempe (relativ zu Dextran). Im Vergleich dazu weisen die hier isolierten Pentosane geringere Molmassen von ca. 1200 Da am Peakmaximum M_p auf.

4.2.2.2 Analyse mittels Größenausschlusschromatographie gegen Polyethylenglycol

Bisher wurden nur qualitative Ergebnisse im Vergleich zu Dextranen gezeigt und diskutiert, die aber aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Pentosanen und Dextranen (beides Polysaccharide) aussagefähig sind. Für weiterführende Analysen der isolierten Pentosane wird eine Kalibrierung (insbesondere) bis in den hochmolekularen Bereich benötigt. Anhand dieser können dann auch das Zahlenmittel M_n und das Massenmittel M_w zur Beschreibung der Molmassenverteilung bestimmt werden. Aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von hochmolekularen Dextranstandards insbesondere oberhalb von 500 kDa wird für die Abschätzung der Molmasse auf Polyethylenglycol und Polyethylenoxid (PEG/PEO) bis in den Bereich von 1,2 MDa zurückgegriffen.

Ergebnisse. Die Chromatogramme zusammen mit den quantitativen Ergebnissen sind in Tabelle 4.3 für Roggen, Roggenkleie und Dünnschlempe dargestellt. Ausgehend davon ist die Verteilung der Molekülgröße polydispers. Im Vergleich zu den bereits diskutierten Chromatogrammen (Abb. 4.2) zeigen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den drei Proben.

- Für die Roggenpentosane (Tabelle 4.3 a) sind fünf Peaks im relevanten Bereich (d. h. im Bereich von Polysacchariden deutlich oberhalb von 100 Da) erkennbar. Die Molmassen der isolierten Pentosane liegen (im Vergleich zu Polyethylenglycol bzw. -oxid (PEG/PEO)) im Peakmaximum M_p bei bis zu 700 kDa; die kleinsten Polymere hingegen bei 2 kDa.
- Für Roggenkleie (Tabelle 4.3 b) bzw. die daraus isolierten Pentosane zeigen sich vier Peaks im Bereich oberhalb von 100 Da. Die maximale Molekülmasse (im Vergleich zu PEG/PEO am Peakmaximum) liegt bei 44 kDa.
- Für die Dünnschlempe bzw. die daraus isolierten Pentosane (Tabelle 4.3 c) zeigen sich im resultierenden Diagramm ebenfalls vier Peaks. Die (im Vergleich zu PEG/PEO) zugeordnete

Molmasse liegt unterhalb von Roggen und Roggenkleie bei maximal etwa 24 kDa am Peakextremum.

Diskussion. Im Vergleich zu Abb. 4.2 zeigt sich hier (Tabelle 4.3) eine bessere Auflösung in den Chromatogrammen für die isolierten Pentosane aus Roggen bzw. aus der Roggenkleie. Das Probenmaterial ist jedoch identisch (d. h. eine analoge Isolierung der Pentosane) und auch die genutzte chromatographische Säule ist gleich. Der Unterschied zwischen den Chromatogrammen besteht somit lediglich im eingesetzten Laufmittel (0,1 Gew.-% NaNO_3). Damit können die Chromatogramme untereinander für dieselbe Analyseverfahren (u. a. gleiches Laufmittel) zwar verglichen werden, aber eine absolute Aussage zur Molekülgröße muss kritisch gesehen werden.

Die hier ermittelten Werte decken sich dennoch mit den bereits in Kapitel 4.2.2.1 diskutierten Molekülmassen (z. B. für Roggenpentosane ein Wert von 90 kDa (für das Zahlenmittel M_n) [57]). Wird das Zahlenmittel M_n über alle 5 Peaks (Tabelle 4.3 a) ermittelt, ergibt sich hier ein Werte von 113 kDa. Allerdings wurde hier mit Polyethylenglycol bzw. -oxid (PEG/PEO) statt Dextran kalibriert. Aufgrund des deutlich unterschiedlichen molekularen Aufbaus von PEG/PEO im Vergleich zu Polysacchariden (und damit auch eines unterschiedlichen hydrodynamischen Durchmessers) ist ein abweichendes Ergebnis auch zu erwarten. Da (Pentosan-)Standards nicht zur Verfügung stehen, ist i. Allg. nur ein derartiger Vergleich möglich, um die Größe der Pentosanmoleküle abzuschätzen.

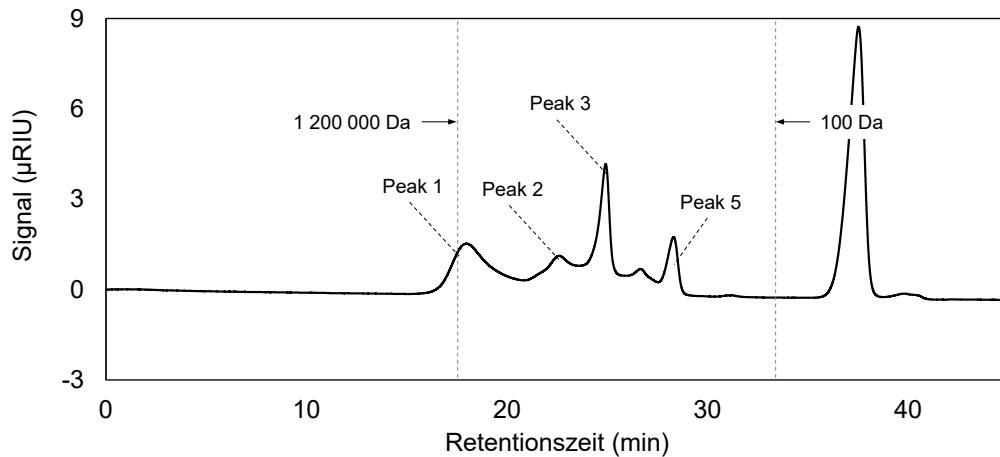
Die in der Literatur [57] beschriebenen (und zuvor bereits diskutierten) sehr hohen Werte für Pentosane aus Kleie (> 700 kDa) konnten hier nicht bestätigt werden. Im Vergleich zwischen Kleie und Korn (Tabelle 4.3 a und b) zeigt sich aber, wie auch schon in Abb. 4.2 eine gewisse Überschneidung der Chromatogramme (z. B. Peak 3). Dies kann durch den Kleianteil im Korn erklärt werden.

Hier (d. h. mit PEG/PEO) wurden nur Pentosane aus Roggen und dessen Nachprodukten untersucht. Über einen Vergleich zu den Ergebnissen aus Abb. 4.2 kann jedoch auf die Molekülgröße der Weizen- bzw. Weizenkleie-Pentosane geschlossen werden. Da die isolierten Pentosane aus Weizen- und Roggenkleie bzw. Weizen und Roggen ähnliche Chromatogramme zeigen, kann geschlussfolgert werden, dass die Molekulargewichte der Pentosane aus Weizen und Weizenkleie näherungsweise im Bereich der Werte aus Tabelle 4.3 a und b liegen.

Für die Schlempepentosane kann über die PEG/PEO-Kalibrierkurve eine Molmassenverteilung im Bereich von 2 bis 25 kDa (an den Peakmaxima) abgeschätzt werden. Im Vergleich zum Getreide sind die isolierten Pentosane aus Schlempe also relativ niedermolekular (Tabelle 4.3 c), wie schon bei der Analyse gegen Dextran diskutiert.

Tabelle 4.3 (Teil 1) Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie (SEC) mit den jeweiligen Chromatogrammen; a) Roggenkörner; b) Roggenkleie; c) Dünnschlempe aus Roggen (Laufmittel: wässrige 0,1 Gew.-% NaNO₃; gemessen gegen Polyethylenglycol (PEG) bzw. Polyethylenoxid (PEO) im Bereich 100 bis 1 200 000 Da; molekulare Masse am Peakmaximum M_p ; Zahlenmittel der Molmasse M_n ; Massenmittel der Molmasse M_w)

a) Roggen	M_p (Da)	M_n (Da)	M_w (Da)
Peak 1	693 568	311 192	526 560
Peak 2	45 409	46 688	53 483
Peak 3	12 595	13 392	14 507
Peak 4	4776	4556	4806
Peak 5	2054	2139	2180



b) Roggenkleie	M_p (Da)	M_n (Da)	M_w (Da)
Peak 1	44 312	59 312	104 109
Peak 2	16 990	18 985	19 374
Peak 3	12583	8515	10 047
Peak 4	2041	2096	2159

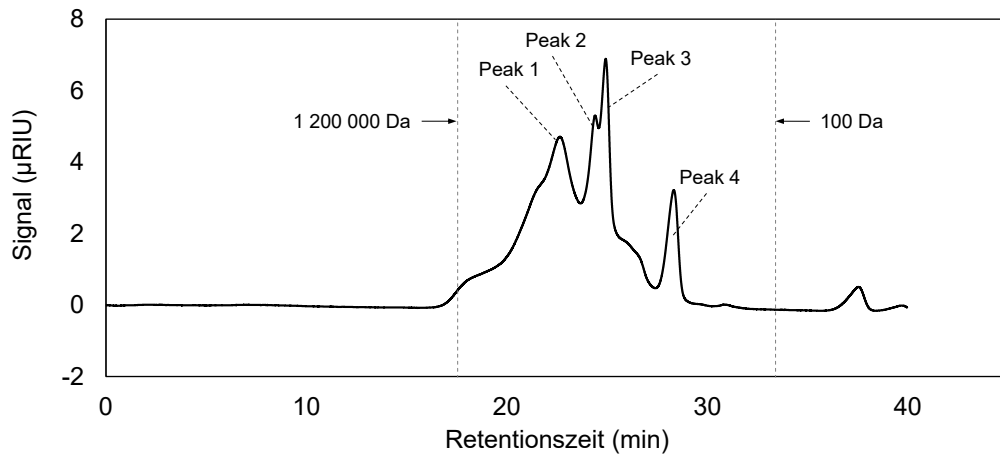
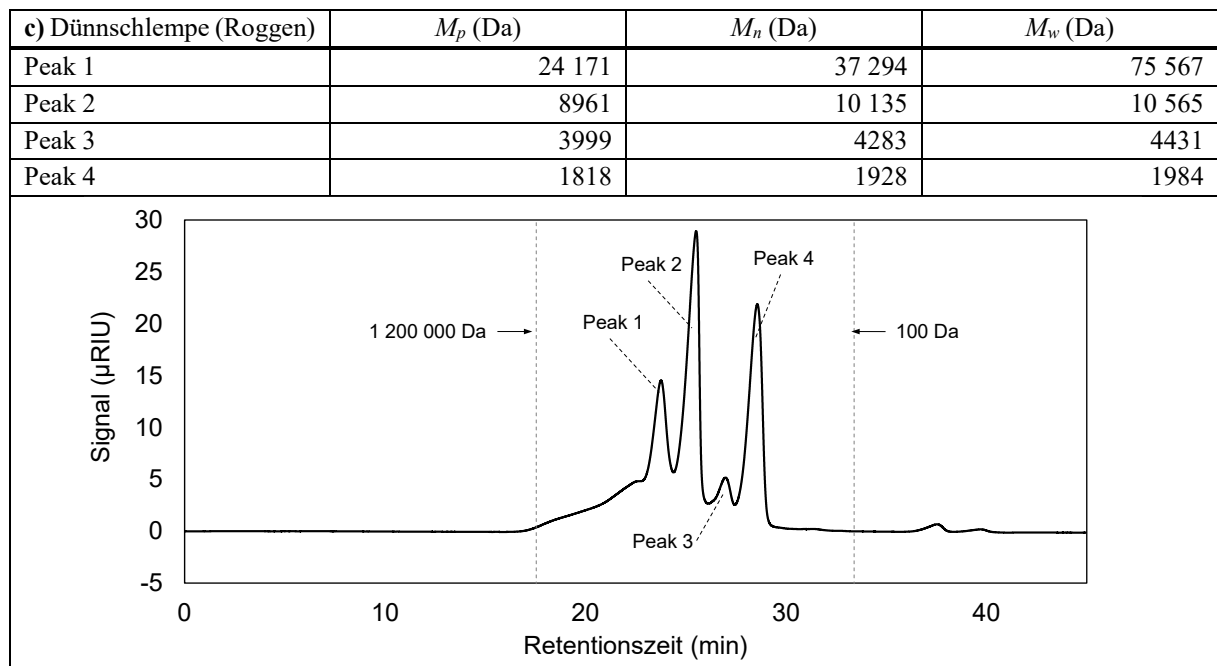


Tabelle 4.3 (Teil 2) Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie (SEC) mit den jeweiligen Chromatogrammen; a) Roggenkörner; b) Roggenkleie; c) Dünnschlempe aus Roggen (Laufmittel: wässrige 0,1 Gew.-% NaNO₃; gemessen gegen Polyethylenglycol (PEG) bzw. Polyethylenoxid (PEO) im Bereich 100 bis 1 200 000 Da; molekulare Masse am Peakmaximum M_p ; Zahlenmittel der Molmasse M_n ; Massenmittel der Molmasse M_w)



4.2.3 Verfahrensoptionen zur Pentosanabtrennung

Basierend auf den durchgeführten Analysen können potenzielle Verfahren zur Gewinnung von Pentosanen identifiziert und diskutiert werden. Pentosane sind demnach in signifikanten Mengen in der Dünnschlempe (DüS) vorhanden und erfahren gegenüber dem Substrat (Getreidekorn) im Laufe des Bioethanolproduktionsprozesses eine Anreicherung in der Trockensubstanz. Diese Anreicherung in der Dünnschlempe (DüS) beträgt im Falle des hier zugrundeliegenden Prozesses (je nach Charge) etwa 75 bis 130 % (bezogen auf das Substrat Getreide), womit sich der Pentosengehalt z. T. mehr als verdoppelt. Darüber hinaus können Pentosane durch einen ersten Trennschritt mittels Extraktion und Fest-Flüssig-Trennung in der flüssigen Phase (ÜVDüS) angereichert werden. Der Pentosengehalt steigt durch eine derartige Fest-Flüssig-Trennung um 40 bis 60 % mit einer Ausbeute (bezogen auf die DüS) von etwa 80 % auf ca. 23 %TS (z. B. Charge 10|21) in der flüssigen Phase (ÜVDüS). Damit ist die wässrige Extraktion bzw. die anschließende Fest-Flüssig-Trennung der Dünnschlempe (Abb. 4.1) ein zweckdienlicher und zielführender erster Prozessschritt hin zu einer Pentosananreicherung.

Für Proteine ist dokumentiert, dass über 70 % der Proteine in der Dickschlempe (Abb. 1.1) ungelöst und somit in Partikeln gebunden oder auch als Aggregate vorliegen [9]. Dies kann qualitativ auch auf die hier untersuchte Dünnschlempe übertragen werden. Im Fall der vorliegenden Arbeit kommt es durch die Fest-Flüssig-Trennung primär zur Abscheidung eines proteinreichen Feststoffs (Tabelle 4.2). Dies erklärt u. a. die Anreicherung der Pentosane in der flüssigen Phase. Proteine sind also ein Bestandteil, der zumindest teilweise über eine Fest-Flüssig-Trennung von den Pentosanen getrennt werden kann. Zur weiteren Anreicherung ist (mindestens) ein zusätzlicher Prozessschritt notwendig, um neben Wasser auch die anderen Bestandteile abzutrennen und den Pentosananteil weiter zu erhöhen (d. h. eine Aufreinigung). Tabelle 4.2 zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Dünnschlempe-Fractionen hinsichtlich anderer Stoffe, die neben den Pentosanen auftreten und die es möglichst zu entfernen gilt. Im Dünnschlempe-Überstands (ÜVDüS) würde dies v. a. eine Abtrennung von Proteinen und Asche (z. B. Salze) bedeuten.

Gleichzeitig bleiben dabei etwa 20 % der Pentosane im Feststoffanteil (RVDüS) zurück. Dabei handelt es sich tendenziell auch um unlösliche bzw. noch in der Lignocellulosestruktur eingebundene Makromoleküle. Daher müssen diese unlöslichen Pentosane mit Hilfe geeigneter Verfahren in Lösung gebracht werden (Solubilisierung), wenn diese auch verfügbar gemacht werden sollen. Im Anschluss daran können dann möglichst alle Pentosane aus der Dünnschlempe (lösliche und zuvor unlösliche Anteile) mit der flüssigen Phase abgetrennt werden. Damit bietet sich eine Solubilisierung als potenzieller weiterer Prozessschritt an.

Vor diesem Hintergrund können die in Abb. 4.3 dargestellten Prozessschritte abgeleitet werden, um Pentosane aus der Dünnschlempe anzureichern und potenziell zu isolieren. Ausgangspunkt ist die Dünnschlempe (DüS), wie sie in einem Bioethanolproduktionsprozess nach einem Dekanter anfällt.

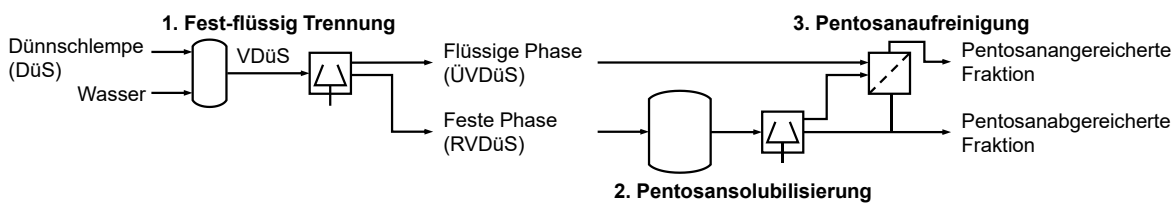


Abb. 4.3 Verfahrensoptionen in einem potenziellen Prozess zur Gewinnung von Pentosanen aus Bioethanol-Dünnschlempe (verdünnte Dünnschlempe (ÜVDüS))

Eine derartige Pentosangewinnung gilt es in den folgenden Kapiteln systematisch zu betrachten und dafür die einzelnen Prozessschritte, für die teils unterschiedliche Verfahren infrage kommen, experimentell zu untersuchen. Zunächst erfolgt dazu die Untersuchung einer Fest-Flüssig-Trennung der Dünnschlempe als möglicher erster Prozessschritt (Kapitel 5). Aus dem abgetrennten Feststoff wird dann versucht, die noch darin enthaltenen ungelösten Pentosane zu verflüssigen (Kapitel 6). Gleichzeitig kann mit der Fest-Flüssig-Trennung eine mit Pentosanen angereicherte flüssige Phase gewonnen werden, die dann einer weiteren Aufreinigung zur Erhöhung des Pentosananteils unterzogen wird (Kapitel 7). Das bildet dann die Basis für einen entsprechenden Prozess (Kapitel 8).

5. Fest-Flüssig-Trennung zur Pentosananreicherung

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass eine Fest-Flüssig-Trennung von Dünnschlempe mittels Zentrifugation zur Anreicherung von Pentosanen in der flüssigen Phase genutzt werden kann. Daher wird nachfolgend dieser mögliche erste Schritt einer Pentosangewinnung genauer untersucht (Abb. 5.1). Die übergeordneten (synergetischen) Ziele der hier durchgeführten Experimente sind:

- Abtrennung unlöslicher, proteinreicher Bestandteile aus der Dünnschlempe, um eine mit Pentosanen angereicherte flüssige Phase zu erhalten.
- Abtrennung partikulärer Bestandteile (d. h. eine Klärung), um eine weitere Aufarbeitung der flüssigen Phase bzw. der gelösten Pentosane mittels Fällung oder Filtration (Kapitel 7) zu ermöglichen bzw. zu erleichtern.
- Untersuchung der Verteilung von Pentosanen über die Partikelfractionen der Dünnschlempe, um potenziell pentosanreiche Partikelfractionen zu identifizieren.

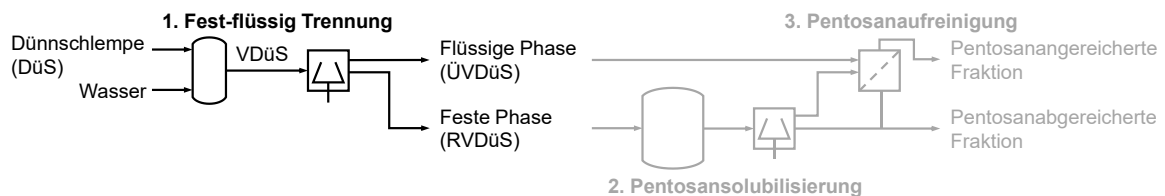


Abb. 5.1 Fest-Flüssig-Trennung zur Pentosangewinnung aus Dünnschlempe (DüS) bzw. verdünnter Dünnschlempe (VDüS) nach Extraktion mit Wasser bei 80 °C (grau: Prozesspfad wird hier nicht untersucht)

Für eine Fraktionierung von Suspensionen (hier: Dünnschlempe) stehen verschiedene Trennverfahren zur Verfügung. Thermische Verfahren sind in der Regel vergleichsweise energieintensiv und in diesem Kontext nicht zielführend, da eine Klärung der flüssigen Phase erreicht werden soll; d. h., hier ist insbesondere die flüssige Phase von Interesse, die typischerweise mittels thermischer Verfahren durch Verdampfung abgezogen wird. Die gelösten Komponenten (u. a. Pentosane) können so nicht voneinander getrennt werden, sondern bleiben als Feststoffgemisch zurück.

Demgegenüber sind mechanische Verfahren tendenziell geeignet, um die gelösten Bestandteile vom Feststoffanteil der Schlempe zu trennen. Im Fall von Fest-Flüssig-Trennungen kann zwischen Dichtentrennverfahren und Filtrationsverfahren unterschieden werden. Beide Verfahren werden nachfolgend experimentell untersucht.

- Erstere basieren auf dem Dichteunterschied zwischen Feststoff und Flüssigkeit; d. h., partikuläre Feststoffe können entweder mit einem Schwerfeld durch Sedimentation oder ggf. durch Flotation entgegen der Richtung eines Schwerfelds abgeschieden werden.
- Zweitere basieren auf einem mechanischen Größenaufschluss (d. h. dem Rückhalt durch einen Filter bzw. eine Membran). Insbesondere im Fall von Membranen mit kleinen Porengrößen unterhalb von 1 µm spielen aber auch weitere Effekte eine Rolle bei der Trennung (z. B. Diffusion oder elektrostatische Abstoßung durch die Membran) [62].

5.1 Trennung aufgrund unterschiedlicher Dichte

Nachfolgend wird eine potenzielle Abtrennung bzw. Anreicherung von Pentosanen aus Dünnschlempe (DüS) mit Hilfe von Dichtentrennverfahren (hier: Zentrifugation) untersucht.

5.1.1 Hintergrund

Kolloide Partikel mit einer Größe von unter 1 μm sedimentieren nicht mehr in technisch realisierbaren Absetzzeiten (z. B. Absetzgeschwindigkeit ca. 0,5 m/a für Partikelgrößen von 0,1 μm) [63]. Zur Verbesserung der Trennbarkeit von derartigen Suspensionen kann daher eine Vorbehandlung genutzt werden. Eine solche Behandlung kann für kleine Partikel (< 100 μm) eine Abscheidung aus der Flüssigkeit überhaupt erst ermöglichen, mindestens aber erleichtern. Dabei ist es das Ziel, eine Agglomeration der (kleinen) Partikel zu einem größeren Verbund zu erreichen, der dann leichter abgetrennt werden kann. Dies kann durch den Einsatz von Hilfsstoffen erreicht werden, die in kolloiden Suspensionen eine Teilchenvergrößerung bewirken (Flockung). Bei einer Klärung mittels Flockung treten mitunter verschiedene Mechanismen auf, die in der Praxis z. T. simultan ablaufen und nicht immer klar getrennt werden können.

- Flockung. Unter einer Flockung ist der Zusammenschluss (Agglomeration) von Partikeln und Kolloiden (d. h. kleinsten Partikeln mit 1 bis 1000 nm) in Suspensionen zu größeren Teilchen zu verstehen. Dabei findet (im Gegensatz zu einer Fällung) kein Phasenübergang statt. Die abzuscheidenden Stoffe koagulieren miteinander (d. h., sie bilden Klumpen), wobei Flockungsmittel diesen Prozess unterstützen, indem die Oberflächenladungen der (kleinen) Partikel abgeschirmt werden und diese sich deshalb aneinanderlagern können. Im Gegensatz zu derartigen Flockungsmitteln spielt bei Flockungshilfsmitteln die Abschirmung von (abstoßenden) Ladungen zwischen den kolloiden Partikeln eine untergeordnete Rolle. Durch das gleichzeitige Binden an mehrere Teilchen fungieren Flockungshilfsmittel als Brückenbildner zwischen einzelnen Partikeln und unterstützen so die Bildung von Agglomeraten [62–64].
- Adsorption. Eine Anlagerung von Stoffen an der Grenzfläche zwischen flüssiger Phase (hier: Dünnschlempe) und der Feststoffoberfläche des Hilfsstoffes wird als Adsorption bezeichnet. Hierbei spielen v. a. Van-der-Waals-Kräfte (Physisorption) eine Rolle. Daneben können Stoffe z. T. auch über chemische Bindungen an die Oberfläche gebunden werden (Chemisorption) [65].
- Einschluss von Partikeln. In die gebildeten Flocken oder porösen Hilfsstoffe können kleinste Partikel eingeschlossen werden, sodass diese mitgerissen werden und beispielsweise in einem Schwerefeld zur Sedimentation gebracht werden können [66].

Diese Mechanismen können die Trennung von Feststoff und Flüssigkeit mittels mechanischer Verfahren erleichtern. Teilweise können dabei auch gelöste organische Moleküle und Ionen eingelagert werden und so letztlich mit dem Klärungsmittel abgeschieden werden.

In den hier durchgeführten Versuchen werden exemplarisch Bentonit und Kieselgur als Flockungshilfsmittel eingesetzt. Diese mineralischen Flockungshilfsmittel sind in großer Menge vorhanden bzw. verfügbar und werden beispielsweise bei der Lebensmittelverarbeitung bereits vielfach eingesetzt (z. B. zur Saft- oder Weinklärung) [67]. Auch für die Gewinnung von Pentosanen aus Getreidekleie wurden derartige Stoffe (z. B. Bentonit [20]) bereits eingesetzt. Deren klärende Wirkung basiert v. a. auf der Adsorption und dem Mitreißen von Stoffen an deren vergleichsweise großer spezifischer Oberfläche.

5.1.2 Methodik

Untersucht wird die Fraktionierung von Dünnschlempe mittels Zentrifugation ohne Flockungshilfsmittel und unter Einsatz von derartigen Hilfsstoffen (hier: Bentonit und Kieselgur).

5.1.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Das Ziel ist es, mit Hilfe der Zentrifugation eine Anreicherung der Pentosane in der flüssigen Phase (ÜVDÜS) zu erreichen und gleichzeitig partikuläre Stoffe möglichst abzuscheiden; d. h., den Pentosananteil gegenüber dem Feed (Dünnschlempe) zu erhöhen und die Trübung zu reduzieren.

Zentrifugationszeit. Zunächst wird untersucht, wie sich die Feststoffabscheidung in Abhängigkeit von der Dauer der Zentrifugation verhält und ob sich dadurch der Pentosananteil in der flüssigen Phase (weiter) erhöhen lässt. In diesem Zusammenhang wird auch untersucht, welche Partikelgrößenverteilung sich für die jeweilige flüssige Phase ergibt (d. h., welche Partikelgrößen abgeschieden werden). Daraus kann dann ggf. abgeleitet werden, ob auch über die Partikelgröße potenziell eine Pentosananreicherung erfolgen kann.

Flockungshilfsmittel. Auch wird der Einsatz von Hilfsstoffen zur Verbesserung des Absetzverhaltens von partikulären Komponenten in der Dünnschlempe untersucht. Dabei wird geprüft, ob so eine (zusätzliche) Pentosananreicherung erreicht und gleichzeitig die flüssige Phase geklärt werden kann (d. h. ein Abscheiden des partikulären Feststoffs aus der Suspension). Als Kenngröße zur Beurteilung des Grads der Klärung wird die Trübung des Überstands (flüssige Phase) betrachtet. Da die Trübung (Opazität) u. a. durch kleine Partikel hervorgerufen wird, ermöglicht dieser Messwert eine Aussage zum Grad der Abscheidung von Feststoffpartikeln aus der flüssigen Phase.

5.1.2.2 Versuchsdurchführung

Im Labormaßstab wird für die Fest-Flüssig-Trennung eine Zentrifuge (Tabelle 3.2) verwendet und in allen Fällen mit deren maximaler relativer Zentrifugalbeschleunigung (RCF) von 4950 g gearbeitet. Die native Dünnschlempe (DüS) wird zunächst mit Wasser verdünnt (1:1 w/w) und dispergiert, um die Viskosität zu senken. Diese verdünnte Dünnschlempe (VDÜS) ist das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche.

Zur Bewertung der Klärung wird die Trübung herangezogen, deren Bestimmung mit einem Trübungsmessgerät (Hach, 2100P) erfolgt. Das zugrundeliegende Messprinzip ist im Anhang 0 beschrieben.

Neben der Trübung wird auch der Pentosangehalt des sedimentierten Feststoffs für repräsentative Proben entsprechend Kapitel 3.1 analysiert, um die Anreicherung der Pentosane infolge der Feststoffabscheidung zu untersuchen. Damit kann auch (qualitativ) auf den Pentosangehalt im geklärten Überstand geschlossen werden.

Zentrifugationszeit. Für diese Versuchsreihe werden zunächst ca. 40 mL verdünnte Dünnschlempe (VDÜS) in einem 50 mL Zentrifugenröhrchen mittels Überkopfschüttler für 15 min bei Raumtemperatur dispergiert. Im Anschluss erfolgt eine Zentrifugation bei 4950 g für unterschiedliche Zeitintervalle von 0 bis 90 min. Nach Ablauf der jeweiligen Zeit wird die Trübung im Überstand (ÜVDÜS) gemessen.

Darüber hinaus wird die Partikelgrößenverteilung im Überstand für eine Zentrifugationszeit von 15 und 30 min bestimmt. Dies erfolgt mit Hilfe eines Partikelgrößenanalysators, dessen Messprinzip auf Laserbeugung basiert (Anhang 0).

Flockungshilfsmittel. Die Zentrifugation der verdünnten Dünnschlempe (VDÜS) wird nach Einsatz von Flockungshilfsmitteln (Tabelle 5.1) mit unbehandelter (verdünnter) Dünnschlempe verglichen. Neben der Menge an zugegebenen Flockungshilfsmitteln bzw. der Konzentration wird auch die Quellzeit variiert; d. h., die Zeit, die für das Eindringen von Flüssigkeit in einen Festkörper und die dadurch ausgelöste Volumenvergrößerung gewährt wird. Für diese Versuche werden ca. 40 mL VDÜS in 50 mL Zentrifugenröhrchen zunächst in einem Überkopfschüttler für 15 min bei Raumtemperatur dispergiert. Anschließend erfolgt die Zugabe des Flockungshilfsmittels und das Zentrifugenröhrchen wird nach Ablauf der jeweiligen Quellzeit erneut im Überkopfschüttler bei Raumtemperatur gemischt. Anschließend erfolgt eine Zentrifugation (bei 4950 g) für 20 min und die Messung der Trübung im geklärten Überstand der Dünnschlempe.

5.1.2.3 Versuchsplan

Tabelle 5.1 zeigt den Versuchsplan mit zwei Versuchsreihen, die zur Erreichung der Zielsetzung (Kapitel 5.1.2.1) durchgeführt wurden.

Tabelle 5.1 Versuchsplan zur Fest-Flüssig-Trennung von VDüS mittels Zentrifugation mit 4950 g; eingesetzte Flockungshilfsmittel und variierte Parameter (verdünnte Dünnschlempe (VDüS))

Versuchsreihe 1		Ziel: Untersuchung des Einflusses der Zentrifugationszeit	
Zentrifugationszeit	0 bis 100 min		
Feed	VDüS		
Versuchsreihe 2		Ziel: Untersuchung des Einflusses von Flockungshilfsmitteln	
Zentrifugationszeit	20 min		
Feed	VDüS		
Flockungshilfsmittel	Hersteller, Artikelnummer	Konzentration (g(Flockungshilfsmittel)/L(VDüS))	Quellzeit (min)
Bentonit	Roth, 0113.3	0 bis 20	0 bis 120
Kieselgur (Celite® 545)	Roth, 0011.2	0 bis 20	-

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

5.1.3.1 Zentrifugationszeit

Zuerst werden die Ergebnisse der Trübungsmessung und der Pentosanquantifizierung vorgestellt. Danach wird auf die Partikelgrößenmessung eingegangen.

Trübung und Pentosane. Nachfolgend werden die entsprechenden Resultate präsentiert und vertieft diskutiert.

Ergebnisse. Abb. 5.2 zeigt die Ergebnisse der Trübungsmessung im Überstand der Dünnschlempe (ÜVDüS) für verschiedene Zentrifugationszeiten. Während die verdünnte Dünnschlempe (VDüS) bereits mit bloßem Auge erkennbar trüb und intransparent ist (≥ 1000 NTU), kann durch eine Zentrifugation von weniger als 15 min eine sichtbare Klärung erreicht werden. Für längere Zentrifugationszeiten (≥ 15 min) zeigt sich eine hyperbolische Abnahme der Trübung. Die gemessenen Trübungsmesswerte sind ab etwa 60 min Zentrifugation näherungsweise konstant und liegen dann bei etwa 250 NTU.

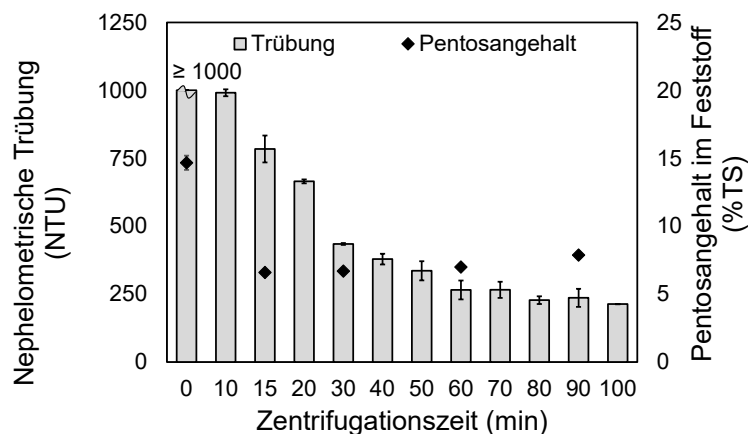


Abb. 5.2 Klärung von Dünnschlempe; Trübung des Überstands der verdünnten Dünnschlempe (ÜVDüS) und Pentosangehalt im festen Rückstand (RVDüS) nach Zentrifugation mit 4950 g für verschiedene Zentrifugationszeiten ohne Flockungshilfsmittel (Mittelwert von Duplikaten mit Standardabweichung als Fehlerbalken)

Darüber hinaus zeigt Abb. 5.2 den Pentosangehalt im sedimentierten Feststoff nach ausgewählten Zentrifugationszeiten. Im Vergleich zur VDÜS ($t = 0$) sinkt der Pentosangehalt im festen Rückstand (RVDÜS) ab. Wird der Pentosangehalt im RVDÜS über die zunehmende Zentrifugationszeit betrachtet, steigt dieser wieder geringfügig an.

Diskussion. Eine lange Verweilzeit in der Zentrifuge führt sukzessive zu einer sichtbaren Klärung der verdünnten Dünnschlempe (VDÜS). Im Vergleich zum Pentosananteil in der verdünnten Dünnschlempe (VDÜS) von $14,7 \pm 0,5$ %TS ($n = 2$) sinkt deren Anteil im sedimentierten Feststoff erheblich und liegt für eine Zentrifugation von 15 min bei $6,6 \pm 0,3$ %TS ($n = 2$). Damit werden durch die Zentrifugation bis zu 25 % der Dünnschlempe-Pentosane abgeschieden, die dann nicht im ÜVDÜS verfügbar sind. Daraus folgt, dass zunächst v. a. (größere) Partikel sedimentieren, die vergleichsweise wenig Pentosane enthalten. Durch eine längere Zentrifugation steigt der Pentosangehalt im sedimentierten Feststoff und liegt dann nach 90 min Zentrifugation bei $7,9 \pm 0,3$ %TS ($n = 2$). Folglich setzen sich im Laufe der Zentrifugation auch kleinere, evident pentosanhaltige Partikel ab, die eine Steigerung des Pentosangehalts im sedimentierten Feststoff (RVDÜS) bewirken. Folglich muss für eine lange Zentrifugation dann auch der Pentosangehalt im geklärten Überstand sinken. Damit handelt es sich bei diesen kleinen und später sedimentierten Schlempebestandteilen um Partikel mit ungelösten Pentosanen in (vergleichsweise) erhöhter Konzentration.

Partikelgröße. Um diese nach längerer Zentrifugation sedimentierten Partikel näher zu charakterisieren, wird der Überstand (ÜVDÜS) nach 15 bzw. 30 min Zentrifugationszeit mit Hilfe von Laserbeugung (Anhang 0) auf die Partikelgröße analysiert.

Ergebnisse. Abb. 5.3 zeigt die Ergebnisse dieser Partikelgrößenmessung als Summenverteilung (Abb. 5.3 a) und als Dichteverteilung (Abb. 5.3 b). Die Größe der untersuchten Schlempepartikel liegt demnach im Bereich von 0,4 bis etwa 10 μm . Für eine kürzere Zentrifugationszeit (15 min) finden sich Partikel mit bis zu 10 μm im Überstand (ÜVDÜS) (Abb. 5.3 b). Diese größeren Partikel werden im Fall der längeren Zentrifugation (30 min) ebenfalls abgeschieden und die Partikelgröße im Überstand beträgt dann nur noch maximal ca. 6 μm . Aus der Summenverteilung in Abb. 5.3 a folgt zudem, dass für eine Zentrifugationszeit von 15 min ca. 45 % der Partikel im ÜVDÜS kleiner als 1 μm sind, während bei einer Zentrifugationszeit von 30 min ca. 60 % der Partikel kleiner als 1 μm sind.

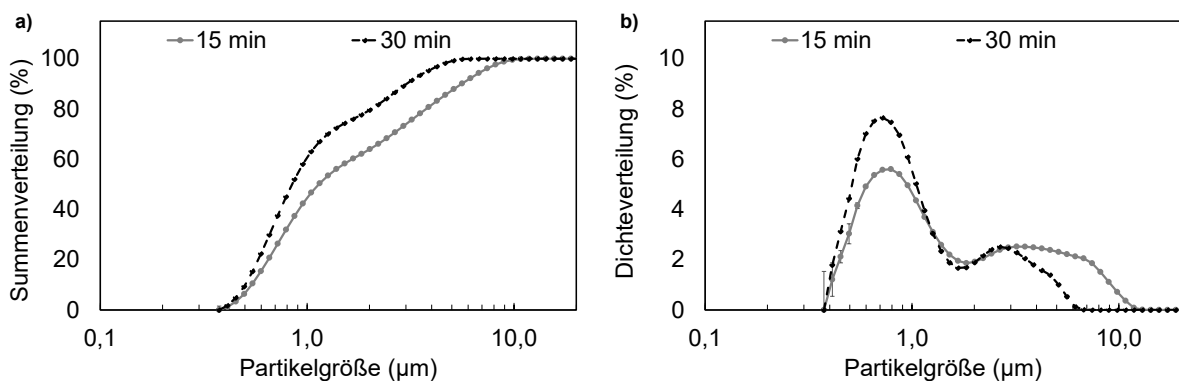


Abb. 5.3 Partikelgrößenverteilung im Überstand der verdünnten Dünnschlempe (ÜVDÜS) nach Zentrifugation mit 4950 g für 15 bzw. 30 min für die Charge 02|23; a) volumenbezogene Summenverteilung; b) Dichteverteilung

Diskussion. Es ist plausibel, dass sich die größten Partikel zuerst absetzen und somit wird hier v. a. die kleinste Partikelgrößenfraktion der Dünnschlempe erfasst bzw. analysiert [63]. Außerdem verschiebt sich die Partikelgrößenverteilung bei einer längeren Zentrifugation hin zu kleineren Partikelgrößen im

Überstand (ÜVDüS). In der Literatur [68] wird die Partikelgröße für den Anteil an ungelöstem Feststoff in der Dünnschlempe mit weniger als 10 µm beschrieben. Dies deckt sich mit den hier ermittelten Werten. Allerdings handelt es sich hier nicht um native Dünnschlempe (DüS), sondern um den Überstand nach der Zentrifugation (ÜVDüS). Im hier vorliegenden Fall sind die größeren Dünnschlempe-Partikel dementsprechend bereits abgetrennt, die in der nativen DüS aber vorhanden sind.

5.1.3.2 Flockungshilfsmittel

In dieser Versuchsreihe wird der Einsatz der Flockungshilfsmittel Bentonit und Kieselgur (Celite® 545) für Dünnschlempe (VDüS) bzw. deren Zentrifugation untersucht. Neben einer Variation der Konzentration des jeweiligen Flockungshilfsmittels wird auch der Einfluss der Quellzeit auf die Trübung und damit die Klärung der Dünnschlempe untersucht (Letzteres exemplarisch für Bentonit).

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Trübungsmessung im geklärten Überstand (ÜVDüS) zeigt Abb. 5.4 a für verschiedene Konzentrationen an Bentonit und Celite® 545. Die Zentrifugationszeit beträgt in allen Fällen 20 min. Im Vergleich zur (nativen) verdünnten Dünnschlempe (VDüS) wird die Trübung durch den Einsatz der beiden Hilfsstoffe sichtbar gesenkt. Unterhalb einer Konzentration von etwa 2 g/L Hilfsstoff steigt die Trübung wieder an und erreicht bei etwa 0,5 g/L den Referenzwert (d. h. den Wert für reine VDüS). Für niedrigere Konzentrationen an Flockungshilfsmittel ($\leq 0,5$ g/L) zeigt sich keine erkennbare Klärung im Vergleich zur unbehandelten Dünnschlempe (VDüS).

Der Einfluss der Quellzeit auf die Trübung und damit die Klärung der Dünnschlempe, der exemplarisch für Bentonit untersucht wird, zeigt Abb. 5.4 b. Demnach verbessert ein längeres Quellen des hier eingesetzten Flockungshilfsmittels auch das Binden und in der Folge das Absetzen von Dünnschlempe-Partikeln deutlich.

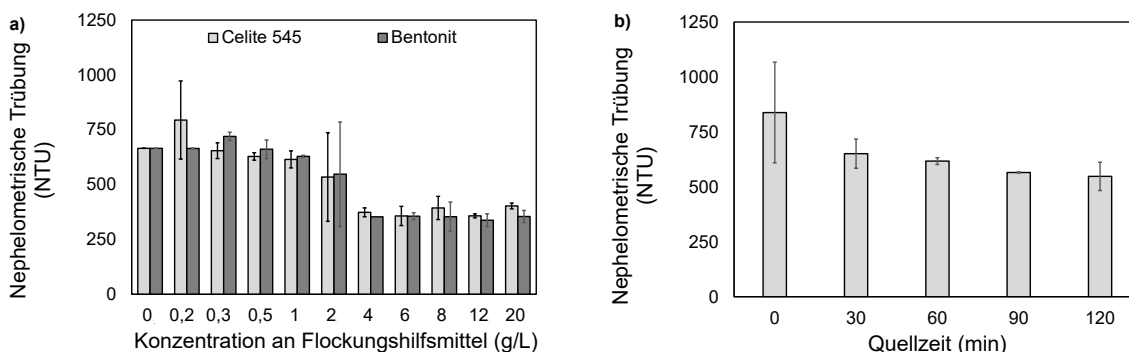


Abb. 5.4 Klärung von Dünnschlempe; a) Trübung des Überstands der verdünnten Dünnschlempe (ÜVDüS) nach Einsatz von Flockungshilfsmitteln (15 min Quellzeit) und Zentrifugation für 20 min bei 4950 g; b) Trübung des Überstands der verdünnten Dünnschlempe (ÜVDüS) nach Zentrifugation mit 4950 g und Einsatz von Bentonit als Flockungshilfsmittel: Einfluss der Quellzeit (Pentosangehalt bei $t = 0$ bezieht sich auf die Trockensubstanz (TS) der verdünnten Dünnschlempe (VDüS); Mittelwert von Duplikaten mit Standardabweichung als Fehlerbalken)

Diskussion. Durch den Einsatz von Bentonit und auch Kieselgur kann die Trübung der Dünnschlempe (nach der Zentrifugation) deutlich reduziert werden. Ein nennenswerter Unterschied zwischen den beiden untersuchten Flockungshilfsmitteln kann dabei nicht identifiziert werden. In beiden Fällen muss unter den hier gewählten Bedingungen eine Mindestmenge an Hilfsstoff eingesetzt werden, um die Klärung (gegenüber der unbehandelten VDüS) zu verbessern. Aus der Literatur [64] ist bekannt, dass eine Überdosierung von derartigen Hilfsstoffen auch den gegenteiligen Effekt haben kann und eine Flockenbildung infolge interpartikulärer Abstoßung u. U. sogar verhindert. Dieser Effekt kann im hier gewählten Konzentrationsbereich jedoch nicht beobachtet werden.

Darüber hinaus ist eine adäquate Quellzeit wichtig, damit in der Folge möglichst viel innere Oberfläche (an der Adsorption stattfinden kann) zur Verfügung steht. Dabei verbessert eine längere Quellzeit grund-

sätzlich die Abscheidung der Schlempe-Feststoffe, was sich mit der Literatur [69] deckt. Beispielsweise werden für die Klärung von Wein in der Regel deutlich längere Quellzeiten beschrieben (z. B. im Fall von Bentonit 6 bis 12 h [69]). Dabei ist davon auszugehen, dass mit verlängerter Quellzeit auch die Konzentrationen der untersuchten Flockungshilfsmittel reduziert werden kann. Inwiefern ein solcher Einsatz von Flockungshilfsmitteln den Pentosengehalt im Überstand (ÜVDüS) reduziert, wurde hier nicht explizit untersucht. Tendenziell dürfte die weitere Aufreinigung der Pentosane (z. B. mittels Ultrafiltration [70]) aus der Dünnschlempe (ÜVDüS) durch eine möglichst vollständige Klärung vereinfacht werden können, da dadurch die Partikelbelastung reduziert wird (Kapitel 7).

Ein weitergehender Vergleich zur Literatur ist wegen fehlender Referenzen nur begrenzt möglich. In einer Publikation [70] zur Klärung von Dünnschlempe-Gärrest, wie er nach der Biogasproduktion aus Dünnschlempe anfällt, wird eine Mischung aus Eisen-III-Chlorid und Calciumcarbonat (CaCO_3) als Hilfsmittel für die Klärung verwendet. Auf diese Weise kann etwa 60 % zusätzlicher suspendierter Feststoff abgeschieden werden. In Bezug auf die Trübung wurde hier mit Bentonit und Kieselgur (Celite® 545) eine Reduktion von etwa 55 % erreicht. Dies stützt tendenziell die erzielten Ergebnisse, da die Trübung mit dem Anteil an abgeschiedenem Feststoff korreliert. Allerdings ist ein direkter Vergleich der beiden Größen nur bedingt möglich.

Neben dem verwendeten Bentonit und Kieselgur wäre hier auch eine Klärung mit insbesondere Calciumcarbonat interessant. Dies könnte in einer weiterführenden Arbeit aufgegriffen werden. Eine solche Kalkfällung wird typischerweise für die Zuckerproduktion eingesetzt. Dabei wird mit Kalkwasser ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) durch das Einleiten von Kohlenstoffdioxid festes Calciumcarbonat ausfällt, das dann Trübstoffe binden kann [4].

5.2 Trennung aufgrund der Partikelgröße

Die Ergebnisse der Fraktionierung mittels Zentrifugation haben gezeigt, dass die Dünnschlempe-Pentosane insbesondere in kleinsten Partikeln und auch in gelöster Form in der flüssigen Phase (ÜVDüS) vorliegen. Daher wird hier eine Fraktionierung entsprechend der Partikelgröße mit Hilfe einer Nasssiebung untersucht. Ziel ist es, die Verteilung der Pentosane in Abhängigkeit von der Größe der Dünnschlempe-Partikel zu untersuchen. Damit wird die Verteilung der Dünnschlempe-Trockensubstanz und insbesondere der darin enthaltenen Pentosane über die Partikelgröße bestimmt. So kann ggf. eine Fraktion mit einem erhöhten Pentosananteil identifiziert und isoliert werden.

5.2.1 Hintergrund

Bei der Siebanalyse handelt es sich um ein Messverfahren zur Ermittlung der Partikelgröße bzw. einer Partikelgrößenverteilung. Dabei erfolgt eine Fraktionierung entsprechend der Siebmaschenweite, da größere Partikel vom Sieb zurückgehalten werden und kleinere Partikel das Sieb passieren können. Triebkraft ist hier die Gewichtskraft der Partikel infolge des Schwerfelds der Erde. Dies gilt auch für (Makro-)Filtrationen, deren Trennbereich oberhalb von 10 μm liegt. Die Begriffe Sieb und Filter werden häufig synonym verwendet, wobei Filter typischerweise für das Zurückhalten kleinerer Partikel eingesetzt werden.

Darunter (d. h. kleinere Poren als bei der Makrofiltration) muss in der Regel Druck beaufschlagt werden, um eine Filtration zu ermöglichen. Dabei muss eine ausreichende Druckdifferenz über die Membran (transmembraner Druck Δp_M) anliegen, um eine technisch verwertbare Trennung zu erzielen (d. h. einen adäquaten Fluss durch die Membran). In solchen Fällen (d. h. für kleinere Partikelgrößen) werden Mikro- und Ultrafiltration genutzt und für kleinste Teilchen können Nanofiltration oder die Umkehrosmose zur Abtrennung von Ionen eingesetzt werden. Insbesondere im Bereich unterhalb von 10 μm wird anstelle des Begriffs Filter in der Regel auch der Begriff Membran verwendet und damit von Membranverfahren gesprochen.

Unter einer Membran wird i. Allg. eine Struktur, die eine selektive Durchlässigkeit für bestimmte Stoffe aufweist, verstanden. Abb. 5.5 zeigt die Einordnung dieser Trennverfahren und gibt die spezifischen Betriebsdrücke an, wobei die Übergänge z. T. fließend sind.

Im diesem Kontext relevante Begriffe sind neben dem zu trennenden Gemisch (Feed) die zurückgehaltene Fraktion (Retentat) und die durch die Membran dringende Fraktion (Permeat) [63,71].

Filtration	Mikrofiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Umkehrosiose
Druck der Flüssigkeitssäule z. B. Sand	0,2 bis 2 bar	1 bis 5 bar	5 bis 10 bar	>> 10 bar
	z. B. Hefen, Bakterien	z. B. Viren, Proteine	z. B. Zucker	z. B. Ionen
	10	0,1	0,01	0,001
←————— Trenngrenze (µm) logarithmisch —————→				

Abb. 5.5 Einteilung der Trennverfahren in der Filter- bzw. Membrantechnik, die zugehörige Trenngrenze sowie typische Betriebsdrücke und Beispiele für zurückgehaltene Stoffe bzw. Partikel

5.2.2 Methodik

Im Gegensatz zum ÜVDüS nach Zentrifugation im Kapitel 5.1 wird hier die Dünnschlempe (DüS), wie sie nach der Destillation und dem anschließenden Dekantieren aus der Bioethanolanlage bezogen wurde, genutzt. Daher bietet sich eine Nasssiebung mit anschließender Filtration zur Fraktionierung an, da das Probenmaterial bereits als wässrige Suspension vorliegt.

5.2.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Bei dieser Versuchsreihe sind die Partikelgröße und damit die Siebweite bzw. Membrangröße entscheidend. Die relevante Zielgröße ist der Pentosangehalt in der jeweiligen Partikelgrößenfraktion und der Anteil der je Fraktion abgeschiedenen Trockensubstanz an der Gesamttrockensubstanz der Dünnschlempe (DüS).

5.2.2.2 Versuchsdurchführung

Für die Nasssiebung wird eine Vibrations-Siebmaschine der Firma Fritsch (Analysette 3 Pro) mit folgenden Prüfsieben verwendet: 1000, 630, 355, 200, 125 und 63 µm (Abb. 5.6). Für die Siebung werden etwa 1500 mL Dünnschlempe zunächst in einem Horizontalschüttler dispergiert und anschließend auf den Siebturm gegeben. Über eine Sprühdüse wird mit Hilfe von Wasser die Siebbewegung unterstützt, sodass die Bildung von Agglomeraten verhindert wird. Dabei wird solange gesiebt, bis die abfließende Flüssigkeit klar ist. Der Ablauf wird einer Filtration unterzogen (Faltenfilter ROTILABO® 600 P, Rückhaltebereich 13 µm (Roth, CA21.1)). In allen Fraktionen wird nicht nur die abgeschiedene Trockensubstanz, sondern auch der Pentosananteil entsprechend der Vorgehensweise nach Kapitel 3.1 und Kapitel 3.3.5 bestimmt.

5.2.2.3 Versuchsplan

Vor dem Hintergrund der Zielsetzung (Kapitel 5.2.2.1) wird Dünnschlempe entsprechend der Versuchsdurchführung (Kapitel 5.2.2.2) mit Hilfe verschiedener Siebe bzw. einer Membran (Abb. 5.6) fraktioniert und auf Pentosane (d. h. deren Gehalt) analysiert. Ziel ist es, Fraktionen mit einem vergleichsweise hohen Pentosangehalt zu identifizieren.

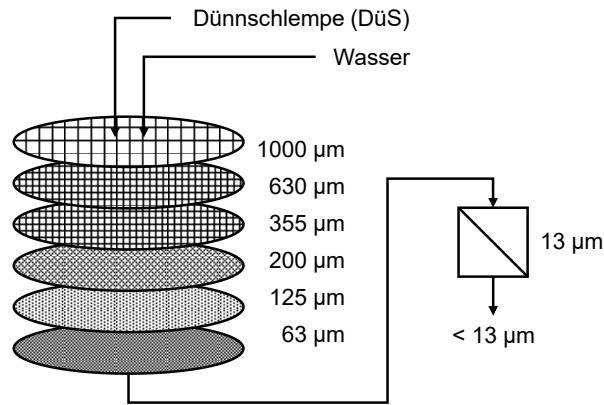


Abb. 5.6 Fraktionierung der Dünnschlempe hinsichtlich der Partikelgröße mittels Nasssiebung und Filtration

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse. Abb. 5.7 zeigt die Ergebnisse der Siebung und Filtration von Dünnschlempe (DüS). Das linke Diagramm zeigt die Verteilung der Trockensubstanz (TS) auf die verschiedenen Partikelgrößenfraktionen (Abb. 5.7 b). Dabei nimmt der Anteil der Trockensubstanz für kleinere Partikelfraktionen deutlich zu. Demnach entfallen nicht einmal 2 % der gesamten Dünnschlempe-TS auf Partikel mit einer Größe von über 63 µm. Etwa 28 % der TS entfällt auf die Fraktion im Partikelgrößenbereich kleiner 63 µm und größer 13 µm. Damit sind ca. 70 % der Partikel in der Dünnschlempe-TS kleiner als 13 µm. Die Darstellung auf der rechten Seite (Abb. 5.7 b) zeigt den Pentosangehalt der einzelnen Partikelgrößenfraktionen (bezogen auf die jeweilige TS). Darüber hinaus ist für jede Größenfraktion der Anteil der Pentosane an den gesamten Dünnschlempe-Pentosanen dargestellt. Dabei sind die Partikelgrößenfraktionen 355 bis über 1000 µm zusammengefasst dargestellt. Der Pentosangehalt dieser großen Partikel liegt bei unter 20 %TS. Für die anderen Fraktionen im Bereich oberhalb von 63 µm beträgt der Pentosananteil 20 bis 25 %TS. Diese kumulierte Partikelgrößenfraktion (Fraktion ≥ 63 µm) macht jedoch nur etwa 3 % der gesamten Pentosane der Dünnschlempe aus. Für die Partikel mit einer Größe von 13 bis 63 µm wird ein deutlich niedrigerer Pentosangehalt von ca. 4 %TS ermittelt. Da diese Fraktion aber einen vergleichsweise großen Anteil (ca. 28 %) der gesamten Dünnschlempe-TS umfasst (Abb. 5.7 a), machen diese Pentosane dennoch etwa 9 % der gesamten Pentosane (der Dünnschlempe) aus. Für die Fraktion kleiner 13 µm zeigt sich ein Pentosangehalt von ca. 22 %TS. Da gleichzeitig etwa 70 % der gesamten Trockensubstanz auf diese Fraktion entfallen (Abb. 5.7 a), akkumulieren hier etwa 88 % der gesamten Pentosane der Dünnschlempe.

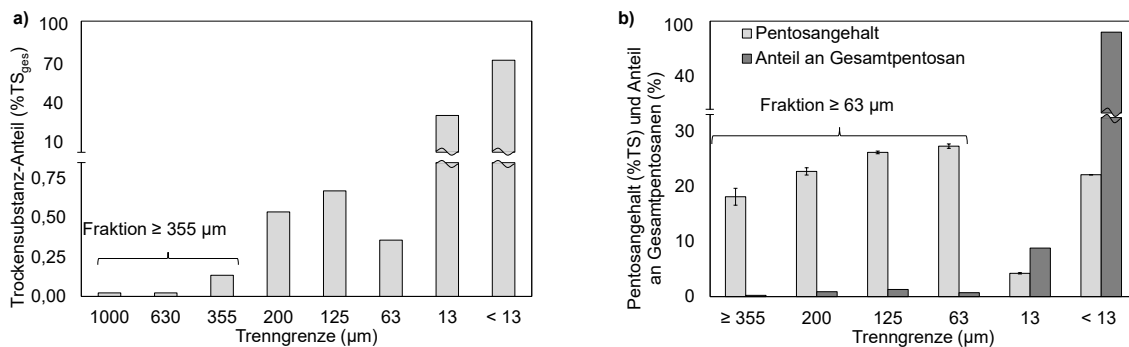


Abb. 5.7 Fraktionierung von Dünnschlempe (DüS); a) Verteilung der Trockensubstanz (TS) über die verschiedenen Partikelgrößenfraktionen der Dünnschlempe; b) Verteilung der Pentosane auf die einzelnen Fraktionen bzw. Darstellung des Pentosangehalts je Fraktion

Diskussion. Bei der Fraktion mit den größten Partikeln ($\geq 63 \mu\text{m}$) handelt es sich vermutlich um kleine, größtenteils stärkefreie Getreidebruchstücke aus der Bioethanolproduktion (z. B. Schalen des Korns). Ein Vergleich zum Pentosangehalt von Kleie (den äußeren Schichten des Korns) in Tabelle 2.1 zeigt ähnliche Werte und stützt diese These.

Für die nächstkleinere Partikelgrößenfraktion der Dünnschlempe (13 bis $63 \mu\text{m}$) zeigen sich vergleichsweise geringe Pentosananteile (ca. 4 %TS). Für Dickschlempe ähnlichen Ursprungs wird in [9] vermutet, dass es sich bei einer vergleichbaren Partikelgrößenfraktion wahrscheinlich um Hefen handelt. Die Form und Größe von Hefezellen variiert z. T. stark in einem Bereich von 2 bis zu $50 \mu\text{m}$ [72]. Im Fall von *Saccharomyces cerevisiae* handelt es sich dabei um elliptische Zellen mit einem Durchmesser von 1 bis 6 bzw. 5 bis $10 \mu\text{m}$ (für die kurze bzw. lange Hauptachse). Da Faktoren wie beispielsweise das Zellalter oder anaerobe Bedingungen die Zellgröße beeinflussen, wird in der Literatur [72] auch von größeren Hefezellen berichtet. Für industriell eingesetzte *Saccharomyces cerevisiae* sind beispielsweise Zellgrößen von über $13 \mu\text{m}$ dokumentiert [72]. Daher scheint es plausibel, dass sich in der Fraktion 13 bis $63 \mu\text{m}$ proteinreiche Hefen ($> 30 \%$ TS Protein [9]) akkumulieren und somit der Pentosangehalt dieser Fraktion vergleichsweise gering ist.

Etwa 70 % der Dünnschlempe-Trockensubstanz findet sich in der Fraktion nach Filtration mit $13 \mu\text{m}$ (d. h. im Permeat). Hierbei handelt es sich folglich um kleinste Partikel, aber auch um gelöste Bestandteile. In dieser kleinsten Partikelgrößenfraktion ($< 13 \mu\text{m}$) sammelt sich der Großteil der Pentosane (ca. 88 %), die gut 22 % der Trockensubstanz dieser Fraktion ausmachen. Hierunter fallen v. a. gelöste Stoffe und damit auch gelöste Pentosane. Für die Trennung von Dünnschlempe mittels Zentrifugation wurden bereits ähnliche Werte hinsichtlich des Pentosangehalts und der Ausbeute im Überstand (ÜVDüS) erzielt (Tabelle 4.1). Der Pentosangehalt liegt für den Überstand nach der Zentrifugation (ÜVDüS) ebenfalls bei ca. 22 %TS und die Ausbeute bei etwa 80 % (bezogen auf die gesamten Pentosane der Dünnschlempe). Folglich bestätigt die Trennung mittels Filtration das gewählte Vorgehen eines Fest-Flüssig-Trennschritts zur Anreicherung, da mit der flüssigen Phase (für die Zentrifugation) bzw. dem Permeat (im Fall der Filtration mit $13 \mu\text{m}$) der größte Teil der Pentosane abgetrennt werden kann ($> 80 \%$).

5.3 Fazit

Die suspendierten Partikel in der Dünnschlempe (DüS) lassen sich nach einer Verdünnung (VDüS) mit Hilfe einer entsprechend ausgelegten Zentrifugation (teilweise) sedimentieren und damit die Trübung reduzieren. Dadurch wird eine geklärte, aber nicht gänzlich partikelfreie, flüssige Phase (ÜVDüS) erhalten, deren Pentosananteil in der Trockensubstanz im Vergleich zur (nativen) Dünnschlempe erhöht ist. Eine zunehmende Abscheidung kleinerer Partikel als Folge einer längeren Zentrifugationszeit erhöht zwar den Pentosananteil im Sediment (RVDüS), reduziert aber gleichzeitig entsprechend den Pentosananteil im Überstand. Da der Pentosananteil im RVDüS jedoch vergleichsweise gering ist ($< 8 \%$ TS) und im Vergleich zur Dünnschlempe (mit ca. 13 bis 15 %TS) somit auch eine Abreicherung stattfindet, ist eine kurze Zentrifugation von 15 bis 20 min zu präferieren. Auf diese Weise kann ein möglichst hoher Anteil an gelösten und z. T. ungelösten Pentosanen im Überstand (ÜVDüS) erzielt werden (ca. 20 %TS).

Der Einsatz von Flockungshilfsmitteln wie Bentonit und Kieselgur kann die Abtrennung der Feststoffpartikel erleichtern. Hier wären weiterführende Versuche notwendig, um die optimale Dosierung und Quellzeit zu finden. Falls ein Einsatz derartiger Flockungshilfsmittel in Frage kommt, gilt es zudem zu untersuchen, ob pentosanhaltige Partikel z. T. mit abgeschieden werden. Dies konnte bisher nicht beobachtet werden.

Zudem wurde gezeigt, dass auch mit Hilfe einer Nasssiebung bzw. einer (Makro-)Filtration eine Anreicherung erzielt werden kann. Die Ergebnisse machen deutlich, dass dabei insbesondere die Partikelgrößenfraktion unterhalb von $13 \mu\text{m}$ von Relevanz ist, da diese knapp 88 % der Dünnschlempe-

Pentosane umfasst. Gleichzeitig weist auch diese Fraktion einen Pentosangehalt von etwa 20 %TS auf, womit sich ebenfalls eine Anreicherung gegenüber der DüS ergibt.

Eine Bestimmung der Partikelgröße hat gezeigt, dass sich die Fraktionen nach Zentrifugation (ÜVDüS) und nach Filtration (Permeat) hinsichtlich Partikelgröße und Pentosananteil decken. Somit kommen sowohl Filtration als auch Zentrifugation, möglicherweise auch entsprechende Kombinationen dieser beiden Fest-Flüssig-Trennverfahren in Frage, um eine erste Anreicherung von Pentosanen aus Dünnschlempe zu erzielen.

6. Solubilisierung ungelöster Pentosane

In diesem Kapitel wird der zweite Schritt einer potenziellen Pentosangewinnung aus Dünnschlempe (DüS) untersucht (Abb. 6.1). Ausgangspunkt ist die Dünnschlempe (DüS) bzw. der nach der Fest-Flüssig-Trennung (Kapitel 5) erhaltene feste Rückstand (RVDüS). Dieser sedimentierte oder auch durch Filtration abgeschiedene Feststoff kann mit mechanischen Verfahren (hinsichtlich des Pentosangehalts) nur begrenzt weiter angereichert werden. Grund hierfür ist, dass die Pentosane unlöslich in einem Feststoffgemisch vorliegen. Darin sind zwar nur etwa 6 bis 8 %TS Pentosane enthalten, diese machen jedoch ca. 20 bis 25 % der gesamten Dünnschlempe-Pentosane aus. Wenn es das Ziel ist, diese Pentosane ebenfalls nutzbar zu machen, müssen diese aus dem Feststoff in Lösung gebracht werden (Solubilisierung). Daher wird hier die Solubilisierung von (ungelösten) Pentosanen aus dem mittels Zentrifugation abgeschiedenen Feststoff (RVDüS) untersucht. Die Ziele der experimentellen Untersuchungen lauten wie folgt.

- Untersuchung des Einflusses der jeweils relevanten Parameter auf die Solubilisierung von Pentosanen aus den unlöslichen Bestandteilen der Schlempe (RVDüS).
- Reduktion des Anteils an ungelösten Pentosanen im Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) durch das eingesetzte Solubilisierungsverfahren.
- Erhöhung des Anteils solubilisierter Pentosane in der flüssigen Phase durch das angewendete Solubilisierungsverfahren.

Im Anschluss an eine derartige Solubilisierung der Pentosane (aus dem RVDüS) erfolgt dann eine erneute Fest-Flüssig-Trennung und Analyse der resultierenden Phasen (RVDüS-Ü bzw. RVDüS-R). Abb. 6.1 gibt einen Überblick und definiert die genutzten Abkürzungen.

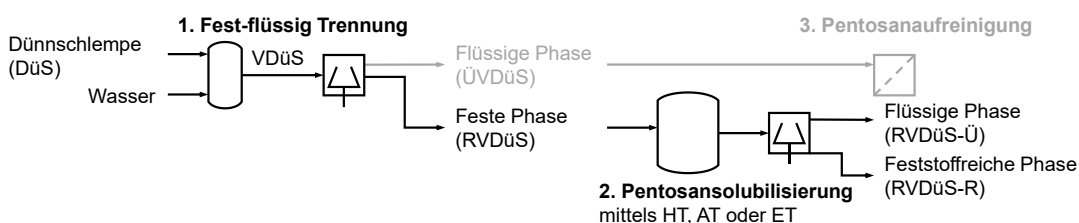


Abb. 6.1 Solubilisierung von Pentosanen aus Dünnschlempe (DüS) bzw. dem festen Rückstand nach Extraktion mit 80 °C und Zentrifugation (RVDüS) (hydrothermische Behandlung (HT), alkalische Behandlung (AT), enzymatische Behandlung (ET); grau: Prozesspfad wird hier nicht untersucht)

Für eine derartige Verflüssigung (Solubilisierung) stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Insbesondere chemische, enzymatische und hydrothermische Verfahren spielen bei Getreide bzw. Getreidenachprodukten zur Gewinnung von Pentosanen eine Rolle [73,16,26].

- Hydrothermische Verfahren kommen prozessbedingt ohne den Zusatz von Chemikalien oder Enzymen aus und gelten daher als vergleichsweise umweltverträglich (z. B. da keine Chemikalien entsorgt werden müssen). Dafür muss aber thermische Energie auf einem entsprechenden Temperaturniveau bereitgestellt werden [64].
- Chemische Verfahren nutzen entweder verdünnte Säuren oder Alkali, um die Pentosane in Lösung zu bringen. Dabei kann u. a. die Rückgewinnung bzw. Entsorgung der eingesetzten Chemikalien eine Herausforderung darstellen [73].
- Der Einsatz von Enzymen setzt in der Regel eine aufwändige und damit i. Allg. auch teure Produktion voraus. Der große Vorteil einer enzymatischen Behandlung ist jedoch die typischerweise hohe Wirksamkeit [8].

Im Folgenden werden diese drei unterschiedlichen Optionen im Labormaßstab angewandt und in Bezug auf die hier untersuchte Dünnschlempe (DüS) untersucht.

6.1 Hydrothermische Behandlung

Eine hydrothermische Behandlung (engl. hydrothermal treatment (HT)) kann genutzt werden, um die (ungelösten) Pentosane aus dem Feststoffanteil in Lösung zu bringen. Derartige hydrothermische Verfahren zur Behandlung von Biomasse wurden bereits vielfach untersucht [74].

Ziel ist es, die bisher unlöslichen Pentosane aus der festen Phase der Dünnschlempe (RVDüS) in Lösung zu bringen und gleichzeitig deren oligomere bzw. polymere Struktur möglichst zu bewahren (d. h., es sollen hier keine Monosaccharide (v. a. Xylose, Arabinose) aus der Schlempe gewonnen werden). In Bezug auf die hier gegebene Zielsetzung (d. h. Pentosansolubilisierung) ergeben sich bei einer hydrothermischen Behandlung daher die folgenden Herausforderungen.

- Eine möglichst vollständige Solubilisierung der Pentosane aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (d. h. eine möglichst hohe Pentosanausbeute).
- Ein (gleichzeitig) möglichst geringer Abbau der polymeren Pentosane zu monomeren Zuckern bzw. in Konsekutivreaktionen zu Furfural (d. h. ebenfalls eine möglichst hohe Pentosanausbeute).
- Eine möglichst geringe Solubilisierung weiterer unlöslicher Schlempebestandteile (z. B. Proteine), da dies einen höheren Aufwand für die Aufreinigung bedeuten würde (d. h., eine möglichst hohe Selektivität der Solubilisierung wird angestrebt).

6.1.1 Hintergrund

Die Mechanismen einer hydrothermischen Pentosansolubilisierung sind in der Literatur [73,64] vielfach beschrieben. Demnach erhöht sich die Löslichkeit der Pentosane nicht nur grundsätzlich infolge der Temperaturerhöhung, sondern es tritt auch eine thermisch induzierte Hydrolyse der Pentosane auf.

Derartige hydrothermische Verfahren werden unter Druck (meist 5 bis 40 bar) und bei Temperaturen von über 120 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen liegt das heiße Wasser flüssig vor und muss nicht verdampft werden (engl. liquid hot water (LHW)). Der Mechanismus einer derartigen Behandlung umfasst verschiedene, teils simultan ablaufende Vorgänge.

- Heißes Wasser durchdringt die Biomasse und führt zum Quellen der Lignocellulosestruktur. Dabei ionisieren Wassermoleküle und die resultierenden Oxoniumionen (H_3O^+) katalysieren die eigentliche Hydrolyse.
- Diese Hydrolyse spaltet Esterbindungen, welche die Pentosane über Acetylgruppen in der Lignocellulosestruktur binden (d. h., Pentosane werden freigesetzt).
- Eine solche (Auto-)Hydrolyse führt auch zur Abspaltung von Seitenketten und z. T. auch zu einem Bruch der Pentosanmolekül-Hauptketten. Das Resultat ist eine Reduktion der Kettenlänge und damit eine Verbesserung der Löslichkeit.

All diese Effekte unterstützen letztlich eine Solubilisierung der Pentosane. Für Lignocellulose als Ausgangsmaterial werden beispielsweise Pentosanausbeuten von bis zu 70 % beschrieben [16,7,26].

Üblicherweise werden hydrothermische Verfahren zur Solubilisierung von Hemicellulose und damit Pentosanen aus Lignocellulose bei Temperaturen von über 180 °C realisiert [64]. Jedoch ist davon auszugehen, dass der molekulare Verbund in der Schlempe infolge der Prozessierung bei der Bioethanolgewinnung (u. a. Verflüssigung, Verzuckerung) z. T. bereits aufgeschlossen ist. Damit können dann ggf. auch die eingebundenen Pentosane durch eine derartige hydrothermische Behandlung leichter gelöst werden. Aus diesem Grund wird hier eine hydrothermische Behandlung bis (maximal) 180 °C untersucht.

6.1.2 Methodik

Untersuchungsgegenstand ist die Solubilisierung von Pentosanen aus dem Schlempe-Feststoff mit Hilfe einer hydrothermischen Behandlung (HT).

6.1.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Eine wichtige Größe in Zusammenhang mit hydrothermischen Behandlungen (HT) ist der sogenannte Schweregradfaktor (engl. severity factor). Dieser Wert drückt aus, wie harsch eine solche Behandlung ist und macht diese vergleichbar zu anderen hydrothermischen Behandlungen. Der severity factor ist definiert als eine Kombination aus gewählter Reaktionszeit und Reaktionstemperatur (ggf. auch Säurekonzentration bzw. pH-Wert). Damit lassen sich durch diese Größe Bedingungen beschreiben, die zu potenziell ähnlichen Hydrolysebedingungen bzw. -ergebnissen führen. Der severity factor R_0 kann mit Hilfe von Gleichung (6.1) berechnet werden und berücksichtigt in der vereinfachten Form die Temperatur ϑ der Behandlung und die Reaktionszeit t_R [75].

$$\log_{10}(R_0) = \log_{10} \left(t_R \exp \left(\frac{\vartheta(t_R) - 100}{14,75} \right) \right) \quad (6.1)$$

Basierend darauf kann der kombinierte severity factor R_0'' mit Gleichung (6.2) bestimmt werden, der zusätzlich den pH-Wert und damit die Säurekonzentration berücksichtigt.

$$\log_{10}(R_0'') = \log_{10}(R_0) + |\text{pH} - 7| \quad (6.2)$$

Da das Reaktionsmedium bei einer hydrothermischen Behandlung (flüssiges Wasser) prozessbedingt vorgegeben ist, wird die Reaktion bzw. die Solubilisierung v. a. durch die Temperatur und die Reaktionszeit beeinflusst (Gleichung (6.1)). Daneben kann auch der pH-Wert und damit das Vorliegen von Oxoniumionen einen Einfluss haben (Gleichung (6.2)). Diese Einflussgrößen werden systematisch untersucht. Tabelle 6.1 zeigt die variierten Einflussgrößen und den jeweils untersuchten Bereich. Grundsätzlich kann auch das Fest-Flüssig-Verhältnis bei einer hydrothermischen Behandlung relevant sein; dies wird hier jedoch nicht explizit untersucht [9,26].

Über die Konzentration der Pentosane und den Trockensubstanz-Gehalt des Überstands nach hydrothermischer Behandlung (RVDüS-Ü) kann auf den Pentosangehalt geschlossen werden. Für den getrockneten Rückstand (RVDüS-R) wird der Pentosangehalt ω_P (bezogen auf die Trockensubstanz (TS)) direkt bestimmt (Kapitel 3.1). Daraus kann auf den für die Solubilisierung besonders relevanten Solubilisierungsgrad $\sigma_{P,HT}$ der Pentosane geschlossen werden. Diese Größe kann sowohl über den Pentosangehalt der Feststoffphase (Gleichung (3.13)) als auch über die flüssige Phase bestimmt werden (Gleichung (3.14)). Darüber hinaus ist auch die Ausbeute $y_{P,HT}$ relevant, mit der die Pentosane in Lösung gebracht werden können (Gleichung (3.12)). Ferner ist in diesem Kontext das (mittlere) Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen der jeweiligen Fraktion interessant (Kapitel 2.2).

6.1.2.2 Versuchsdurchführung

Als Vorbehandlung wird die Dünnschlempe (DüS) zunächst mit Wasser im Verhältnis 1:1 w/w verdünnt (VDüS) und mittels Zentrifugation (4950 g) für 30 min in die wässrige Phase (ÜVDüS) und den feststoffreichen Rückstand (RVDüS) getrennt. Der RVDüS wird anschließend zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen, um lösliche Komponenten zu entfernen. Der gewaschene RVDüS wird einer Gefriertrocknung unterzogen und danach für die Untersuchungen genutzt. Für eine (entsprechend gekennzeichnete) Versuchsreihe wird auch native Dünnschlempe (DüS) ohne weitere Vorbehandlung genutzt.

Für die hydrothermischen Behandlungen werden sechs Edelstahlreaktoren der Firma Berghof (Hochdruckreaktor BR-25) mit einem Volumen von je 45 mL verwendet (Abb. 6.2). Die Reaktionstemperatur

wird über außen anliegende elektrische Heizmäntel eingestellt und der Reaktorinhalt mit Hilfe eines Magnetrührers gemischt (250 min^{-1}).

In jeden Reaktor wird eine Kartusche aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit 0,5 g getrocknetem RVDüS gegeben. Anschließend werden 20 mL destilliertes Wasser zugefügt. Im Fall von nativer Dünnschlempe (DüS) werden 20 bis 30 g flüssige DüS in die Kartusche gefüllt, ohne dass (zusätzliches) Wasser hinzugegeben wird.

Bei Versuchen mit variierendem pH-Wert wird dieser durch Zugabe von 10 M NaOH kurz vor dem Schließen des Reaktors entsprechend eingestellt. Dazu wurde im Vorfeld eine Titrationskurve (Anhang, Abb. A 2) ermittelt, damit der jeweilige pH-Werts schnell eingestellt werden kann.

Mit Hilfe von Stickstoff wird jeder Reaktor mit Druck beaufschlagt (ca. 50 bar), um so den flüssigen Zustand des Wassers zu gewährleisten. Die Zeiterfassung wird gestartet, sobald der Ist-Wert der Temperaturanzeige 5 K unterhalb des gewünschten Sollwerts liegt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die hydrothermische Behandlung (HT) durch ein Eiswasserbad gestoppt. Der gesamte Reaktorinhalt wird verlustfrei in ein Zentrifugenröhrchen überführt und für 30 min bei 4950 g zentrifugiert. Der feste Rückstand (RVDüS-R bzw. DüS-R) wird mittels Gefriertrocknung für die weiterführenden Analysen getrocknet. Der flüssige Überstand (RVDüS-Ü bzw. DüS-Ü) wird unmittelbar analysiert. Zum Einsatz kommen dafür die Methoden aus Kapitel 3.

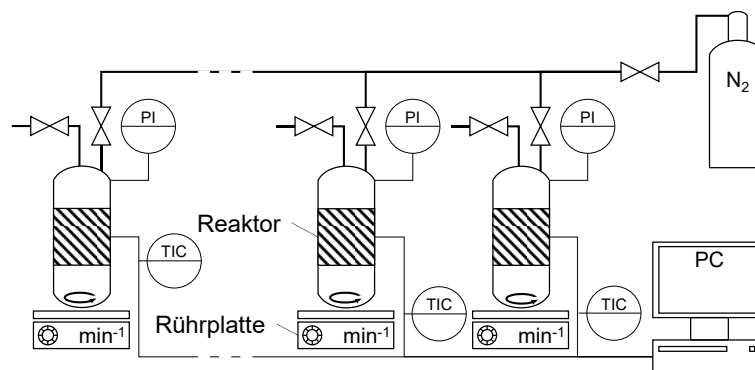


Abb. 6.2 Versuchsaufbau zur hydrothermischen Behandlung (HT) von Schlempe (maximal 6 Druckreaktoren mit Magnetrührern in Parallelschaltung; Stickstoff (N_2); Temperaturaufzeichnung zur Regelung (engl. temperature indicator controller (TIC)); Manometer (engl. pressure indicator (PI)))

6.1.2.3 Versuchsplan

Tabelle 6.1 zeigt die durchgeführten Versuchsreihen. Die Messungen wurden in Doppelbestimmung durchgeführt. In einer ersten Versuchsreihe wird geprüft, ob eine hydrothermische Behandlung (HT) zur Solubilisierung von Pentosanen aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) grundsätzlich geeignet ist. Anschließend wird der Einfluss von Temperatur und Reaktionszeit auf eine derartige Behandlung untersucht. Dabei wird auch untersucht, ob eine solche Solubilisierung auf die native Dünnschlempe (DüS) (d. h. ohne vorherige Abtrennung des Feststoffanteils) übertragbar ist. Mit Blick auf eine prozesstechnische Umsetzung wäre es erstrebenswert, ggf. auf den ersten Prozessschritt der Fest-Flüssig-Trennung (Kapitel 5) zu verzichten. Dabei wird auch der Einfluss des pH-Werts auf eine hydrothermische Behandlung (HT) untersucht. Dieser weist in den untersuchten Schlemphen typischerweise einen pH-Wert von 3 bis 4 auf. Über die freien Oxoniumionen trägt ein derartiges saures Milieu neben der Temperatur und der Reaktionszeit zur Schwere der hydrothermischen Behandlung bei (Gleichung (6.2)). Daher wird zusätzlich eine Versuchsreihe mit Dünnschlempe betrachtet, deren pH-Wert vor der (hydro-)thermischen Behandlung auf 7 angepasst wurde (Kapitel 6.1.2.2). Auf diese Weise kann der Einfluss des pH-Werts bewertet werden.

Tabelle 6.1 Versuchsplan zur Solubilisierung von Pentosanen aus Dünnschlempe mit Hilfe hydrothermischer Verfahren (HT) (Dünnschlempe (DüS); Rückstand bzw. Feststoff verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS))

Versuchsreihe 1	Ziel: Vorversuch zur Überprüfung der Eignung einer HT
Temperatur	180 °C
Reaktionszeit	0 bis 60 min (in Schritten von 10 min)
Feed	RVDüS
Versuchsreihe 2	Ziel: Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Reaktionszeit auf die HT
Temperatur	120 bis 180 °C (in Schritten von 30 K)
Reaktionszeit	0 bis 60 min (in Schritten von 10 min)
Feed	HT
Versuchsreihe 3	Ziel: Untersuchung des Einflusses durch den pH-Wert
Temperatur	150 °C
Reaktionszeit	0 bis 60 min (in Schritten von 10 min)
pH-Wert	4 und 7
Feed	DüS

6.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse der hydrothermischen Behandlung (HT) dargestellt und diskutiert. Dabei wird die grundsätzliche Machbarkeit zunächst in einer ersten Versuchsreihe demonstriert.

6.1.3.1 Vorversuch

Ergebnisse. Aus dem Ausgangsmaterial (RVDüS) werden nach einer hydrothermischen Behandlung (HT) mit 180 °C und einer Zentrifugation eine flüssige Phase (RVDüS-Ü) und eine feste Phase (RDüS-R) erhalten. Die dazugehörigen Ergebnisse für unterschiedliche Reaktionszeiten zeigt Abb. 6.3.

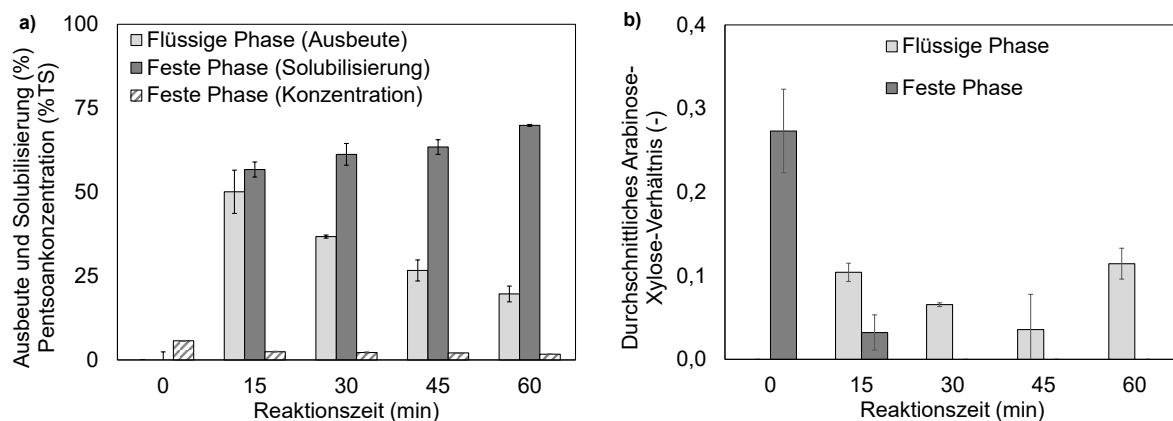


Abb. 6.3 Hydrothermische Behandlung (HT) des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS) bei 180 °C für verschiedene Reaktionszeiten; a) Pentosankonzentration ω_P bzw. Solubilisierungsgrad $\sigma_{P,HT}$ im festen Rückstand (RVDüS-R) und Ausbeute $y_{P,HT}$ im flüssigen Überstand (RVDüS-Ü); b) Arabinose-Xylose-Verhältnis der Pentosane der jeweiligen Phase (Mittelwert von Duplikaten; Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung)

Abb. 6.3 a zeigt die Abnahme des Pentosananteils im (Rest-)Feststoff (RVDüS-R) mit zunehmender Reaktionszeit. Die Ausbeute an freigesetzten Pentosanen bzw. der Solubilisierungsgrad (berechnet auf Basis des Feststoffs) steigt für längere Behandlungszeiten stetig an. Insgesamt können gut 70 % der Pentosane durch eine Behandlung mit 180 °C für 60 min aus dem Feststoff gelöst werden.

Die Ausbeute in der resultierenden flüssigen Phase (RVDüS-Ü) steigt zunächst an und sinkt dann mit zunehmender Reaktionszeit. Für die Pentosanausbeute (in der flüssigen Phase) zeigt sich somit eine Abnahme über die Zeit. Als Resultat beträgt die Ausbeute an Pentosanen in der flüssigen Phase (d. h.,

dem Ziel dieser Solubilisierung) nach 60 min unter 25 % bei 180 °C. In Abhängigkeit von der betrachteten Phase (RVDüS-Ü und RVDüS-R) ergibt sich damit eine Diskrepanz bei der ermittelten Ausbeute für vergleichsweise lange Reaktionszeiten.

Abb. 6.3 b stellt das mittlere Verhältnis von Arabinose zu Xylose dar, wie es in den polymeren Pentosanen der jeweiligen Phase vorliegt. Für die feste Phase zeigt sich demnach eine Abnahme des Arabinoseanteils mit der Reaktionszeit, der nach 30 min hydrothermischer Behandlung auf Null fällt (d. h., es kann keine Arabinose detektiert werden). Demgegenüber zeigt sich für die gelösten Pentosane in der flüssigen Phase kein eindeutiger Trend. Der Arabinoseanteil der Pentosane ist im Vergleich zum festen Substrat bei $t_R = 0$ (RVDüS) reduziert.

Diskussion. Infolge der hydrothermischen Behandlung (HT) gehen Pentosane aus dem Feststoff (RVDüS) in Lösung (Abb. 6.3 a). Mit Blick auf die Pentosansolubilisierung wird zudem deutlich, dass eine längere Behandlung auch zu einer höheren Solubilisierung führt. Das ist schlüssig und deckt sich mit der Literatur [64]. In der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) sinkt die Pentosanausbeute über die Zeit jedoch, da es zur Degradation von Pentosanen zu monomerer Xylose und Arabinose kommt. Diese reagieren in einer konsekutiv verlaufenden Dehydratisierung z. T. weiter zu Furfural [64]. Derartige Abbaureaktionen nehmen mit zunehmender Reaktionszeit und damit Schwere (engl. severity) der hydrothermischen Behandlung zu (d. h. für einen zunehmenden severity factor R_0 entsprechend Gleichung (6.1)). Vor diesem Hintergrund ist eine kürzere Reaktionszeit erstrebenswert. Die Intensität der hydrothermischen Behandlung (HT) wird neben der Reaktionszeit auch über die gewählte Temperatur beeinflusst. Aus Sicht eines möglichst geringen Energieeinsatzes ist es deshalb sinnvoll, eine hydrothermische Behandlung (HT) auch bei niedrigeren Temperaturen zu untersuchen (Kapitel 6.1.3).

Im Vergleich zu Literaturwerten [76] ordnen sich die hier erzielten Ausbeuten (HT mit 180 °C für 20 min: 50 %) plausibel ein. So wurde beispielsweise in [76] eine hydrothermische Behandlung (HT) von Schlempe untersucht, um daraus kurzkettige Pentosane (Xylooligosaccharide (XOS)) zu gewinnen. Dabei wurde DDGS (d. h. getrocknete Schlempe) als Substrat verwendet und einer Behandlung mit flüssigem Wasser bei 180 °C für 20 min unterzogen. Dabei konnten kurzkettige XOS mit einer Ausbeute von über 50 % gewonnen werden. In [77] wurden ähnliche Untersuchungen mit Brautreiber (dem Rückstand aus der Bierproduktion) durchgeführt und eine XOS-Ausbeute von ca. 60 % für 190 °C und 5 min Reaktionszeit erzielt. Zur Zusammensetzung des resultierenden Hydrolysates (flüssige Phase) und damit zur Co-Extraktion von anderen Stoffen wird in beiden Untersuchungen [77,76] nichts berichtet. Dabei wurde in der Literatur [9] bereits gezeigt, dass bei derartigen Bedingungen auch Proteine aus der Schlempe extrahiert werden können. Damit liegen dann noch andere Stoffe (z. B. Proteine) in der flüssigen Phase vor und erschweren ggf. die weitere Aufreinigung der Pentosane. So auch im Fall der vorliegenden Arbeit bzw. der verwendeten Schlempe.

Aus den Ergebnissen zum Arabinose-Xylose-Verhältnis der Pentosane (Abb. 6.3 b) kann folgender Schluss gezogen werden. Insbesondere Arabinosemonomere werden (durch die hydrothermische Behandlung (HT)) aus den Pentosanen abgespalten und in der Folge abgebaut. Dies deckt sich mit der Literatur [16], die eine bevorzugte Abspaltung von Arabinoseresten unter hydrothermischen Bedingungen bestätigt. Die im Feststoff (RVDüS-R) verbleibenden Pentosane sind also relativ homogen (nur) aus Xylose aufgebaut. Dies zeigt sich am vergleichsweise niedrigen Arabinose-Xylose-Verhältnis. Für die flüssige Phase (RVDüS-Ü) zeigt sich diesbezüglich kein eindeutiger Trend. Da es sich beim hier ermittelten Arabinose-Xylose-Verhältnis um einen Mittelwert (über alle Pentosane in der flüssigen Phase) handelt, kann jedoch keine Aussage zu einzelnen Pentosanmolekülen gemacht werden. In der Literatur [22] wird ein Wert von etwa 0,43 für das Verhältnis von Arabinose zu Xylose angegeben, unterhalb dessen die Löslichkeit von Getreidepentosanen signifikant abfällt. Dies steht im Einklang mit den hier ermittelten Ergebnissen zu den (ungelösten) Pentosanen im eingesetzten Feststoff (ca. 0,27 für das Ver-

hältnis von Arabinose zu Xylose im RVDüS). Der unlösliche Feststoff nach Behandlung (RVDüS-R) ist näherungsweise arabinosefrei und weist somit ein sehr kleines Arabinose-Xylose-Verhältnis auf. Für die gelösten Pentosane in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) liegt das mittlere Verhältnis von Arabinose zu Xylose für die untersuchten Reaktionszeiten hingegen bei etwa 0,05 bis 0,1 und damit ebenfalls unterhalb des Löslichkeitsgrenzwerts. Dass diese Pentosane dennoch gelöst vorliegen, kann potenziell, wie folgt, erklärt werden.

- Die Löslichkeit von Pentosanen wird auch über die Kettenlänge und den Grad an Verzweigungen bestimmt, wobei sich kurzkettige und verzweigte Pentosane im Vergleich zu langkettigen Pentosanen tendenziell besser lösen [78]. Zur konkreten makromolekularen Struktur der einzelnen Pentosane ist über das mittlere Verhältnis von Arabinose zu Xylose jedoch keine Aussage möglich.
- Die Löslichkeit fällt nicht auf Null und somit bleibt auch immer ein Teil der Pentosane gelöst bzw. wird solubilisiert [22].

Mit einer hydrothermischen Behandlung bei 180 °C können somit insbesondere xylosehaltige Pentosane sowohl im resultierenden Feststoff (RVDüS-R) als auch in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) gewonnen werden, da bevorzugt Arabinose abgespalten und z. T. abgebaut wird.

Im Vergleich zu den (ursprünglichen) Pentosanen in den Substraten (durchschnittliches Arabinose-Xylose-Verhältnis in Weizen $0,35 \pm 0,02$ ($n = 3$) und Roggen $0,39 \pm 0,04$ ($n = 3$)) weisen die Pentosane in der Schlempe ein niedrigeres Verhältnis von Arabinose- zu Xylosemonomeren auf (ca. 0,27). Dies deckt sich mit der Literatur [6], in der ebenfalls eine Abnahme des Arabinose-Xylose-Verhältnisses über den Prozess der Bioethanolproduktion hin zur Schlempe beschrieben wird.

Insgesamt demonstriert die vorgestellte Versuchsreihe damit die Eignung einer hydrothermischen Behandlung zur Solubilisierung von Pentosanen aus dem Dünnschlempe-Feststoff (RVDüS).

6.1.3.2 Temperatur und Reaktionszeit

Bei 180 °C kommt es zu einer Degradation von Pentosanen (u. a. zu Furfural) und es ist davon auszugehen, dass die zugrundeliegenden Abbaureaktionen bei höheren Temperaturen (> 180 °C) weiter zunehmen werden [64]. Daher wird eine weitere Temperaturerhöhung als nicht zielführend bewertet und stattdessen werden niedrigere Reaktionstemperaturen untersucht. Die Ergebnisse für den resultierenden Feststoff (RVDüS-R) zeigt Abb. 6.4 und zusätzlich sind in Abb. 6.5 die Ergebnisse zur resultierenden flüssigen Phase (RVDüS-Ü) für Temperaturen von 120, 150 und 180 °C sowie für jeweils unterschiedliche Reaktionszeiten dargestellt.

Feste Phase. Die Ergebnisse des Feststoffanteils (RVDüS-R) nach hydrothermischer Behandlung (HT) und Zentrifugation des Rückstands von verdünnter Dünnschlempe (RVDüS) finden sich in Abb. 6.4.

Ergebnisse. Abb. 6.4 a zeigt den Pentosangehalt im nicht-solubilisierten Feststoff nach der hydrothermischen Behandlung. Für alle untersuchten Reaktionstemperaturen ergibt sich eine Abnahme des Pentosananteils über die Reaktionszeit. Die niedrigste bzw. höchste Temperatur resultiert in den höchsten bzw. niedrigsten Pentosananteilen im Feststoff.

Abb. 6.4 b zeigt den Solubilisierungsgrad des Feststoffs über die Reaktionszeit, der mit zunehmender Zeit und Reaktionstemperatur ansteigt; d. h. es geht entsprechend mehr Feststoff in Lösung.

Abb. 6.4 c zeigt das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis der Pentosane im verbleibenden Feststoff nach hydrothermischer Behandlung (HT). Hier zeigt sich eine Abnahme über die Zeit und kleinere Werte für höhere Reaktionstemperaturen.

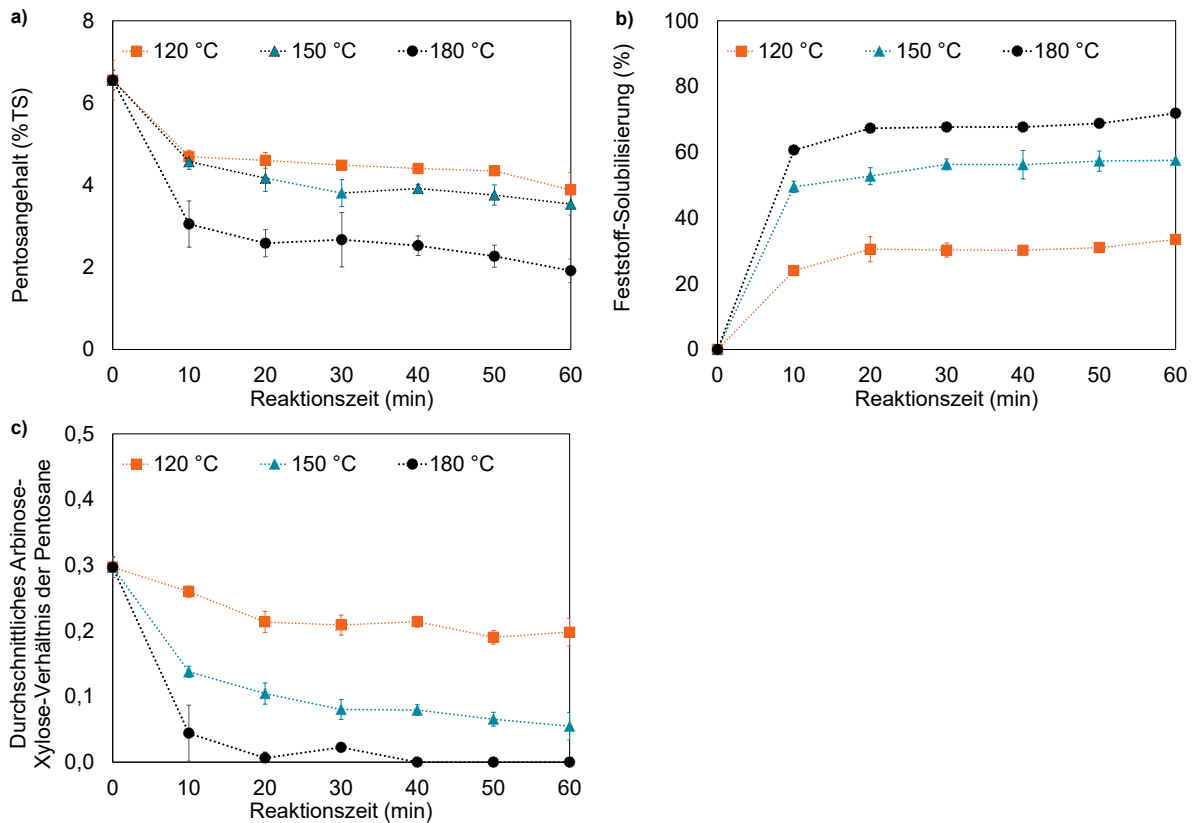


Abb. 6.4 **Feste Phase** (RVDüS-R) nach hydrothermischer Behandlung (HT) samt Zentrifugation des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit 120, 150, 180 °C und variierender Reaktionszeit; a) Pentosangehalt der festen Phase ω_p ; b) solubilisierter Anteil des eingesetzten Feststoffs $\sigma_{TS,HT}$; c) durchschnittliches Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen (Mittelwert von Duplikaten; Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung; gestrichelte Linien verdeutlichen den Verlauf)

Diskussion. Der sinkende Pentosangehalt im Feststoff ist auf die angestrebte Solubilisierung der Pentosane aus dem Feststoff zurückzuführen. Da die Pentosane bei diesen Bedingungen nicht selektiv gelöst werden (können), gehen simultan auch andere Stoffe in Lösung. Für ein Verständnis der Zusammenhänge (und deren Bewertung) muss daher auch die Feststoff-Solubilisierung betrachtet werden (d. h. der Anteil insgesamt solubilisierten Feststoffs (Abb. 6.4 b)). Parallel zur Abnahme des Anteils ungelöster Pentosane (Abb. 6.4 a) steigt die Solubilisierung des Feststoffs über die Reaktionszeit. Diese nimmt auch mit steigender Reaktionstemperatur zu. Dies entspricht dem zu erwartenden Verlauf, da sich die Löslichkeit von Feststoffen i. Allg. mit zunehmender Temperatur erhöht [79]. Für 180 °C und 60 min Reaktionszeit können so knapp 70 % des Dünnschlempe-Feststoffs gelöst werden. Die auf diese Weise co-solubilisierten Stoffe (u. a. Proteine [9]) erhöhen jedoch potenziell den anschließenden Aufwand zur Aufreinigung der Pentosane.

Mit Blick auf das Arabinose-Xylose-Verhältnis der im Feststoff gebundenen Pentosane (Abb. 6.4 c) wird deutlich, dass steigende Temperaturen und längere Reaktionszeiten zu einer Abnahme des Arabinoseanteils führen (d. h., es wird primär Arabinose aus den Pentosanen abgespalten). Bei einer Temperatur von 180 °C und Reaktionszeiten von über 30 min bleiben daher primär arabinosefreie Pentosane zurück. Dieser Effekt wurde auch schon im Vorversuch (Kapitel 6.1.3) beobachtet. Als Konsequenz sind im festen Rückstand (RVDüS-R) Pentosane mit einem geringen Arabinose-Xylose-Verhältnis zu erwarten.

Flüssige Phase. Die Ergebnisse für den Überstand (RVDüS-Ü) nach Zentrifugation und hydrothermischer Behandlung (HT) des Rückstands von verdünnter Dünnschlempe (RVDüS) zeigt Abb. 6.5.

Ergebnisse. Abb. 6.5 a und b zeigen die Ausbeute an Xylose bzw. Arabinose in der flüssigen Phase nach der hydrothermischen Behandlung (HT). Abb. 6.5 c zeigt die Ausbeute der aus dem Feststoff freigesetzten Pentosane. Folglich steigt die Ausbeute in den beiden Fällen (unterhalb von 180 °C) mit zunehmender Reaktionszeit an; für 180 °C sinken die Ausbeuten über die Reaktionszeit ab.

Abb. 6.5 d stellt das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis der gelösten Pentosane in der flüssigen Phase über die Reaktionszeit und mit variierender Reaktionstemperatur dar. Dabei ergibt sich für die niedrigste Reaktionstemperatur der höchste Arabinoseanteil in den gelösten Pentosanen, während sich über die Reaktionszeit tendenziell ein konstanter Verlauf abzeichnet.

Abb. 6.5 e zeigt den Pentosengehalt in der Trockensubstanz der flüssigen Phase nach hydrothermischer Behandlung (HT). Dieser nimmt für alle Reaktionstemperaturen über die Zeit sukzessive ab.

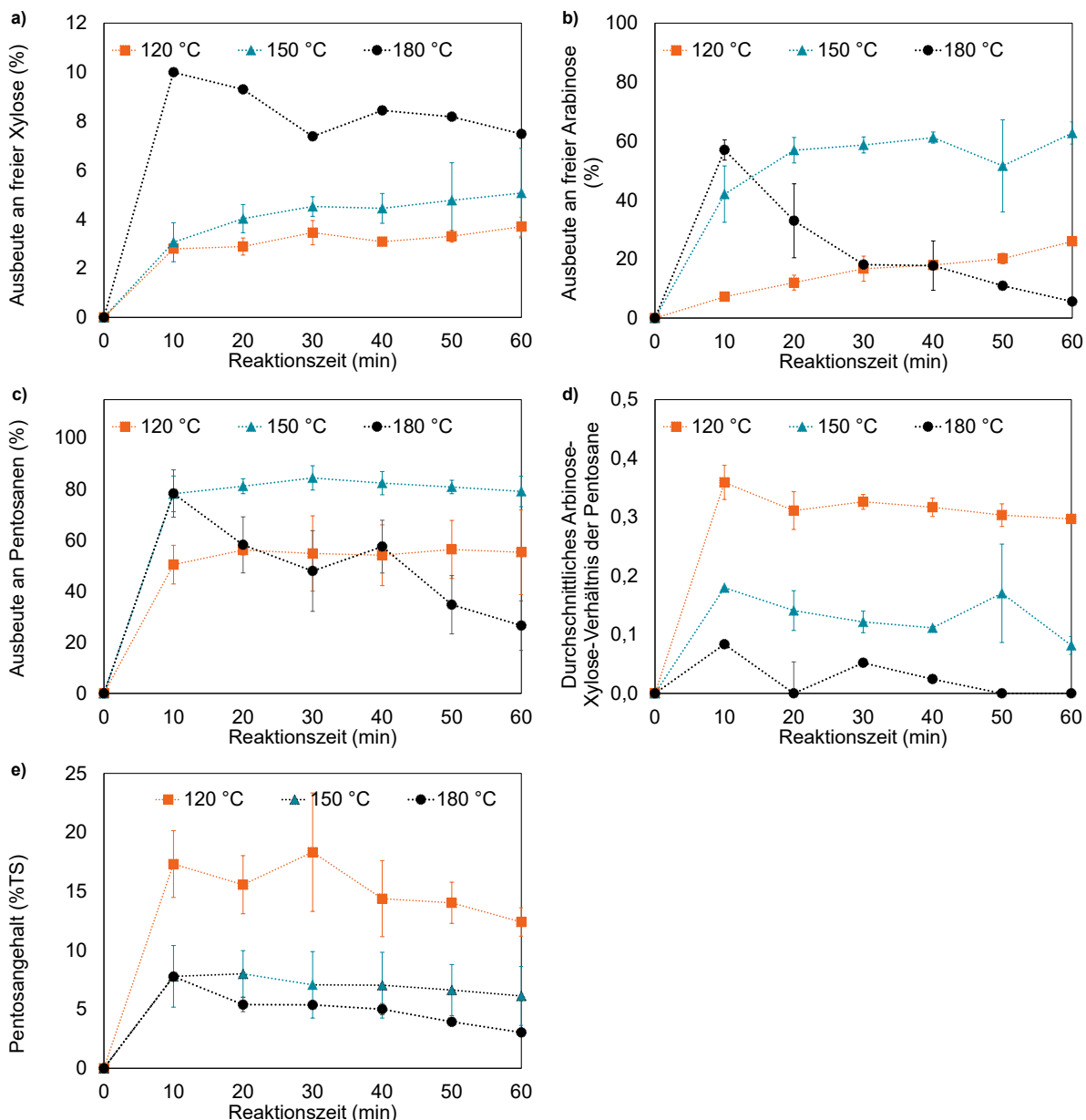


Abb. 6.5 Flüssige Phase (RVDüS-Ü) nach hydrothermischer Behandlung (HT) samt Zentrifugation des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit 120, 150, 180 °C und variierender Reaktionszeit; a) Ausbeute an freigesetzter Xylose $y_{X,HT}$; b) Ausbeute an freigesetzter Arabinose $y_{A,HT}$; c) Ausbeute an solubilisierten Pentosanen $y_{P,HT}$; d) durchschnittliches Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen; e) Pentosengehalt in der Trockensubstanz (TS) der RVDüS-Ü ω_P (Mittelwert von Duplikaten; Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung; gestrichelte Linien verdeutlichen den Verlauf)

Diskussion. Für eine hydrothermische Behandlung (HT) mit 180 °C steigt die Ausbeute zunächst an und fällt dann mit zunehmender Reaktionszeit ab. Grund hierfür ist der Abbau von Pentosen insbesondere zu Furfural (Anhang, Abb. A 3). Die Ausbeute an freigesetzter Arabinose liegt dabei deutlich über der von Xylose (z. T. Faktor 10). Dies bestätigt die beschriebene bevorzugte Abspaltung von Arabinose aus den Pentosanen (Abb. 6.4 c).

In Abb. 6.5 c ist die Ausbeute an solubilisierten Pentosanen, die in der flüssigen Phase erfasst werden, gezeigt. Demnach ist die Pentosanausbeute bei 120 °C über die Reaktionszeit (für $t_R > 0$) näherungsweise konstant. Demgegenüber steigt die Ausbeute für eine Behandlung mit 150 °C an. Für eine höhere Intensität (engl. severity) der Behandlung überwiegen die Abbaureaktionen der Pentosane z. T. gegenüber deren Freisetzung aus dem Feststoff. Deshalb durchläuft die Pentosanausbeute über die Reaktionszeit ein Maximum (für 150 °C bei etwa 30 min). Für 180 °C überwiegt der Abbau der Pentosane und in der Folge sinkt die Ausbeute mit zunehmender Reaktionszeit. Hinsichtlich der Zielsetzung (d. h. einer Pentosansolubilisierung) ist eine möglichst hohe Pentosanausbeute (im ÜVDüS-Ü) anzustreben. Diesbezüglich erzielt eine hydrothermische Behandlung (HT) mit 150 °C für 30 min die besten Ergebnisse, da so bis zu 80 % der ungelösten Pentosane solubilisiert werden können.

Das durchschnittliche Arabinose-Xylose-Verhältnis der solubilisierten Pentosane (d. h. im RVDüS-Ü) ist in Abb. 6.5 d dargestellt. Auch hier zeigt sich eine Abnahme mit zunehmender Reaktionszeit und Temperatur (d. h. eine Reduktion des Arabinoseanteils). Dabei überwiegt der Einfluss der Temperatur gegenüber dem Einfluss der Reaktionszeit (im betrachteten Zeitraum), sodass das Arabinose-Xylose-Verhältnis über die Reaktionszeit vergleichsweise konstant ist. Demgegenüber nimmt es für höhere Temperaturen (d. h. hier 120 bis 180 °C) deutlich ab. Für einen hohen Arabinoseanteil in den solubilisierten Pentosanmolekülen sollten folglich milde Temperaturen (d. h. < 120 °C) genutzt werden.

Der Pentosangehalt in der Trockensubstanz der flüssigen Phase (Abb. 6.5 e) sinkt für zunehmende Reaktionstemperaturen und nimmt über die Reaktionszeit ab. Demnach werden mit zunehmender Schwere der hydrothermischen Behandlung auch andere Stoffe gelöst. In Abb. 6.4 b wird dies anhand des verbleibenden Rückstands (RVDüS-R) deutlich. Überwiegt dieser Effekt gegenüber der Pentosansolubilisierung, sinkt auch der Pentosananteil in der Trockensubstanz der flüssigen Phase (RVDüS-Ü). Insbesondere für die Behandlung bei 150 und 180 °C entspricht der Anteil an gelösten Pentosanen (in der Trockensubstanz des RVDüS-Ü) annähernd dem (geringen) Pentosangehalt im Ausgangsstoff (RVDüS). Erstrebenswert wäre jedoch eine möglichst selektive Pentosansolubilisierung, da so der anschließende Reinigungsaufwand reduziert wird (d. h. ein möglichst hoher Pentosananteil in der RVDüS-Ü). Im hier untersuchten Temperatur- und Reaktionszeitbereich wäre folglich eine Solubilisierung mit 120 °C und weniger als 40 min empfehlenswert, da so eine Lösung mit bis zu 20 %TS Pentosanen gewonnen werden kann.

6.1.3.3 pH-Wert

In dieser Versuchsreihe wird eine hydrothermische Behandlung (HT) von nativer Dünnschlempe (DüS) bei 150 °C untersucht (d. h., das Ausgangsmaterial ist DüS). Dabei wird der Einfluss des pH-Werts auf eine hydrothermische Behandlung von Dünnschlempe untersucht.

Feste Phase. Die Ergebnisse zur Feststoffphase (DüS-R) nach hydrothermischer Behandlung (HT) bei unterschiedlichen pH-Werten von Dünnschlempe (DüS) zeigt Abb. 6.6.

Ergebnisse. In Abb. 6.6 a ist der Verlauf des Pentosangehalts im resultierenden Feststoff nach hydrothermischer Behandlung und Zentrifugation über die Reaktionszeit dargestellt. Für einen pH-Wert von 7 ist dabei keine Änderung erkennbar, während für die native Schlempe (pH-Wert ca. 4) der Pentosangehalt über die Reaktionszeit minimal abnimmt.

Abb. 6.6 b zeigt das Arabinose-Xylose-Verhältnis der im Feststoff zurückbleibenden Pentosane, wobei sich auch hier kaum Änderungen über die Reaktionszeit zeigen.

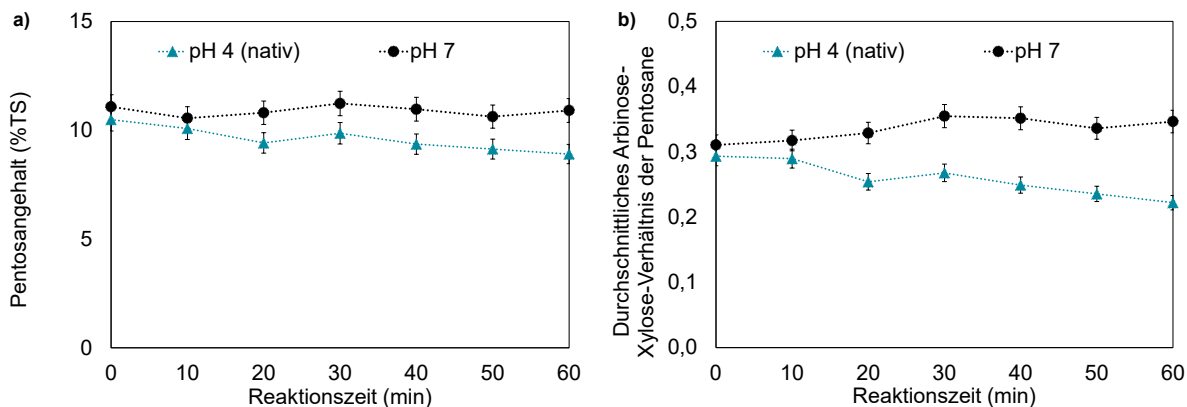


Abb. 6.6 Feste Phase (DüS-R) ωp nach hydrothermischer Behandlung und Zentrifugation der Dünnschlempe (DüS) mit 150 °C und variierender Reaktionszeit; a) Pentosangehalt der Trockensubstanz (TS); b) durchschnittliches Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen (Fehlerbalken entsprechen dem mittleren relativen Fehler des Experiments; gestrichelte Linien verdeutlichen den Verlauf)

Diskussion. Im Gegensatz zum hydrothermisch behandelten Feststoff (RVDüS) in Abb. 6.4 zeigt sich hier für Dünnschlempe (DüS) im untersuchten Bereich nur eine geringe Solubilisierung der Pentosane, da sich deren Anteil im Feststoff kaum verändert (Abb. 6.6 a). Für den angepassten pH-Wert (d. h. pH 7) fällt die Solubilisierung noch geringer aus. Dies erscheint plausibel, da ein neutrales Milieu auch zu weniger harschen hydrothermischen Bedingungen führt (Gleichung (6.2)).

Für das Arabinose-Xylose-Verhältnis der ungelösten Pentosane (Abb. 6.6 b) zeigt sich im sauren Milieu (wie bereits für den RVDüS) eine (geringfügige) Abnahme des Arabinoseanteils über die Reaktionszeit. Im Gegensatz dazu steigt im Fall des neutralen Milieus der Arabinoseanteil mit zunehmender Reaktionszeit (tendenziell) an. Damit wird in einem größeren Ausmaß Xylose (gegenüber der Arabinose) von den Pentosanen abgespalten. Der höhere pH-Wert bei der hydrothermischen Behandlung führt gegenüber der nativen DüS demnach zu Pentosanen mit einem leicht höheren mittleren Arabinose-Xylose-Verhältnis im resultierenden Feststoff (DüS-R).

Flüssige Phase. Abb. 6.7 zeigt die Ergebnisse des Überstands (DüS-Ü) nach hydrothermischer Behandlung (HT) von Dünnschlempe (DüS) mit verschiedenen pH-Werten.

Ergebnisse. In Abb. 6.7 a und b sind die Ausbeuten für Xylose und Arabinose über die Reaktionszeit für eine Behandlung mit 150 °C bei einem pH-Wert von 4 bzw. 7 abgebildet. Abb. 6.7 c zeigt den Verlauf der Pentosanausbeute über die Reaktionszeit für die untersuchten pH-Werte. Insbesondere für die Monosaccharide zeigen sich dabei deutliche Unterschiede zwischen den pH-Werten.

In Abb. 6.7 d ist zudem das durchschnittliche Arabinose-Xylose-Verhältnis der gelösten Pentosane über die Reaktionszeit dargestellt. Im sauren Milieu zeigt dieser Verlauf eine deutliche Abnahme, während bei pH 7 kaum Änderungen über die Reaktionszeit zu erkennen sind.

Abb. 6.7 e zeigt den Verlauf des Pentosangehalts in der Trockensubstanz der flüssigen Phase (DüS-Ü) für das saure und das neutrale Milieu. In beiden Fällen zeigt der Pentosangehalt einen ähnlichen Verlauf, der über die Reaktionszeit abnimmt.

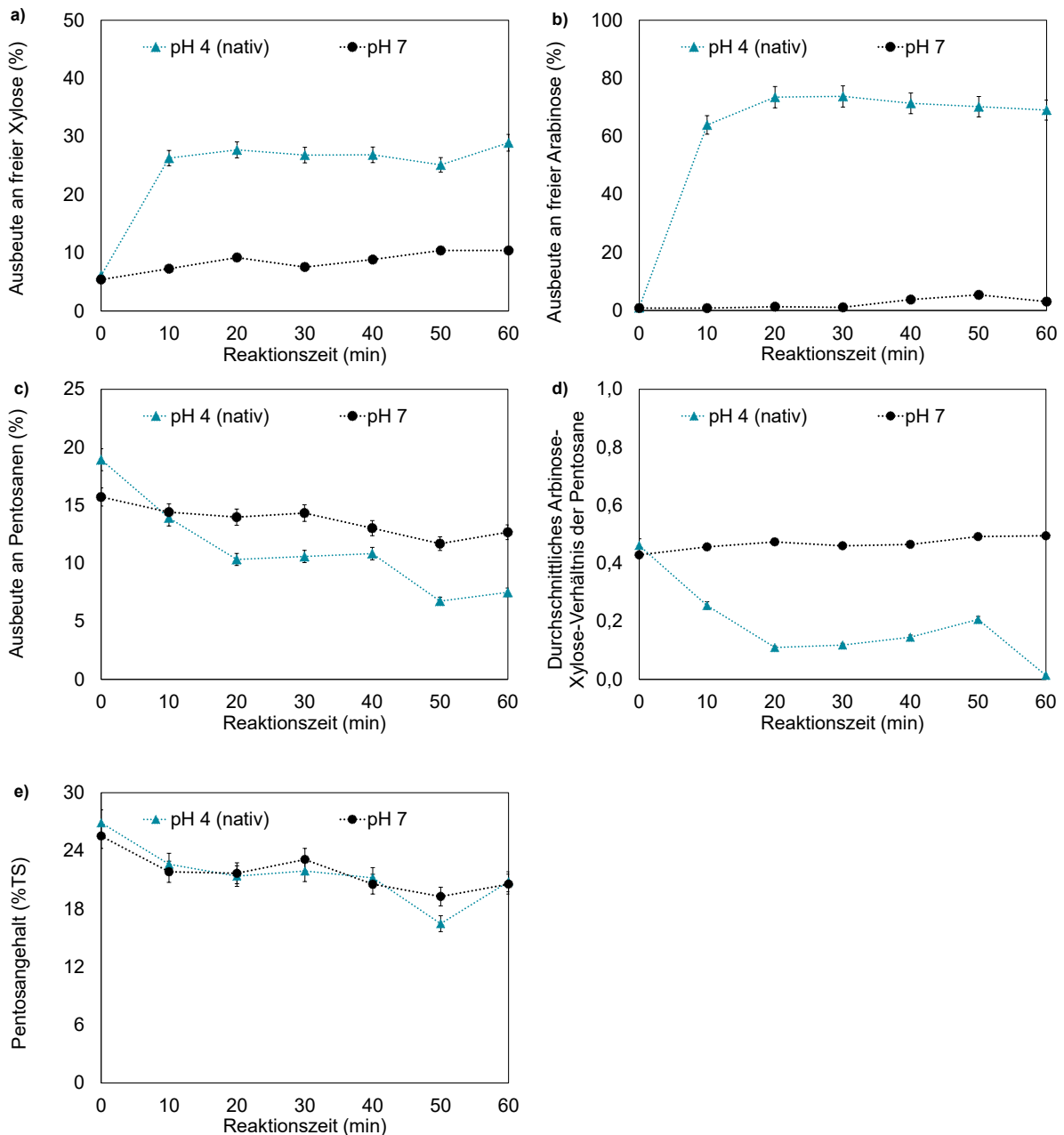


Abb. 6.7 Flüssige Phase (DüS-Ü) nach hydrothermischer Behandlung (HT) und Zentrifugation der Dünnschlempe (DüS) mit 150 °C und variierender Reaktionszeit; a) Ausbeute an freigesetzter Xylose $y_{X,HT}$; b) Ausbeute an freigesetzter Arabinose $y_{A,HT}$; c) Ausbeute an solubilisierten Pentosanen $y_{P,HT}$; d) durchschnittliches Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen; e) Pentosangehalt der Trockensubstanz der DüS-Ü ω_P (Fehlerbalken entsprechen dem mittleren relativen Fehler des Experiments; gestrichelte Linien verdeutlichen den Verlauf)

Diskussion. In der nativen Dünnschlempe (DüS) bei $t_R = 0$ liegt Xylose bereits (geringfügig) in freier Form vor, während Arabinose nicht quantifiziert bzw. analytisch erfasst werden kann. Für längere Reaktionszeiten nimmt die Ausbeute an Xylose und auch Arabinose in beiden Milieus zu und folglich werden beide Monomere aus Pentosanen freigesetzt. Dies geschieht erwartungsgemäß im sauren Milieu in einem deutlich größeren Ausmaß (d. h. höhere Ausbeute). Wie im Fall des zuvor genutzten RVDüS wird auch für die DüS bei einem pH-Wert von etwa 4 somit eine höhere Arabinoseausbeute (im Vergleich zur Xyloseausbeute) erzielt. Dies ändert sich für den anfänglich eingestellten pH-Wert von 7. Im neutralen Milieu werden nicht nur insgesamt geringere Ausbeuten an freien Pentosanen erzielt, sondern Arabinose wird auch deutlich weniger freigesetzt als Xylose (d. h. geringere Ausbeute). Dies deckt sich mit dem diskutierten Arabinose-Xylose-Verhältnis des Feststoffs (DüS-R) in Abb. 6.6.

Die Ausbeute an solubilisierten Pentosanen (Abb. 6.7 c) sinkt in der flüssigen Phase (DüS-Ü) über die Reaktionszeit sowohl im Fall des sauren als auch des neutralen Milieus. Dabei ist der pH-Wert im Reaktor während der eigentlichen hydrothermischen Behandlung (HT) auch im Fall des eingestellten pH-Werts von 7 tendenziell gesenkt. Dies hat folgende Gründe.

- Der pH-Wert sinkt infolge der Temperaturerhöhung aufgrund des Ionenprodukts des Wassers [80].
- Unter den gegebenen Bedingungen werden z. T. organische Säuren (z. B. Acetatreste) abgespalten, die dann den pH-Wert senken [81].

Daher dürften in beiden Fällen während der hydrothermischen Behandlung (leicht) saure Bedingungen herrschen. Abb. 6.7 c zeigt für den (anfänglich eingestellten) höheren pH-Wert einen gehemmten Abbau der Pentosane; d. h. eine geringere Abnahme der Pentosanausbeute. Daher ist die hydrothermische Behandlung (HT) sowohl für die native Dünnschlempe (DüS) als auch für die DüS mit angepasstem pH-Wert als nachteilig zu bewerten.

Im Gegensatz dazu zeigt die hydrothermische Behandlung des RVDüS (Abb. 6.5 c) eine Steigerung der Pentosanausbeute im Überstand (RVDüS-Ü). Damit ist eine derartige Behandlung (HT) für den (isolierten) einphasigen Feststoff (RVDüS) zielführend, aber nicht übertragbar auf die zweiphasige Dünnschlempe (DüS). Eine vorgeschaltete Fest-Flüssig-Trennung (wie in Kapitel 5 diskutiert) ist demnach zwingend notwendig, wenn durch eine solche Behandlung Pentosane solubilisiert werden sollen (d. h., deren Anteil in der flüssigen Phase gesteigert werden soll).

Für einen pH-Wert von 4 nimmt das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis kontinuierlich über die Reaktionszeit ab (Abb. 6.7 d). Der Arabinoseanteil sinkt folglich und es wird v. a. Arabinose abgespalten und abgebaut (analog zu den Ergebnissen für den RVDüS in Abb. 6.5 d). Für einen pH-Wert von 7 ändert sich das Arabinose-Xylose-Verhältnis hingegen kaum und der Arabinoseanteil der solubilisierten Pentosane ist entsprechend höher als nach einer hydrothermischen Behandlung der nativen DüS mit $\text{pH} \leq 4$.

Für die anschließende Aufreinigung der solubilisierten Pentosane ist zudem ihr Anteil an der Trockensubstanz (TS) interessant und damit auch der Anteil an Begleitstoffen. Abb. 6.7 e zeigt, dass für längere Reaktionszeiten auch zunehmend andere Stoffe gelöst werden bzw. die Pentosane z. T. abgebaut werden, sodass sich deren Anteil in der TS verringert. Beide Effekte (d. h. das Lösen von anderen Stoffen und der Pentosanabbau) überlagern sich. Dies führt sowohl für die native als auch für die pH-angepasste Schlempe (DüS) zu ähnlichen Pentosananteilen in der resultierenden Trockensubstanz des Dünnschlempe-Überstands (DüS-Ü). Da der Pentosanabbau für einen pH-Wert von 7 in einem deutlich geringeren Ausmaß stattfindet (Abb. 6.7 c), müssen im neutralen Milieu folglich andere Stoffe vermehrt in Lösung gehen. Proteine, die in der Schlempe den Hauptanteil ausmachen, zeigen beispielsweise eine solche Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert [82,9].

6.1.3.4 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe hydrothermischer Verfahren (HT) können Pentosane solubilisiert und somit aus dem Feststoff der Dünnschlempe (RVDüS) freigesetzt werden. Gleichzeitig werden Pentosane unter diesen Bedingungen zu monomeren Pentosen und z. T. auch zu Folgeprodukten wie Furfural abgebaut (Abb. A 3).

Unter den hier gewählten Bedingungen überwiegt beim Einsatz von Dünnschlempe (DüS) der Abbau von Pentosanen gegenüber deren Solubilisierung; d. h., nach der hydrothermischen Behandlung und der Zentrifugation liegen weniger Pentosane in der flüssigen Phase (DüS-Ü) vor als in der nativen DüS. Damit ist eine hydrothermische Behandlung der Dünnschlempe (DüS) mit Blick auf eine Pentosan-solubilisierung nicht zielführend.

Für die mittels Zentrifugation aus der DüS gewonnene feste Phase der Dünnschlempe (RVDüS) zeigt sich ein anderes Bild. Hier kann durch eine Solubilisierung mit Hilfe hydrothermischer Verfahren (HT) der Anteil an gelösten Pentosanen erhöht werden. Mit Hilfe des severity factor R_0 nach Gleichung (6.1) kann das Resultat der hier untersuchten Solubilisierung (HT) zusammengefasst dargestellt werden (Abb.

6.8). Demnach wird bei einem severity factor von etwa 3 ein Maximum durchlaufen. Damit lassen sich mit den entsprechenden hydrothermischen Bedingungen (hier: 150 °C für 20 bis 40 min) die höchsten Pentosanausbeuten in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) erzielen (ca. 80 % bezogen auf den RVDüS). Da der RVDüS teilweise über 20 % der gesamten Dünnschlempe-Pentosane in ungelöster Form enthält, können so knapp 16 % (bezogen auf DüS) verfügbar gemacht werden. Folglich lassen sich zusammen mit den 80 % der Dünnschlempe-Pentosanen im Überstand (ÜVDüS) potenziell bis zu 96 % der Dünnschlempe-Pentosane gewinnen (d. h. über eine Fest-Flüssig-Trennung mit nachgeschalteter hydrothermischer Solubilisierung (Abb. 4.3) in einer zusammengeführten flüssigen Phase aus ÜVDüS und RVDüS-Ü). Dabei erhöht sich allerdings auch der Anteil an gelösten Begleitstoffen (u. a. Proteine) und somit voraussichtlich auch der Aufwand zur Aufreinigung der Pentosane.

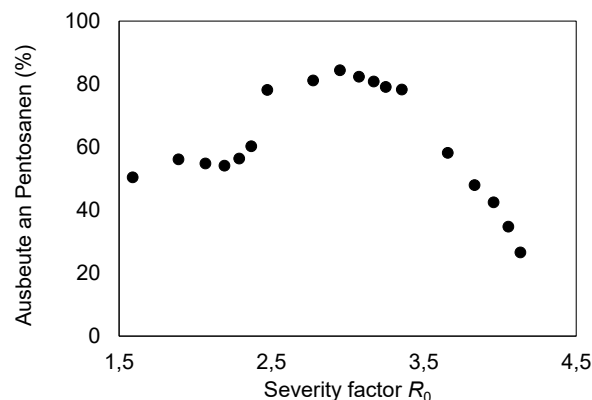


Abb. 6.8 Hydrothermische Behandlung (HT) des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit variierendem severity factor R_0 (Pentosanausbeute $y_{P,HT}$ in der flüssigen Phase nach Behandlung (RVDüS-Ü))

6.2 Chemische Behandlung

Für eine chemische Solubilisierung kommen Verfahren mit Säuren oder Alkalien infrage [83,26]. Eine säurekatalysierte Hydrolyse führt dabei tendenziell zu kurzkettingen Pentosanmolekülen und teilweise auch zum weiteren Abbau hin zu monomeren Pentosen und deren Folgeprodukten (z. B. Furfural) [84]. Demgegenüber führt der Einsatz von Alkalien i. Allg. zu vergleichsweise hochmolekularen Pentosanen, weil u. a. Esterbindungen im Lignocelluloseverbund durch das alkalische Milieu gespalten werden (Kapitel 2.2). Mit einer Gewinnung möglichst langkettiger Pentosane wird dabei eine größtmögliche Flexibilität (für die weitere Verwendung) erreicht.

- Eine Spaltung langkettiger Pentosane mittels Säuren oder auch spezifisch mit Enzymen (Hydrolasen) kann leichter umgesetzt werden als die komplexe (Bio-)Synthese von langkettigen Pentosanen aus Monomeren. Letztere erfordert (im größeren Maßstab) zwingend den Einsatz von Enzymen [85].
- Für die Synthese von Pentosanen sind neben geeigneten Enzymen auch die Pentosen Xylose bzw. Arabinose als Substrat notwendig [85]. Für deren Gewinnung existieren bereits vielfältige und etablierte Prozesse, weshalb eine Gewinnung dieser Pentosen aus Schlempe hier nicht das Ziel ist [86].

Aus den genannten Gründen sollen die langkettigen Pentosane und ihre polymere Struktur, wie sie nativ in der Schlempe bzw. dem zugrundeliegenden Substrat (Getreide) vorkommen, bei der Gewinnung möglichst erhalten bleiben. Daher wird hier nur mit alkalischer Extraktion bzw. Solubilisierung gearbeitet. Der Effekt von Säure bzw. einer sauren Behandlung wurde im Kapitel 6.1 zudem bereits für Dünnschlempe (DüS) gezeigt und diskutiert (Abb. 6.6 und Abb. 6.7) [87].

Darüber hinaus benötigen alkalische Verfahren im Vergleich zu sauren Verfahren in der Regel mildere Bedingungen und können z. T. bei Raumtemperatur realisiert werden [88]. Ein Nachteil derartiger alkalischer Verfahren sind die typischerweise notwendigen (vergleichsweise) langen Reaktionszeiten [84].

6.2.1 Hintergrund

Alkalische Behandlungen (engl. alkaline treatment (AT)) für lignocellulosehaltige Biomasse sind vielfach etabliert und werden insbesondere zur Vorbehandlung eingesetzt. Ein Beispiel ist die Zellstoffgewinnung (Sulfatverfahren), bei der mit Hilfe von Natronlauge und Natriumsulfid (Na_2S) im alkalischen Milieu Lignin und Hemicellulose (d. h. Pentosane) aus Holz gelöst werden. Dieses Verfahren wird heutzutage global zur Papiergewinnung genutzt und ist auch als Kraftverfahren bekannt [8].

Daneben wurden alkalische Extraktionen bereits für zahlreiche andere Substrate (u. a. Stroh, Kleie, Schlempe) eingesetzt bzw. untersucht [10]. Dabei werden in der Regel Natriumhydroxid (NaOH), Calciumcarbonat (CaCO_3) oder Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) als Kalkwasser (engl. lime) sowie Ammoniak oder Bariumhydroxid ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) eingesetzt. Die bei einer alkalischen Behandlung (AT) von lignocellulosehaltigem Material ablaufenden (Haupt-)Reaktionen bzw. Vorgänge sind neben der Solubilisierung von Pentosanen auch das Lösen von Lignin [84,88].

Für die hier untersuchte alkalische Behandlung (AT) wird NaOH eingesetzt, um die grundsätzliche Eignung zur Pentosansolubilisierung und die auftretenden Effekte zu untersuchen.

- Im Vergleich zu den anderen genannten Calciumverbindungen erzielt NaOH tendenziell die höchsten Ausbeuten an solubilisierten Pentosanen [88].
- $\text{Ba}(\text{OH})_2$ interagiert vergleichsweise selektiv mit Pentosen und begünstigt so insbesondere deren Solubilisierung [26]. Aufgrund seiner Giftigkeit wird es hier jedoch (genauso wie Ammoniak) a priori für einen potenziellen Einsatz ausgeschlossen.

Während einer alkalischen Behandlung laufen eine vielfältige Reaktionen ab, die letztlich zum Herauslösen der Pentosane führen.

- NaOH dissoziiert in Lösung und die resultierenden Hydroxidionen (OH^-) führen zur Spaltung von Ester- und teilweise auch Etherbindungen zwischen Lignin und Hemicellulose bzw. Pentosanen.
- Die intermolekularen Esterbindungen werden dabei durch Verseifungsreaktionen mit den Hydroxidionen gespalten. Darüber hinaus spalten OH^- -Ionen z. T. auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Cellulose und der Hemicellulose bzw. den Pentosanen.
- Die alkalischen Bedingungen führen außerdem zur Bildung negativer Ladungen an den Polysacchariden (genauer an den Uronsäure-Resten). In der Folge kommt es zu einer elektrostatischen Abstoßung zwischen den Molekülen, welche die Freisetzung und das Lösen von Pentosanen ebenfalls verbessern [88,26].

In [10] wurde Dickschlempe in einer Kaskade zunächst mit Enzymen und anschließend mit Alkali behandelt. So konnten knapp 25 % (bezogen auf das ursprüngliche Korn) Ausbeute hinsichtlich der Pentosane erzielt werden, wobei die Reinheit des resultierenden Extrakts bei ca. 20 %TS liegt. In [9] wird eine alkalische Extraktion zur Gewinnung von Proteinen aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) genutzt und ein Ausbeutemaximum für die Proteine von ca. 50 % mit einem pH-Werte von etwa 13 und einer Temperatur von 90 °C erzielt.

6.2.2 Methodik

Untersuchungsgegenstand ist die feststoffreiche Phase der Dünnschlempe (RVDüS), aus der mittels alkalischer Behandlung (AT) Pentosane gelöst werden sollen.

6.2.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Ziel ist es, die unlöslichen Pentosane aus der festen Phase der Dünnschlempe (RVDüS) in Lösung zu bringen und gleichzeitig deren oligomere bzw. polymere Struktur möglichst zu bewahren. Mit Blick auf die weitere Aufreinigung der potenziell solubilisierten Pentosane ist dabei ein möglichst selektives Lösen anzustreben. Untersucht wird der Pentosangehalt $w_{P,AT}$ in der Trockensubstanz des resultierenden Feststoffs (RVDüS-R) nach alkalischen Behandlung (AT) und einer anschließenden Fest-Flüssig-Trennung (Abb. 6.1). Diese Größe kann Auskunft über eine Ab- bzw. Anreicherung von Pentosanen geben. Daneben ist v. a. die Ausbeute an Pentosanen $y_{P,AT}$ (Gleichung (3.12)) in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) für die Beurteilung der Pentosansolubilisierung von Relevanz. Zusätzlich dazu wird der Solubilisierungsgrad $\sigma_{TS,AT}$ (Gleichung (3.13)) des eingesetzten Feststoffs untersucht, um die Co-Solubilisierung andere Stoffe bewerten zu können. Darüber hinaus ist auch das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis von Interesse, um den Aufbau der Pentosane zu beurteilen.

Wichtige Einflussgrößen für die alkalische Behandlung sind Temperatur, pH-Wert und Reaktionszeit. Die Wahl dieser Größen bzw. deren Werte hängen nicht nur von der eingesetzten Biomasse(-struktur) und deren Stabilität ab, sondern auch von den jeweils anderen Größen. Teilweise treten Wechselwirkungen zwischen diesen Größen bzw. Faktoren auf, sodass deren Einfluss auf die Zielgrößen nicht isoliert betrachtet werden kann.

- Temperatur. Im Vergleich zu anderen Verfahren (insbesondere hydrothermischen Behandlungen) können alkalische Behandlungen (zur Pentosansolubilisierung) bei niedrigen Temperaturen (z. T. bei Raumtemperatur) durchgeführt werden. Beim Einsatz von NaOH für lignocellulosehaltige Biomasse wie Kleie werden üblicherweise Reaktionstemperaturen von unter 80 °C genutzt [73,88]. Dieser Wert bildet daher die obere Grenze der hier durchgeführten Versuche.
- Reaktionszeit. Die Reaktionszeit für alkalische Behandlungen ist i. Allg. länger als bei anderen Verfahren (z. B. saure Hydrolyse). Üblicherweise sind Reaktionszeiten von 1 bis zu 4 h für alkalischen Behandlungen dokumentiert [89,88]. Hier werden daher 3 h als Obergrenze für die Untersuchungen angesetzt.
- pH-Wert. Der pH-Wert kann über die Konzentration an NaOH variiert bzw. eingestellt werden. Rechnerisch kann dieser über Gleichung (6.3) aus dem pOH-Wert bzw. der Stoffmengenkonzentration an Hydroxidionen $[\text{OH}^-]$ bestimmt werden.

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - (-\log[\text{OH}^-]) \quad (6.3)$$

Die verwendeten NaOH-Konzentrationen betragen üblicherweise bis zu 1,3 mol/L, was einer Konzentration der Natronlauge von ca. 5 Gew.-% entspricht. Je nach Verfahren bzw. Substrat (z. B. holzartige Lignocellulose) variieren die eingesetzten NaOH-Konzentrationen stark. Teilweise liegen die dokumentierten pH-Werte bei 11 bis 13, was einer NaOH-Konzentration von 0,001 bis 0,1 mol/L entspricht [88,26]. Ausgehend davon wurde 0,2 mol/L als eine sinnvolle Obergrenze definiert.

Neben den diskutierten Einflussgrößen spielen weitere Faktoren wie beispielsweise die Konzentration des eingesetzten Feststoffs in der flüssigen alkalischen Phase eine Rolle, da diese den Stofftransport beeinflusst. Ein hoher Feststoffanteil kann dabei zu einer Limitierung des Stofftransports führen, da der Konzentrationsgradient zwischen fester und flüssiger Phase zu gering wird oder ggf. die Lösung übersättigt ist. Um derartige Effekte zu vermeiden, wird in den hier durchgeführten Versuchen eine geringe Feststoffbeladung (ca. 2,5 Gew.-%) gewählt. Auf diese Weise können die anderen Einflussgrößen unabhängig untersucht werden. In einer praktischen Umsetzung müsste dann die Feststoffbeladung möglichst hoch gewählt werden, um den Chemikalieneinsatz (d. h. die flüssige Phase) gering zu halten.

6.2.2.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wird die Dünnschlempe (DüS) mit Wasser im Verhältnis 1:1 w/w verdünnt und mittels Zentrifugation (4950 g) für 30 min in die wässrige Phase (ÜVDüS) und den feststoffreichen Rückstand (RVDüS) getrennt. Der so erhaltene RVDüS wird dann zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und einer Gefriertrocknung unterzogen. Für die alkalische Behandlung wird dieser getrocknete Feststoff verwendet (Abb. 6.1).

Zunächst werden je 0,5 g Probe in 50 mL Schottflaschen eingewogen und ein passender Rührfisch zugegeben. Unmittelbar vor Reaktionsbeginn werden 20 mL NaOH-Lösung in der gewünschten Konzentration zugegeben. Anschließend wird die Schottflasche verschlossen und in ein (auf die entsprechende Temperatur) vorgeheiztes Trockenbad (2mag, Rührtrockenbad 15-250) gestellt und zur Temperierung mit Aluminiumfolie abgedeckt. Abb. 6.9 zeigt den Versuchsaufbau. Die Drehgeschwindigkeit des Rührers liegt in allen Fällen bei 150 min^{-1} . Nach Ablauf der gewünschten Reaktionszeit wird die Schottflasche in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der gesamte Inhalt jeder Schottflasche wird verlustfrei in ein Zentrifugenröhrchen überführt und für 30 min bei 4950 g zentrifugiert. Der resultierende feste Rückstand (RVDüS-R) wird dann mittels Gefriertrocknung für die weiterführenden Analysen (Kapitel 3) getrocknet. Der alkalische Überstand (RVDüS-Ü) wird mit 72 Gew.-% Schwefelsäure neutralisiert und anschließend hinsichtlich des Pentosangehalts analysiert.

Ein Einsatz von Alkalien zur Solubilisierung von Pentosanen in der nativen Dünnschlempe (DüS), analog zu Kapitel 6.1.3.3, wurde nicht untersucht.

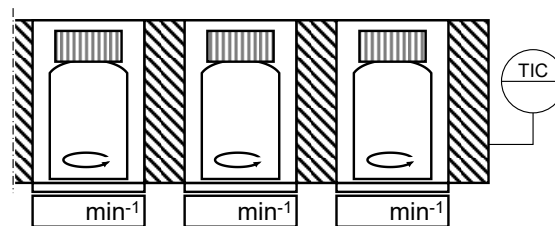


Abb. 6.9 Vereinfachte Darstellung der chemischen Behandlung (AT) und enzymatischen Behandlung (ET) in Schottflaschen bzw. in einem temperaturregelmäßigen Trockenbad mit Magnetrührer (Temperaturanzeige und Temperaturregelung (TIC))

6.2.2.3 Versuchsplan

Die Effekte von Temperatur, Reaktionszeit und pH-Wert der alkalischen Behandlung des Dünnschlempe-Feststoffs (RVDüS) auf die Zielgrößen werden mittels statistischer Versuchsplanung untersucht. Die verwendeten Versuchspläne basieren auf dem Central Composite bzw. dem Box-Behnken Design und wurden, falls notwendig, erweitert, um die zugrunde gelegten Modelle adäquat beschreiben zu können. Die Grundlagen hierzu wurden in Kapitel 3.4 beleuchtet. Der Versuchsplan ist in Tabelle 6.2 dargestellt. Der Faktorraum wurde auf der Basis von Literaturdaten [73,89,88] gewählt und, wie in Kapitel 6.2.2 diskutiert, eingeschränkt. Ziel dieser Versuchsreihe ist es, die grundsätzliche Eignung einer alkalischen Behandlung (AT) zur Pentosansolubilisierung zu prüfen sowie den Einfluss der variierten Größen zu untersuchen. Darüber hinaus werden optimale Bedingungen einer solchen alkalischen Behandlung (im Faktorraum) gesucht.

Der dazugehörige Kontrollplan ist in Tabelle 6.3 gezeigt. Die Standardfehler sollten bei einem ausgewogenen Design ähnlich und möglichst klein sein. Dies ist hier der Fall. Der Varianz-Inflationsfaktor (VIF) liegt idealerweise bei 1 und ist damit im vorliegenden Fall für das quadratische Modell angemessen. Selbiges gilt für den lack of fit und den pure error, deren Freiheitsgrade mindestens 3 bzw. 4 betragen sollten. Aus dem FDS-Plot kann die Vorhersagegenauigkeit des Versuchsplans abgeleitet werden. Dabei sollte ein guter Versuchsplan eine niedrige durchschnittliche Standardabweichung im

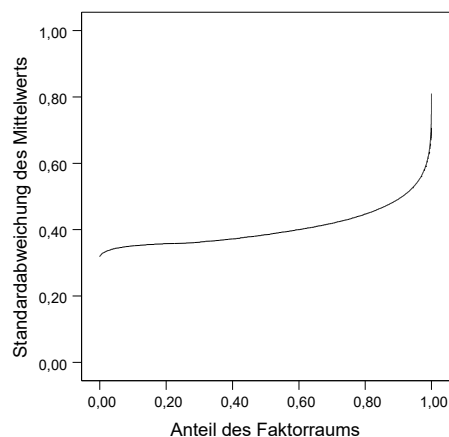
gesamten Faktorraum aufweisen; d. h. eine flache Kurve in der Auftragung. Im hier dargestellten Fall gilt dies bis zu den Rändern des Versuchsraums (Tabelle 6.3). Für 100 % des Faktorraums beträgt die mittlere Standardabweichung 0,76 [51].

Tabelle 6.2 Versuchsplan im Central Composite Design (CCD) mit Fünffachbestimmung am Zentralpunkt für eine alkalische Behandlung des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDÜS) mit Natronlauge (NaOH)

Versuchsnummer	Temperatur (°C)	Reaktionszeit (min)	Konzentration NaOH (mol/L)
1	40,0	60	0,100
2	60,0	221	0,150
3	80,0	180	0,100
4	80,0	180	0,200
5	60,0	120	0,150
6	40,0	180	0,200
7	60,0	120	0,150
8	60,0	120	0,230
9	80,0	60	0,200
10	60,0	120	0,150
11	93,6	120	0,150
12	40,0	180	0,100
13	40,0	60	0,200
14	60,0	120	0,065
15	60,0	19	0,150
16	26,4	120	0,150
17	60,0	120	0,150
18	60,0	120	0,150
19	80,0	60	0,100
20	60,0	120	0,150
21	50,0	120	0,150
22	70,0	120	0,150

Tabelle 6.3 Kontrollparameter des Versuchsplans (Tabelle 6.2) im Central Composite Design (CCD) für ein quadratisches Modell und die Darstellung des Fraction of Design (FDS) (Varianz-Inflations-Faktor (VIF))

Faktor	Standardfehler	VIF
A	0,2398	1,083
B	0,2348	1,142
C	0,2470	1,119
AB	0,3070	1,222
AC	0,3070	1,222
BC	0,3005	1,094
A ²	0,2533	1,028
B ²	0,2277	1,064
C ²	0,2487	1,025
Lack of fit		8
Pure error		10



Basierend auf diesem (vergleichsweise breit aufgestellten) Versuchsplan (Tabelle 6.2) wird die optimale Reaktionstemperatur (im Faktorraum) ermittelt. Anschließend erfolgt eine Einschränkung des Faktorraums zur Verifizierung und zur weiteren Optimierung hinsichtlich der NaOH-Konzentration und der Reaktionszeit. Dafür muss ein neuer Versuchsplan erstellt werden (Tabelle 6.4). Aus dem dazuge-

hörigen FDS-Plot (Tabelle 6.5) wird ersichtlich, dass die mittlere Standardabweichung für 100 % des Faktorraums 0,85 beträgt und damit etwas größer ist als zuvor (Tabelle 6.3); d. h., insbesondere an den Rändern des Faktorraums nimmt die Verlässlichkeit hier ab. Zur Beschreibung der Zusammenhänge in der Mitte des Faktorraums ist dieser Versuchsplan jedoch adäquat.

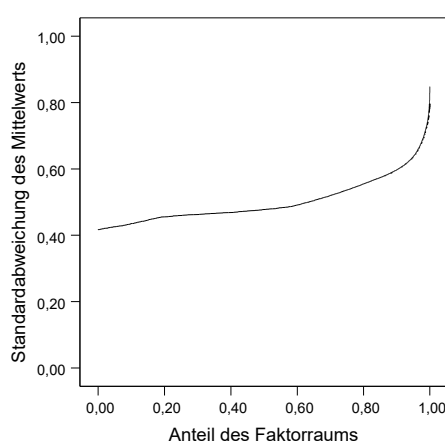
Die Kontrollparameter dieses Versuchsplans für ein quadratisches Modell liefert Tabelle 6.5. Die Standardfehler sind niedrig und liegen in einem untereinander vergleichbaren Größenbereich (0,35 bis 0,6). Damit kann der Versuchsplan als grundsätzlich geeignet eingestuft werden. Der Varianz-Inflations-Faktor (VIF) liegt für alle Faktoren des Modells nahe 1. Daher und aufgrund des lack of fit bzw. des pure error von größer 3 bzw. gleich 4 kann dieser Versuchsplan als geeignet angesehen werden, um den Faktorraum zu untersuchen.

Tabelle 6.4 Versuchsplan im Box-Behnken Design (BBD) mit Vierfachbestimmung am Zentralpunkt für die alkalische Behandlung des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüs) bei 40 °C (mit vier Replikaten des Zentralpunkts)

Versuchsnummer	Reaktionszeit (min)	Konzentration NaOH (mol/L)
1	300	0,075
2	180	0,075
3	180	0,075
4	300	0,100
5	120	0,075
6	180	0,075
7	240	0,050
8	300	0,050
9	120	0,100
10	180	0,050
11	180	0,075
12	120	0,050
13	180	0,100
14	240	0,100
15	300	0,075

Tabelle 6.5 Kontrolle des Versuchsplans (Tabelle 6.4) im Box-Behnken Design (BBD) für ein quadratisches Modell und Darstellung des dazugehörigen Fraction of Design (FDS) Plot (Varianz-Inflations-Faktor (VIF))

Faktor	Standardfehler	VIF
A	0,3536	1,000
B	0,3646	1,048
AB	0,4743	1,000
A ²	0,5190	1,005
B ²	0,5972	1,052
Lack of fit		5
Pure error		4



6.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Nachfolgend werden die Ergebnisse einer chemischen Behandlung des Feststoffs der Schlempe (RVDüs) mit Alkali (NaOH) vorgestellt und diskutiert. Die dazugehörigen Primärdaten finden sich im Anhang (Tabelle A 1).

6.2.3.1 Temperatur, Reaktionszeit und pH-Wert

Mit Hilfe des Versuchsplans aus Tabelle 6.2 und den experimentell gewonnenen Daten kann über eine Regression ein quadratisches Modell ermittelt werden, um die Datenpunkte näherungsweise zu beschreiben. Die Ergebnisse für eine Variation von Temperatur, Reaktionszeit und pH-Wert bzw. NaOH-Konzentration sind nachfolgend für die relevanten Zielgrößen dargestellt und zusammen mit den Beschreibungsmodellen in Abb. 6.10 bis Abb. 6.12 visualisiert. Tabelle 6.6 zeigt die Koeffizienten der Modelle entsprechend der quadratischen Gleichung (3.6).

Tabelle 6.6 Koeffizienten für die quadratischen Beschreibungsmodelle (Index 1: Temperatur, Index 2: Reaktionszeit; Index 3: NaOH-Konzentration; Visualisierung Abb. 6.10 bis Abb. 6.12)

	Pentosangehalt (RVDüS-R)	<i>p</i> -Wert	Pentosanausbeute (RVDüS-Ü)	<i>p</i> -Wert	Feststoff- Solubilisierung	<i>p</i> -Wert
c_0	-14,201280		29,015130		-2,502170	
c_1	0,323349	< 0,0001	0,827464	< 0,0001	1,309990	< 0,0001
c_2	0,090124	< 0,0001	-0,181260	0,0007	0,248288	< 0,0001
c_3	59,789550	0,0030	206,248800	0,8260	242,371040	0,0042
c_{12}	-0,000218	0,4385	0,001257	0,0883	-0,000735	0,2593
c_{13}	-0,036303	0,9134	-1,916710	0,3580	-2,077450	0,0134
c_{23}	-0,004566	0,9672	1,197240	0,0007	0,307869	0,2289
c_{11}	-0,001351	0,0534	-0,002711	0,2421	-0,004510	0,0098
c_{22}	-0,000219	0,0042	-0,000122	0,4640	-0,000770	0,0001
c_{33}	-129,213310	0,2237	-794,793270	0,0392	-382,430680	0,1365

Pentosangehalt. Abb. 6.10 zeigt die Ergebnisse für den Pentosangehalt im Feststoff (RVDüS-R) nach alkalischer Behandlung.

Ergebnisse. In Abb. 6.10 a bis c sind der Verläufe des Pentosangehalts über der Reaktionstemperatur für verschiedene NaOH-Konzentrationen dargestellt. Der Pentosangehalt im Feststoff (RVDüS-R) steigt demnach mit einer zunehmenden Dauer der alkalischen Behandlung (d. h. einer zunehmenden Reaktionszeit) an. Dies gilt auch für steigende Temperaturen und eine steigende NaOH-Konzentration. Die dazugehörige Tabelle in Abb. 6.10 zeigt die Ergebnisse der ANOVA.

Diskussion. Aus der ANOVA (Tabelle in Abb. 6.10) kann abgeleitet werden, dass das zugrunde gelegte quadratische Modell (Tabelle 6.6) die Messdaten adäquat beschreibt. Entsprechend wird ein signifikantes Modell erhalten, welches zur Beschreibung der Zusammenhänge im Faktorraum genutzt werden kann.

Der Pentosangehalt im Feststoff (RVDüS-R) steigt mit zunehmender Schwere (engl. severity) der alkalischen Behandlung. Wie die *p*-Werte für die entsprechenden Terme bzw. die dazugehörigen Koeffizienten zeigen (Tabelle 6.6), spielen Wechselwirkungseffekte für die genannten Einflussgrößen eine untergeordnete Rolle (*p*-Wert für c_{12} , c_{23} und c_{13} > 0,05).

Die gemessenen Werte für den Pentosangehalt liegen zwischen 5,9 und 14,8 %TS. Im Vergleich dazu beträgt der Pentosangehalt im eingesetzten Ausgangsmaterial (d. h. dem gewaschenen Dünnschlempfeststoff (RVDüS)) etwa 5,3 %TS. Durch eine solche alkalische Behandlung (AT) kann der Pentosananteil im Feststoff gegenüber dem Ausgangsmaterial somit nahezu verdreifacht werden (ca. 15 %TS im Vergleich zu ca. 5 %TS); d. h., die Pentosane werden im Feststoff angereichert. Im Vergleich zu anderen Stoffen im RVDüS (z. B. Proteine) werden die Pentosane folglich in geringerer Menge solubilisiert und damit tritt eine Co-Solubilisierung auf. Das Maximum des Pentosangehalts im Feststoff (RVDüS-R) liegt (im hier untersuchten Faktorraum) bei der höchsten Temperatur, der längsten Reaktionszeit und der höchsten NaOH-Konzentration. Dies erscheint plausibel, da eine Solubilisierung von Feststoffen

grundsätzlich durch längere Rühr- bzw. Reaktionszeiten und höhere Temperaturen verbessert wird [79]. Dagegen kann nicht pauschalisiert werden, dass eine höhere Alkalikonzentration auch zu einer erhöhten Solubilisierung führt (z. B. im Fall von alkaliunlöslichen Proteinen [9]). In [9] wurde gezeigt, dass mit alkalischer Extraktion u. U. 70 % der Dünnschlempe-Proteine solubilisiert werden. Dies erklärt die diskutierte Pentosanreicherung im resultierenden Rückstand (RVDüS-R). Im Feststoff (RVDüS-R) kann durch die alkalische Behandlung (AT) der Pentosengehalt erhöht werden. Wenn dies das Ziel wäre, kann eine möglichst lange alkalische Behandlung somit zielführend sein, da andere Komponenten (im Vergleich zu den unlöslichen Pentosanen) dann bevorzugt in Lösung gehen. Da jedoch zwangsläufig auch ein Großteil des Feststoffs solubilisiert wird, ist die Pentosausbeute im verbleibenden Feststoff (RVDüS-R) allerdings gering. Ziel war es hier jedoch, Pentosane in Lösung zu bringen und idealerweise deren Gehalt in der flüssigen Phase zu erhöhen und damit in der flüssigen Phase anzureichern.

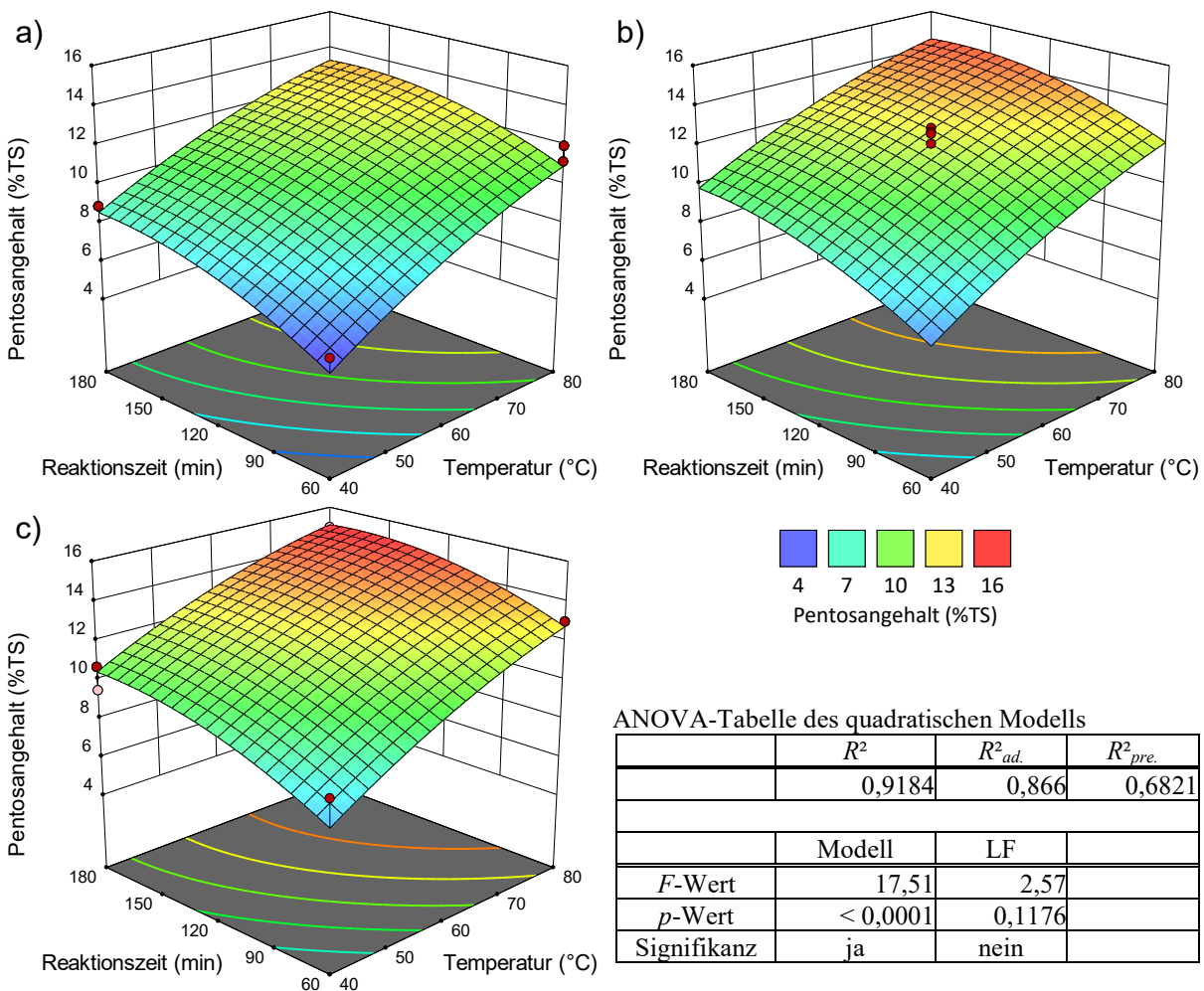


Abb. 6.10 Alkalische Behandlung des gewaschenen Feststoffs von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS); Pentosengehalt ω_P im Feststoff nach Behandlung und Zentrifugation (RVDüS-R) über der Reaktionszeit und Temperatur für variierende NaOH-Konzentrationen; a) 0,10 M; b) 0,15 M; c) 0,20 M (Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); lack of fit (LF); Messpunkte (rot))

Pentosausbeute. Die Pentosausbeute im flüssigen Überstand (RVDüS-Ü) nach alkalischer Behandlung (AT) mit NaOH ist zusammen mit der ANOVA in Abb. 6.11 gezeigt.

Ergebnisse. Abb. 6.11 a bis c zeigen den Verlauf der Pentosausbeute über der Reaktionstemperatur für verschiedene NaOH-Konzentrationen. Diese Ausbeute beschreibt den Anteil der solubilisierten Pentosane bezogen auf die vor der Behandlung im Feststoff (RVDüS) enthaltenen Pentosane (Kapitel 3.5).

Die Pentosanausbeute ändert sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich für niedrige NaOH-Konzentrationen mit zunehmender Reaktionszeit kaum (Abb. 6.11 a und b). Für die höchste untersuchte NaOH-Konzentration (Abb. 6.11 c) steigt die Pentosanausbeute hingegen mit zunehmender Reaktionszeit und insbesondere für höhere Temperaturen. Analog steigt auch die Pentosanausbeute im untersuchten Faktorraum für eine zunehmende Reaktionstemperatur stetig an (d. h., höhere Temperaturen solubilisieren mehr Pentosane).

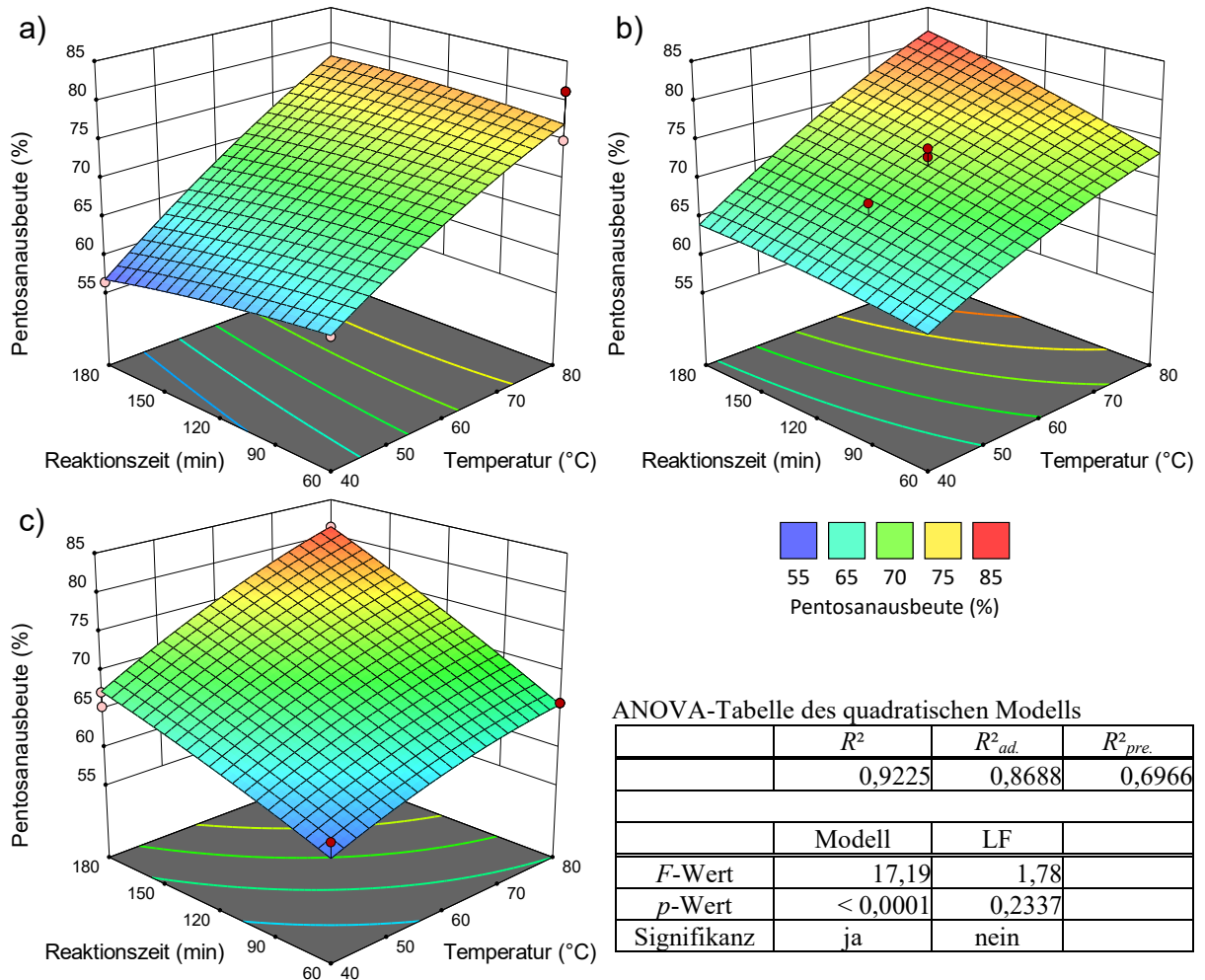


Abb. 6.11 Alkalische Behandlung des gewaschenen Feststoffs von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS); Pentosanausbeute $y_{P,AT}$ im Überstand nach Behandlung (RVDüS-Ü) über der Reaktionszeit und Temperatur für variierende NaOH-Konzentrationen; a) 0,10 M; b) 0,15 M; c) 0,20 M (Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); lack of fit (LF); Messpunkte (rot))

Diskussion. Aus den Ergebnissen der ANOVA-Tabelle in Abb. 6.11 kann abgeleitet werden, dass die Messdaten durch das zugrundeliegende quadratische Modell (Tabelle 6.6) in adäquater Weise beschrieben werden.

Für die Pentosanausbeute (Abb. 6.11 a bis c) zeigt sich eine Wechselwirkung zwischen Reaktionszeit und NaOH-Konzentration. Dies wird auch an der Signifikanz ($p < 0,05$) des entsprechenden Koeffizienten c_{23} in Tabelle 6.6 deutlich.

Die NaOH-Konzentration spielt hingegen keine derart signifikante Rolle bzw. hat keinen signifikanten Einfluss auf die Pentosanausbeute. Dies macht auch der p -Wert für diesen Faktor und den dazugehörigen Koeffizienten c_3 ($>> 0,05$) in Tabelle 6.6 deutlich. Tendenziell steigt die Pentosanausbeute aber mit steigender NaOH-Konzentration. Die höchste (im untersuchten Faktorraum) gemessene Pentosanausbeute von über 80 % wird bei 80 °C und 180 min alkalischer Behandlung (AT) erzielt.

Damit ist gezeigt, dass mittels alkalischer Behandlung (AT) Pentosane (hier bis zu 80 % der RVDüS-Pentosane) aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) solubilisiert werden können. Dabei kommt es, wie anhand von Abb. 6.10 diskutiert, jedoch ebenfalls zur Co-Solubilisierung von anderen Feststoffbestandteilen.

Solubilisierung des Feststoffs. Der Anteil an insgesamt solubilisiertem Feststoff infolge der alkalischen Behandlung komplettiert das Bild dieser Versuchsreihe und ist in Abb. 6.12 dargestellt.

Ergebnisse. In Abb. 6.12 a bis c ist der Verlauf der Solubilisierung des Feststoffs (RVDüS) über der Reaktionstemperatur für eine variierende NaOH-Konzentration gezeigt. Demnach steigt der Solubilisierungsgrad mit zunehmendem severity factor (d. h. zunehmender Temperatur, Zeit und NaOH-Konzentration). Die Tabelle in Abb. 6.11 zeigt die ANOVA des dazugehörigen Modells.

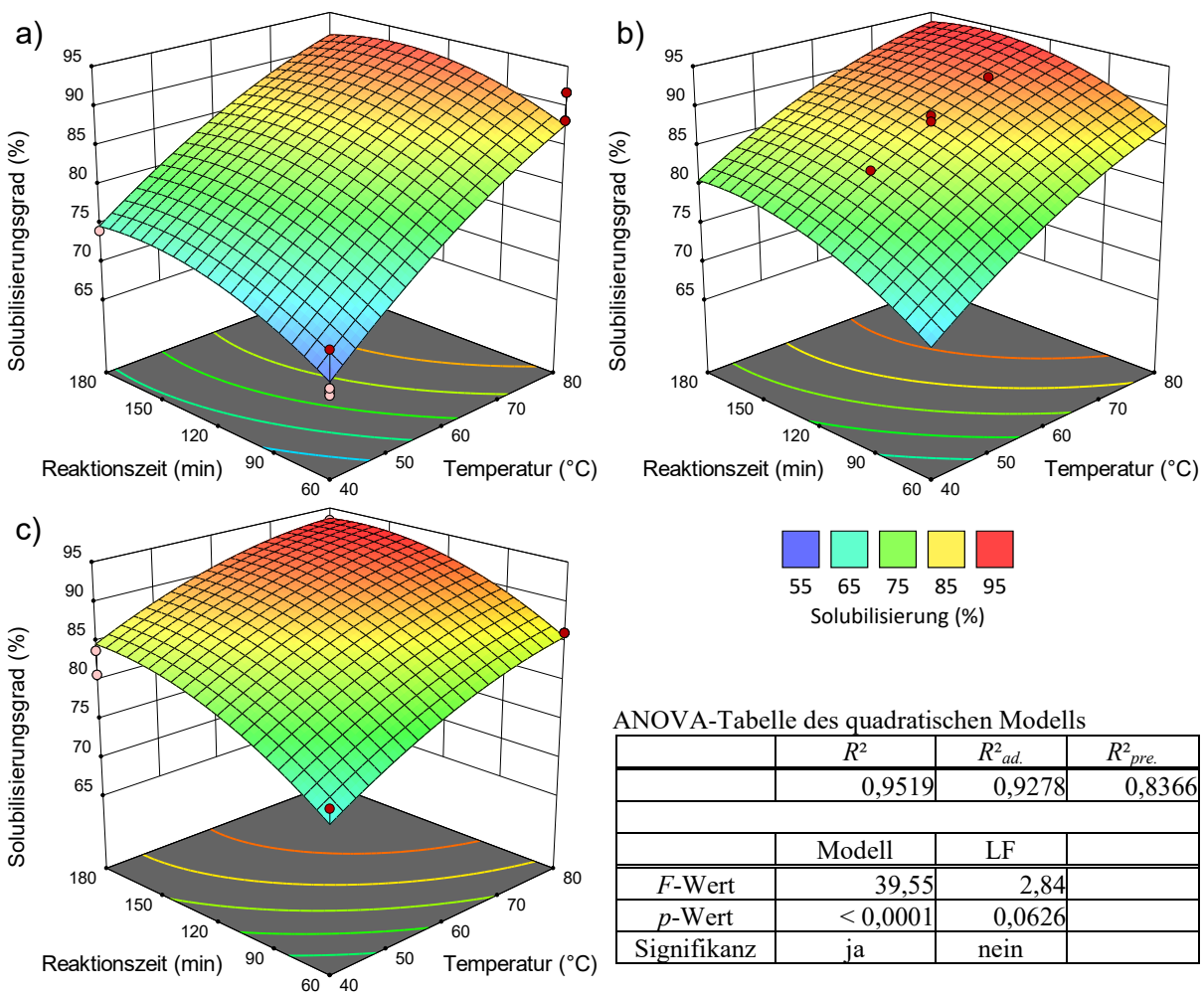


Abb. 6.12 Alkalische Behandlung des gewaschenen Feststoffs von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS); Anteil an solubilisiertem Feststoff $\sigma_{TS,AT}$ über der Reaktionszeit und Temperatur für variierende NaOH-Konzentrationen; a) 0,10 M; b) 0,15 M; c) 0,20 M (Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); lack of fit (LF); Messpunkte (rot))

Diskussion. Die betrachtete Zielgröße wird durch das zugrundeliegende quadratische Modell (Tabelle 6.6) adäquat beschrieben (ANOVA in Abb. 6.11).

Der Verlauf der Pentosansolubilisierung ist analog zum Pentosangehalt im resultierenden Feststoff (Abb. 6.10). Signifikante Wechselwirkungseffekte treten entsprechend Tabelle 6.6 nur für c_{13} auf (d. h. für die Wechselwirkung zwischen Temperatur und NaOH-Konzentration). In der Folge wird der höchste

Solubilisierungsgrad von etwa 93 % bei 80 °C, 180 min und 0,2 mol/L NaOH erreicht. Dementsprechend wird bei diesen Bedingungen nahezu der komplette Feststoff solubilisiert.

Auswertung der Modelle. Die vorgestellten Ergebnisse sind im Einklang mit publizierten Ergebnissen zu einer alkalischen Behandlung von Schlempe [9]. Darin wurde für eine alkalische Extraktion von Proteinen ein Optimum (hinsichtlich maximaler Proteinsolubilisierung) bei 15 min, 86 °C und einem pH-Wert von 12,3 (NaOH-Konzentration von ca. 0,02 mol/L) gefunden. Für höhere Reaktionszeiten wurde dokumentiert, dass die Proteinausbeute zwar weiter steigt, der Proteingehalt in der resultierenden flüssigen Phase jedoch absinkt. Analog dazu werden auch im hier untersuchten Fall v. a. Proteine und andere Stoffe aus dem Feststoff solubilisiert. Im Gegensatz dazu gehen Pentosane zwar in Lösung, werden aber nicht in der flüssigen Phase angereichert und ihr Anteil in dieser Phase steigt somit auch nicht [9].

Für die alkalische Behandlung (AT) und die Variation von Temperatur, Reaktionszeit und NaOH-Konzentration kann demnach Folgendes konstatiert werden. Sollen die Pentosane möglichst selektiv in Lösung gebracht werden, muss ihr Gehalt im Feststoff und gleichzeitig die Co-Solubilisierung von anderen Stoffen (d. h. die Feststoffsolubilisierung) möglichst gering sein. Dies ist mit einer alkalischen Behandlung (AT) im untersuchten Faktorraum schwer bzw. nicht möglich.

Auf Basis der vorliegenden Ergebnisse und den daraus resultierenden Modellen kann ein entsprechendes Optimum numerisch bestimmt werden. Dazu werden die ausgegebenen Ziele (Minimierung des Pentosangehalts und der Feststoffsolubilisierung und Maximierung der Pentosanausbeute) in einer Funktion kombiniert, die dann maximiert wird. Dabei können eine Vielzahl von Faktorkombinationen als Ergebnis gefunden werden. Ausgewählt wird das Ergebnis mit der geringsten Reaktionstemperatur, da so potenziell weniger thermische Energie (für eine solche Solubilisierung) aufgewendet werden muss. Das unter diesen Annahmen beste Ergebnis wird mit 0,12 mol/L NaOH bei 41 °C und einer Reaktionszeit von 60 min erzielt (rechnerisch 63 % Pentosanausbeute bei 70 % Solubilisierung).

Die so ermittelten Bedingungen liegen im unteren (d. h. milderen) Bereich dessen, was typischerweise für die Behandlung von Lignocellulose (z. B. Kleie) mit Alkalien dokumentiert ist [88]. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Lignocellulosestruktur und damit die Dünnschlempe-Pentosane bereits teilweise aufgeschlossen vorliegen, da die Schlempe und ihre Inhaltsstoffe durch den Bioethanolproduktionsprozess bereits eine Vorbehandlung erfahren haben. In der Folge sind die enthaltenen Stoffe und damit auch die Pentosane besser zugänglich für Alkalien und die Spaltung etwaiger Quervernetzungen (Kapitel 2.2). Damit können potenziell mildere Bedingungen zu einer entsprechenden Freisetzung und damit Solubilisierung von Pentosanen führen.

6.2.3.2 Zeit und pH-Wert bei optimierter Reaktionstemperatur

Basierend auf den zuvor vorgestellten Ergebnissen der alkalischen Behandlung (AT) für variierende Reaktionszeiten, Temperaturen und NaOH-Konzentrationen wird der Versuchsplan weiter eingeschränkt und die Reaktionstemperatur auf 40 °C festgelegt (d. h., nur die NaOH-Konzentration und die Reaktionszeit werden variiert). Ziel ist es, die NaOH-Konzentration zu senken, um so die Co-Solubilisierung anderer Stoffe (möglichst) zu reduzieren und gleichzeitig den Chemikalieneinsatz (NaOH) gering zu halten. Der Versuchsplan ist in Tabelle 6.4 dargestellt. Die dazugehörigen Beschreibungsmodelle und deren Kontrolle zeigt Tabelle 6.7.

Tabelle 6.7 Koeffizienten für die quadratischen Beschreibungsmodelle (Index 1: NaOH-Konzentration; Index 2: Reaktionszeit; Visualisierung Abb. 6.13)

	Pentosangehalt (RVDüS-R)	<i>p</i> -Wert	Pentosanausbeute (RVDüS-Ü)	<i>p</i> -Wert	Arabinose-Xylose-Verhältnis (RVDüS-Ü)	<i>p</i> -Wert
c_0	-0,656948		106,915620		0,6976080	
c_1	113,254380	0,0259	-461,884190	0,0001	-6,6374500	< 0,0001
c_2	-0,009109	0,0022	-0,029659	0,0006	0,0003500	0,3020
c_{12}	-0,124908	0,0392	-1,575230	0,0002	-0,0023000	0,0039
c_{11}	-524,522810	0,0173	6043,795100	< 0,0001	38,2363600	< 0,0001
c_{22}	0,000033	0,0689	0,000298	0,0010	-0,0000004	0,1181

Pentosangehalt. Die Ergebnisse für den Pentosangehalt im Feststoff (RVDüS-R) nach alkalischer Behandlung mit NaOH und Zentrifugation präsentiert Abb. 6.13 a.

Ergebnisse. Abb. 6.13 a zeigt den Verlauf des Pentosangehalts über der NaOH-Konzentration zusammen mit der entsprechenden ANOVA-Tabelle. Demnach sinkt der Pentosangehalt im Feststoff bei der gewählten Reaktionstemperatur von 40 °C und den hier gewählten NaOH-Konzentrationen mit steigender Reaktionszeit. Über die variierte NaOH-Konzentration durchläuft der Pentosangehalt ein Maximum.

Diskussion. Entsprechend der gezeigten ANOVA (Abb. 6.13 a) kann das ermittelte quadratische Modell zur Beschreibung des Pentosangehalts im Faktorraum genutzt werden.

Die gemessenen Pentosananteile im Feststoff liegen dabei zwischen 2 und 3 %TS (im Ausgangsmaterial bei ca. 4,8 %TS) und damit insgesamt deutlich unter den zuvor ermittelten Werten (Abb. 6.10). Grund hierfür sind einerseits die milderen Bedingungen (d. h. insbesondere geringere NaOH-Konzentrationen) und andererseits aber sicherlich auch Diskrepanzen in der Schlempe-Zusammensetzung (hier: Charge 06|22). Insbesondere der Pentosangehalt verläuft über die Reaktionszeit diametral zur vorherigen Versuchsreihe (Abb. 6.10). Eine Erklärung können die milderen Bedingungen sein, unter denen womöglich deutlich selektiver Pentosane solubilisiert werden können. Auch für den Einfluss der NaOH-Konzentration zeigt sich hier ein anderer Verlauf als in der vorherigen Versuchsreihe. Erklärt werden kann das deutlich werdende Maximum möglicherweise durch Begleitstoffe, die bei milden Bedingungen und damit kleinen NaOH-Konzentrationen (noch) nicht gelöst werden. Für harschere Bedingungen gehen diese dann vermehrt in Lösung und überwiegen bzw. überlagern die Solubilisierung von Pentosanen.

Pentosanausbeute. Der Verlauf der Pentosanausbeute im Überstand (RVDüS-Ü) nach alkalischer Behandlung und Zentrifugation ist in Abb. 6.13 b dargestellt.

Ergebnisse. Die Pentosanausbeute durchläuft v. a. für niedrige NaOH-Konzentrationen über die Reaktionszeit ein Minimum (Abb. 6.13 b). Dabei zeigt sich ein globales Minimum (für den Faktorraum) bei kleinen NaOH-Konzentrationen (< 0,08 mol/L) und für Reaktionszeiten oberhalb von 150 min.

Diskussion. Entsprechend der ANOVA-Tabelle ist das zugrundeliegte quadratische Modell signifikant und kann zur Auswertung im Faktorraum genutzt werden (Abb. 6.13 b).

Der Verlauf der Pentosanausbeute erscheint evident, da mit höheren NaOH-Konzentrationen mehr Pentosane solubilisiert werden können. Auch liegen alle Werte im hier untersuchten Faktorraum im Bereich von über 88 % und damit nahe beieinander. Im Vergleich zu Literaturwerten (z. B. für Pentosane aus Kleie [90]) sind diese Ausbeuten als hoch einzustufen. Ein Grund dafür könnte, wie bereits diskutiert, die bereits erfolgte Vorbehandlung durch den Bioethanolproduktionsprozess sein. Aufgrund der vorgenommenen Einschränkungen bei der Erstellung des Versuchsplans und der hohen

ermittelten Pentosanausbeuten kann davon ausgegangen werden, dass sich der untersuchte Faktorraum (insgesamt) in der Nähe des Optimums für eine derartige Behandlung befindet.

Arabinose-Xylose-Verhältnis. Der Verlauf des mittleren Arabinose-Xylose-Verhältnisses der Pentosane im Überstand (RVDÜS-Ü) ist in Abb. 6.13 c über der NaOH-Konzentration dargestellt.

Ergebnisse. Für den Arabinoseanteil bzw. das Verhältnis von Arabinose und Xylose in den gelösten Pentosanen kann in Abb. 6.13 c keine (signifikante) Abhängigkeit von der Reaktionszeit und folglich auch keine Änderung über der Zeit beobachtet werden. Mit steigender NaOH-Konzentration hingegen sinkt auch das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis.

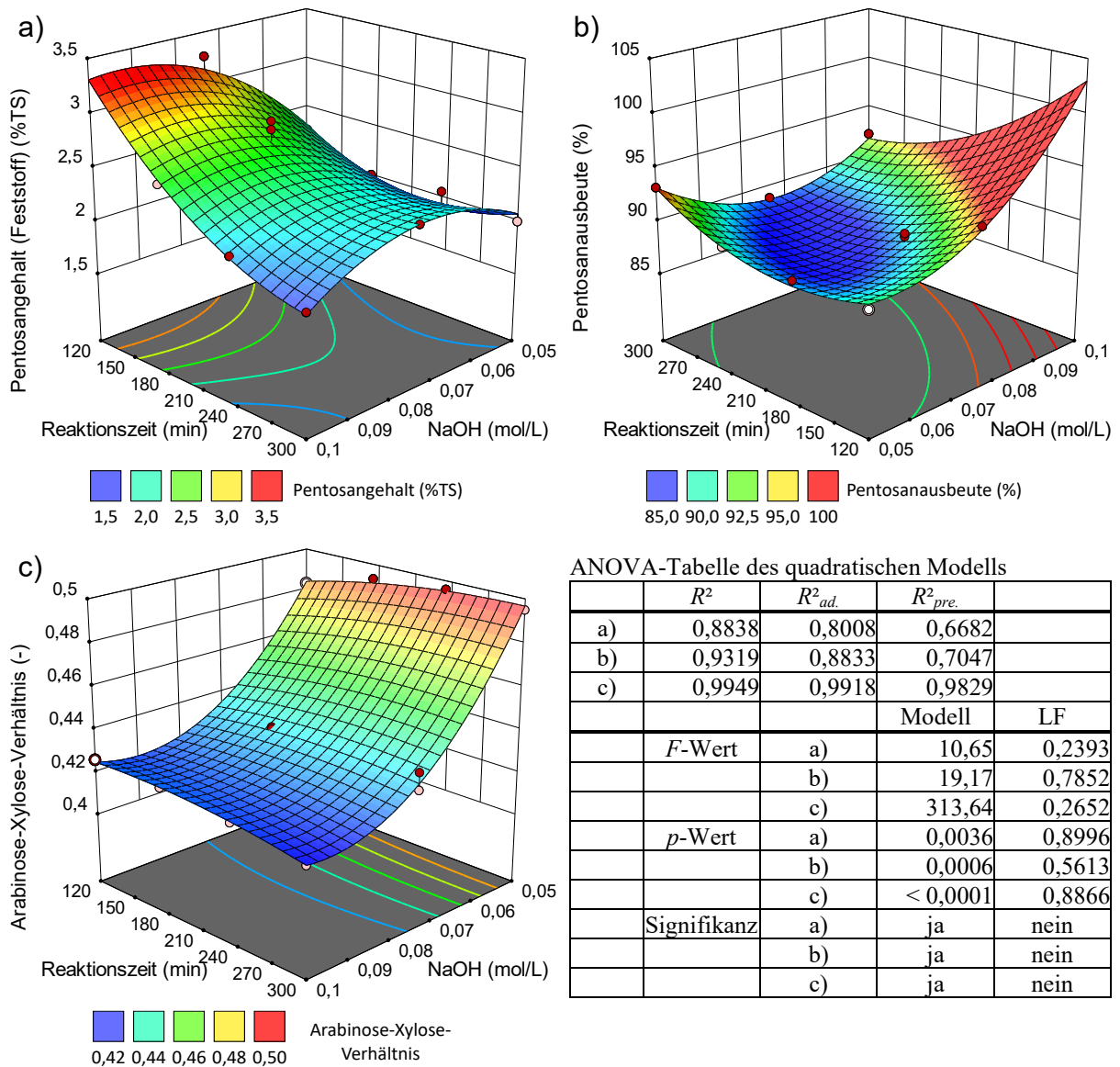


Abb. 6.13 Alkalische Behandlung des gewaschenen Feststoffs von verdünnter Dünnschlempe (RVDÜS) über der Reaktionszeit und variierende NaOH-Konzentrationen bei 40 °C; a) Pentosangehalt ω_P des resultierenden Feststoffs (RVDÜS-R); b) Pentosanausbeute $y_{P,AT}$ im Überstand (RVDÜS-Ü); c) mittleres Arabinose-Xylose-Verhältnis im Überstand (RVDÜS-Ü) (Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); lack of fit (LF); Messpunkte (rot))

Diskussion. Auch dieses Modell zur Beschreibung des Arabinose-Xylose-Verhältnisses im Überstand (RVDÜS-Ü) ist entsprechend der ANOVA (Abb. 6.13 c) als adäquat einzustufen und kann folglich für den Faktorraum herangezogen werden.

Die Koeffizienten c_2 , c_{12} und c_{22} bzw. die dazugehörigen p -Werte in Tabelle 6.7 bestätigen, dass es keine signifikante Abhängigkeit von der Reaktionszeit gibt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die gelösten Pentosane im Fall von höheren NaOH-Konzentrationen (im Mittel) einen niedrigeren Arabinoseanteil haben (d. h., diese primär aus Xylose bestehen).

Auswertung der Modelle. Ziel der alkalischen Solubilisierung ist das möglichst selektive Lösen der Pentosane aus dem Feststoff; d. h., die Pentosanausbeute im Überstand sollte maximiert und gleichzeitig der Pentosengehalt im Rückstand möglichst minimiert werden und somit möglichst wenig andere Stoffe in Lösung gebracht werden. Ein solches Optimum kann, wie in Kapitel 6.2.3.1 beschrieben, mit Hilfe einer Optimierung numerisch bestimmt werden. Neben dem Hauptziel (Maximierung der Pentosanausbeute und Minimierung des Pentosangehalts in der festen Phase) wird dazu eine möglichst kurze Reaktionszeit und eine möglichst kleine NaOH-Konzentration als Ziel definiert. Das bedeutet für eine mögliche Realisierung einen vergleichsweise kleinen Reaktor bei einem gleichzeitig relativ geringen Chemikalieneinsatz. Als Resultat werden am Optimum eine Reaktionstemperatur von 40 °C, eine Reaktionszeit von 280 min und eine NaOH-Konzentration von 0,05 mol/L ermittelt. Bei diesen Bedingungen können entsprechend dem Modell ca. 92 % der Pentosane in den Überstand (RVDÜS-Ü) solubilisiert werden.

6.2.3.3 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe einer alkalischen Behandlung (AT) kann ein Großteil der Pentosane aus dem Feststoff der Schlempe solubilisiert werden. Gleichzeitig werden andere Stoffe wie beispielsweise Proteine ebenfalls und z. T. auch in einem größeren Maße solubilisiert. In der Folge steigt der Anteil an Pentosanen im verbleibenden Feststoff (RVDÜS-R) z. T. sogar an (gegenüber dem unbehandelten Ausgangsmaterial). Dies führt dazu, dass die gewonnene flüssige Phase (RVDÜS-Ü) solubilierte Pentosane enthält, deren Anteil in der Trockensubstanz jedoch gering ist (d. h., andere Stoffe wie beispielsweise Proteine werden in größerer Menge gelöst).

Am ermittelten Optimum (40 °C, 0,05 mol/L NaOH, 280 min) können die Pentosane mit über 90 % Ausbeute in der flüssigen Phase (RVDÜS-Ü) gewonnen werden. Die so gewonnen Pentosane sind löslich in Alkalien, aber damit nicht zwingend auch wasserlöslich. Dies muss ggf. bei einer weiteren Aufreinigung in wässriger Phase berücksichtigt werden.

In der Dünnschlempe (DÜS) sind zusätzlich zu den Komponenten des Feststoffanteils (RVDÜS) weitere gelöste Stoffe (u. a. Salze, Kohlenhydrate, Proteine) enthalten. Daher dürfte es durch das alkalische Milieu (über die komplexen Vorgänge bei der Solubilisierung hinaus) zu weiteren Reaktionen kommen, falls Dünnschlempe (DÜS) anstelle des Feststoffs (RVDÜS) eingesetzt wird. Dies dürfte die weitere Aufreinigung einer resultierenden flüssigen Phase nach alkalischer Behandlung (DÜS-Ü) zusätzlich erschweren. Daher erscheint es aus prozesstechnischer Perspektive sinnvoll, eine alkalische Solubilisierung der Pentosane (wenn diese realisiert werden soll) auf den Feststoffanteil (RVDÜS) zu beschränken.

6.3 Enzymatische Behandlung

Neben der hydrothermischen und chemischen Behandlung mit Alkalie können auch Enzyme zur Solubilisierung von Pentosanen eingesetzt werden (engl. enzymatic treatment (ET)) [26]. Dies wird im Folgenden diskutiert.

6.3.1 Hintergrund

Enzyme des Typs Xylanase können für den Abbau und damit auch die Solubilisierung von Pentosanen eingesetzt werden. Sie können aus Pflanzen, Pilzen oder auch Bakterien gewonnen werden und wirken hoch spezifisch und das sowohl hinsichtlich des Substrats (hier: Pentosane) als auch in Bezug auf die katalysierte Reaktion (hier: Hydrolyse). Ein exemplarischer Vertreter dieser Enzymklasse ist die Endo- β -1,4-Xylanase. Dieses Enzym hydrolysiert die β -1,4-glycosidischen Bindungen im Xylan-Rückgrat von Pentosanen und spaltet dabei an zufälliger Stelle innerhalb der Xylosekette. Dadurch entsteht eine Mischung aus kurz- und langkettigen Pentosanen, die teilweise löslich sein können. Die Solubilisierung resultiert damit aus der Depolymerisierung von zuvor unlöslichen Pentosanen. Hinsichtlich der Selektivität der Pentosansolubilisierung dürfte der Einsatz von Enzymen im Vergleich zur hydrothermischen und auch alkalischen Solubilisierung Vorteile mit sich bringen; d. h., mit Hilfe von Enzymen kann potenziell ein Extrakt (flüssige Phase) mit einem höheren Pentosananteil in der Trockensubstanz gewonnen werden.

In der Literatur [91] sind verschiedene Enzyme mit Xylan-Aktivität für den Einsatz in Getreide und Getreidenachprodukten dokumentiert. Dabei sind im Vergleich zu chemischen Verfahren die Pentosan- ausbeuten bei der enzymatischen Solubilisierung jedoch in der Regel geringer. Daher werden z. T. auch kombinierte Enzymmischungen genutzt. Die zusätzlich eingesetzten Enzyme (z. B. Cellulasen für den Celluloseabbau) sollen den Abbau durch die Xylanase erleichtern. Außerdem wird dadurch der Abbau von unerwünschten Begleitstoffen katalysiert (z. B. der Abbau von Stärke durch Amylase). Damit kann die Abtrennung der Begleitstoffe erleichtert und als Resultat die Reinheit der erhaltenen Pentosan- extrakte erhöht werden [8,26]. Aufgrund der Verzuckerung und anschließenden Fermentation im Bioethanolproduktionsprozess ist im Fall der Schlempe jedoch nicht davon auszugehen, dass Stärke in nennenswerten Anteilen auftritt (Abbau im Bioethanolproduktionsprozess $\geq 95\%$ [92]).

6.3.2 Methodik

Ziel der enzymatischen Behandlung (ET) ist es, die ungelösten Pentosane aus der festen Phase der Dünnschlempe (RVDüS) in Lösung zu bringen. Gleichzeitig soll deren oligomere bzw. polymere Struktur möglichst beibehalten werden, wobei durch den Einsatz von Xylanasen eine Veränderung der Struktur bedingt durch den Wirkmechanismus zwangsläufig auftritt (d. h. insbesondere eine Reduktion der Kettenlänge). Dabei ist bei den durchgeführten Untersuchungen eine Spaltung in die Xylose- bzw. Arabinosemonomere infolge des Enzymeinsatzes nicht gewünscht bzw. nicht das Ziel dieser Behandlung.

Die Untersuchung der enzymatischen Solubilisierung erfolgt mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung (Kapitel 3.4). Eingesetzt wurden hierbei kommerziell verfügbare xylanolytische Enzyme, die in industriell relevanten Mengen verfügbar sind [93,94].

- AB Enzymes ROHALASE[®] VISCO-SEP. Hierbei handelt es sich um eine bakterielle Xylanase-Formulierung, die in flüssiger Form verfügbar ist. Diese thermostabile Enzymmischung ist als lebensmitteltauglich (engl. food grade) deklariert und somit prinzipiell für diesen Anwendungsfall geeignet. Das Temperatur- und pH-Optimum liegt bei 80 bis 85 °C (bei einem pH-Wert von 5,3) bzw. im Bereich von 5 bis 7 (bei 50 °C). Unter diesen Bedingungen zeigt die Enzymmischung demnach die höchste Xylanase-Aktivität. Der angegebene Arbeitsbereich hinsichtlich Temperatur und pH-Wert ist breiter und umfasst 40 bis 100 °C und pH-Werte von 3,5 bis 8,0. Die Dosierungsempfehlung lautet 25 bis 100 g/t [93,8,95].
- AB Vista ECONASE[®]. Diese Enzymmischung enthält thermostabile Endo- β -1,4-Xylanase, die auch für einen Einsatz in Tierfutterformulierungen für Schweine und Geflügel zugelassen ist. Dabei katalysieren diese Enzyme den Abbau von Pentosanen hin zu kurzkettigen Oligosacchariden mit tendenziell präbiotischen Eigenschaften und damit letztlich zu löslichen Pentosanen. Aus diesen

Gründen wird der Einsatz dieser Enzymmischung als zielführend für die Zielsetzung angesehen.

Das angegebene Temperaturoptimum liegt bei 80 °C und das pH-Optimum bei ca. 6 [94,10,95].

Darüber hinaus werden weitere xylanasehaltigen Enzymmischungen [95] getestet. Diese haben sich in Vorversuchen (Anhang, Tabelle A 3) jedoch als wenig vielversprechend gezeigt, da es durch deren Einsatz zu einem verstärkten Abbau der Pentosane (in die Monomeren) kam. Sie werden deshalb nachfolgend nicht weitergehend adressiert.

6.3.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Analog zu den anderen Solubilisierungsverfahren wird auch hier der Pentosangehalt ω_P (Kapitel 3.1) in der Trockensubstanz des resultierenden Feststoffs (RVDüS-R) untersucht, da dieser Auskunft über eine Ab- bzw. Anreicherung von Pentosanen im Feststoff gibt. Darüber hinaus ist die Ausbeute an Pentosanen $y_{P,ET}$ (Gleichung (3.12)) in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) für die Beurteilung der eigentlichen Pentosansolubilisierung wichtig. Für einen Vergleich des strukturellen Aufbaus kann das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis herangezogen werden.

Zentrale Einflussgrößen für die enzymatische Behandlung sind die Reaktionstemperatur, das Milieu bzw. der pH-Wert, die Reaktionszeit und auch die Menge an zugegebenem Enzym (bezogen auf die Substratmenge). Die jeweiligen Effekte dieser Einflussgrößen auf die Zielgrößen (z. B. Pentosangehalt im Feststoff) hängen u. a. auch von der eingesetzten Biomasse und deren Struktur und Stabilität ab. Außerdem können diese Größen auch wechselwirkend Einfluss auf die Zielgrößen nehmen; d. h., der jeweilige Einfluss auf die Zielgrößen kann nicht isoliert voneinander betrachtet werden. Dies wird mit Hilfe von statistischer Versuchsplanung erfasst und untersucht.

6.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Dünnschlempe (DüS) wird mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:1 w/w verdünnt und mittels Zentrifugation (4950 g) für 30 min in die wässrige Phase (ÜVDüS) und den feststoffreichen Rückstand (RVDüS) getrennt. Der Feststoffanteil (RVDüS) wird anschließend zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und einer Gefriertrocknung unterzogen. Der so erhaltene getrocknete Feststoff wird für die Versuche zur enzymatischen Solubilisierung (ET) verwendet.

Für die Behandlung mit Enzymen werden je 0,5 g Probe in 50 mL Schottflaschen eingewogen und ein geeigneter Magnetrührer zugegeben. Unmittelbar vor Reaktionsbeginn werden zunächst 20 mL McIlvaine-Puffer bzw. je nach Versuch auch destilliertes Wasser zur Probe hinzugegeben. Bei der Pufferlösung handelt es sich um einen Phosphat-Citrat-Puffer, dessen pH-Wert aus zwei Stammlösungen entsprechend Tabelle 6.8 gezielt eingestellt werden kann [96].

Im Anschluss an die Puffer- bzw. Wasserzugabe erfolgt die dosierte Zugabe der vorgesehenen Enzymmenge. Für die Versuche wird eine feste Enzymmenge von 20 μ L Enzymlösung auf 20 mL Puffer und 0,5 g Substrat gewählt. Nach Zugabe der Enzyme werden die Schottflaschen verschlossen und in ein (auf die entsprechende Temperatur) vorgeheiztes Trockenbad (2mag, Rührtrockenbad 15-250) gestellt. Um eine gleichmäßige Temperierung der Proben zu gewährleisten, wird der Aufbau mit Aluminiumfolie bedeckt. Abb. 6.9 zeigt den Versuchsaufbau in vereinfachter Darstellung analog zur alkalischen Behandlung (Kapitel 6.2). Die Drehgeschwindigkeit des Rührers liegt in allen Fällen bei 150 min^{-1} und die Proben werden für $t_R = 25$ min inkubiert. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Schottflasche für ca. 15 min in ein kochendes Wasserbad gestellt, um die Enzyme zu deaktivieren. Danach wird die Suspension in einem (weiteren) Wasserbad ca. 10 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wird der gesamte Inhalt verlustfrei aus der Schottflasche in ein Zentrifugenröhrchen überführt und für 30 min bei 4950 g zentrifugiert. Der resultierende feste Rückstand (RVDüS-R) wird mittels Gefriertrocknung für die weiterführenden Analysen getrocknet. Der Überstand (RVDüS-Ü) wird, falls notwendig, neutralisiert und quantitativ hinsichtlich des Pentosangehalts (Kapitel 3.1) analysiert.

Tabelle 6.8 Mischungstabelle zur Herstellung von 200 mL McIlvaine-Puffer (Phosphat-Citrat-Puffer) [96]

pH-Wert	Stammlösung A (mL) (0,2 M di-Natriumhydrogenphosphat (Na ₂ HPO ₄))	Stammlösung B (mL) (0,1 M Citronensäure)
3,4	57,0	143,0
4,0	77,1	122,9
4,1	79,9	120,1
4,8	98,6	101,4
5,5	111,4	86,3
6,3	135,4	64,6
7,0	164,7	35,3
7,6	187,3	12,7

6.3.2.3 Versuchsplan

In einem Vorversuch wurde zunächst die grundsätzliche Machbarkeit und eine adäquate Dosierung der Enzyme (d. h. Enzymmenge bezogen auf das Substrat) geprüft (Tabelle A 3). Für die enzymatische Behandlung bzw. die jeweils eingesetzten Enzyme wird dann der Einfluss von Temperatur und pH-Wert mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung untersucht und nachvollzogen. Abschließend erfolgt eine Untersuchung des Einflusses der Reaktionszeit. Die verwendeten Versuchspläne basieren auf dem Central Composite Design (CCD). Dabei werden z. T. Versuchspunkte hinzugenommen, um die zugrunde gelegten Modelle adäquat beschreiben zu können. Ziel dieser statistischen Versuchsplanung ist es, das Optimum der jeweiligen Enzymmischung für das Substrat Schlempe bzw. dessen Feststoffanteil (RVDüS) hinsichtlich einer Pentosansolubilisierung zu finden. Der Faktorraum wird dabei auf Basis von Literaturdaten [93,94] und Herstellerangaben [95] gewählt und entsprechend begrenzt (Kapitel 6.3.2).

ROHALASE® VISCO-SEP. Der für die enzymatische Behandlung (ET) mit dieser Enzymmischung gewählte Versuchsplan ist in Tabelle 6.9 dargestellt.

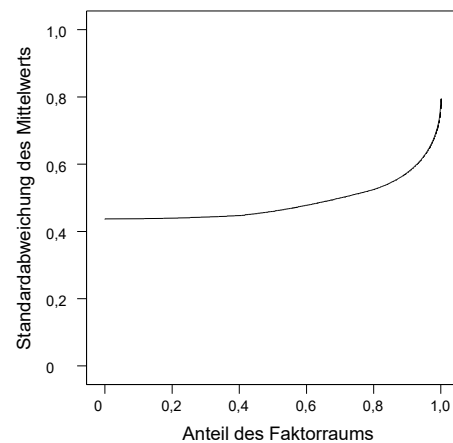
Die Kontrolle des Versuchsplans für ROHALASE® VISCO-SEP (Tabelle 6.9) und das zugrunde gelegte quadratische Modell zeigt Tabelle 6.10. Die Standardfehler liegen in einem untereinander vergleichbaren Wertebereich. Der Varianz-Inflations-Faktor (VIF) liegt durchweg nahe am Idealwert von 1. Der lack of fit und pure error sind ausreichend (d. h. ≥ 3 bzw. 4) und der FDS-Plot zeigt einen flachen Verlauf hin zum Rand des untersuchten Faktorraums.

Tabelle 6.9 Versuchsplan im Central Composite Design (CCD) für die enzymatische Behandlung des festen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit ROHALASE® VISCO-SEP für 25 min Inkubationszeit und 1 µL(Enzymlösung)/mL(Substrat-Puffer-Lösung)

Versuchsnummer	Temperatur (°C)	pH-Wert
1	60,0	5,5
2	60,0	5,5
3	88,3	5,5
4	60,0	5,5
5	60,0	7,6
6	31,7	5,5
7	60,0	5,5
8	80,0	4,0
9	80,0	7,0
10	60,0	3,4
11	40,0	7,0
12	40,0	4,0
13	60,0	5,5

Tabelle 6.10 Kontrolle des Versuchsplans zur enzymatischen Solubilisierung mit ROHALASE® VISCO-SEP für ein quadratisches Modell und Darstellung des dazugehörigen Fraction of Design (FDS) Plot (Varianz-Inflations-Faktor (VIF))

Faktor	Standardfehler	VIF
A	0,3553	1
B	0,3553	1
AB	0,5000	1
A ²	0,3846	1,01469
B ²	0,3846	1,01469
Lack of fit		3
Pure error		4



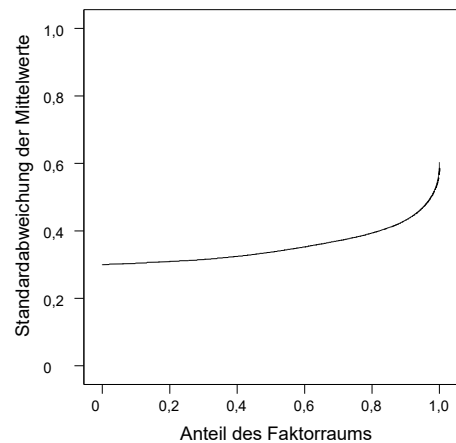
ECONASE®. Für die enzymatische Behandlung mit ECONASE® ist der Versuchsplan im Central Composite Design (CCD) in Tabelle 6.11 dargestellt. Dabei wurden einige Versuchspunkte ergänzt, um die Vorhersagegenauigkeit im Faktorraum zu verbessern. Dies wird aus Tabelle 6.12 (d. h. der Kontrolle des Versuchsplans) deutlich. Der FDS-Plot liegt aufgrund der zusätzlichen Versuchspunkte unterhalb des FDS-Plots für die ROHALASE® VISCO-SEP (Tabelle 6.10). Entsprechend der anderen relevanten Größen zur Bewertung des Versuchsplans (z. B. Varianz-Inflations-Faktor (VIF)) kann dieser Versuchsplan (Tabelle 6.11) verwendet werden, um ein quadratisches Modell abzuleiten.

Tabelle 6.11 Versuchsplan im Central Composite Design (erweitert) für die enzymatische Behandlung des festen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit ECONASE® für 25 min Inkubationszeit und 1 µL(Enzym)/mL(Substrat-Puffer)

Versuchsnummer	Temperatur (°C)	pH-Wert
1	60,0	5,50
2	60,0	5,50
3	88,3	5,50
4	60,0	5,50
5	60,0	7,60
6	31,7	5,50
7	60,0	5,50
8	80,0	4,00
9	80,0	7,00
10	60,0	3,40
11	40,0	7,00
12	40,0	4,00
13	60,0	5,50
14	70,0	4,75
15	70,0	6,25
16	50,0	6,25
17	70,0	6,25
18	40,0	5,50

Tabelle 6.12 Kontrolle des Versuchsplans zur enzymatischen Solubilisierung mit ECONASE® für ein quadratisches Modell und Darstellung des dazugehörigen Fraction of Design (FDS) Plot (Varianz-Inflations-Faktor (VIF))

Faktor	Standardfehler	VIF
A	0,2371	1,00276
B	0,2452	1,01064
AB	0,3483	1,00088
A ²	0,2682	1,03231
B ²	0,2718	1,06889
Lack of fit		6
Pure error		18



6.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse der enzymatischen Behandlung (ET) von Schlempe mit dem Ziel einer Pentosansolubilisierung gezeigt. Die Primärdaten finden sich im Anhang (Tabelle A 4).

6.3.3.1 Temperatur und pH-Wert

Der Einfluss einer Variation von Temperatur und pH-Wert auf die enzymatische Pentosansolubilisierung wird, wie beschrieben, für zwei kommerzielle Enzympräparate nachfolgend dargestellt und diskutiert.

ROHALASE® VISCO-SEP. Die Ergebnisse des Versuchsplans (Tabelle 6.9) und die daraus abgeleiteten Beschreibungsmodelle (Tabelle 6.13) bzw. deren Visualisierung zeigt Abb. 6.14.

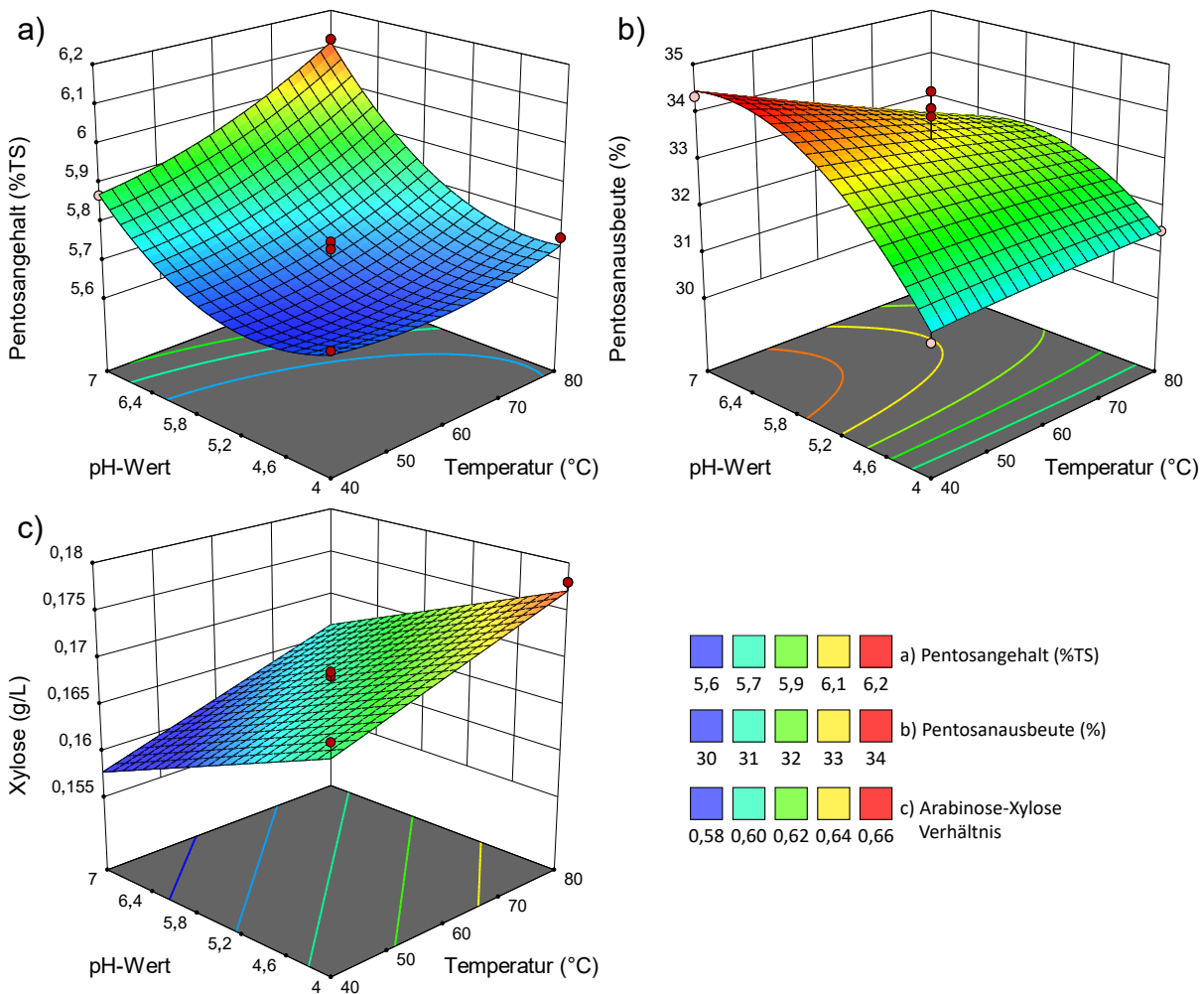


Abb. 6.14 Enzymatische Solubilisierung (ET) von Pentosanen aus dem festen Rückstand von Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit Hilfe von ROHALASE® VISCO-SEP; a) Pentosangehalt ω_P im resultierenden Feststoff (RVDüS-R); b) Pentosanausbeute $y_{P,ET}$ im Überstand (RVDüS-Ü); c) Konzentration der freien Xylose $\beta_{X,ET}$ im Überstand (RVDüS-Ü) (Messpunkte (rot))

Ergebnisse. Der Pentosangehalt im resultierenden Feststoff (RVDüS-R) nach enzymatischer Behandlung (ET) verändert sich infolge der Temperaturvariation bei niedrigen pH-Werten kaum (Abb. 6.14 a). Bei höheren pH-Werten zeigt sich eine deutlichere Temperaturabhängigkeit und der Pentosangehalt steigt mit zunehmender Temperatur. Auch nimmt der Pentosangehalt (im RVDüS-R) mit einem steigenden pH-Wert deutlich zu.

Die Pentosanausbeute (Abb. 6.14 b) durchläuft über der Änderung des pH-Werts ein Maximum. Dieses wird bei globaler Betrachtung (des Faktorraums) für die niedrigen Temperaturen maximal.

Abb. 6.14 c zeigt die freigesetzte Xylose im Überstand (RVDüS-Ü). Hier wird ein linearer Zusammenhang über den pH-Wert und die Temperatur deutlich; d. h., die Konzentration an freigesetzter Xylose steigt mit sinkendem pH-Wert und gleichzeitig mit steigender Temperatur jeweils linear.

Diskussion. Hinsichtlich des Pentosangehalts (Abb. 6.14 a) ergibt sich für niedrige Temperaturen (ca. 40 bis 50 °C) und niedrige pH-Werte (ca. 4 bis 5) ein minimaler Pentosangehalt (im untersuchten Faktorraum). Im Hinblick auf eine Solubilisierung der Pentosane ist dies der relevante Bereich, da in diesem Fall Pentosane aus dem Feststoff gelöst werden; d. h., sich ihr Anteil im Feststoff reduziert.

Für die Pentosansolubilisierung ist zudem die Pentosanausbeute von zentraler Bedeutung (Abb. 6.14 b). Die Temperaturabhängigkeit ist im Vergleich zum Einfluss des pH-Werts weniger stark ausgeprägt; dies wird auch anhand der dazugehörigen Koeffizienten c_{ij} (mit Index 1: Temperatur) in Tabelle 6.13 ersichtlich (p -Wert $> 0,05$).

Aus Abb. 6.14 a und b kann gefolgert werden, dass Pentosane mit einer Ausbeute von bis zu 34 % (bezogen auf den RVDüS) in Lösung (RVDüS-Ü) gehen. Da der Pentosangehalt im resultierenden Rückstand (RVDüS-R) gleichzeitig aber nur geringfügig abnimmt, müssen folglich auch andere Stoffe gelöst werden. Grund dafür könnte der eingesetzte Puffer sein, der z. T. andere Stoffe co-solubilisiert. Eine derartige Co-Solubilisierung kann möglicherweise aber auch durch die Enzymmischung verursacht werden, die ggf. noch andere Stoffe abbaut bzw. löst; beispielsweise könnten andere in der Biomasse enthaltene Stoffe aufgrund der enzymatisch aufgeschlossenen Makrostruktur (v. a. Lignocellulose) in Lösung gehen [8].

Die freigesetzte Xylose im Überstand (RVDüS-Ü) lässt eine Aussage zum Abbau der Pentosane, der infolge der enzymatischen Behandlung (ET) potenziell stattfinden kann, zu (Abb. 6.14 c). Da hier möglichst polymere Pentosane gewonnen werden sollen, sollte deren Abbau und damit die Freisetzung von Xylose möglichst minimal sein (d. h. hoher pH-Wert und niedrige Temperatur).

Tabelle 6.13 Beschreibungsmodelle für die enzymatische Solubilisierung (ET) mit ROHALASE® VISCO-SEP. ANOVA-Tabelle mit den Koeffizienten für die quadratischen Beschreibungsmodelle und das lineare Modell (Index 1: Temperatur; Index 2: pH-Wert; Signifikanz (Sign.); Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); Lack of Fit (LF))

	Pentosan- gehalt (RVDüS-R)	p - Wert	Pentosan- ausbeute (RVDüS-Ü)	p - Wert	Xylose (RVDüS-Ü)	p - Wert
c_0	7,3877		10,7631		0,1738	
c_1	-0,0165	0,0007	0,0952	0,1487	0,0002	0,0005
c_2	-0,5597	$< 0,0001$	6,8020	0,0355	-0,0035	0,0006
c_{12}	0,0017	0,0212	-0,0193	0,2041		
c_{11}	0,0000	0,0276	-0,0001	0,8991		
c_{22}	0,0501	$< 0,0001$	-0,4520	0,0441		
	Modell	LF	Modell	LF	Modell	LF
F -Wert	49,78	0,2199	5,49	0,0306	29,11	0,0004
p -Wert	$< 0,0001$	0,8782	0,0720	0,9317	3,04	0,1941
Sign.	ja	nein	ja	nein	ja	nein
R^2	0,9726		0,8205		0,8927	
$R^2_{ad.}$	0,9531		0,6710		0,8620	
$R^2_{pre.}$	0,9358		0,6265		0,7226	

Die Güte der Beschreibungsmodelle kann anhand von Tabelle 6.13 bewertet werden. Demnach können die drei beschriebenen Modelle (Abb. 6.14 a bis c) genutzt werden, um den Verlauf der Zielgrößen im Faktorraum abzubilden.

Mit Hilfe dieser Modelle (Tabelle 6.13) kann eine numerische Optimierung unter Berücksichtigung der oben genannten Ziele erfolgen. Eine mögliche Lösung liegt bei 48 °C und einem pH-Wert von 4,7. Damit kann (rechnerisch) eine Pentosanausbeute von etwa 33 % erzielt werden. Diese Bedingungen sind (im Vergleich zu alternativen Lösungen der Optimierung) wegen des vergleichsweise geringen pH-Werts vielversprechend, da dieser nahe am nativen pH-Wert der Dünnschlempe liegt.

Das gefundene Optimum für diese Enzymmischung liegt im (unteren) Bereich der Herstellerangaben (Kapitel 6.1.2). In der Literatur [97] ist die Behandlung von Brautreiber aus der Bierherstellung mit xylanolytischer ROHALASE® WL dokumentiert. Demnach können ca. 24 % der unlöslichen Pentosane bei 50 °C und einem pH-Wert von 5,5 solubilisiert werden. In [91] wird eine Behandlung von Dinkel-

kleie mit ROHALASE® WL bei 55 °C und einem pH-Wert von 5,5 beschrieben und damit Werte, die in einem ähnlichen Bereich zu dem hier ermittelten Optimum liegen. Da Schlempe tendenziell eine stärkere Prozessierung (z. B. Fermentation, Destillation) und damit Vorbehandlung erfahren hat als Treber, dürften die Pentosane in der Schlempe gegenüber einem enzymatischen Angriff leichter zugänglich sein [8,98]. Daher erscheinen die hier gefunden (milderen) Bedingungen und etwas höheren Ausbeuten plausibel. Bei den beiden Enzymmischungen (d. h. in der vorliegenden Arbeit und bei [91]) handelt es sich um Xylanasen mit einer grundsätzlich ähnlichen Wirkung. Da allerdings weitere Informationen (z. B. mikrobieller Ursprung) fehlen, können diese jedoch nicht vorbehaltlos verglichen werden.

ECONASE®. Die Ergebnisse des Versuchsplans aus Tabelle 6.11 und die anhand dieser Daten ermittelten Beschreibungsmodelle (Tabelle 6.14) bzw. deren Darstellung ist in Abb. 6.15 zu sehen.

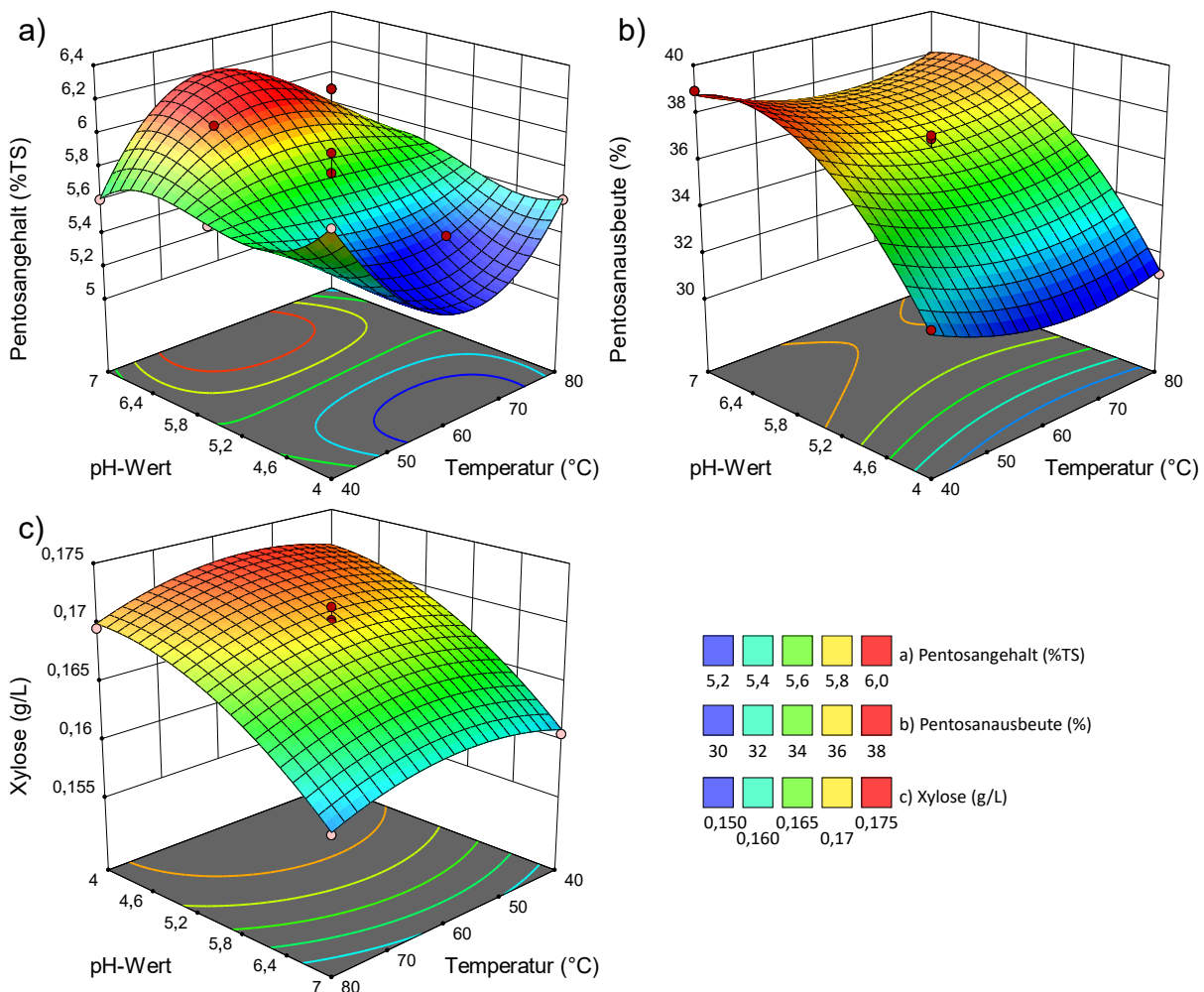


Abb. 6.15 Enzymatische Solubilisierung (ET) von Pentosanen aus dem festen Rückstand von Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit Hilfe von ECONASE®; a) Pentosangehalt ω_P im resultierenden Feststoff (RVDüS-R); b) Pentosanausbeute $y_{P,ET}$ im Überstand (RVDüS-Ü); c) Konzentration der freien Xylose $\beta_{X,ET}$ im Überstand (RVDüS-Ü) (Messpunkte (rot))

Ergebnisse. Der Pentosangehalt im resultierenden Feststoff (RVDüS-R) nach enzymatischer Behandlung (ET) zeigt im untersuchten Faktorraum ein Maximum und ein Minimum (Abb. 6.15 a). Für die Pentosanausbeute zeigt sich eine Zunahme mit steigendem pH-Wert und die Ausbeute durchläuft bei etwa pH 6,4 ein Maximum (Abb. 6.15 b). Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit vernachlässigbar, tendenziell sinkt die Pentosanausbeute aber für zunehmende Temperaturen.

Für die Xylosekonzentration zeigt sich eine Abnahme mit steigendem pH-Wert (Abb. 6.15 c). Die Temperaturabhängigkeit der Xylose-Freisetzung ist dagegen weniger stark ausgeprägt. Dabei zeigt sich ein Maximum im Faktorraum.

Diskussion. Für die Zielgröße Pentosangehalt (Abb. 6.15 a) wurde (basierend auf den zusätzlichen Versuchspunkten in Tabelle 6.11 und der ANOVA) ein kubisches Modell als geeignetste Variante zur Beschreibung der Messdaten ermittelt. Entsprechend der relevanten Größen zur Beurteilung der Modellgüte (Tabelle 6.14) kann dieses Modell herangezogen werden, um die Zusammenhänge bei einer derartigen enzymatischen Behandlung (ET) zu beschreiben. Aus physikalisch-chemischer Sicht ist ein derartiger Verlauf des Pentosangehalts an den Rändern (und insbesondere über die Grenzen des untersuchten Faktorraums unterhalb von 40 °C hinaus) hingegen nicht plausibel (d. h. mehrere Maxima und Minima über einem variierenden pH-Wert). Im Inneren des Faktorraums können jedoch Aussagen bzw. Vorhersagen getätigt werden, da diese durch Messwerte gestützt sind. Entsprechend der Zielsetzung einer Pentosansolubilisierung aus dem Feststoff (RVDüS) ist dementsprechend das identifizierte Minimum des Pentosangehalts (im Feststoff) anzustreben.

Mit Blick auf eine Pentosansolubilisierung sollte die Pentosanausbeute (Abb. 6.15 b) maximiert werden. Auch hier zeigt sich eine Diskrepanz zwischen dem Pentosangehalt im Feststoff (Abb. 6.15 a) und der Pentosanausbeute (Abb. 6.15 b), die auf eine Co-Solubilisierung von anderen Stoffen aus dem Feststoff (RVDüS) hindeuten.

Anhand der freigesetzten Xylose (Abb. 6.15 c) kann abgeschätzt werden, in welchem Ausmaß die Pentosane abgebaut werden. Gewünscht ist ein möglichst geringer Abbau von Pentosanen zu monomerer Xylose und damit insbesondere ein hoher pH-Wert (im untersuchten Faktorraum).

Tabelle 6.14 Beschreibungsmodelle für die enzymatische Solubilisierung (ET) mit ECONASE®. ANOVA-Tabelle mit den Koeffizienten für die quadratischen Beschreibungsmodelle und das kubische Modell (Index 1: Temperatur; Index 2: pH-Wert; Signifikanz (Sign.); Bestimmtheitsmaß (R^2); bereinigtes R^2 ($R^2_{ad.}$); vorhergesagtes R^2 ($R^2_{pre.}$); Lack of fit (LF))

	Pentosan- gehalt (RVDüS-R)	p- Wert	Pentosan- ausbeute (RVDüS-Ü)	p- Wert	Xylose (RVDüS-Ü)	p- Wert
c_0	41,8210		3,8563		0,1438	
c_1	-0,6985	0,6489	-0,3577	0,0197	0,0005	0,0955
c_2	-13,2250	0,0006	13,8821	< 0,0001	0,0078	< 0,0001
c_{12}	0,1572	0,4799	0,0045	0,5495	0,0000	0,7001
c_{11}	0,0045	0,2625	0,00258	0,0009	-0,0000	0,0013
c_{22}	1,66347	0,1876	-1,0882	< 0,0001	-0,0011	0,0004
c_{221}	-0,0010	0,0002				
c_{211}	-0,0027	0,1395				
c_{111}	0,0000	0,4181				
c_{222}	-0,0922	0,0043				
	Modell	LF	Modell	LF	Modell	LF
F-Wert	8,49	0,0050	66,90	< 0,0001	57,72	0,4380
p-Wert	0,0164	0,9838	0,6152	0,5849	< 0,0001	0,7382
Sign.	ja	nein	ja	nein	ja	nein
R^2	0,9161		0,9824		0,9763	
$R^2_{ad.}$	0,8082		0,9677		0,9594	
$R^2_{pre.}$	0,8025		0,8927		0,9305	

Mit Hilfe von Tabelle 6.14 können die Beschreibungsmodelle bewertet werden. Der Pentosangehalt im resultierenden Feststoff (RVDüS-R) lässt sich dabei mit einem kubischen Modell (nach Ergänzung ent-

sprechender Punkte) im Vergleich zu den ansonsten verwendeten quadratischen Modellen besser beschreiben. Die anderen Zielgrößen sind hingegen adäquat mit quadratischen Modellen abbildbar. Unter Einbeziehung dieser Beschreibungsmodelle (Tabelle 6.14) kann auch hier eine Optimierung durchgeführt werden, um die optimalen Bedingungen für den Einsatz dieser Enzymmischung zur Solubilisierung von Pentosanen aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) zu ermitteln. Die optimalen Bedingungen liegen demnach bei 80 °C und einem pH-Wert von ca. 6,3, wobei rechnerisch Pentosanausbeuten von ca. 38 % erzielt werden können.

Diese Bedingungen decken sich mit den Angaben des Enzymherstellers (Kapitel 6.3.2). Im Vergleich dazu werden in der Literatur [10] niedrigere pH-Werte (etwa 5,5) und deutlich niedrigere Temperaturen (etwa 42 °C) berichtet. In der zugrundeliegenden Publikation [10] wird die Enzymmischung für die Behandlung von Dickschlempe eingesetzt und der pH-Wert (als einzige Einflussgröße) nur auf zwei Stufen variiert und dies als Einfachbestimmung realisiert. Diskrepanzen zur hier durchgeführten statistischen Versuchsplanung sind dementsprechend zu erwarten. Dies gilt auch aufgrund der unterschiedlichen Substrate; d. h. Dickschlempe im Vergleich zum hier untersuchten Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS).

6.3.3.2 Reaktionszeit

Zuvor wurde der Einfluss von Temperatur und pH-Wert auf die enzymatische Behandlung (ET) des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS) untersucht. Dabei wurden auch die optimalen Bedingungen der jeweiligen Enzyme hinsichtlich der Ausbeute solubilisierter Pentosane ermittelt. Basierend darauf wird nun der Einfluss der Reaktions- bzw. Inkubationszeit untersucht, wobei sich die gewählten Bedingungen am zuvor bestimmten Optimum orientieren (d. h. 47 °C, pH-Wert 4,8 bzw. 80 °C, pH-Wert 6,3).

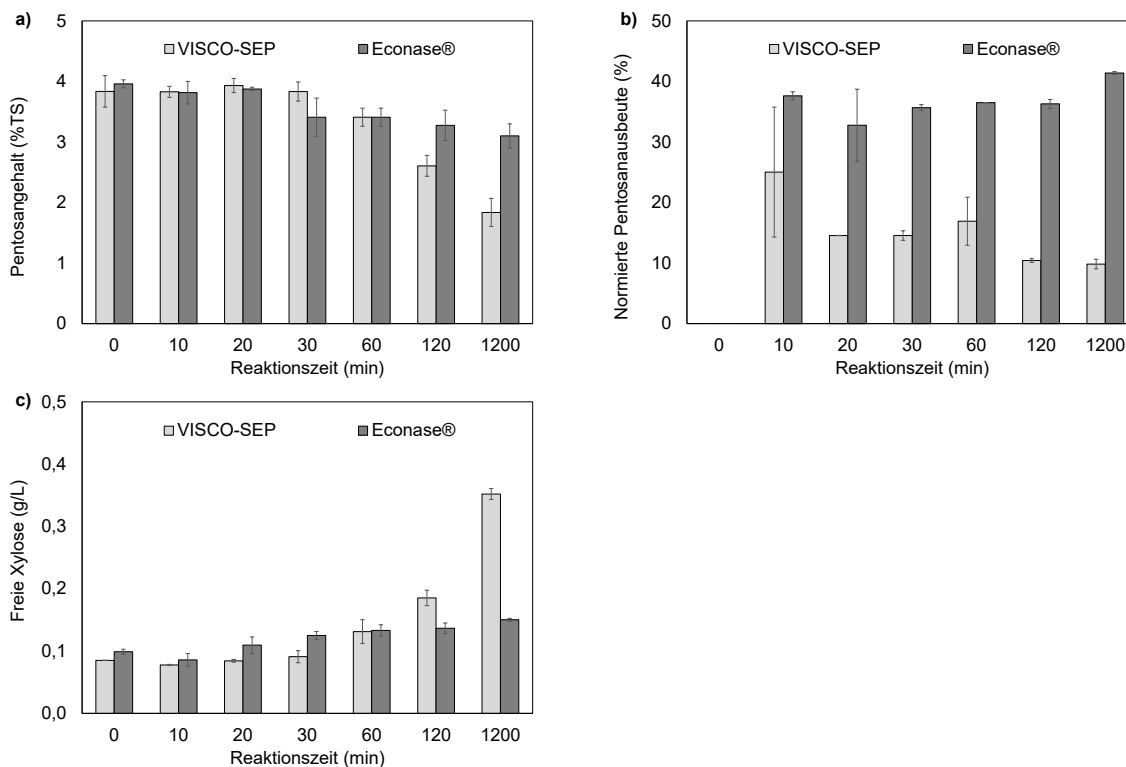


Abb. 6.16 Enzymatische Behandlung (ET) des Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit ROHALASE® VISCO-SEP (47 °C, pH 4,8) und ECONASE® (80 °C, pH 6,3); a) Pentosegehalt ω_P im festen Rückstand nach ET (RVDüS-R); b) Pentosausbeute $y_{P,ET}$ im Überstand nach ET (RVDüS-Ü) normiert auf die Solubilisierung durch den eingesetzten Puffer ohne Enzym ($t_R = 0$); c) Konzentration an freigesetzter Xylose $\beta_{X,ET}$ im Überstand nach ET (RVDüS-Ü) (Doppelbestimmung mit Standardabweichung)

Ergebnisse. Die Ergebnisse für die beiden Enzymmischungen zeigt Abb. 6.16 jeweils im Vergleich zu einer Behandlung bei denselben Bedingungen (hinsichtlich Temperatur und pH-Wert) ohne Enzymzugabe (d. h. nur mit dem Puffer). Dieser Wert ist hier als $t_R = 0$ definiert.

Der Pentosangehalt im Feststoff (RVDüS-R) sinkt demnach für beide untersuchten Enzymmischungen mit zunehmender Reaktionszeit (für $t_R > 30$ min) stetig (Abb. 6.16 a). Nach 1200 min (20 h) enzymatischer Behandlung (ET) werden mit ROHALASE® VISCO-SEP im Vergleich zu ECONASE® geringere Pentosananteile im Feststoff erzielt (ca. 50 % Reduktion gegenüber $t_R = 0$).

Um den Effekt der Enzyme unabhängig vom Puffer bzw. der Behandlungstemperatur bewerten zu können, wird die Pentosanausbeute auf die Ausbeute ohne Enzym (d. h. den Wert bei $t_R = 0$) normiert (Abb. 6.16 b). Die Pentosanausbeute in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) nach Behandlung (d. h. die solubilisierten Pentosane) zeigt für VISCO-SEP tendenziell eine Abnahme über die Zeit. Im Gegensatz dazu steigt die Ausbeute an gelösten Pentosanen für die ECONASE®-Behandlung über die Zeit tendenziell an.

Abb. 6.16 c zeigt die Freisetzung von Xylose durch die enzymatische Behandlung. Diese steigt in beiden Fällen mit zunehmender Reaktionszeit.

Diskussion. Mit Blick auf den Pentosangehalt im resultierenden festen Rückstand (RVDüS-R) zeigt sich eine Solubilisierung von ungelösten Pentosanen. Hinsichtlich der Pentosanausbeute sind vergleichbare Werte bei einer Behandlung von stärkefreier Weizenkleie mit Endo- β -1,4-Xylanase dokumentiert [99].

Werden die Pentosanausbeute und gleichzeitig der Verlauf der freigesetzten Xylose über die Zeit betrachtet, kommt es infolge der enzymatischen Behandlung (ET) zu einer Abspaltung von Xylosemonomeren. Diese stammen aus den Pentosanen bzw. deren Abbau. Dies ist insbesondere für VISCO-SEP der Fall und erklärt die sinkende Pentosanausbeute trotz Abnahme des Pentosangehalts im Feststoff; d. h., die Pentosane werden in diesem Fall solubilisiert und z. T. weiter abgebaut. Für ECONASE® ist das Ausmaß dieses Abbaus deutlich geringer (d. h., es wird weniger Xylose freigesetzt). Daher bleibt die Pentosanausbeute über die Zeit näherungsweise konstant bzw. nimmt für eine lange Inkubationszeit $t_R (\geq 1200$ min) tendenziell zu.

6.3.3.3 Schlussfolgerungen

Mit Hilfe der ausgewählten kommerziell verfügbaren Enzyme konnten unlösliche Pentosane aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) solubilisiert werden. Für die Enzymmischungen ROHALASE® VISCO-SEP und ECONASE® wurde der Einfluss von Temperatur und pH-Wert sowie der zeitliche Verlauf der enzymatischen Solubilisierung (ET) untersucht.

Der Pentosangehalt des so gewonnenen Extrakts bzw. Überstands (RVDüS-Ü) liegt dabei bei bis zu 12 %TS und der Anteil der Trockensubstanz (TS) dieser Fraktion bei etwa 0,6 bis 1 Gew.-%. Da bereits durch den Puffer und die Behandlung bei erhöhter Temperatur Pentosane und teilweise auch andere Stoffe gelöst werden, wurden die Ausbeuten entsprechend normiert ($t_R = 0$ ca. 30 % Pentosanausbeute für 80 °C und pH 6,3). Mittels der enzymatischen Behandlung (ET) konnten (normierte) Pentosanausbeuten von bis zu 40 % erzielt werden (für ECONASE® bei 80 °C und einem pH-Wert von 6,3). Damit ergibt sich (für ECONASE®) eine tatsächliche Ausbeute von bis zu 70 %; d. h., es werden 70 % der Pentosane aus dem Ausgangsmaterial (RVDüS) in die flüssige Phase (RVDüS-Ü) freigesetzt. In der Literatur [100] werden für die Isolierung von Pentosanen aus Weizen Ausbeuten von bis zu 89 % beschrieben, wobei enzymatische Verfahren und letztlich eine Endo-Xylanase eingesetzt werden.

Die hier beobachteten Effekte und Zusammenhänge zwischen den untersuchten Einflussgrößen (z. B. Temperatur) und den Zielgrößen (z. B. Pentosanausbeute) werden als belastbar eingestuft. Grund hierfür ist u. a. die Versuchsdurchführung in Mehrfachbestimmung und die tendenzielle Übereinstimmung mit den diskutierten Literaturwerten.

Durch den Einsatz der Enzyme kommt es auch zum Abbau der gelösten Pentosane und damit zur Freisetzung von monomerer Xylose. Damit sollten lange Reaktionszeiten tendenziell vermieden werden, da so zwar tendenziell mehr Pentosane aus dem Feststoff gelöst werden können, diese aber gleichzeitig abgebaut werden. Daher wurde ein Einsatz von Enzymen in der nativen Dünnschlempe (DüS) nicht untersucht, da davon auszugehen ist, dass die initial gelösten Pentosane parallel zur Solubilisierung (ungelöster Pentosane) abgebaut werden würden. Wegen der besseren Zugänglichkeit der gelösten Pentosane für einen enzymatischen Angriff dürften diese sogar bevorzugt abgebaut werden. Damit wäre ein Enzymeinsatz für Dünnschlempe konträr zum Ziel einer Pentosangewinnung (d. h. einer Erhöhung des Anteils in der flüssigen Phase).

Für die Solubilisierung wird es als prinzipiell zweckdienlich erachtet, Enzyme mit einer spezifisch (endo-)xylanolytischen Wirkung einzusetzen, die Pentosanketten entsprechend endständig spalten; d. h., es resultieren vergleichsweise große Pentosanmoleküle. Neben den hier gewählten Enzymmischungen existieren weitere kommerzielle Enzymformulierungen, deren Untersuchung potenziell vielversprechend ist [91]. Derartige enzymatische Verfahren setzen jedoch immer eine entsprechende Enzymproduktion voraus. Diese ist in der Regel teuer und stellt ein Hauptproblem bei der Implementierung von enzymatischen Prozessen dar [101].

Ein potenzieller Vorteil des Enzymeinsatzes kann der Aufbau der resultierenden Pentosane sein. Während insbesondere die alkalische Behandlung (AT) auch zur Abspaltung von Ferulasäure führt, können durch eine enzymatische Behandlung (ET) Pentosane mit höheren Ferulasäure-Anteilen extrahiert werden. Aufgrund der Immunsystem-stärkenden Wirkung von derartigen phenolischen Komponenten ist ein hoher Anteil dieser Stoffe im Produkt grundsätzlich wünschenswert. Dies gilt v. a. dann, wenn die so gewonnenen Pentosane in Nahrungsmitteln eingesetzt werden [102]. Ob dieser Effekt einer enzymatischen Behandlung (d. h. höhere Anteile an phenolischen Komponenten) auch auf die Pentosane der Schlempe übertragbar ist, ist bisher nicht bekannt und wurde auch hier nicht untersucht. Da die Pentosane in der Schlempe jedoch ursprünglich aus dem Getreide stammen, ist es aber grundsätzlich denkbar.

6.4 Fazit

Die Solubilisierung von Pentosanen aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) wurde mit drei unterschiedlichen Verfahren untersucht. In allen Fällen konnte die grundsätzliche Machbarkeit gezeigt werden.

- Hydrothermische Behandlung (HT). Die höchste Ausbeute (ca. 80 % bezogen auf den RVDüS) an solubilierten Pentosanen, die anschließend auch in polymerer Form vorliegen, können bei 150 °C und einer Reaktionszeit von 30 min gewonnen werden. Allerdings ist der Pentosananteil der resultierenden flüssigen Phase (RVDüS-Ü) relativ gering und beträgt im untersuchten Fall ca. 7 %TS und der Trockensubstanzgehalt (TS) ca. 1,5 Gew.-%; d. h., eine anschließende Aufreinigung bzw. weitere Anreicherung dieser Pentosane ist wegen der großen Menge an anderen Komponenten erschwert. Bei einer hydrothermischen Behandlung bei 120 °C hingegen liegt der Pentosangehalt der resultierenden flüssigen Phase (RVDüS-Ü) bei ca. 15 %TS und damit etwa im Bereich von nativer Dünnschlempe (DüS). Da der TS-Gehalt dieser Phase unter 1 Gew.-% liegt, ist die Pentosanausbeute mit ca. 50 % (bezogen auf den RVDüS) jedoch gering (im Vergleich zu AT und ET).
- Alkalische Behandlung (AT). Durch den Einsatz von NaOH können Ausbeuten an solubilierten Pentosanen von über 90 % erzielt werden. Das Optimum für eine alkalische Pentosansolubilisierung aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) liegt bei 40 °C und einer Reaktionszeit von 280 min mit 0,05 mol/L NaOH. Der Pentosananteil in der resultierenden flüssigen Phase nach Solubilisierung (RVDüS-Ü) liegt allerdings unter 4,5 %TS (TS-Gehalt etwa 2 Gew.-%). Aufgrund des hohen Anteils an co-solubilierten Stoffen ist die anschließende Aufarbeitung der Pentosane voraussichtlich erschwert.

- Enzymatische Behandlung (ET). Auch mittels einer enzymatischen Solubilisierung können die Pentosane aus dem Schlempe-Feststoff gelöst werden. Die Pentosanausbeute in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) beträgt $72,2 \pm 0,2 \%$ ($n = 2$). Die dahingehend besten Ergebnisse werden durch eine Behandlung mit der Enzymmischung AB Vista ECONASE® bei 80 °C und einem pH-Wert von 6,3 erreicht. Der Pentosangehalt der resultierenden flüssigen Phase (RVDüS-Ü) liegt bei etwa 12 %TS, wobei die Trockensubstanz ca. 0,6 Gew.-% der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) ausmacht.

Der Pentosananteil in der flüssigen Phase (RVDüS-Ü) ist nach der Solubilisierung in allen Fällen vergleichsweise gering. Von den drei untersuchten Solubilisierungsverfahren werden mit der alkalischen Behandlung (AT) die vielversprechendsten Ergebnisse hinsichtlich einer hohen Pentosanausbeute erzielt. Die höchste Reinheit der solubilisierten Pentosane und damit der potenziell geringste Aufwand für die weitere Aufreinigung respektive Anreicherung erzielt die hydrothermische (HT) und die enzymatische Behandlung (ET). Insbesondere bei den hydrothermischen Verfahren kommt es jedoch zu einem Abbau der Pentosane und v. a. einer Abspaltung von Arabinose bei höheren Reaktionstemperaturen. Zudem können dabei giftige Nebenprodukte wie Furfural gebildet werden.

Aus prozesstechnischer Sicht kann mit Blick auf die Abb. 4.3 (d. h., dem initial entwickelten Prozessschema) daher konkludiert werden, dass der Pentosananteil im flüssigen Überstand der Dünnschlempe nach einer Fest-Flüssig-Trennung (ÜVDüS) etwa 20 bis 25 %TS beträgt. Im Vergleich dazu ist der Gehalt an Pentosanen im RVDüS-Ü deutlich geringer (4 bis 15 %TS). Eine Vereinigung der beiden Ströme (RVDüS-Ü und ÜVDüS) vor dem Schritt der (weiteren) Anreicherung kann zwar die Ausbeute insgesamt erhöhen, führt jedoch zunächst zu einer (ungewünschten) Verdünnung und Reduktion des Pentosananteils. Dies wird als nicht sinnvoll erachtet und der Gesamtprozess daher entsprechend Abb. 6.17 angepasst. Somit sollten die Stoffströme nach der ersten Fest-Flüssig-Trennung (d. h. RVDüS und ÜVDüS (Kapitel 5)) getrennt voneinander prozessiert und nicht vereint werden. Unabhängig davon, wie die praktische Realisierung einer Pentosansolubilisierung (aus RVDüS) ausgestaltet werden würde, bedeutet diese demnach zwingend mindestens einen zusätzlichen Prozessschritt (einschließlich der anschließenden Fest-Flüssig-Trennung nach der Solubilisierung).

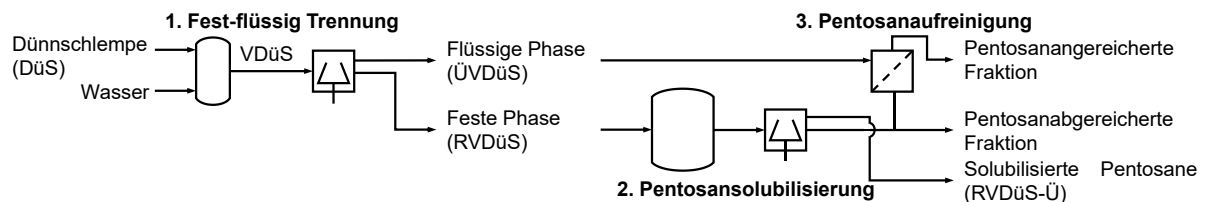


Abb. 6.17 Weiterentwickelter Prozesses im Vergleich zu Abb. 4.3 zur Gewinnung von Pentosanen aus Dünnschlempe (DüS)

7. Aufreinigung der Pentosane

In diesem Kapitel wird der dritte Schritt einer möglichen Pentosangewinnung aus Schlempe untersucht (Abb. 7.1). Ziel ist es, die Pentosane weiter anzureichern und Begleitstoffe zu entfernen. Ausgangspunkt dieser Untersuchungen ist der nach der Fest-Flüssig-Trennung (Kapitel 5) gewonnene Überstand (ÜVDüS). Dieser hat gegenüber der Dünnschlempe bereits eine Anreicherung bezüglich des Pentosangehalts erfahren und enthält bis zu 80 % der gesamten Dünnschlempe-Pentosane. Die Solubilisierung ungelöster Pentosane (Kapitel 6) hat gezeigt, dass eine Vereinigung der resultierenden Ströme mit solubilisierten Pentosanen (d. h. ÜVDüS und RVDüS-Ü) nicht zielführend ist. Daher wird der Prozess entsprechend Abb. 7.1 weiter untersucht. Die 20 % der Dünnschlempe-Pentosane, die ungelöst im Feststoffanteil (RVDüS) gebunden sind, werden hier folglich nicht berücksichtigt.

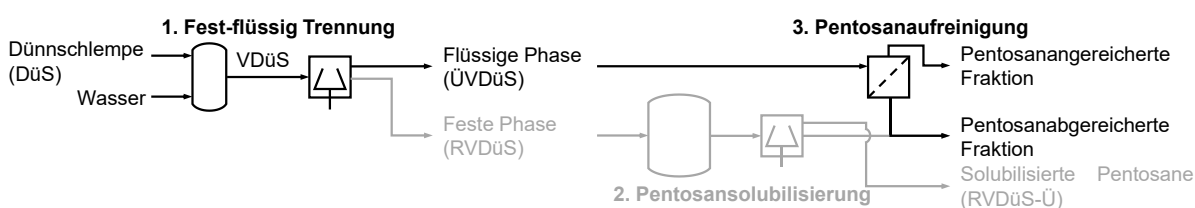


Abb. 7.1 Vereinfachtes Fließbild zum Prozessschritt der Aufreinigung von Pentosanen aus Dünnschlempe (DüS) über den flüssigen Überstand nach Zentrifugation (ÜVDüS) (grau: Prozesspfad wird hier nicht weiter untersucht)

Zunächst werden potenzielle Verfahren zur Aufreinigung der Pentosane diskutiert. Zur Aufreinigung von Polysacchariden werden vielfach Membranverfahren wie die Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt. Auch die Fällung von Pentosanen aus wässriger Lösung üblicherweise mit Ethanol wird häufig beschrieben [100,103]. Diese beiden unterschiedlichen Ansätze werden nachfolgend näher untersucht und ihre Eignung für die Probenmatrix Dünnschlempe bzw. den Überstand nach Zentrifugation (ÜVDüS) hinsichtlich einer Pentosan-anreicherung geprüft.

7.1 Mikro- und Ultrafiltration

Ein Trennverfahren zur weiteren Aufarbeitung der Pentosane ist die Filtration. Mittels Mikro- und Ultrafiltration können kleine Partikel oder z. T. auch makromolekulare Stoffe abgetrennt und aufkonzentriert werden. Diese Verfahren können potenziell genutzt werden, um den Pentosananteil in der bereits mit Pentosanen angereicherten flüssigen Phase (ÜVDüS) weiter zu erhöhen. Dazu werden verschiedene Porengrößen gewählt und untersucht, ob mit Hilfe dieser Membranen eine Anreicherung im Retentat oder Permeat erreicht werden kann.

7.1.1 Hintergrund

Filtrationsverfahren, wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben, können entsprechend der Porengröße der Membran eingeteilt werden (Abb. 5.5) [104]. In der Literatur [105,100] wird der Einsatz von (Ultra-)Filtration für Schlempe und auch zur Gewinnung von Pentosanen bereits beschrieben. Die dabei realisierte Trennung basiert auf der unterschiedlichen Größe der Poren bzw. der Partikel und Moleküle. Insbesondere bei kleinporigen Membranen treten dabei zusätzliche Effekte auf (z. B. Fouling und in der Folge eine Polarisierung der Membran). Daher ist die Übertragbarkeit von Membranverfahren auf andere Probenmatrizes in der Regel nur bedingt möglich, da unterschiedlichste Wechselwirkungen zwischen der Membran und den Komponenten im Feed auftreten können. Neben der Porengröße spielt

dabei auch die Temperatur eine wesentliche Rolle bei Filtrationsprozessen, da neben der Löslichkeit auch die Viskosität und damit der Fluss durch die Membran beeinflusst wird [71,64].

Berechnungsgrundlagen. Der massenbezogene Transmembranfluss (Flux) J_m ist definiert als der Massenstrom \dot{m} durch eine Membran der Fläche A_M (Gleichung (7.1)).

$$J_m = \frac{\dot{m}}{A_M} \quad (7.1)$$

Wird der Flux ins Verhältnis zum Transmembrandruck Δp_M (d. h. der Druckdifferenz über die Membran) gesetzt, ergibt sich entsprechend Gleichung (7.2) die Permeabilität P_m .

$$P_m = \frac{J_m}{\Delta p_M} \quad (7.2)$$

Der Rückhalt R_i einer Komponente i beschreibt deren Anteil in der Zielfraktion (d. h. im Permeat (Index P) oder Retentat (Index R)) bezogen auf den Feed (Index F); dieser kann mit Gleichung (7.3) berechnet werden. Dabei ist $\omega_{i,k}$ der Massenanteil im jeweiligen Stoffstrom bzw. in der Fraktion k .

$$R_i = \frac{\omega_{i,F} - \omega_{i,k}}{\omega_{i,F}} \quad (7.3)$$

Der Konzentrationsfaktor K_F einer (Batch-)Filtration beschreibt die Masse an Feed m_F bezogen auf die Masse an Retentat m_R und damit die Aufkonzentration (Gleichung (7.4)).

$$K_F = \frac{m_F}{m_R} \quad (7.4)$$

Sowohl der Flux als auch die Selektivität und die Permeabilität sind in der Regel lokale Größen; d. h., diese können über die jeweilige Membranoberfläche variieren [71].

Fouling. Neben der Porengröße und dem Membranmaterial wird der Transmembranfluss auch maßgeblich durch das sogenannte Fouling beeinflusst. Dieses tritt als Folge von Ablagerungen und damit einem sterischen Verblocken von Poren, durch die Adsorption von Stoffen aus dem Feed und/oder durch die Ausbildung von Biofilmen auf. Dabei können zwei Arten von Fouling unterschieden werden.

- Reversibles Fouling. Verschmutzungen an oder in der Membran, die durch Reinigungsverfahren entfernt werden können, werden als reversibel angesehen. Dabei können mechanische Verfahren (z. B. Rückspülen) oder chemische Reinigungsmittel zum Einsatz kommen.
- Irreversibles Fouling. Verschmutzungen der Membran, die nicht entfernt werden können, werden als irreversibel bezeichnet. Bei einem derartigen Fouling hilft letztlich nur ein Austausch der Membran.

Über Gleichung (7.5) kann der Flux des irreversiblen Foulings $J_{m,iF}$ aus dem Gesamtfouling $J_{m,gF}$ und dem reversiblen Fouling $J_{m,rF}$ berechnet werden.

$$J_{m,iF} = J_{m,gF} - J_{m,rF} \quad (7.5)$$

Aufbau von Membranen. Für die Mikro- und Ultrafiltration werden Membranen aus ähnlichen Materialien verwendet. Typischerweise kommen (organische) polymere Materialien wie beispielsweise Polypropylen (PP), Polysulfon (PS) oder Polyethersulfon (PES) zum Einsatz. Darüber hinaus werden auch anorganische, keramische Werkstoffe wie Aluminium- oder Zirkoniumoxid genutzt.

In der Regel handelt es sich bei der Mikrofiltration um symmetrische Membranen; d. h., sowohl das Material als auch die Porengröße sind über die gesamte Membran identisch. Im Gegensatz dazu werden Membranen für die Ultrafiltration (UF) asymmetrisch gefertigt; d. h., es gibt eine Trennschicht, die sich auf einer grobporigen Trägerschicht (auch Stützschiicht genannt) befindet. Beide Schichten weisen dabei

nicht nur eine unterschiedliche Porosität auf, sondern bestehen in der Regel auch aus unterschiedlichen Materialien.

Ein weiterer Unterschied zwischen Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen besteht in der Charakterisierung der Trenneigenschaften. Für die Mikrofiltration (MF) wird der Porendurchmesser angegeben, der üblicherweise im Bereich oberhalb von $0,1 \mu\text{m}$ liegt (Abb. 5.5). Für Ultrafiltrationsmembranen wird hingegen eine Trenngrenze (engl. molecular weight cut-off (MWCO)) definiert. Diese Trenngrenze beschreibt die minimale Größe von Molekülen bzw. deren Molekulargewicht, die von der Membran zu 90 % zurückgehalten werden. Die Angabe erfolgt in Dalton (Da) und wird anhand von Stoffen wie Dextran oder Polyethylenglycol (PEG) ermittelt. Damit besteht über das Molekulargewicht auch ein Zusammenhang zur Molekülgröße [64].

Betriebsweisen. Grundsätzlich wird zwischen einer Kuchenfiltration (engl. dead end filtration) im (Semi-)Batchbetrieb und einem kontinuierlichen Betrieb als Kreuzstrom (engl. cross flow filtration) unterschieden. Abb. 7.2 zeigt die dazugehörigen Verläufe des Transmembranflusses über der Filtrationszeit. Im Fall der Dead-End-Filtration sinkt der Fluss kontinuierlich immer weiter ab. Im Vergleich dazu kann mit einer Cross-Flow-Filtration (in gewissen Grenzen) ein stationärer Zustand erreicht werden (d. h., es tritt keine zeitliche Änderung auf und es gilt näherungsweise $\delta/\delta t = 0$).

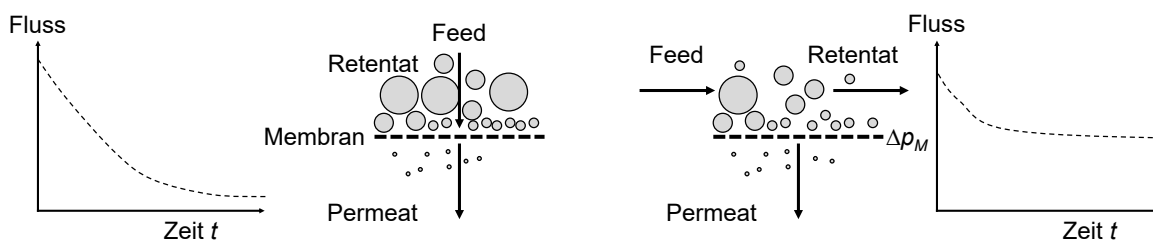


Abb. 7.2 Darstellung einer Dead-End-Filtration (links) und einer Cross-Flow-Filtration (rechts) zusammen mit dem zeitlichen Verlauf des jeweiligen transmembranen Flusses

- **Dead-End-Filtration.** Hier wird der Feed gegen die Membran gepumpt und ein geklärtes Permeat fließt auf der Membranrückseite ab (Abb. 7.2, links). Gleichzeitig lagern sich Partikel auf oder auch in der Membran ab, was zur Bildung eines Filterkuchens führt. In der Folge erhöht sich der Filtrationswiderstand und somit der transmembrane Druckverlust. Durch regelmäßige Reinigung oder auch eine Rückspülung kann der Filterkuchen (zumindest teilweise) entfernt und dadurch die Membran (teilweise) regeneriert werden. Das Retentat kann dabei als Filterkuchen gewonnen werden. In der Praxis werden Dead-End-Filtrationen v. a. für Suspensionen mit einem geringen Feststoffanteil verwendet, weil dadurch die Regenerationsintervalle entsprechend lang sind [71].
- **Pseudo-Cross-Flow.** Eine Dead-End-Filtration wird auch von der Filterkuchendicke beeinflusst (z. B. der Druckverlust über die Membran). Dabei kann ein derartiger Filterkuchen z. T. auch wie eine sekundäre Membran wirken und den Rückhalt beeinflussen bzw. erhöhen. Diesem Effekt kann durch den Einsatz eines Rührers entgegengewirkt werden. Dieser führt zu einer Abscherung des Filterkuchens und verhindert die dauerhafte Ablagerung von Stoffen. Eine solche Betriebsweise wird als Pseudo-Kreuzstrom bezeichnet.
- **Cross-Flow-Filtration.** Im Gegensatz zur Dead-End-Filtration ist die Anströmrichtung des Feed in diesem Fall tangential bzw. quer zur Membran (Abb. 7.2, rechts). Dadurch werden Ablagerungen abgeschert und die Bildung des Filterkuchens vermieden. Dabei muss die Pump- bzw. Fließfähigkeit des Retentats erhalten bleiben, um einen technisch realisierbaren Prozess zu ermöglichen. Es kann daher nur eine (Auf-)Konzentration der Suspension erfolgen, die dann das abfließende Retentat darstellt. Anwendung findet die Cross-Flow-Filtration insbesondere für Medien mit einer hohen

Partikelfracht. Auch bei großen Konzentrationsgradienten, die bei Membranverfahren wie der Ultra- oder Nanofiltration (zunehmend) eine Rolle spielen, eignet sich eine solche Betriebsweise. Wird der sich ausbildende Konzentrationsgradient über die Membran zu groß, kann dieser bzw. die daraus resultierende Diffusion einer Trennung entgegenwirken. Dieses Phänomen tritt v. a. bei Filtrationen mit Membranen aus dem Größenbereich der Ultrafiltration oder darunter auf (Abb. 5.5) [71].

7.1.2 Methodik

7.1.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Die Pentosane sollen weiter angereichert werden und somit der Pentosengehalt (gegenüber dem Feed) entweder im Retentat oder im Permeat erhöht werden. Idealerweise soll dies mit einer möglichst hohen Ausbeute realisiert werden. Die Filtration wird durch die Druckdifferenz über die Membran, deren Fläche und die Porengröße beeinflusst. Darüber hinaus kann auch die Bildung eines Filterkuchens eine Rolle spielen. Durch den Einsatz einer Rührvorrichtung soll dieser Effekt reduziert werden (Pseudo-Kreuzstrom).

Die hier eingesetzten Ultrafiltrationsmembranen sind konzipiert für Drücke von 1 bis 10 bar und Temperaturen von 5 bis 75 °C. Diese Membranen weisen eine Toleranz gegenüber pH-Werten von 1 bis 13 auf [106]. Die zusätzlich untersuchten Mikrofiltrationsmembranen eignen sich für ähnliche Anwendungsgebiete (Druckbereich 1 bis 3 bar, Temperaturbereich 5 bis 75 °C, pH-Bereich 2 bis 12) [107]. Zum Einsatz kommen die folgenden Membranen von Alfa Laval.

- MFG1. Mikrofiltrationsmembran mit Porengröße 0,1 µm aus Polyethersulfon (PS) mit Polypropylen (PP) als Trägermaterial.
- GR61PP. Ultrafiltrationsmembran (UF-Membran) mit einem Molecular weight cut-off (MWCO) von 20 000 Da aus Polyethersulfon (PS) mit Polypropylen (PP) als Trägermaterial.
- GR80PP. UF-Membran mit MWCO bei 10 000 Da aus Polyethersulfon (PS) mit Polypropylen (PP) als Trägermaterial.
- GR90PP UF-Membran mit MWCO bei 5 000 Da aus Polyethersulfon (PS) mit Polypropylen (PP) als Trägermaterial.
- GR95PP UF-Membran mit MWCO bei 2 000 Da aus Polyethersulfon (PS) mit Polypropylen (PP) als Trägermaterial.

Die relevanten Zielgrößen bei den durchgeführten Untersuchungen sind der resultierende Pentosengehalt sowie deren Ausbeute im Permeat und Retentat. Für die potenzielle Anwendung werden zudem der Flux, die Permeabilität und das Fouling(potenzial) der verwendeten Membranen ermittelt.

7.1.2.2 Versuchsdurchführung

Bei den hier durchgeführten Filtrationsversuchen mit Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen wird analog vorgegangen und lediglich der Transmembrandruck Δp_M variiert. Für die Mikrofiltration (Index *MF*) kann dabei ein geringerer Druck gewählt werden als im Fall der Ultrafiltration (Index *UF*); d. h. $\Delta p_{M,MF} < \Delta p_{M,UF}$.

Abb. 7.3 zeigt die verwendete Versuchsanlage. Diese verfügt über drei Rührzellen des Typs Amicon® 8400 (Merck) mit je 400 mL Volumen. Der integrierte Rührer kann über eine Magnetrührplatte angetrieben werden. Dies ermöglicht einen Betrieb als Pseudo-Kreuzstrom, da das kontinuierliche Rühren der Bildung eines Filterkuchens entgegenwirkt. Mit Hilfe von Stickstoff (N₂) kann ein Druck bis 5 bar beaufschlagt werden, der dann feedseitig gegenüber der Atmosphäre anliegt. Der Flux kann über eine Waage fortlaufend gravimetrisch erfasst werden. Über den eingestellten Druck und die Oberfläche der kreisrunden Membran kann der Flux und die Permeabilität nach Gleichung (7.1) und (7.2) berechnet werden.

Als Ausgangsmaterial (Feed) wird der Überstand der geklärten Dünnschlempe (ÜVDüS) entsprechend Abb. 6.1 verwendet; d. h. nach einer Zentrifugation für 30 min bei 4950 g und Raumtemperatur. Zu Beginn einer Versuchsreihe wird die jeweilige Membran zunächst passend zugeschnitten und entsprechend den Herstellervorgaben präpariert [107,106].

Nach Einbau der Membranen wird eine definierte Menge (in der Regel 200 g) an Feed in die Rührzelle eingewogen und diese verschlossen. Die Rührdrehzahl wird auf 150 min^{-1} eingestellt und die Zelle im Fall von Ultrafiltrationsmembranen mit 4 bar Transmembrandruck beaufschlagt (im Fall von Mikrofiltrationsmembranen typischerweise 3 bar). Während der Filtration wird fortlaufend der Permeat-Massenstrom \dot{m}_P gemessen. Anschließend wird, wenn nicht anders angegeben, bis zu einem Konzentrationsfaktor von 2 filtriert (Gleichung (7.4)). Die Filtration wird danach durch eine (Druck-)Entspannung gestoppt. In allen Fällen werden das Permeat und das Retentat zur gravimetrischen Bestimmung des TS-Gehalts eingefroren und gefriergetrocknet (Kapitel 3.3.5). Außerdem werden die Proben auf Pentosane bzw. deren Gehalt analysiert (Kapitel 3.1).

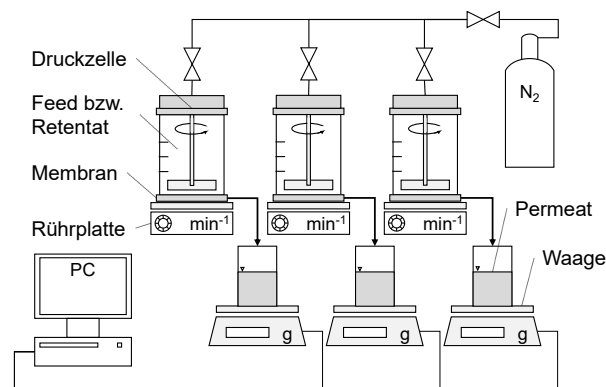


Abb. 7.3 Versuchsaufbau zur Mikro- (MF) und Ultrafiltration (UF) von Dünnschlempe (DüS) bzw. deren Überstand nach Zentrifugation (ÜVDüS) bestehend aus drei Rührzellen mit Magnetrührern in Parallelschaltung mit je einer Waage zur zeitabhängigen Erfassung der Permeatmasse (Stickstoff (N_2))

Der (normierte) Flux und das Foulingpotenzial wird wie folgt bestimmt.

- Vorbereitung der Membran nach Herstellerangaben (d. h. Spülen mit verschiedenen Lösungen).
- Filtration von Reinstwasser zur gravimetrischen Bestimmung des Flux $J_{m,0}$.
- Filtration der Probe (hier: ÜVDüS) zur Bestimmung des Flux $J_{m,\text{ÜVDüS}}$ (relativ zu $J_{m,0}$).
- Filtration von Reinstwasser zur Flux-Bestimmung des Gesamtfouling $J_{m,gF}$ (relativ zu $J_{m,0}$).
- Rückspülung der Membran mit Wasser (dreifaches Rührzellenvolumen).
- Filtration von Reinstwasser zur Flux-Bestimmung für das reversible Fouling $J_{m,rF}$ (relativ zu $J_{m,0}$).

Aus der Differenz kann entsprechend Gleichung (7.5) das irreversible Fouling $J_{m,iF}$ der Membran für den Feed (d. h. Schlempe) abgeschätzt werden.

7.1.2.3 Versuchsplan

Tabelle 7.5 zeigt den Versuchsplan mit den drei durchgeführten Versuchsreihen zur Aufreinigung von Pentosanen mit Hilfe von Filtration. Neben einer Ultrafiltration (UF) wird untersucht, ob auch durch eine Mikrofiltration (MF) und damit durch größere Poren eine Anreicherung von Pentosanen erreicht werden kann. Abschließend wird eine kombinierte Mikro- und Ultrafiltration untersucht.

Tabelle 7.1 Versuchsplan zur Filtration von Schlempe bei 20 °C (Mikrofiltration (MF); molecular weight cut-off (MWCO); Ultrafiltration (UF); Überstand verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS))

Versuchsreihe 1	Ziel: Untersuchung der Ultrafiltration (UF)
MWCO	2, 5, 10 und 20 kDa
Feed	ÜVDüS
Versuchsreihe 2	Ziel: Untersuchung der Mikrofiltration (MF)
Porengröße	0,1 µm
Feed	ÜVDüS
Versuchsreihe 3	Ziel: Untersuchung einer Kombination aus UF und MF (Kaskade)
MWCO / Porengröße	0,1 µm und 10 kDa in Reihe
Feed	ÜVDüS

7.1.3 Ergebnisse und Diskussion

7.1.3.1 Ultrafiltration

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Ultrafiltration des Überstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) sind in Abb. 7.4 dargestellt.

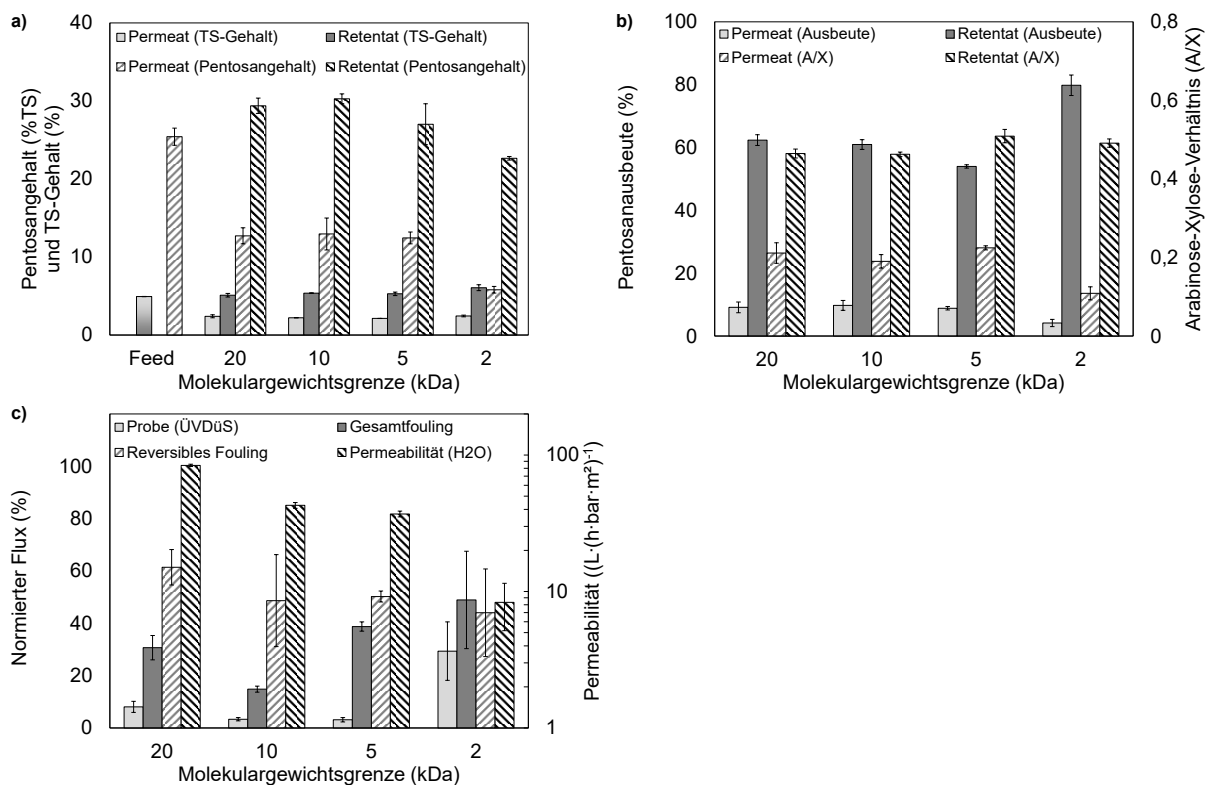


Abb. 7.4 Ultrafiltration (UF) des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) mit unterschiedlichen Membranen für einen Konzentrationsfaktor von 2 für $\Delta p_M = 4$ bar; a) Pentosan- und Trockenstoffgehalt; b) Pentosanausbeute $y_{P,UF}$ bezogen auf die Pentosane im Feed und Arabinose-Xylose-Verhältnis der jeweiligen Pentosane; c) normierter Flux J_m bezogen auf die Filtration von Reinstwasser und die Permeabilität P_m der Membran für Reinstwasser (Mittelwert von Triplikaten mit Standardabweichung als Fehlerbalken; molecular weight cut-off (MWCO); Trockensubstanz (TS))

Der TS-Gehalt im Retentat ist gegenüber dem Feed für alle Membranen minimal erhöht und steigt tendenziell mit sinkender Molekulargewichtsgrenze (MWCO) an (Abb. 7.4 a). Die Absolutwerte liegen bei etwa 5 bis 6 Gew.-%. Im Permeat sinkt der TS-Gehalt gegenüber dem Feed mit einem sinkenden MWCO. Der Pentosangehalt im Retentat durchläuft für die Variation des MWCO tendenziell ein

Maximum und ist in allen Fällen gegenüber dem Feed erhöht. Vice versa ist der Pentosengehalt im Permeat gegenüber dem Feed reduziert. Für die untersuchten MWCO ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

Abb. 7.4 b zeigt die Pentosanausbeute für die verschiedenen Fraktionen über einen abnehmenden MWCO der Membran. Die Ausbeute im Permeat liegt bei etwa 5 bis 10 % (bezogen auf die Pentosane im Feed). Demgegenüber liegt die Ausbeute im Retentat bei 60 bis 80 %. Hier ergibt sich eine Diskrepanz zwischen Retentat bzw. Permeat und dem Feed (d. h., die Summe der Ausbeuten ist ungleich 100 %).

In Abb. 7.4b wird darüber hinaus das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis der Pentosane in der jeweiligen Fraktion dargestellt. Hier zeigt sich keine nennenswerte Änderung dieses Verhältnisses für die Pentosane im Retentat. Für die Pentosane im Permeat sind die Werte ebenfalls näherungsweise konstant, liegen aber deutlich unter dem Arabinose-Xylose-Verhältnis im Retentat. Damit haben diese vergleichsweise kleinen Pentosane im Permeat im Mittel auch einen kleineren Arabinoseanteil.

Für technische Anwendungen sind der Flux und die Permeabilität bzw. das Foulingpotenzial einer Membran von Interesse. Die dazugehörigen Ergebnisse zeigt Abb. 7.4 c. Die Werte für den Flux sind (jeweils) normiert auf die Filtration von Reinstwasser. Demnach sinkt der Flux für die Schlempe (ÜVDüS) mit sinkender Molekulargewichtsgrenze (MWCO). Für das reversible Fouling und das Gesamtfouling zeigt sich dieser Trend nicht. Für die Membran mit einem MWCO von 10 kDa zeigt sich im Vergleich das geringste Foulingpotenzial (d. h. das geringste Gesamtfouling nach Filtration der Schlempe). Über die Permeabilität kann abgeschätzt werden, welcher Massenstrom bei den gewählten Bedingungen tatsächlich durch die Membran fließt. Für die Permeabilität zeigt sich ein deutlicher Abfall (logarithmische Skalierung) mit einem abnehmenden MWCO.

Diskussion. Der mit sinkender Molekulargewichtsgrenze (MWCO) abnehmende TS-Gehalt im Permeat erscheint plausibel, da eine immer größere Zahl an Partikeln bzw. großen Molekülen von der Membran zurückgehalten wird. Folglich steigt der TS-Anteil im Retentat mit abnehmendem MWCO.

Dabei wird der überwiegende Teil der Pentosane von der Membran zurückgehalten. Folglich kommt es zur Anreicherung der Pentosane in der Trockensubstanz (TS) des Retentats und damit zu einer Anreicherung im Permeat (jeweils gegenüber dem Feed). Die zurückgehaltenen Pentosane liegen entsprechend des MWCO potenziell oberhalb von 20 kDa. Dies deckt sich auch mit den in Kapitel 4 diskutierten Ergebnissen der SEC-Analytik für die Dünnschlempe-Pentosane.

Der Grund für die Diskrepanz bei den ermittelten Pentosanausbeuten liegt in der (unvollständigen) Erfassung der zurückgehaltenen Trockensubstanz (TS) im Retentat. Bedingt durch den Aufbau der Rührzellen war es in der praktischen Ausführung teilweise nicht möglich, das Retentat vollständig zu erfassen; d. h., ein Teil der Retentat-Trockensubstanz verblieb in bzw. auf der Membran und konnte somit nicht messtechnisch erfasst werden. Demgegenüber ist die Erfassung der TS im Permeat unproblematisch und dürfte somit (nahezu) vollständig berücksichtigt sein. Damit dürfte die Ausbeute im Retentat deutlich unterschätzt worden sein und tendenziell eher beim rechnerischen Wert von 90 bis 95 % liegen (wenn im Permeat eine Ausbeute von 5 bis 10 % erzielt wird). Damit können mindestens 10 % der Pentosane aus dem Feed (ÜVDüS) als tatsächlich gelöst und entsprechend kleiner als der jeweilige MWCO angesehen werden. Der Großteil (je nach Berechnung 60 bis 90 %) der Pentosane ist hingegen größer als der jeweilige MWCO.

Die ermittelten Werte zur Permeabilität sind plausibel, da für kleinere Molekulargewichtsgrenzen (MWCO) ein immer kleinerer Massenstrom durch die Membran gelangt. Die Werte (normierter Flux) für das Fouling sind vor dem Hintergrund der jeweiligen Permeabilität zu betrachten. Folglich können die Werte nur für das jeweilige MWCO direkt miteinander verglichen werden. Für das reversible Fouling zeigt die 20 kDa Membran die höchsten Werte (ca. 60 % des anfänglichen Flux für Reinstwasser); d. h., durch eine Reinigung (hier: Rückspülung) kann entsprechend über die Hälfte der Permeabilität bzw. des Flux (für reines Wasser) regeneriert werden. Im Fall der 10 kDa Membran beträgt

das Gesamtfouling nur 15 % (gemessen als Reinstwasser nach Filtration des ÜVDüS relativ zu Reinstwasser vor der Filtration des ÜVDüS). Allerdings können für diese Membran nur 50 % des ursprünglichen Flux (relativ zu Reinstwasser) regeneriert werden. Der normierte Flux im Fall der ÜVDüS liegt für ein MWCO oberhalb von 2 kDa unterhalb von 10 %. Demgegenüber wird im Fall der 2 kDa Membran ein Flux von ca. 30 % für diese Probenmatrix (ÜVDüS) erzielt.

Ein publizierter Anwendungsfall ist der Einsatz von Filtration zur (Auf-)Konzentration für die Gewinnung von getrockneter Schlempe (DDGS) [108]. Zum Einsatz kommen dafür Membranen aus regenerierter Cellulose mit 10 bzw. 100 kDa. Auch eine Filtration zur Abtrennung von Partikeln vor dem internen Recycling des Wasseranteils von Schlempe (im Bioethanolproduktionsprozess) ist dokumentiert [109].

In [10] wird der Einsatz einer 10 kDa Ultrafiltrationsmembran aus Polyethersulfon (PS), analog zu den hier eingesetzten Membranen, beschrieben. Dabei wird diese Membran erfolgreich u. a. zur (Auf-)Konzentration von Pentosanen aus einer geklärten Schlempe genutzt (ähnlich zur hier genutzten Dünnschlempe). Nach anschließender Fällung mit 80 Vol.-% Ethanol werden so wasserlösliche Pentosane mit einem Gehalt von 74 %TS erhalten. Deren durchschnittliches Molekulargewicht wird mit 70 kDa (im Vergleich zu Dextran) abgeschätzt und ein mittleres Arabinose-Xylose-Verhältnis von 0,49 ermittelt. Die hier im Retentat (Abb. 7.4 b) verbleibenden Pentosane weisen ein ähnliches mittleres Arabinose-Xylose-Verhältnis von 0,5 auf und auch die Größenordnung des Molekulargewichts erscheint plausibel (d. h. > 20 kDa).

Damit können die hier genutzten Membranen als geeignet eingestuft werden und die erzielten Ergebnisse werden als plausibel bewertet. Durch die Ultrafiltration (UF) kann in allen hier untersuchten Fällen (d. h. für alle MWCO) eine Anreicherung der Pentosane im Retentat erzielt werden (d. h. auch für vergleichsweise große MWCO).

7.1.3.2 Mikrofiltration

Nachfolgend werden die Ergebnisse der durchgeführten Mikrofiltration (MF) vorgestellt. Dabei wird zunächst das Ergebnis der Filtration beleuchtet und anschließend auf das gewonnene Retentat eingegangen.

Mikrofiltration der Schlempe. Die Ergebnisse der Mikrofiltration von Dünnschlempe bzw. deren flüssiger Phase (ÜVDüS) mit einer 0,1 µm Membran zeigt Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2 Ergebnisse der Mikrofiltration (MF) des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) mit einer 0,1 µm Membran (Alfa Laval MFG1) (Mittelwert mit Standardabweichung)

	Pentosangehalt (%TS)	Trockensubstanz (TS) (Gew.-%)
Feed (ÜVDüS)	20,9 ± 0,6 (n = 2)	4,74 ± 0,01 (n = 2)
Permeat (Konzentrationsfaktor 2)	15,3 ± 0,2 (n = 3)	3,72 ± 0,02 (n = 3)
Retentat (Konzentrationsfaktor 2)	23,8 ± 0,4 (n = 3)	5,64 ± 0,01 (n = 3)
Retentat (Konzentrationsfaktor 15)	50,8 ± 0,2 (n = 3)	

Ergebnisse. In Tabelle 7.2 zeigt sich für einen Konzentrationsfaktor von 2 (d. h., 50 Gew.-% des Feed werden als Permeat aufgefangen) eine leichte Erhöhung des Pentosangehalts im Retentat. Gleichzeitig sinkt der Pentosangehalt im Permeat. Selbiges gilt für die Trockensubstanz, die zum Großteil im Retentat verbleibt. Damit steigt auch die Pentosausbeute in dieser Fraktion (gegenüber dem Permeat) und es können (für den Konzentrationsfaktor 2) knapp 70 % der Feed-Pentosane (d. h. aus dem ÜVDüS) im Retentat nach der Mikrofiltration gewonnen werden.

Durch eine Erhöhung des Konzentrationsfaktors kann die Pentosananreicherung gesteigert werden. Für einen Konzentrationsfaktor von 15 (das entspricht hier etwa dem maximalen Durchsatz) ist ein Pentosangehalt von über 50 %TS im Retentat erreichbar. Dabei beträgt die Ausbeute 75 ± 13 % relativ zum

Feed (ÜVDüS) und somit etwa 60 % bezogen auf die Dünnschlempe-Pentosane (d. h. DüS aus dem Prozess der Bioethanolproduktion).

Diskussion. Gegenüber dem Pentosananteil in der nativen Dünnschlempe ergibt sich eine Anreicherung der Pentosane in der Trockensubstanz des Retentats. Folglich werden die Pentosane von der MF-Membran größtenteils zurückgehalten und erfahren somit eine (Auf-)Konzentration. Das zeigt u. a. der Rückhalt R_P nach Gleichung (7.3), der im vorliegenden Fall für den Konzentrationsfaktor 2 etwa 27 % beträgt. In der Folge ist der Pentosananteil im Retentat gegenüber dem Feed (ÜVDüS) nach der Filtration um bis zu 300 % erhöht (d. h. Pentosangehalt > 50 %TS).

Unterhalb einer Partikelgröße von 0,1 μm kann davon ausgegangen werden, dass es sich um tatsächlich gelöste Bestandteile handelt. Über eine Massenbilanz kann der Anteil tatsächlich gelöster Bestandteile abgeschätzt werden. Demnach sind etwa 20 % der Trockensubstanz der Dünnschlempe (DüS) ungelöst und inkludieren etwa 25 % der Pentosane (berechnet für einen Konzentrationsfaktor von 2). Im Retentat der Mikrofiltration (mit 0,1 μm) akkumulieren folglich kleinste ungelöste Bestandteile. Als mögliches Produkt ist diese Fraktion mit über 50 %TS Pentosanen auch deshalb interessant, weil eine Trocknung (z. B. zur Erhöhung der Lagerfähigkeit) erleichtert wäre. Denn im Gegensatz zum Feed bzw. dem Permeat werden im Retentat nicht nur die Pentosane aufkonzentriert, sondern auch der Wasseranteil stark reduziert.

Ergänzende Ergebnisse bzw. ein Vergleich zwischen der MF-Membran und den UF-Membranen hinsichtlich der Permeabilität und des Foulings findet sich im Anhang (Abb. A 4).

Charakterisierung des Retentats. Das erhaltene Retentat wird umfassend charakterisiert (Tabelle 7.3).

Ergebnisse. Die Zusammensetzung der Trockensubstanz eines repräsentativen MF-Retentats wurde mittels der Methoden aus Kapitel 3 bestimmt. Die Ergebnisse dieser Komponentenanalyse sind in Tabelle 7.3 gezeigt. Neben Pentosanen sind (wasserunlösliche) Proteine der Hauptbestandteil dieses Retentats.

Tabelle 7.3 Zusammensetzung der Trockensubstanz (TS) des konzentrierten und gewaschenen Retentats aus der Mikrofiltration (MF) des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) mit 0,1 μm (Mittelwert mit Standardabweichung)

Komponente	Anteil an der TS (%TS)
Pentosane	52,2 \pm 0,2 ($n = 3$)
Glucane	1,4 \pm 0,0 ($n = 2$)
Proteine	22,5 \pm 0,1 ($n = 2$)
Asche	5,1 \pm 0,1 ($n = 2$)
Rest	18,8 \pm 0,4

Diskussion. Da Proteine und Pentosane zusammen von der 0,1 μm Membran zurückgehalten werden, könnten beide Stoffe in kleinsten Partikeln gebunden vorliegen oder z. T. auch über intermolekulare Wechselwirkungen zusammenhängen. Derartige Pentosan-Protein-Wechselwirkungen sind beispielsweise für Roggenteig dokumentiert [110].

Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass durch weitere Waschschrte (d. h. mit Wasser) und eine erneute Filtration der Pentosangehalt noch (minimal) gesteigert werden könnte (z. B. durch das Entfernen verbleibender löslicher Aschebestandteile wie Salze). Um den Pentosananteil jedoch signifikant (weiter) zu steigern, müssen die Pentosane entweder selektiv solubilisiert werden oder zusammen mit anderen Bestandteilen solubilisiert und dann das Gemisch weiter aufgereinigt werden. Alternativ dazu würde das selektive Entfernen anderer Komponenten (v. a. Proteine) eine Erhöhung des Pentosananteils in der Trockensubstanz bewirken. Ein solches Vorgehen wird in Kapitel 7.3 untersucht.

7.1.3.3 Kaskadenbetrieb von Mikro- und Ultrafiltration

Zusätzlich wird das Permeat der Mikrofiltration (MF) und damit die Abtrennung der wasserlöslichen Pentosane untersucht (Tabelle 7.4). Dazu wird im Anschluss an die Mikrofiltration ein Ultrafiltrationsschritt (UF) realisiert und das Permeat (aus der Mikrofiltration) mit einer 10 kDa Membran (Alfa Laval GR80PP) erneut gefiltert. Ziel ist es zu prüfen, ob auf diese Weise gelöste Pentosane angereichert werden können.

Ergebnisse. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7.4. Gegenüber dem Feed (d. h. Permeat aus der Mikrofiltration) erfolgt im Retentat der Ultrafiltration eine Anreicherung der Pentosane in der Trockensubstanz (TS). Im UF-Permeat sinkt der Pentosananteil entsprechend. Auch die gelöste Trockensubstanz (TS) reichert sich im UF-Retentat an und somit steigt auch der TS-Gehalt gegenüber dem Feed.

Tabelle 7.4 Ergebnisse der Mikrofiltration (MF) des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) mit einer 0,1 µm Membran (Alfa Laval MFG1) und anschließender Ultrafiltration (UF) des Permeats mit einer 10 kDa Membran (Alfa Laval GR80PP) und Vorgehensweise als Fließbild (Mittelwert mit Standardabweichung)

	Pentosangehalt (%TS)	Trockensubstanz (TS) (Gew.-%)
Feed (Permeat aus MF)	15,3 ± 0,2 (n = 3)	3,72 ± 0,02 (n = 3)
UF-Permeat (Konzentrationsfaktor 2)	13,8 ± 1,8 (n = 2)	1,93 ± 0,94 (n = 2)
UF-Retentat (Konzentrationsfaktor 2)	17,9 ± 0,6 (n = 2)	4,55 ± 0,06 (n = 2)



Diskussion. Der Rückhalt nach Gleichung (7.3) liegt für den Konzentrationsfaktor von 2 bei ca. 10 % und somit kommt es zu einer Aufkonzentration (im Retentat). Der hier erzielte Pentosananteil im UF-Retentat von 18 %TS kann durch einen höheren Konzentrationsfaktor somit weiter gesteigert werden. Über den eingesetzten Feed (d. h. das MF-Permeat des ÜVDüS) ist nur ein Bruchteil der gesamten Dünnschlempe-Pentosane auf diesem Pfad verfügbar. Die maximale Pentosanausbeute für dieses Vorgehen liegt demnach bei unter 20 % der Pentosane aus der Dünnschlempe (DüS). Dies ergibt sich aus den ca. 80 % Pentosanausbeute in der ÜVDüS und der Pentosanausbeute von 25 % im MF-Permeat. Gleichzeitig liegen schätzungsweise 25 % der Pentosanmoleküle aus dem Feed (MF-Permeat) unterhalb von 10 kDa und gelangen ins UF-Permeat; d. h., im UF-Retentat können nur maximal 15 % der Dünnschlempe-Pentosane (DüS) gewonnen werden.

7.1.3.4 Schlussfolgerungen

Die untersuchte Mikro- und Ultrafiltration sowie eine Reihenschaltung von beiden Filtrationsverfahren ist hinsichtlich der Anreicherung von Pentosanen als zielführend zu bewerten. Das zeigt u. a. der jeweils berechnete Rückhalt bzw. die Erhöhung des Pentosangehalts in der Trockensubstanz (im Vergleich zum Feed).

Die vielversprechendste aufgereinigte Fraktion enthält über 50 % Pentosane in der Trockensubstanz (TS) und kann als Retentat einer Mikrofiltration der flüssigen Phase von Schlempe (ÜVDüS) mit 0,1 µm aufgefangen werden. Die Pentosanausbeute bezüglich des Feed (ÜVDüS) beträgt dabei ca. 75 %.

7.2 Fällung

Eine weitere Option zur potenziellen Aufreinigung von Pentosanen sind Fällungsverfahren. Diese werden beispielsweise in der Wasseraufbereitung zur Phosphatabtrennung oder zur Reinigung von Pro-

teinen genutzt [82,111]. Auch bei der Gewinnung von Polysacchariden ist der Einsatz von Fällungsverfahren üblich. Neben Salzen (z. B. Kaliumsalze zur Fällung von Carrageen) finden dabei v. a. organische Lösungsmittel wie Aceton und Alkohole Verwendung (z. B. bei der Gewinnung von Fructanen) [78,4]. In [112] werden 80 Vol.-% Ethanol zur Fällung von Pentosanen aus Roggenextrakten verwendet und in [10] wird 65 Vol.-% Ethanol genutzt, um gelöste Pentosane aus der Dickschlempe abzuscheiden.

Im Kontext der Bioethanolproduktion ist insbesondere der Einsatz von Ethanol als Fällungsmittel interessant, da es ohnehin im Prozess anfällt und somit vorhanden ist. Darüber hinaus besteht mit der vorhandenen Maische- bzw. Rektifikationskolonne auch die Möglichkeit, das Ethanol zurückzugewinnen. Daher wird für die durchgeführten Fällungsversuche Ethanol verwendet.

Vorversuche haben außerdem gezeigt, dass ein Wechsel des pH-Werts zur Fällung von Schlempebestandteilen führen kann [9]. Aus diesem Grund wird auch eine Fällung mittels Veränderung des pH-Werts untersucht.

Zur Anreicherung der Pentosane mit Hilfe von Fällungen sind zwei Ansätze denkbar.

- Die Pentosane werden (selektiv) ausgefällt und können als fester Niederschlag mit einem erhöhten Pentosananteil abgezogen werden.
- Andere Bestandteile (z. B. Proteine) werden in einem größeren Maße als die Pentosane abgetrennt und folglich erhöht sich der Pentosananteil in der flüssigen Phase.

Damit ist zu prüfen, welcher Ansatz für den mit Pentosanen angereicherten Überstand der verdünnten Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) zielführend ist.

7.2.1 Hintergrund

Eine Fällung oder Präzipitation ist das gezielte Überführen eines gelösten Stoffes in eine schwer lösliche bzw. unlösliche Form, sodass dieser vereinfacht mit mechanischen Verfahren aus der Lösung abgetrennt werden kann (z. B. durch Zentrifugation). Eine Fällung kann dabei nicht immer eindeutig von einer Flockung unterschieden werden, meint hier aber einen Phasenübergang. Eine Flockung hingegen ist meist einem Fällungsprozess nachgeschaltet und meint die Bindung von fein dispersen Stoffen und die Bildung von Agglomeraten (Kapitel 5.1).

Der Mechanismus von Fällungen basiert auf der Übersättigung einer Lösung. Diese kann durch eine Temperaturänderung, eine Änderung des pH-Werts oder auch durch die Zugabe von Salzen und Lösemitteln induziert werden. Durch das Herabsetzen der (stoffspezifischen) Löslichkeit kommt es dann zum Ausfallen (d. h. der Bildung eines ungelösten Feststoffs). Der so ausgefallte Feststoff wird Präzipitat genannt und kann anschließend vergleichsweise einfach abgetrennt werden (z. B. durch eine Sedimentation). Erfolgt das Herabsetzen der Löslichkeit durch die Zugabe eines Hilfsstoffs (z. B. eines organischen Lösemittels wie Ethanol) wird oft auch von Verdrängungskristallisation gesprochen und z. T. auch der Terminus Fällungskristallisation synonym verwendet. Dargestellt ist dieser Vorgang in Abb. 7.5 für einen gelösten Stoff (Solvat) im Lösungsmittel (Solvens). Durch die Zugabe eines Verdrängungsmittels (Antisolvens) wird die Löslichkeit des Solvaten zunehmend herabgesetzt; d. h., die Sättigungskonzentration sinkt. Ist die Konzentration des Solvaten kleiner als die Sättigungskonzentration, befindet sich dieser stabil in Lösung (Punkt 1 in Abb. 7.5). Wird die Löslichkeitskurve überschritten, erreicht das System einen metastabilen Zustand, aus dem die Kristallisation entweder verzögert oder durch Kristallisationskeime erfolgt (Punkt 2). Wird die metastabile Zone überschritten, die Lösung also übersättigt, kommt es zur spontanen Kristallisation (Punkt 3). Mit dem Abbau der Übersättigung und dem Erreichen des Gleichgewichtszustands endet die Kristallisation (Punkt 4) [82,113,114]. Für eine Veränderung des pH-Werts verhält es sich grundsätzlich analog.

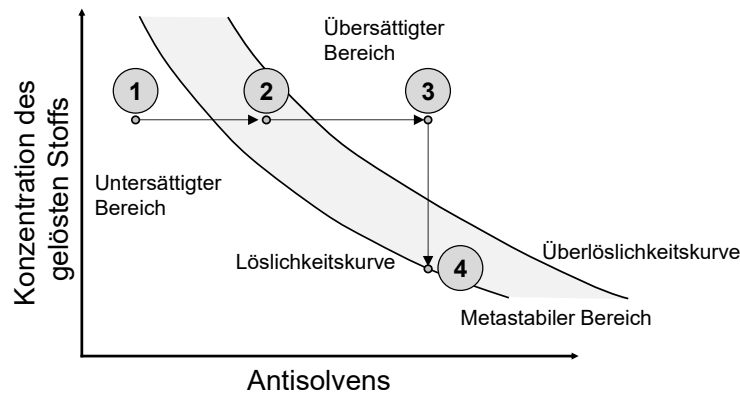


Abb. 7.5 Ablauf einer Verdrängungskristallisation (1 Lösung im unterschättigten Bereich; 2 übersättigte Lösung im metastabilen Bereich (geringe Übersättigung); 3 übersättigte Lösung mit hoher Übersättigung; 4 übersättigte Lösung im Gleichgewichtszustand)

7.2.2 Methodik

Ziel der Fällungsexperimente mit Ethanol bzw. durch Veränderung des pH-Werts ist es, den Pentosangehalt (bezogen auf die Trockensubstanz (TS)) entweder im Präzipitat oder in der resultierenden Lösung nach Fällung (und damit im Überstand nach anschließender Fest-Flüssig-Trennung) zu erhöhen.

7.2.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Neben dem Pentosangehalt in der jeweiligen Fraktion ist auch die Pentosanausbeute eine wichtige Zielgröße, um die Eignung einer Fällung zur Aufreinigung der Pentosane zu beurteilen.

Auf der Seite der Einflussgrößen spielt insbesondere die Konzentration des Ethanols eine Rolle. Das gilt analog auch für den pH-Wert. Weitere relevante Einflussgrößen sind die Temperatur, das Fest-Flüssig-Verhältnis und damit die Konzentrationsverhältnisse. Darüber hinaus ist auch die Art des eingesetzten Verdrängungs- bzw. Fällungsmittels ausschlaggebend. Alle genannten Größen beeinflussen dabei die Löslichkeit der Schlempebestandteile und damit auch die der Pentosane.

7.2.2.2 Versuchsdurchführung

Analog zu den Filtrationsversuchen ist das Ausgangsmaterial auch hier der Überstand verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS) nach Zentrifugation für 15 min bei 4950 g.

In einem 50 mL Zentrifugenröhrchen wird eine entsprechende Menge reinen Ethanols vorgelegt und anschließend mit dem ÜVDüS die jeweilige Volumenkonzentration an Ethanol eingestellt. Variiert wird der Ethanolanteil von 0, 20, 40, 60 bis 80 Vol.-%. Nach dem Einstellen der jeweiligen Zielkonzentration wird das Zentrifugenröhrchen verschlossen. Bei Raumtemperatur wird anschließend für 30 min durch Mischen in einem Überkopfschüttler die möglichst vollständige Fällungskristallisation gewährleistet. Mit Hilfe einer Zentrifugation bei 4950 g und 20 °C für 15 min wird anschließend das gebildete Präzipitat von der geklärten Lösung getrennt. Das Ethanol wird in beiden Fraktionen über Nacht in einem Konvektionsofen bei 40 °C abgezogen und die Proben danach eingefroren. Nach einer Gefriertrocknung erfolgt die Analyse auf Pentosane und deren Anteil an der Trockensubstanz (Kapitel 3).

Zur Verbesserung des Leseflusses ist die Versuchsdurchführung zu den Fällungen mit Hilfe eines Wechsels des pH-Werts im Anhang 0 beschrieben. Dabei ist das Vorgehen grundsätzlich analog.

7.2.2.3 Versuchsplan

Tabelle 7.5 zeigt den Versuchsplan zur Fällung aus verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS) mit Ethanol bzw. durch Wechsel des pH-Werts in der Schlempe.

Tabelle 7.5 Versuchsplan zur Fällung von Schlempe bei 20 °C mit Ethanol (Überstand verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS))

Versuchsreihe 1	Ziel: Untersuchung einer Fällung mit Ethanol
Ethanolanteil	0, 20, 40, 60, 80 Vol.-%
Feed	ÜVDüS
Versuchsreihe 2	Ziel: Untersuchung einer Fällung durch pH-Variation
pH-Wert	4, 7, 12
Feed	ÜVDüS

7.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur untersuchten Fällung mit Ethanol aus dem ÜVDüS präsentiert und diskutiert. Die Ergebnisse zur Fällung durch einen Wechsel des pH-Werts sind im Anhang (Abb. A 5) dargestellt (da eine derartige Vorgehensweise nicht zielführend war).

Ergebnisse. Abb. 7.6 zeigt die Ergebnisse einer Fällung für unterschiedliche Ethanolkonzentrationen für die beiden Fraktionen (d. h. das Präzipitat und der geklärte Überstand).

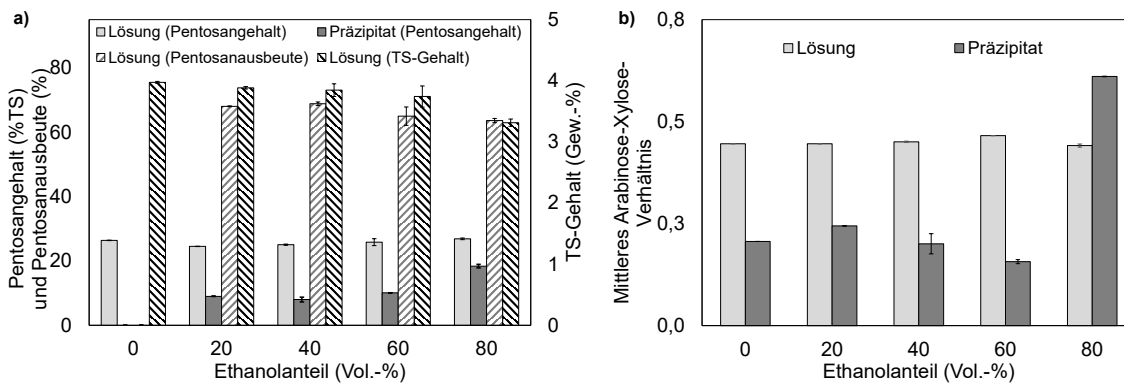


Abb. 7.6 Fällung (PP) des Überstands verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS) mit Hilfe von Ethanol in verschiedenen Volumenanteilen (finaler Anteil der Lösung); a) Pentosangehalt ω_P , -ausbeute $\gamma_{P,PP}$ sowie der Trockensubstanzgehalt (TS) der Lösung; b) mittleres Arabinose-Xylose-Verhältnis der Fraktionen (Mittelwert und Standardabweichung von Duplikaten)

Der Pentosangehalt in der Lösung steigt für einen zunehmenden Ethanolanteil geringfügig, während der TS-Gehalt (der Lösung) gleichzeitig sinkt (Abb. 7.6 a). Der Pentosangehalt im Präzipitat durchläuft hingegen ein Minimum über die Variation der Ethanolkonzentration.

Die Pentosanausbeute in der Lösung sinkt für eine steigende Ethanolkonzentration von etwa 70 auf 60 %. Vice versa können mit einem hohen Ethanolanteil von 80 Vol.-% ca. 40 % der Pentosane gefällt und nach einer Zentrifugation als Präzipitat abgetrennt werden.

Abb. 7.6 b zeigt darüber hinaus das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis für die jeweilige Fraktion (d. h. Überstand und Präzipitat) über der Variation des Ethanolanteils. Hier wird für den Überstand keine nennenswerte Änderung des Arabinose-Xylose-Verhältnisses deutlich. Anders verhält es sich für das mittlere Arabinose-Xylose-Verhältnis der Pentosane im Präzipitat. Dieses durchläuft unterhalb von 60 Vol.-% Ethanol ein Maximum und steigt für 80 Vol.-% Ethanol deutlich an.

Diskussion. Aufgrund des sinkenden TS-Gehalts der Lösung (über die Änderung der Ethanolkonzentration) muss gelöste Trockensubstanz aus der Schlempe (ÜVDüS) ausgefallen sein. Für niedrige Ethanolkonzentrationen (d. h. < 60 Vol.-%) überwiegt dabei die Fällung von Nicht-Pentosan-Komponenten. In der Folge sinkt der Pentosananteil im Präzipitat. Für höhere Ethanolkonzentrationen

(≥ 60 Vol.-%) fallen hingegen vermehrt Pentosane aus. Daher steigt dann auch deren Anteil in der Trockensubstanz (TS) des Präzipitats. Allerdings ist deren Anteil in der Präzipitat-Trockensubstanz auch bei 80 Vol.-% Ethanol vergleichsweise gering (ca. 18 %TS), da auch andere Stoffe co-gefällt werden. Aus der Literatur [115] ist bekannt, dass beispielsweise Proteine mit Ethanol aus wässriger Lösung infolge einer Denaturierung gefällt werden können. Proteine stellen neben gefällter Asche (v. a. Salze) vermutlich den Hauptbestandteil des Präzipitats dar und sind der Grund für den relativ geringen Pentosengehalt.

Dieses Präzipitat ist die Zielfraktion einer derartigen Pentosananreicherung. Die hier erzielten Ausbeuten im Präzipitat liegen in einem Bereich von 20 bis 40 %, was sich gut mit Literaturwerten [100] deckt. Beispielsweise wurden für eine Fällung aus einer weizenbasierten Pentosanlösung Ausbeuten von 15 bis 50 % für Ethanolkonzentration von 0 bis 90 Vol.-% dokumentiert [100].

Das Arabinose-Xylose-Verhältnis zeigt, dass die ausgefällten Pentosane insbesondere bei 80 Vol.-% Ethanol Arabinose enthalten; d. h., es kommt es zu einer Verdreifachung des mittleren Arabinose-Anteils in den Pentosanen (gegenüber der Xylose) relativ zu den Fällungen mit bis zu 60 Vol.-% Ethanol. Gleichzeitig ändert sich das durchschnittliche Arabinose-Xylose-Verhältnis für die Pentosane in Lösung kaum.

In [100] wird eine Abnahme des Arabinose-Xylose-Verhältnisses mit steigender Ethanolkonzentration für eine Fällung aus einer Lösung mit kurzkettigen Pentosanen (enzymatisch gewonnen aus Weizen) beschrieben. Für kleine Ethanolkonzentrationen (≤ 60 Vol.-%) zeigt sich auch hier ein solcher Trend.

7.3 Kombinierte Verfahren

Bisher wurden Filtration und Fällung zur Aufreinigung der Pentosane getrennt betrachtet. Es hat sich aber gezeigt, dass sowohl mit einer alkoholischen Fällung (im Präzipitat) als auch mittels einer Filtration (im Retentat) eine Anreicherung der Pentosane erreicht werden kann. Daher werden die beiden Verfahren nun in Kombination untersucht und es wird geprüft, ob so eine weitere Aufreinigung (d. h. Erhöhung des Pentosangehalts) erzielt werden kann.

Darüber hinaus wird in Kapitel 7.1 diskutiert, dass neben Pentosanen auch Proteine mittels Mikrofiltration (MF) im Retentat zurückgehalten werden. Grund dafür sind möglicherweise Pentosan-Protein-Komplexe, die eine weitere Aufreinigung mittels (alleiniger) Filtration erschweren [110]. Aus diesem Grund werden zusätzlich Enzyme genutzt, um derartige Proteine abzubauen und so ggf. von den Pentosanen zu lösen bzw. zu trennen. Im Anschluss wird getestet, ob sich die Pentosananreicherung mittels Filtration und durch enzymatische (Vor-)Behandlung verbessern lässt; d. h., ob der Pentosananteil gegenüber einer Filtration ohne enzymatische Behandlung gesteigert werden kann.

7.3.1 Hintergrund

Filtration und Fällung bzw. Waschen mit Ethanol. Mit Hilfe von Mikro- und Ultrafiltration kann der Pentosengehalt im Retentat gesteigert werden (Kapitel 7.1). Auch die Fällung von Pentosanen aus der Schlempe mit Hilfe von Ethanol ist eine vielversprechende Option. Dabei werden jedoch auch andere Stoffe co-gefällt und als Resultat ist der Pentosananteil im Präzipitat vergleichsweise gering (Kapitel 7.2).

Durch eine Filtration und nachgeschaltete Fällung des Permeats bzw. ein Waschen des Retentats mit Ethanol wird untersucht, ob der Pentosengehalt in der jeweils resultierenden Phase erhöht werden kann. Ziel ist es, alkohollösliche Bestandteile von den (alkoholunlöslichen) Pentosanen zu trennen (Abb. 7.7).

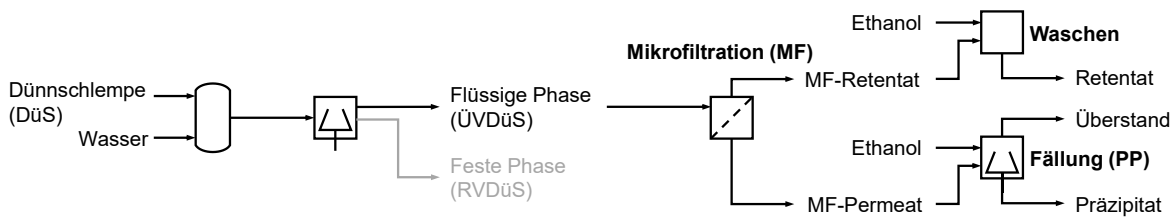


Abb. 7.7 Kombinierte Behandlung des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Extraktion und Zentrifugation (ÜVDüS) mittels Mikrofiltration und Fällung bzw. Waschen mit Ethanol

Enzymatische Behandlung und Filtration. Mittels Ultra- und auch Mikrofiltration konnte ein mit Pentosanen angereichertes Retentat gewonnen werden (Tabelle 7.3). Dabei wurden nach den Pentosanen Proteine als weiterer Hauptbestandteil der Trockensubstanz identifiziert (Proteingehalt ca. 23 %TS). Daher soll mit Hilfe einer vorgeschalteten enzymatischen Behandlung (ET) der Proteinanteil zunächst reduziert werden. Dies kann durch den Einsatz einer Protease (d. h. eines proteinspaltenden Enzyms) erreicht werden [8]. Ein Vergleich von kommerziell verfügbaren Proteasen hinsichtlich ihrer Eignung zur Proteinhydrolyse in Schlempe findet sich in der Literatur [9]. Demzufolge ist die proteolytische Alcalase® (Novozymes) gut zur Hydrolyse von Proteinen im Feststoffanteil der (verdünnten) Dünnschlempe (RVDüS) geeignet. Die so abgebauten Proteine können dann potenziell in der anschließenden Filtration über das Permeat abgetrennt und dadurch letztlich der Anteil an Pentosanen im Retentat erhöht werden (Abb. 7.8).

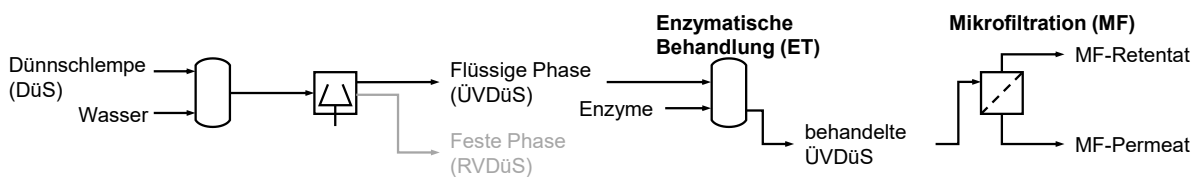


Abb. 7.8 Kombinierte Behandlung des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Extraktion und Zentrifugation (ÜVDüS) mit Enzymen und anschließender Filtration

7.3.2 Methodik

Das Ziel ist die Erhöhung des Pentosananteils im jeweiligen Produkt durch Kombinationen der bereits diskutierten Verfahren.

7.3.2.1 Ziel- und Einflussgrößen

Die wesentliche Zielgröße ist der Pentosangehalt bezogen auf die Trockensubstanz, mit dessen Hilfe die Eignung der untersuchten Verfahrenskombinationen geprüft wird.

7.3.2.2 Versuchsdurchführung

Die Durchführung der Versuche erfolgt analog zu den zuvor beschriebenen Vorgehensweisen für die Filtration (Kapitel 7.1) bzw. die Fällung (Kapitel 7.2).

Filtration und Fällung bzw. Waschen mit Ethanol. Das Ausgangsmaterial ist der Überstand nach Zentrifugation von verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS). Diese wird mit einer Mikrofiltrationsmembran (Alfa Laval MFG1, Porenweite 0,1 µm) in der Versuchsanlage (Abb. 7.3) (vor-)gefiltriert.

Anschließend werden aliquote Teile des resultierenden Permeats der Mikrofiltration (MF) mit 60 und 80 Vol.-% Ethanol gefällt. Gleichzeitig wird das MF-Retentat mit reinem Ethanol und zum Vergleich mit reinem Wasser jeweils im Verhältnis 1:20 w/v gewaschen und anschließend erneut gefiltert (d. h.,

es werden lösliche Stoffe extrahiert). In allen Fraktionen (d. h. im Feed, Permeat, Retentat und den dazugehörigen Präzipitaten) wird der Pentosengehalt bestimmt (Kapitel 3.1).

Enzymatische Behandlung und Filtration. Der Überstand nach Zentrifugation von verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS) wird enzymatisch mit der Protease Alcalase® (Merck, 126741) bei 60 °C und einem pH-Wert von 9 inkubiert. Die Enzymdosierung beträgt 0,2 g/L Enzymlösung pro Substratvolumen und die Inkubation erfolgt über Nacht. Parallel dazu wird ein Ansatz mit nativem ÜVDüS (d. h. ohne Anpassung des pH-Werts) zum Vergleich ebenfalls bei 60 °C inkubiert. Anschließend wird mit einer Ultrafiltrationsmembran (Alfa Laval GR61PP, MWCO 20 kDa) bzw. einer Mikrofiltrationsmembran (Alfa Laval MFG1, Porenweite 0,1 µm) filtriert. Im Anschluss daran wird der Pentosengehalt in allen Fraktionen (d. h. Feed, Permeat und Retentat) bestimmt.

7.3.2.3 Versuchsplan

Tabelle 7.6 zeigt den Versuchsplan der hier untersuchten Verfahrenskombinationen. Dabei werden Filtration und Fällung bzw. Enzymeinsatz und Filtration mit dem Ziel einer Pentosananreicherung kombiniert.

Tabelle 7.6 Versuchsplan zu den untersuchten Verfahrenskombinationen mit Ziel einer Pentosananreicherung aus Dünnschlempe (Überstand verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS))

Versuchsreihe 1	Ziel: Untersuchung einer Filtration und anschließenden Fällung bzw. Extraktion
Feed	ÜVDüS
Schritt 1	Mikrofiltration (MF) mit einer 0,1 µm Membran
Schritt 2	Fällung aus dem Permeat der MF mit 60 bzw. 80 % Ethanol
Schritt 3	Extraktion des Retentat mit reinem Wasser und absolutem Ethanol
Versuchsreihe 2	Ziel: Untersuchung einer enzymatischen Behandlung mit anschließender Filtration
Feed	ÜVDüS
Schritt 1	Enzymatische Behandlung mit einer Protease (Alcalase®)
Schritt 2	Ultrafiltration (UF) mit einer 20 kDa Membran und MF mit 0,1 µm Membran

7.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse zu den untersuchten Verfahrenskombinationen vorgestellt und diskutiert.

7.3.3.1 Filtration und Fällung bzw. Waschen mit Ethanol

Ergebnisse. In Tabelle 7.7 sind die Ergebnisse einer Filtration (0,1 µm) des ÜVDüS mit einer nachgeschalteten alkoholischen Fällung dargestellt. Mit Blick auf die Filtration zeigt sich, dass der TS-Gehalt gegenüber dem Feed im Permeat abnimmt und im Retentat steigt. Der Pentosengehalt zeigt ein analoges Bild und folglich findet sich der höchste Pentosananteil im Retentat. Dieser umfasst etwa 75 % der ÜVDüS-Pentosane und damit etwa 60 % der originären Pentosane in der Dünnschlempe (DüS).

Für die Fällung des ÜVDüS-Permeats aus der Mikrofiltration (MF) mit Ethanol ergibt sich nach einer Trocknung ein weißer homogener Feststoff. Dieses Präzipitat hat einen geringen Pentosananteil von bis zu 2 %TS (für 80 Vol.-% Ethanol). Mit einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) (Kapitel 3.3.1) kann Asche (v. a. Salze) als der Hauptbestandteil (ca. 72 %TS) dieses Präzipitates identifiziert werden (für 80 Vol.-% Ethanol).

Für das Waschen des MF-Retentats zeigt sich sowohl für Ethanol als auch für Reinstwasser eine Steigerung des Pentosananteils gegenüber dem unbehandelten MF-Retentat (d. h. direkt aus der Mikrofiltration). Im Vergleich ist der Pentosananteil im gewaschenen MF-Retentat mit Reinstwasser am höchsten.

Tabelle 7.7 Kombinierte Verfahren zur Anreicherung von Pentosanen aus Schlempe: Mikrofiltration (MF) und Fällung aus dem MF-Permeat bzw. Waschen des MF-Retentat mit Ethanol (Mittelwert mit Standardabweichung; Überstand verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS); Trockensubstanz (TS))

Fraktion	TS-Gehalt (Gew.-%)	Pentosangehalt (%TS)
Feed (ÜVDüS)	$4,4 \pm 0,1 (n = 3)$	$21,6 \pm 0,2 (n = 3)$
Permeat MF mit 0,1 μm (Konzentrationsfaktor 2)	$3,7 \pm 0,2 (n = 3)$	$15,3 \pm 0,2 (n = 3)$
Permeat mit 60 Vol.-% Ethanol (Präzipitat)	-	$1,4 \pm 0,5 (n = 2)$
Permeat mit 80 Vol.-% Ethanol (Präzipitat)	-	$2,1 \pm 0,2 (n = 3)$
Retentat MF mit 0,1 μm (Konzentrationsfaktor 15)	$16,8 \pm 0,2 (n = 2)$	$31,0 \pm 0,9 (n = 3)$
Retentat MF mit 0,1 μm , gewaschen mit Ethanol	-	$34,7 \pm 0,2 (n = 2)$
Retentat MF mit 0,1 μm , gewaschen mit Reinstwasser	-	$45,4 \pm 0,2 (n = 2)$

Diskussion. Die der Mikrofiltration (MF) nachgeschaltete alkoholische Fällung aus dem Permeat führt zu einem Präzipitat mit einem geringen Pentosananteil, da primär Asche (v. a. Salze) ausfällt. Eine derartige Fällung von Salzen mit Hilfe von Ethanol ist aus der Literatur [116] bekannt, da die Löslichkeit von Salzen mit der Polarität steigt. Aufgrund des geringen Pentosananteils (≤ 2 %TS) in der Zielfraktion ist dieses Vorgehen als nicht zielführend zu bewerten.

Im MF-Retentat zeigt sich, wie schon in Kapitel 7.1 diskutiert, eine Anreicherung der Pentosane gegenüber dem Feed. Durch das Waschen mit Ethanol bzw. Wasser kann der Pentosananteil auf ca. 35 bzw. 45 %TS gesteigert werden. Somit werden ethanollösliche bzw. wasserlösliche Komponenten von bzw. aus dem MF-Retentat entfernt.

Für das Waschen des MF-Retentats mit Ethanol kann ein Vergleich zu Untersuchungen von [10] angestellt werden. Darin werden u. a. die Ultrafiltration und die alkoholische Fällung aus dem Retentat zur Gewinnung von Pentosanen (aus Dickschlempe) genutzt. Mit Hilfe einer zusätzlichen (vorgeschalteten) chemischen und enzymatischen Behandlung (d. h. mit Amylase, Protease und Laccase) wird daraus ein Produkt mit bis zu 44 %TS Pentosangehalt gewonnen. Allerdings werden keine Details zur genutzten Ethanolkonzentration angegeben. Der Pentosangehalt im Zielprodukt liegt mit ca. 44 %TS in einem ähnlichen Bereich wie die hier erzielten Ergebnisse mit Mikrofiltration und anschließendem Waschen mit reinem Ethanol (ca. 35 %TS).

Im Vergleich dazu wird hier für das Waschen mit Wasser (d. h. wässrige Extraktion) das beste Ergebnis (d. h. der höchste Pentosangehalt in der Zielfraktion) erzielt (Pentosangehalt ca. 45 %TS). Damit müssen deutlich mehr wasserlösliche Bestandteile im Retentat der Mikrofiltration vorhanden sein als ethanollösliche Stoffe. Auf dem Weg zu isolierten Pentosanen aus Schlempe ist dieses Vorgehen somit als zielführend zu bewerten. Zu prüfen wäre, ob durch eine Kombination aus wässriger und alkoholischer bzw. organischer Extraktion eine weitere Anreicherung der Pentosane erfolgen kann.

7.3.3.2 Enzymatische Behandlung und Filtration

Protease-Einsatz mit Ultrafiltration. In Tabelle 7.8 sind die Ergebnisse einer enzymatischen Behandlung (ET) des ÜVDüS mit Protease und nachgeschalteter Ultrafiltration (UF) dargestellt.

Ergebnisse. In Tabelle 7.8 zeigt sich nach Einsatz der Protease eine deutliche Anreicherung der Pentosane in der Trockensubstanz des Retentats. Vice versa sinkt der Pentosangehalt im Permeat. Ein analoges Bild zeigt sich auch für den Trockensubstanzgehalt (TS).

Tabelle 7.8 Kombinierte Verfahren zur Anreicherung von Pentosanen aus Schlempe: Enzymatische Behandlung mit Alcalase® und nachgeschalteter Ultrafiltration (UF) mit 20 kDa und Konzentrationsfaktor 2 (Mittelwert mit Standardabweichung; Überstand verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS); Trockensubstanz (TS))

Fraktion	TS-Gehalt (Gew.-%)	Pentosangehalt (%TS)
ÜVDüS	5,5	17,1 ± 0,1 (n = 2)
Feed (ÜVDüS) nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	5,5	17,1 ± 0,1 (n = 2)
Permeat der UF mit 20 kDa (Konzentrationsfaktor 2)	3,4	11,1 ± 0,2 (n = 3)
Retentat der UF mit 20 kDa (Konzentrationsfaktor 2)	5,9	25,4 ± 1,2 (n = 3)

Diskussion. Die Anreicherung der Pentosane im Retentat liegt bei etwa +48 % (bezogen auf den Pentosangehalt im Feed). Im Vergleich dazu beträgt die Anreicherung bei einer Behandlung ohne Protease (bezogen auf den Feed) ca. +16 bis +23 % (für Charge 06|22 und 10|22) bei gleichem Konzentrationsfaktor (hier: 2) und gleicher UF-Membran. Die Anreicherung der Pentosane nach der Protease-Behandlung ist demnach deutlich effektiver; d. h., die Erhöhung des Pentosangehalts gegenüber dem Feed ist größer (um ca. +30 %-Punkte). Der Einsatz von Protease kann folglich als zielführend bezeichnet werden.

In der Literatur [9] wurde gezeigt, dass mit Hilfe derselben Protease (Alcalase®) und einer 2 kDa Membran etwa 80 % der Proteine aus dem Feed (Schlempe) über das Permeat abgetrennt werden können. Dabei wurde allerdings nicht der Überstand der Dünnschlempe (ÜVDüS) verwendet, sondern der behandelte Rückstand nach einer Zentrifugation (RVDüS). Dennoch scheint sich zu bestätigen, dass die Proteine über das Permeat (hier: 20 kDa) abgeschieden werden und es so zu einer Anreicherung der Pentosane kommt.

Bei den vorgestellten Versuchen wurde mit einem Konzentrationsfaktor von 2 gearbeitet. Wenn dieser erhöht wird, können potenziell auch deutlich höhere Pentosananteile im Retentat erreicht werden. Dies wird entsprechend des Versuchsplans (Tabelle 7.6) im nächsten Schritt geprüft.

Protease-Einsatz mit Mikrofiltration (MF). Tabelle 7.9 zeigt die Ergebnisse für eine enzymatische Behandlung und anschließende Mikrofiltration des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach einer Zentrifugation (ÜVDüS).

Ergebnisse. Für den Feed ergibt sich in allen Fällen ein ähnlicher Pentosangehalt und damit auch nach einer enzymatischen Behandlung bei einem angepassten pH-Wert (Tabelle 7.9).

Im Permeat sinkt der Pentosangehalt in der Trockensubstanz (im Vergleich zum Feed) nach Einsatz der Protease und nach einer Filtration (Konzentrationsfaktor ca. 15, d. h., es wurde nahezu die komplette flüssige Phase durch die Membran gedrückt). Als Konsequenz daraus ist der Pentosangehalt im Retentat nach der Mikrofiltration gegenüber dem Feed deutlich erhöht. Die Behandlung mit Alcalase® in nativer Schlempe (d. h. pH-Wert ca. 4) zeigt den vergleichsweise höchsten Pentosananteil im Retentat, während der pH-angepasste Batch im niedrigsten Pentosangehalt resultiert.

Tabelle 7.9 Kombinierte Verfahren zur Anreicherung von Pentosanen aus Schlempe: Enzymatische Behandlung mit Protease und nachgeschalteter Mikrofiltration (MF) mit 0,1 µm und Konzentrationsfaktor 15 (Mittelwert von Duplikaten mit Standardabweichung; Trockensubstanz (TS))

	Fraktion	Pentosangehalt (%TS)
Feed	nativ (pH-Wert 4)	22,7 ± 0,1
	nativ (pH-Wert 4) nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	22,4 ± 0,3
	pH-Wert 9 nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	20,6 ± 2,7
Permeat	nativ (pH-Wert 4)	16,5 ± 0,3
	nativ (pH-Wert 4) nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	17,3 ± 2,0
	pH-Wert 9 nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	23,1 ± 0,1
Retentat	nativ (pH-Wert 4)	37,3 ± 0,0
	nativ (pH-Wert 4) nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	39,5 ± 0,2
	pH-Wert 9 nach Behandlung mit Alcalase® (Protease)	26,6 ± 0,2

Diskussion. Im Fall der Mikrofiltration des ÜVDüS mit nativem Milieu (d. h. pH-Wert ca. 4) kommt es nach einem Einsatz von Protease zur Anreicherung von Pentosanen im Retentat (ca. +76 % Pentosangehalt im Vergleich zum Feed). Diese Anreicherung ist größer als im Fall des unbehandelten ÜVDüS (d. h. ohne Enzymeinsatz ca. +64 %).

Anders verhält es sich für den Einsatz der Protease am dokumentierten Optimum (pH-Wert 9) [9]. Im alkalischen Milieu kommt es zu keiner derart deutlichen Anreicherung. Im Gegenteil, durch den Einsatz der Enzyme bzw. die Änderung des pH-Werts ist die Pentosanreicherung im Retentat sogar geringer als bei der Mikrofiltration von nativer (unbehandelter) Schlempe. Grund hierfür könnte die Wirkung der Enzyme sein, in deren Folge so kleine Protein-Pentosan-Komplexe gebildet werden, dass diese durch die MF-Membran permeieren. Möglich wäre auch, dass sich die Schlempe infolge des pH-Wechsels verändert. Beispielsweise ist in [9] dokumentiert, dass es für pH-Werte größer als 7 zu deutlichen Veränderungen der Schlempe kommt (z. B. rheologische Eigenschaften). Darüber hinaus können zuvor ungelöste Pentosane im alkalischen Milieu z. T. gelöst werden (z. B. wenn sie infolge einer alkalischen Hydrolyse abgespalten werden [26]), sodass sie dann die MF-Membran durchdringen können.

Neben dem Protease-Einsatz wäre auch die Anwendung von Hemicellulasen (analog zu Kapitel 6.3) denkbar, um Pentosane zu solubilisieren und anschließend über das Permeat abzutrennen. In diesem Fall würden daraus dann kurzkettige Pentosanmoleküle (im Vergleich zu den originären Pentosanen) resultieren, die nach einer Mikro- bzw. Ultrafiltration tendenziell im Permeat akkumulieren sollten.

7.4 Fazit

Es wurden Mikro- und Ultrafiltration sowie der Einsatz von Fällung zur Aufreinigung von Pentosanen aus Dünnschlempe untersucht. Basierend darauf wurden verschiedene Verfahren kombiniert und deren Eignung für eine Pentosanreicherung untersucht.

Filtration. Mittels Ultrafiltration (UF) und auch Mikrofiltration (MF) kann eine deutliche Anreicherung des Pentosananteils erreicht werden. Diesbezüglich ist das Retentat die vielversprechendste Zielfraktion, da sich in diesem die Pentosane (gegenüber dem Feed) anreichern. Diesbezüglich erzielt eine Mikrofiltration mit 0,1 µm Porenweite und das Waschen des resultierenden Retentats mit Reinstwasser die besten Ergebnisse (d. h. größte Anreicherung). Auf diese Weise kann ein festes Produkt mit über 50 %TS Pentosananteil gewonnen werden.

Fällung. Mit Hilfe der alkoholischen Fällung kann ein Feststoff aus der SchlempeLösung (ÜVDüS) abgeschieden werden. Der Pentosananteil des Präzipitats ist infolge auftretender Co-Fällung jedoch relativ gering (ca. 18 %TS für 80 Vol.-% Ethanol).

Kombinierte Verfahren. Die Kombination aus einer Filtration und der anschließenden Fällung aus dem Permeat resultiert in einem präzipitierten Feststoff, dessen Pentosananteil jedoch sehr gering ist (≤ 2 %TS), weil primär Asche (v. a. Salze) ausgefällt wird (Aschegehalt > 70 %TS).

Die Kombination aus enzymatischer Behandlung mit Protease und anschließender Filtration zeigt hingegen vielversprechende Ergebnisse (d. h. eine deutliche Erhöhung des Pentosangehalts im Retentat).

8. Schlussbetrachtung

In diesem Kapitel wird auf Basis der vorangehenden experimentellen Untersuchungen (Kapitel 4 bis 7) ein potenzieller technischer Prozess zur Anreicherung von Pentosanen aus Dünnschlempe vorgeschlagen. Anschließend werden die Prozessschritte unter dem Gesichtspunkt einer potenziellen technischen Umsetzung (z. B. Skalierbarkeit) diskutiert. Abschließend folgt eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse sowie ein Ausblick auf weiteren Forschungsbedarf.

8.1 Prozesssynthese

Im Labormaßstab wurden drei Schritte eines möglichen Prozesses zur Pentosangewinnung untersucht. Daraus lässt sich ein aus technischer Sicht praktikabler, da potenziell leicht umsetzbarer, Prozess ableiten. Dieser ist in Abb. 8.1 dargestellt. Dabei wird auf eine Pentosansolubilisierung als Prozessschritt verzichtet, da diese nur maximal 16 % der Dünnschlempe-Pentosane (zusätzlich) verfügbar machen kann (Kapitel 6). Gleichzeitig steigen jedoch u. a. die Anforderungen an die Aufreinigung infolge der beschriebenen Co-Solubilisierung (z. B. von Proteinen). Stattdessen können alternative Verwertungsmöglichkeiten für diesen Nebenstrom (d. h. den Feststoffanteil (RVDüS)) bzw. die anfallenden Nebenströme identifiziert werden.

- Feste Phase der Dünnschlempe nach Fest-Flüssig-Trennung (RVDüS). Die mittels Zentrifugation abgeschiedene feste Phase enthält v. a. Proteine und kann für deren Gewinnung genutzt werden. Mit Hilfe des in [9] entwickelten Prozesses könnten aus dieser Phase knapp 23 % der Proteine mit einer Reinheit von über 80 % abgetrennt werden. Alternativ dazu wäre eine energetische Nutzung des RVDüS zur Biogasproduktion denkbar. Das Biogaspotenzial kann über die elementare Zusammensetzung des Stoffstroms abgeschätzt werden [117]. Die zugrundeliegende Methodik ist zusammen mit den Ergebnissen im Anhang (Tabelle A 6) beschrieben. Demnach ist ein maximaler Biogas-ertrag (Normzustand bezogen auf RVDüS) von etwa $0,7 \text{ m}^3/\text{kg}(\text{TS})$ und einem Methananteil von etwa 55 Vol.-% zu erwarten.
- Flüssige Phase nach dem Anreicherungs-schritt, d. h., das Permeat des Überstands zentrifugierter Dünnschlempe (ÜVDüS) nach Filtration (Abb. 8.1). Bei diesem Stoffstrom handelt es sich im Wesentlichen um Wasser (TS-Gehalt $3,7 \pm 0,0 \text{ Gew.-%}$ ($n = 2$)) und gelöste Stoffe (v. a. Asche bzw. Salze und Monosaccharide). Pentosane machen hingegen weniger als 10 % der Trockensubstanz (TS) aus. Ein Recycling dieses Stoffstroms innerhalb der Bioethanolproduktion (z. B. zurück zum Prozessschritt der Getreide-Verflüssigung) kann daher zur Reduktion des benötigten Prozesswassers beitragen [7].

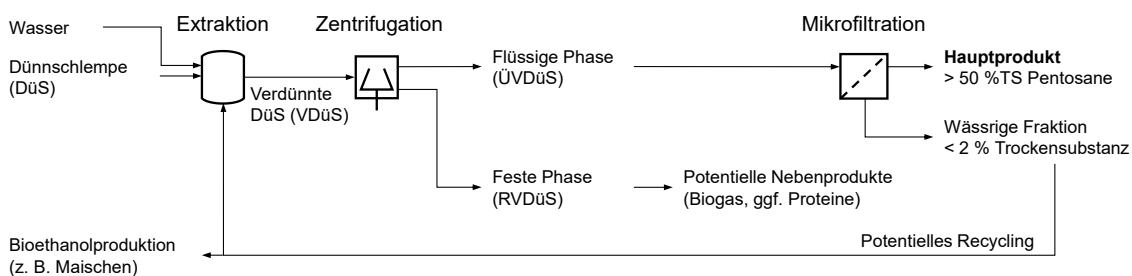


Abb. 8.1 Vorgeschlagener Prozesses zur Anreicherung von Pentosanen aus Bioethanol-Dünnschlempe (DüS) (Rückstand der verdünnten Dünnschlempe (RVDüS) und Überstand der verdünnten Dünnschlempe (ÜVDüS) nach Zentrifugation)

Mit Hilfe des vorgeschlagenen Prozesses (d. h. Fest-Flüssig-Trennung mittels Zentrifugation und einer Aufreinigung mittels Mikrofiltration) kann eine Gesamtausbeute von etwa 60 % erzielt und ein Feststoff mit einem Pentosangehalt von über 50 %TS gewonnen werden (Abb. 8.1). Gleichzeitig können die Nebenströme potenziell stofflich und/oder energetisch im Sinne einer Bioraffinerie verwertet werden.

Fest-Flüssig-Trennung. Für die Trennung in eine feststoffreiche Phase (RVDüS) und eine flüssige Phase (ÜVDüS) wurden im Labormaßstab Filtration und Zentrifugation genutzt.

Die Umsetzung einer derartigen Filtration in größerem Maßstab kann beispielsweise mit Vakuumdrehfiltern erfolgen. Eine solche technische Realisierung ist gut für die kontinuierliche Filtration von Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von 3 bis 5 Gew.-% geeignet (Feststoffgehalt der verdünnten Dünnschlempe (VDüS) ca. 8 Gew.-%) [104]. Eine Herausforderung stellt dabei die benötigte (kleine) Porengröße ($< 10 \mu\text{m}$) dar.

Die Zentrifugation kann in einem größeren Maßstab mit Hilfe von Dekantern, Separatoren oder Röhrenzentrifugen erfolgen. Mit halbkontinuierlich betriebenen Röhrenzentrifugen kann dabei in der Regel die vergleichsweise beste Klärung (d. h. Feststoffentfernung) erzielt werden. Allerdings erfolgt der Feststoffaustrag diskontinuierlich. Somit ist eine derartige Umsetzung in der Praxis nur für geringe Feststoffbeladungen im Zulauf umsetzbar, da anderenfalls häufiger Stillstand folgt. Im industriellen Maßstab sind Dekanter und Separatoren, die einen vollkontinuierlichen Betrieb erlauben, daher besser geeignet. Im Vergleich zu Dekantern arbeiten Separatoren mit höheren Drehzahlen und trennen so deutlich feinere Feststoffpartikel von der Flüssigkeit ab. Für die verdünnte Dünnschlempe (VDüS) mit einem Feststoffgehalt von 8 Gew.-% sind Separatoren im Fall einer technischen Umsetzung des Fest-Flüssig-Trennschritts somit tendenziell besser geeignet. Eine mögliche Bauart ist die Tellerzentrifuge. Bei deren Auslegung ist zu berücksichtigen, dass eine adäquate Zentrifugationszeit bzw. Zentrifugalbeschleunigung erreicht wird (hier: 30 min bei 4950 g) [118,119,104].

Filtration. Der Einsatz von Mikrofiltration (MF) hat die vergleichsweise besten Ergebnisse hinsichtlich des Pentosangehalts im Produkt ($> 50 \text{ %TS}$) und auch bezüglich der Pentosanausbeute (ca. 60 % in Bezug auf die Dünnschlempe (DüS)) erzielt. Eine Herausforderung dieser technischen Lösung ist sicherlich der Transmembranfluss (Flux) und das Fouling über die Zeit. Für die Filtration des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) liegt der Flux bei ca. $5 \text{ kg}/(\text{h m}^2)$ mit einer $0,1 \mu\text{m}$ MF-Membran und einem Transmembrandruck Δp_M von 1,5 bar. Die hier im Labormaßstab untersuchte Filtration erfolgt als Pseudo-Kreuzstrom, der die Bildung eines (sedimentierten) Filterkuchens unterbindet bzw. erschwert. Dabei erfolgt bei diesem Versuchsaufbau (Abb. 7.3) kein kontinuierlicher Austrag der Feststoffphase und auch der Feed wird diskontinuierlich zugeben. In einem größeren Maßstab wäre eine Umsetzung als echter Kreuzstrom anzustreben, die einen vergleichsweise kontinuierlichen Betrieb (abgesehen von dem unvermeidbaren Fouling) ermöglicht. Alle hier durchgeführten Filtrationen bewegen sich im Bereich der Mikro- und Ultrafiltration. Für deren technische Umsetzung werden in einem größeren Maßstab typischerweise Module mit Schlauchmembranen oder Flachmembranen eingesetzt. Wegen ihrer geringeren Anfälligkeit für Verschmutzung und Verstopfung wäre für Dünnschlempe (DüS) bzw. den Überstand (ÜVDüS) potenziell eine Umsetzung mit Rohrmodulen (Typ Schlauchmembran) oder eine Realisierung mit Plattenmodulen (Typ Flachmembran) möglich [71]. Insbesondere für die flüssige Phase (ÜVDüS) wäre aufgrund der geringen Feststoffbeladung jedoch (u. a. ökonomisch) abzuwägen, ob eine Umsetzung potenziell als Dead-End-Filtration realisiert werden kann.

8.2 Zusammenfassung

Ballaststoffe sind unverdauliche Nahrungsbestandteile, die hauptsächlich in pflanzlichen Lebensmitteln vorkommen und eine wichtige Rolle bei der Verdauung und der Aufrechterhaltung einer intakten Darm-

flora und damit der Gesundheit spielen. Gleichzeitig sind Gesellschaften weltweit mit einer zunehmenden Prävalenz von ernährungsassoziierten Erkrankungen konfrontiert, die sich sowohl auf die Gesundheit des Einzelnen als auch auf ganze Gesellschaften auswirken können (z. B. als Folgeerkrankungen aufgrund falscher Ernährung). Diese Probleme ergeben sich z. T. auch für die Tierproduktion, die angesichts eines steigenden Interesses am Tierwohl nach solchen Stoffen und damit nach ausgewogener Tiernahrung verlangt. Auf der anderen Seite sinkt die Fläche an nutzbarem Land für den Ackerbau und die Intensivierung der Landwirtschaft zur Deckung der steigenden Nachfrage nach Nahrungs- und Futtermitteln geht häufig mit negativen Umweltauswirkungen einher. Um diesen Problemen zu begegnen, müssen bisher ungenutzte Stoffströme kostengünstig nutzbar gemacht und neue Quellen zur Nahrungs- und auch Futtermittelbereitstellung erschlossen werden.

Als ein solcher Rohstoff wird in dieser Arbeit Schlempe, das Hauptnebenprodukt bei der Produktion von Bioethanol, vorgeschlagen. Schlempe enthält große Teile der nicht im Bioethanolproduktionsprozess zum Hauptprodukt Ethanol abgebauten Stoffe. Ausgangsmaterial für die Bioethanolproduktion ist hierzulande (d. h. Deutschland und Europa) v. a. Getreide wie Weizen, Mais und Roggen. Insbesondere Letzterer enthält nennenswerte Mengen an Pentosanen, die Ballaststoffeigenschaften besitzen und daher für den Einsatz in Nahrungs- oder auch Futtermitteln interessant sind. Im Bioethanolproduktionsprozess wird diese Stoffgruppe durch die Prozessierung und die Hefen nur z. T. abgebaut und finden sich schlussendlich in der Schlempe wieder (Abb. 1.1).

Vor diesem Hintergrund ist es die Zielsetzung dieser Arbeit, ein Konzept zur Gewinnung von Pentosanen aus Bioethanolschlempe zu entwickeln. Dabei wird Dünnschlempe (DüS) als Ausgangsmaterial herangezogen, da dieser Stoffstrom bisher kaum in Konkurrenz zu anderen, insbesondere stofflichen Verwertungsmöglichkeiten steht. Vielmehr wird Dünnschlempe derzeit teilweise prozessintern recycelt oder zur Biogasproduktion genutzt (d. h. energetisch verwertet).

Analytik. Zu Beginn dieser Arbeit werden zunächst Methoden für die Analyse des Ausgangsmaterials Dünnschlempe entwickelt.

Quantitative Analytik. Hier wird eine chromatographische Methode zur Bestimmung der Pentosane etabliert und für die Probenmatrix Schlempe adaptiert. Die Erfassung der polymeren Pentosane erfolgt dabei über deren monomere Bausteine Xylose und Arabinose nach einer gezielten schwefelsauren Hydrolyse in Anlehnung an [38,37]. Dazu werden zunächst die freien Monosaccharide in der Probe (vor der Hydrolyse) bestimmt. Danach folgt eine Hydrolyse der Polymere mit 4,0 Gew.-% Schwefelsäure bei 120 °C für 60 min. Die Quantifizierung der freigesetzten Monosaccharide erfolgt mit Hilfe eines HPLC-Systems.

Der Pentosangehalt in den hier genutzten Dünnschlempe-Chargen industriellen Ursprungs liegt im Bereich von 13 bis 16 %TS, wobei der Trockensubstanz-Gehalt (TS-Gehalt) der Dünnschlempe etwa 14 bis 16 Gew.-% beträgt.

Analytik zur Bestimmung der Molekülgröße. Für eine weiterführende Charakterisierung wird die Molekülgröße der Pentosane mit Hilfe von Größenausschlusschromatographie (SEC) abgeschätzt. Dazu müssen die Pentosan-Proben zunächst isoliert werden. Eine entsprechende Methode wird in Anlehnung an [44] entwickelt. Auf diese Weise können wasserlösliche Komponenten und insbesondere Pentosane analysiert werden.

Ausgehend davon kann gezeigt werden, dass das Molekulargewicht der Schlempe-Pentosane im Bereich unterhalb von 25 kDa relativ zu Polyethylenglycol (PEG) liegt. Im Vergleich zum eingesetzten Getreide (Molekulargewicht z. T. über 700 kDa) sind die isolierten (wasserlöslichen) Pentosane aus der Schlempe folglich niedermolekular. Der Grund hierfür ist die Degradation der Pentosane im Verlauf des Bioethanolproduktionsprozesses vom Korn hin zur Schlempe. Wird eine Isolierung hochmolekularer

Pentosane gewünscht, sollten demnach Getreidekörner bzw. -kleie an Stelle von Schlempe als Ausgangsmaterial eingesetzt werden.

Identifikation von Prozessoptionen. Die Dünnschlempe (DüS) nach Extraktion bzw. Verdünnung (VDüS) kann mittels anschließender Zentrifugation zielführend getrennt werden; d. h., auf diese Weise kann eine Pentosan-anreicherung in der flüssigen Phase (ÜVDüS) bzw. eine Pentosan-abreicherung im verbleibenden Feststoff (RVDüS) erreicht werden. Dabei wird der Pentosengehalt des ÜVDüS um bis zu 60 % gegenüber der Dünnschlempe (DüS) auf über 20 %TS erhöht. Daher ist diese flüssige Phase (ÜVDüS) die erfolversprechende Fraktion hinsichtlich einer Pentosangewinnung. Der Feststoffanteil (RVDüS) weist hingegen einen geringeren Pentosananteil auf (≤ 6 %TS).

Basierend auf diesen Ergebnissen wird ein Prozessablauf definiert, mit dem die Pentosane aus der Dünnschlempe (DüS) angereichert werden können (Abb. 4.3). Dieser Prozess sieht zunächst eine Fest-Flüssig-Trennung der Dünnschlempe nach wässriger Extraktion in den Überstand (ÜVDüS) und den Rückstand (RVDüS) vor. Aus letztgenanntem Stoffstrom werden in einem nächsten Schritt die ungelösten Pentosane solubilisiert, die dann potenziell weiter aufgereinigt werden könnten. Die flüssige Phase (ÜVDüS) wird dann einer Aufreinigung unterzogen, um den Pentosengehalt (weiter) zu erhöhen.

Fest-Flüssig-Trennung. Hier werden Zentrifugation und Filtration als potenzielle Verfahren für die Fest-Flüssig-Trennung untersucht. Ziel ist es, eine Fraktion mit einem gegenüber der Dünnschlempe (DüS) erhöhten Pentosananteil zu gewinnen.

Filtration. Mit Hilfe einer Makrofiltration bzw. Siebung (Siebweite bzw. Filtergrenze 13 bis 1000 μm) wird die Partikelgrößenverteilung der Dünnschlempe hinsichtlich der Pentosane analysiert. Dabei wird gezeigt, dass etwa 88 % der Dünnschlempe-Pentosane im Bereich unterhalb von 13 μm liegen und diese Fraktion gleichzeitig etwa 70 % der Dünnschlempe-Trockensubstanz ausmacht. Damit kann eine derartige Filtration als ein erster Anreicherungsschritt für Pentosane aus Dünnschlempe genutzt werden.

Zentrifugation. Auch mit Hilfe einer Zentrifugation kann eine geklärte flüssige Phase (ÜVDüS) mit erhöhtem Pentosananteil gewonnen werden. Diese enthält etwa 80 % der Dünnschlempe-Pentosane, wobei es sich bei dieser geklärten Phase um eine (stabile) Suspension handelt, die noch kleinste Partikel enthält. Mit Hilfe von Laserbeugung kann gezeigt werden, dass die Größe der enthaltenen Partikel im Bereich unterhalb von 10 μm liegt. Durch den Einsatz von Flockungshilfsmitteln wie beispielsweise Bentonit kann die Klärung verbessert werden; d. h., die Trübung reduziert und kleinste Partikel abgetrennt werden. Auch hier ist die flüssige Phase (ÜVDüS) die relevante Fraktion hinsichtlich einer potenziellen Pentosangewinnung.

Pentosansolubilisierung. Der durch Fest-Flüssig-Trennung abgeschiedene Feststoffanteil (RVDüS) weist einen geringeren Pentosananteil als die flüssige Phase (ÜVDüS) auf, beinhaltet aber dennoch etwa 20 % der Dünnschlempe-Pentosane. Um diese ungelösten Pentosane für eine weitere Aufreinigung verfügbar zu machen, werden verschiedene Verfahren zur Solubilisierung untersucht.

Hydrothermische Behandlung (HT). Durch eine hydrothermische Behandlung des RVDüS bei 150 °C für 30 min Reaktionszeit können etwa 80 % der Pentosane solubilisiert werden. Unter diesen Bedingungen ergibt sich verfahrensbedingt eine Limitierung durch die Degradation der Pentosane zu monomerer Xylose bzw. Arabinose sowie Furfural und Folgeprodukten. Dies begrenzt die Pentosan-ausbeute. Ein wesentlicher Vorteil derartiger Verfahren besteht darin, dass keine zusätzlichen Chemikalien notwendig sind.

Alkalische Behandlung (AT). Diese Solubilisierungsverfahren erfordern den Einsatz von Alkalien, wobei im vorliegenden Fall Natriumhydroxid (NaOH) genutzt wird. Die optimalen Bedingungen hinsichtlich einer möglichst hohen Pentosanausbeute werden für eine Reaktionszeit von 280 min bei 40 °C mit 0,05 mol/L NaOH ermittelt. Bei diesen Bedingungen kann eine Pentosanausbeute von etwa 90 % erzielt werden. Eine Herausforderung ist hier die Entsorgung bzw. ggf. das Recycling des NaOH.

Enzymatische Behandlung (ET). Mit Hilfe einer kommerziellen, xylanolytischen Enzymmischung können (mit hoch dosierten Enzymen) bei pH 6,3 und 80 °C über 70 % der Pentosane solubilisiert werden. Eine Herausforderung ist hier u. a. der enzymatische Pentosanabbau in die monomeren Bausteine. Diese Degradation gilt es zu unterbinden, wenn (polymere) Pentosane das Zielprodukt sind. Zudem muss die eingesetzte Enzymmenge aus Kostengründen möglichst geringgehalten und gegenüber einer verlängerten Reaktionszeit abgewogen werden; speziell diesbezüglich sind weitere Untersuchungen notwendig.

Das grundsätzliche Problem der hier durchgeführten Solubilisierungsverfahren, insbesondere jedoch im Fall der hydrothermischen Behandlung (HT) und der alkalischen Behandlung (AT), ist die Co-Solubilisierung anderer Stoffe (z. B. Proteine) und damit ein geringer Anteil an gelösten Pentosanen in der resultierenden flüssigen Phase.

Pentosanaufreinigung. Hier werden Filtrationsverfahren, Fällung und kombinierte Verfahren mit dem Ziel einer Pentosanaufreinigung in der flüssigen Phase nach Zentrifugation (ÜVDüS) untersucht (d. h. eine Erhöhung des Pentosananteils).

Filtration. Zum Einsatz kommen verschiedene Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen. Dabei wird untersucht, ob auf diese Weise im Retentat oder Permeat eine Anreicherung (gegenüber dem Feed) erreicht werden kann. Die besten Ergebnisse werden für eine Mikrofiltration mit 0,1 µm Porengröße erzielt. Dabei kann ein Produkt (das Retentat) mit 52,5 %TS Pentosananteil und einer Ausbeute von bis zu 75 % (bezogen auf den ÜVDüS) gewonnen werden; d. h. ca. 60 % Gesamtausbeute bezogen auf die Dünnschlempe (DüS).

Fällung. Außerdem wird auch eine Fällung der Pentosane aus der flüssigen Phase (ÜVDüS) mit Ethanol für unterschiedliche Konzentrationen bzw. mit Hilfe von unterschiedlichen pH-Werten untersucht. Auf diese Weise kann jedoch nur in einem begrenzten Maße eine Pentosananreicherung erzielt werden, da neben Pentosanen in allen untersuchten Fällen v. a. andere Stoffe co-gefällt werden.

Kombinierte Verfahren. Darüber hinaus werden Filtration und Fällung sowie der Einsatz von proteinspaltenden Enzymen und Filtration kombiniert, um den Pentosangehalt im Produkt (gegenüber dem ÜVDüS) zu erhöhen. Das erstgenannte Vorgehen ist nicht zielführend; d. h., insbesondere die Fällung aus dem Permeat mit Ethanol führt zu keiner mit Pentosanen angereicherten Fraktion. Im Gegensatz dazu kann durch den Einsatz einer Protease samt anschließender Filtration eine nennenswerte Erhöhung des Pentosangehalts im Retentat (im Vergleich zur Filtration ohne Enzymeinsatz) erzielt werden (≥ 45 %TS).

Prozesssynthese. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen wird der Prozess in Abb. 8.1 abgeleitet. Damit steht ein Prozesskonzept zur Verfügung, das im Sinne einer integrierten Bioraffinerie eine (nahezu) vollständige Verwertung der eingesetzten Biomasse (Getreide) ermöglichen kann.

8.3 Ausblick

Nach Wissen des Autors ist eine solche systematische Untersuchung einer Pentosangewinnung aus (Dünn-)Schlempe bisher nicht erfolgt bzw. dokumentiert. In dieser Arbeit wurden somit grundlegende Erkenntnisse zu einer Pentosangewinnung aus (Dünn-)Schlempe erarbeitet. Die Arbeit legt damit auch die Basis für weitere Untersuchungen zur Aufreinigung von Pentosanen aus derartigen Stoffströmen. Nach Einschätzung des Autors liefert die vorliegende Abhandlung zudem eine wichtige Grundlage für die ganzheitliche Verwertung von Biomasse im Kontext getreidebasierter Bioethanolproduktion und somit für den Bioraffineriebereich.

Mit dem entwickelten Prozess ist eine Anreicherung von Pentosanen möglich. Eine Analyse dieser angereicherten Pentosane mittels Größenausschlusschromatographie (SEC) wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da es sich dabei um unlösliche Pentosane handelt. Damit können diese angereicherten Pentosane in der vorliegenden Form per se keine präbiotischen Eigenschaften besitzen, da ihre Löslichkeit ein wesentliches Kriterium ist. Die Wirkung dieser Pentosanfraktion auf das Mikrobiom *in vivo* wäre in diesem Kontext jedoch sehr interessant. Für eine Verwendung als ballaststoffreicher Lebensmittelzusatzstoff sind daher weitere Untersuchungen erforderlich (z. B. ernährungsphysiologische Eigenschaften, toxikologische Untersuchungen, sensorische Analysen).

Interessant wäre in diesem Zusammenhang auch eine ökonomische Betrachtung des entwickelten Prozesses. Eine solche Analyse kann Aufschluss darüber geben, ob ein derartiger Prozess zur Bereitstellung von angereicherten Pentosanen beispielsweise für Futter- oder Lebensmittelanwendungen infrage kommen kann.

Aus prozesstechnischer Sicht sollten weitergehende Untersuchungen die Ausbeute und insbesondere den Pentosangehalt im Produkt in den Fokus stellen. Dabei kann die Ausbeute beispielsweise durch die Solubilisierung der Pentosane aus dem Feststoffanteil der Dünnschlempe (RVDüS) gesteigert werden. Die Untersuchungen zur hydrothermischen Behandlung haben gezeigt, dass sehr kurze Reaktionszeiten diesbezüglich zielführend sind, da Abbaureaktionen weniger zum Tragen kommen. Daher könnte hier der Einsatz einer (kurzen) Mikrowellenbehandlung von Dünnschlempe (DüS) bzw. des Feststoffanteils (RVDüS) interessant sein.

Hinsichtlich der Aufreinigung hin zu höheren Pentosananteilen im Produkt muss, sofern gewünscht, v. a. der Proteinanteil reduziert werden (Tabelle 7.3). Auch hier könnten entsprechend angepasste hydrothermische Verfahren oder aber der bereits beschriebene enzymatische Proteinabbau Ansätze darstellen. Mögliche weiterführende Arbeiten sollten auch eine Co-Produktion von Pentosanen (aus dem ÜVDüS) und Proteinen (aus dem RVDüS) neben der Bioethanolproduktion im Kontext eines Bioraffineriekonzepts betrachten (z. B. in Anlehnung an [9]), da hier Synergieeffekte auftreten können.

Darüber hinaus bieten die Ergebnisse die Möglichkeit zur Übertragung auf andere, im Zusammenhang mit der Bioethanolproduktion anfallende Nebenströme. Insbesondere seien hier der Treber und die Fraktion der Dickschlempe genannt, die wegen des höheren Pentosananteils (bis zu 30 %TS im Vergleich zu etwa 15 %TS in der untersuchten Dünnschlempe) in der Literatur [120,121] bereits Aufmerksamkeit erfahren. Derartige feststoffreiche Substrate benötigen jedoch aller Voraussicht nach zwingend einen Solubilisierungsschritt, da die Pentosane in diesen Stoffströmen überwiegend in gebundener Form als Bestandteil von Lignocellulose und damit ungelöst vorliegen.

9. Literatur

- [1] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition, and Allergies. 2010, “Scientific Opinion on Dietary Reference Values for carbohydrates and dietary fibre,” *EFSA Journal*, Vol. 8, 1462, DOI: 10.2903/j.efsa.2010.1462
- [2] D. Charalampopoulos and R. A. Rastall (Eds.). 2009, *Prebiotics and Probiotics Science and Technology*. New York, NY
- [3] A. Palaniappan, U. Antony and M. N. Emmambux. 2021, “Current status of xylooligosaccharides: Production, characterization, health benefits and food application,” *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 111, 506–519, DOI: 10.1016/j.tifs.2021.02.047
- [4] A. Zimmermann, C. Visscher and M. Kaltschmitt. 2021, “Plant-based fructans for increased animal welfare: provision processes and remaining challenges,” *Biomass Conversion and Biorefinery*, DOI: 10.1007/s13399-021-01473-2
- [5] M. Krahl, S. Müller, M. Zarnkow, W. Back and T. Becker. 2009, “Arabinoxylan and fructan in the malting and brewing process,” *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*, Vol. 1, 246–255, DOI: 10.1111/j.1757-837X.2009.00035.x
- [6] O. Kosik, S. J. Powers, A. Chatzifragkou, P. C. Prabhakumari, D. Charalampopoulos, L. Hess, J. Brosnan, P. R. Shewry and A. Lovegrove. 2017, “Changes in the arabinoxylan fraction of wheat grain during alcohol production,” *Food chemistry*, Vol. 221, 1754–1762, DOI: 10.1016/j.foodchem.2016.10.109
- [7] M. Kaltschmitt, H. Hartmann and H. Hofbauer. 2016, *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg
- [8] M. Kaltschmitt, M. Scherzinger and J. Gescher (Eds.). 2024, *Energie aus Biomasse*, 4th edn.
- [9] A. Lamp, *Proteingewinnung aus Bioethanolschlempe*
- [10] M. Alyassin. 2019, *Arabinoxylan prebiotics co-production within integrated biorefineries*
- [11] A. Chatzifragkou and D. Charalampopoulos. 2018, “Distiller's dried grains with solubles (DDGS) and intermediate products as starting materials in biorefinery strategies,” in: *Sustainable recovery and reutilization of cereal processing by-products*, C. M. Galanakis (Ed.). Duxford, Cambridge, MA, Kidlington, pp. 63–86
- [12] C. Du, G. M. Campbell, N. Misailidis, F. Mateos-Salvador, J. Sadhukhan, M. Mustafa and R. M. Weightman. 2009, “Evaluating the feasibility of commercial arabinoxylan production in the context of a wheat biorefinery principally producing ethanol. Part 1. Experimental studies of arabinoxylan extraction from wheat bran,” *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 87, 1232–1238, DOI: 10.1016/j.cherd.2008.12.027
- [13] N. Misailidis, G. M. Campbell, C. Du, J. Sadhukhan, M. Mustafa, F. Mateos-Salvador and R. M. Weightman. 2009, “Evaluating the feasibility of commercial arabinoxylan production in the context of a wheat biorefinery principally producing ethanol,” *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 87, 1239–1250, DOI: 10.1016/j.cherd.2008.12.028
- [14] S. W. Cui. 2005, *Food carbohydrates*. Boca Raton
- [15] B. O. Fraser-Reid, K. Tatsuta and J. Thiem. 2008, *Glycoscience*. Berlin, Heidelberg
- [16] C. M. Galanakis (Ed.). 2018, *Sustainable recovery and reutilization of cereal processing by-products*. Duxford, Cambridge, MA, Kidlington
- [17] J. Welte-Chanes, S. O. Serna-Saldívar, O. Campanella and V. Tejada-Ortigoza. 2020, *Science and Technology of Fibers in Food Systems*. Cham

- [18] M. Wang, H. D. Sapirstein, A.-S. Machet and J. E. Dexter. 2006, "Composition and Distribution of Pentosans in Millstreams of Different Hard Spring Wheats," *Cereal Chemistry*, Vol. 83, 161–168, DOI: 10.1094/CC-83-0161
- [19] R. Andersson, G. Fransson, M. Tietjen and P. Aman. 2009, "Content and molecular-weight distribution of dietary fiber components in whole-grain rye flour and bread," *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 57, 2004–2008, DOI: 10.1021/jf801280f
- [20] A. Mansberger, S. D'Amico, S. Novalin, J. Schmidt, S. Tömösközi, E. Berghofer and R. Schoenlechner. 2014, "Pentosan extraction from rye bran on pilot scale for application in gluten-free products," *Food Hydrocolloids*, Vol. 35, 606–612, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2013.08.010
- [21] K. A. Andrewartha, D. R. Phillips and B. A. Stone. 1979, "Solution properties of wheat-flour arabinoxylans and enzymically modified arabinoxylans," *Carbohydrate Research*, Vol. 77, 191–204, DOI: 10.1016/S0008-6215(00)83805-7
- [22] S. W. Cui. 2001, *Polysaccharide gums from agricultural products*. Lancaster, Pa.
- [23] M. Q. Guo, X. Hu, C. Wang and L. Ai. 2017, "Polysaccharides: Structure and Solubility," in: *Solubility of Polysaccharides*, Z. Xu (Ed.)
- [24] A. A.M. Andersson, A. Rakha, R. Andersson and P. Åman. 2014, "Rye Dietary Fiber," in: *Rye and Health*, K. Poutanen and P. Åman (Eds.), pp. 23–47
- [25] W. Cui, P. J. Wood, J. Weisz and M. U. Beer. 1999, "Nonstarch Polysaccharides from Preprocessed Wheat Bran: Carbohydrate Analysis and Novel Rheological Properties," *Cereal Chemistry*, Vol. 76, 129–133, DOI: 10.1094/CCHEM.1999.76.1.129
- [26] Z. Zhang, C. Smith and W. Li. 2014, "Extraction and modification technology of arabinoxylans from cereal by-products: A critical review," *Food Research International*, Vol. 65, 423–436, DOI: 10.1016/j.foodres.2014.05.068
- [27] J. H. Cummings (Ed.). 2004, *Physiological and clinical aspects of short-chain fatty acids*, 1st edn. Cambridge
- [28] M. Fischer and M. A. Glomb (Eds.). 2015, *Moderne Lebensmittelchemie*, 1st edn. Hamburg
- [29] G. R. Gibson, R. Hutkins, M. E. Sanders, S. L. Prescott, R. A. Reimer, S. J. Salminen, K. Scott, C. Stanton, K. S. Swanson, P. D. Cani, K. Verbeke and G. Reid. 2017, "Expert consensus document: The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics (ISAPP) consensus statement on the definition and scope of prebiotics," *Nature reviews. Gastroenterology & hepatology*, Vol. 14, 491–502, DOI: 10.1038/nrgastro.2017.75
- [30] F. Jochum. 2012, *Ernährungsmedizin Pädiatrie*, 2nd edn. Dordrecht
- [31] N. P. V. Pathirannehelage and I. J. Joye. 2020, "Dietary Fibre from Whole Grains and Their Benefits on Metabolic Health," *Nutrients*, Vol. 12, DOI: 10.3390/nu12103045
- [32] F. C. de Figueiredo and P. de Oliva-Neto. 2022, "Advances and New Perspectives in Prebiotic, Probiotic and Symbiotic Products for Food Nutrition and Feed," in: *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, M. Brienzo (Ed.). Singapore, pp. 311–336
- [33] M. Wilhelmi, M. Dolder and R. Tutuian. 2014, "FODMAP – eine häufige Ursache unklarer abdomineller Beschwerden," *Swiss Medical Forum – Schweizerisches Medizin-Forum*, Vol. 14, DOI: 10.4414/smf.2014.02102
- [34] M. Brienzo (Ed.). 2022, *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*. Singapore
- [35] F. J. Moreno and M. L. Sanz (Eds.). 2014, *Food oligosaccharides*. Chichester, West Sussex, Hoboken, NJ

- [36] S. Parsin and M. Kaltschmitt. 2024, "Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration - A novel approach," *Bioresource technology*, Vol. 393, 130071, DOI: 10.1016/j.biortech.2023.130071
- [37] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton and D. Crocker. 2012, *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*
- [38] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter and D. Templeton. 2006, *Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples*
- [39] A. Zimmermann and M. Kaltschmitt. 2022, "Quantification of fructans in cereal-based bioethanol stillage based on a simplified analytical method," *Cereal Chemistry*, Vol. 99, 737–750, DOI: 10.1002/cche.10533
- [40] J. Menke, Y. Krauke and K. Monks. 2021, *Characterization of fructans in fermentation products with GPC/SEC*. Berlin
- [41] C. Dauwe. 07.06.2022, "Komplexbildung bei wässriger Größenausschlusschromatographie," Hamburg
- [42] C. Dauwe. 11.05.2023, "Größenausschlusschromatographie für Pentosane in Schlempe,"
- [43] M. H. Gey. 2015, *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Berlin, Heidelberg
- [44] K. Buksa, W. Praznik, R. Loeppert and A. Nowotna. 2016, "Characterization of water and alkali extractable arabinoxylan from wheat and rye under standardized conditions," *Journal of food science and technology*, Vol. 53, 1389–1398, DOI: 10.1007/s13197-015-2135-2
- [45] D. K. Hinch, D. P. Livingston, R. Premakumar, E. Zuther, N. Obel, C. Cacela and A. G. Heyer. 2007, "Fructans from oat and rye: composition and effects on membrane stability during drying," *Biochimica et biophysica acta*, Vol. 1768, 1611–1619, DOI: 10.1016/j.bbame.2007.03.011
- [46] Deutsches Institut für Normung e. V., "Biogene Festbrennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes," 27.190; 75.160.40. Berlin, accessed March 6, 2023
- [47] Deutsches Institut für Normung e. V., "Getreide, Getreideerzeugnisse und Futtermittel – Bestimmung des Rohfettgehalts und des Gesamtfettgehalts mit dem Extraktionsverfahren nach Randall," Vol. 67.060. Berlin, accessed March 6, 2023
- [48] Deutsches Institut für Normung e. V., "Getreide und Hülsenfrüchte – Bestimmung des Stickstoffgehaltes und Berechnung des Rohproteingehaltes – Kjeldahl-Verfahren," Vol. 67.060. Berlin, accessed March 6, 2023
- [49] Deutsches Institut für Normung e. V. 2001, "Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts," Vol. 13.030.20, accessed May 16, 2023
- [50] H. Schiefer and F. Schiefer. 2018, *Statistik für Ingenieure*. Wiesbaden
- [51] K. Siebertz, D. van Bebber and T. Hochkirchen. 2017, *Statistische Versuchsplanung*. Berlin, Heidelberg
- [52] Y. Kim, N. S. Mosier, R. Hendrickson, T. Ezeji, H. Blaschek, B. Dien, M. Cotta, B. Dale and M. R. Ladisch. 2008, "Composition of corn dry-grind ethanol by-products: DDGS, wet cake, and thin stillage," *Bioresource technology*, Vol. 99, 5165–5176, DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.028
- [53] Projektträger Jülich, *Stärkepflanzen*
- [54] L. Haskå, M. Nyman and R. Andersson. 2008, "Distribution and characterisation of fructan in wheat milling fractions," *Journal of Cereal Science*, Vol. 48, 768–774, DOI: 10.1016/j.jcs.2008.05.002
- [55] L. Ispiryan, E. Zannini and E. K. Arendt. 2020, "Characterization of the FODMAP-profile in cereal-product ingredients," *Journal of Cereal Science*, Vol. 92, 102916, DOI: 10.1016/j.jcs.2020.102916

- [56] M. Cheryan and S. R. Parekh. 1995, "Separation of glycerol and organic acids in model ethanol stillage by electrodialysis and precipitation," *Process Biochemistry*, Vol. 30, 17–23, DOI: 10.1016/0032-9592(95)87003-2
- [57] U. Girhammar and B. M. Nair. 1992, "Isolation, separation and characterization of water soluble non-starch polysaccharides from wheat and rye," *Food Hydrocolloids*, Vol. 6, 285–299, DOI: 10.1016/S0268-005X(09)80096-9
- [58] S. M. Ragaei, G. L. Campbell, G. J. Scoles, J. G. McLeod and R. T. Tyler. 2001, "Studies on rye (*Secale cereale* L.) lines exhibiting a range of extract viscosities. 1. Composition, molecular weight distribution of water extracts, and biochemical characteristics of purified water-extractable arabinoxylan," *Journal of agricultural and food chemistry*, Vol. 49, 2437–2445, DOI: 10.1021/jf001227g
- [59] C. Maes and J. A. Delcour. 2002, "Structural Characterisation of Water-extractable and Water-unextractable Arabinoxylans in Wheat Bran," *Journal of Cereal Science*, Vol. 35, 315–326, DOI: 10.1006/jcrs.2001.0439
- [60] P. Wang, C. Hou, X. Zhao, M. Tian, Z. Gu and R. Yang. 2019, "Molecular characterization of water-extractable arabinoxylan from wheat bran and its effect on the heat-induced polymerization of gluten and steamed bread quality," *Food Hydrocolloids*, Vol. 87, 570–581, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.08.049
- [61] Z. Sárosy, H. Egsgaard and D. Plackett. 2011, *Isolation and Chemical Characterization of Hemicelluloses from Rye Bran*
- [62] M. Bohnet (Ed.). 2004, *Mechanische Verfahrenstechnik*, 1st edn. Weinheim
- [63] K. Luckert (Ed.). 2004, *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Essen
- [64] L. Schmidt, *Wertschöpfungssteigerung aus Lignocellulosen mittels thermisch-enzymatischer Hydrolyse im Hochdruck-Festbett*
- [65] E. Amelingmeier, M. Berger, A. Blume, H. Bockhorn, P. Botschwina, J. Falbe, J. Fink, H.-J. Foth, B. Fugmann, S. Grabley, U. Gramberg, H. Hartmann, H. G. Hauthal, H.-W. Helb, H. Heydt, C. Hinze, K. Hussong, C. Imming, P. Imming, M. Jäger, M. Janzen, C. Klingshirn, M. Krancher, H. Lamp, S. Lang-Fugmann, M. Lindemann, G. Lück, T. Neumann, G. Penzlin, R. Philipp, M. Rehahn, K. Schepelmann, S. Schlitte, R. Thiericke, C. Wagner-Klemmer, B. Weber and G. Wolmershauser. 1996, *RÖMPP Lexikon Chemie*, 10th edn. Stuttgart
- [66] K. H. Metzger, P. Müller, H. Müller-Dolezal, R. Stoltz and H. Söll. 2014, *Houben-Weyl Methods of Organic Chemistry Vol. I/2*, 4th Edition, 4th edn. Stuttgart
- [67] K. Lösche (Ed.). 2000, *Enzyme in der Lebensmitteltechnologie*, 1st edn. Hamburg
- [68] K. Ratanapariyanuch, Y. Y. Shim, D. J. Wiens and M. J. T. Reaney. 2018, "Grain Thin Stillage Protein Utilization: A Review," *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Vol. 95, 933–942, DOI: 10.1002/aocs.12056
- [69] K. Pixner and N. Kofler. 2015, "Bentonit – Worauf kommt es an?," *Obstbau Weinbau - Fachmagazin des Südtiroler Beratungsrings*, 388
- [70] K. Meixner, W. Fuchs, T. Valkova, K. Svardal, C. Loderer, M. Neureiter, G. Bochmann and B. Drosig. 2015, "Effect of precipitating agents on centrifugation and ultrafiltration performance of thin stillage digestate," *Separation and Purification Technology*, Vol. 145, 154–160, DOI: 10.1016/j.seppur.2015.03.003
- [71] T. Melin and R. Rautenbach. 2004, *Membranverfahren*, 2nd edn. Berlin, Heidelberg
- [72] G. Walker and G. M. Walker. 1998, *Yeast physiology and biotechnology*. Chichester, New York

- [73] M. Aguedo, C. Fournies, M. Dermience and A. Richel. 2014, "Extraction by three processes of arabinoxylans from wheat bran and characterization of the fractions obtained," *Carbohydrate polymers*, Vol. 105, 317–324, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.01.096
- [74] B. Zhang, B. K. Biswal, J. Zhang and R. Balasubramanian. 2023, "Hydrothermal Treatment of Biomass Feedstocks for Sustainable Production of Chemicals, Fuels, and Materials: Progress and Perspectives," *Chemical reviews*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00673
- [75] L. F. Andersen, S. Parsin, O. Lüdtke and M. Kaltschmitt. 2022, "Biogas production from straw—the challenge feedstock pretreatment," *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 12, 379–402, DOI: 10.1007/s13399-020-00740-y
- [76] A. Samala, R. Srinivasan and M. Yadav. 2015, "Comparison of xylo-oligosaccharides production by autohydrolysis of fibers separated from ground corn flour and DDGS," *Food and Bioprocess Processing*, Vol. 94, 354–364, DOI: 10.1016/j.fbp.2014.04.004
- [77] F. Carvalheiro, M. P. Esteves, J. C. Parajó, H. Pereira and F. M. Gírio. 2004, "Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain," *Bioresource technology*, Vol. 91, 93–100, DOI: 10.1016/S0960-8524(03)00148-2
- [78] H.-D. Belitz, W. Grosch and P. Schieberle. 2008, *Lebensmittelchemie*. Berlin, Heidelberg
- [79] C. Schmuck, B. Engels, T. Schirmeister and R. Fink. 2008, *Chemie für Mediziner*. München
- [80] I. M. Kolthoff. 1932, *Säure -- Basen -- Indicatoren*. Berlin, Heidelberg
- [81] P. Bajpai. 2018, *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, 2nd edn. Singapore
- [82] H. Chmiel, R. Takors and D. Weuster-Botz. 2018, *Bioprozesstechnik*. Berlin, Heidelberg
- [83] J. Steiner, S. Procopio and T. Becker. 2015, "Brewer's spent grain: source of value-added polysaccharides for the food industry in reference to the health claims," *European Food Research and Technology*, Vol. 241, 303–315, DOI: 10.1007/s00217-015-2461-7
- [84] A. Chatzifragkou, O. Kosik, P. C. Prabhakumari, A. Lovegrove, R. A. Frazier, P. R. Shewry and D. Charalampopoulos. 2015, "Biorefinery strategies for upgrading Distillers' Dried Grains with Solubles (DDGS)," *Process Biochemistry*, Vol. 50, 2194–2207, DOI: 10.1016/j.procbio.2015.09.005
- [85] A. Nidhi, R. Bhatnagar and S. S. Yazdani (Eds.). 2022, *Biomass for bioenergy and biomaterials*. Boca Raton, London, New York
- [86] M. d. G. de Almeida Felipe and A. K. Chandel. 2022, *Current Advances in Biotechnological Production of Xylitol*. Cham
- [87] S. S. Cho (Ed.). 1999, *Complex carbohydrates in foods*. New York, Basel
- [88] J. S. Kim, Y. Y. Lee and T. H. Kim. 2016, "A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass," *Bioresource technology*, Vol. 199, 42–48, DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.085
- [89] G. M. Campbell, N. Čukelj Mustač, M. Alyassin, L. D. Gomez, R. Simister, J. Flint, D. J. Philips, M. J. Gronnow and N. J. Westwood. 2019, "Integrated processing of sugarcane bagasse: Arabinoxylan extraction integrated with ethanol production," *Biochemical Engineering Journal*, Vol. 146, 31–40, DOI: 10.1016/j.bej.2019.03.001
- [90] R. Bell. 2015, *Extraction of Arabinoxylan from Animal Feed and Investigations into its Functionality as an Ingredient in Bread Dough*.
- [91] E. Escarnot, M. Aguedo and M. Paquot. 2012, "Enzymatic hydrolysis of arabinoxylans from spelt bran and hull," *Journal of Cereal Science*, Vol. 55, 243–253, DOI: 10.1016/j.jcs.2011.12.009

- [92] S. K. Mohanty and M. R. Swain. 2019, “Bioethanol Production From Corn and Wheat: Food, Fuel, and Future,” in: *Bioethanol Production from Food Crops*, Ray Ramesh C. and S. Ramachandran (Eds.), pp. 45–59
- [93] AB Enzymes, “ROHALASE® SEP-VISCO: Food grade, thermostable bacterial xylanase enzyme preparation,” <https://www.abenzymes.com/en/your-industry/grain-and-oilseed-processing/viscosity-reduction/rohalase-sep-visco/>, accessed July 5, 2023
- [94] AB Vista, “Econase XT: Xylanase for breaking down arabinoxylans,” <https://www.abvista.com/products/econase-xt>, accessed July 5, 2023
- [95] I. Kühn and N. Schrögel-Truxius. 2022, “Anwendung von Xylanasen zur Freisetzung von Pentosanen,” accessed March 10, 2022
- [96] T. C. McIlvaine. 1921, “A Buffer Solution for Colometric Comparison,” *Journal of Biological Chemistry*, Vol. 49, 183–186, DOI: 10.1016/s0021-9258(18)86000-8
- [97] C. Severini, D. Azzollini, K. Jouppila, L. Jussi, A. Derossi and T. de Pilli. 2015, “Effect of enzymatic and technological treatments on solubilisation of arabinoxylans from brewer's spent grain,” *Journal of Cereal Science*, Vol. 65, 162–166, DOI: 10.1016/j.jcs.2015.07.006
- [98] A. Schwill-Miedaner. 2021, *Prozesstechnik und Technologie in der Brauerei*. Nürnberg
- [99] S. Benamrouche, D. Crônier, P. Debeire and B. Chabbert. 2002, “A Chemical and Histological Study on the Effect of (1→4)-β-endo-xylanase Treatment on Wheat Bran,” *Journal of Cereal Science*, Vol. 36, 253–260, DOI: 10.1006/jcrs.2001.0427
- [100] K. Swennen, C. Courtin, B. Vanderbruggen, C. Vandecasteele and J. Delcour. 2005, “Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxyloligosaccharides with different structures,” *Carbohydrate polymers*, Vol. 62, 283–292, DOI: 10.1016/j.carbpol.2005.08.001
- [101] T. Sun, P. Yan, N. Zhan, L. Zhang, Z. Chen, A. Zhang and A. Shan. 2020, “The optimization of fermentation conditions for *Pichia pastoris* GS115 producing recombinant xylanase,” *Engineering in Life Sciences*, Vol. 20, 216–228, DOI: 10.1002/elsc.201900116
- [102] S. Zhou, X. Liu, Y. Guo, Q. Wang, D. Peng and L. Cao. 2010, “Comparison of the immunological activities of arabinoxylans from wheat bran with alkali and xylanase-aided extraction,” *Carbohydrate polymers*, Vol. 81, 784–789, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.03.040
- [103] E. Zannini, Á. Bravo Núñez, A. W. Sahin and E. K. Arendt. 2022, “Arabinoxylans as Functional Food Ingredients: A Review,” *Foods (Basel, Switzerland)*, Vol. 11, DOI: 10.3390/foods11071026
- [104] P. Präve (Ed.). 1994, *Handbuch der Biotechnologie*, 4th edn. München
- [105] M. Mustafa, N. Misailidis, F. Mateos-Salvador, C. Du, J. Sadhukhan and G. M. Campbell. 2007, Feasibility of co-producing arabinoxylans and ethanol in a wheat biorefinery
- [106] Alfa Laval Corporate AB, Alfa Laval UF-pHt™ flat sheet membranes
- [107] Alfa Laval Corporate AB, Alfa Laval MF flat sheet membranes
- [108] A. Arora, B. S. Dien, R. L. Belyea, V. Singh, M. E. Tumbleson and K. D. Rausch. 2010, “Nutrient recovery from the dry grind process using sequential micro and ultrafiltration of thin stillage,” *Bioresource technology*, Vol. 101, 3859–3863, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.12.127
- [109] A. Arora, B. S. Dien, R. L. Belyea, P. Wang, V. Singh, M. E. Tumbleson and K. D. Rausch. 2009, “Thin stillage fractionation using ultrafiltration: resistance in series model,” *Bioprocess and biosystems engineering*, Vol. 32, 225–233, DOI: 10.1007/s00449-008-0240-6
- [110] K. Buksa, A. Łakomy, A. Nowotna and M. Krystyjan. 2018, “Arabinoxylan-starch-protein interactions in specially modified rye dough during a simulated fermentation process,” *Food chemistry*, Vol. 253, 156–163, DOI: 10.1016/j.foodchem.2018.01.153

- [111] N. Mayer and M. Kaltschmitt. 2022, "Closing the phosphorus cycle: Current P balance and future prospects in Germany," *Journal of Cleaner Production*, Vol. 347, 131272, DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.131272
- [112] A. Fengler and R. Marquardt. 1988, "Water-soluble pentosans from rye: I. Isolation, partial purification, and characterization," *Cereal Chemistry*, 291–297
- [113] A. Mersmann, M. Kind and J. Stichlmair. 2005, *Thermische Verfahrenstechnik*. Berlin/Heidelberg
- [114] K. Sattler. 2001, *Thermische Trennverfahren*
- [115] R. Kaptein and C. Dennison. 2003, *A Guide to Protein Isolation*. Dordrecht
- [116] S. P. Pinho and E. A. Macedo. 2005, "Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in Water, Methanol, Ethanol, and Their Mixed Solvents," *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 50, 29–32, DOI: 10.1021/jc049922y
- [117] W. C. Boyle. 1977, "Energy Recovery from Sanitary Landfills - A review," in: *Microbial Energy Conversion*, H. G. Schlegel and J. Barnea (Eds.), pp. 119–138
- [118] A. Leuchtenberger. 1998, *Grundwissen zur mikrobiellen Biotechnologie*. Wiesbaden, s.l.
- [119] W. Müller. 2014, *Mechanische Verfahrenstechnik und ihre Gesetzmäßigkeiten*, 2nd edn. Berlin
- [120] K. M. Lynch, E. J. Steffen and E. K. Arendt. 2016, "Brewers' spent grain: a review with an emphasis on food and health," *Journal of the Institute of Brewing*, Vol. 122, 553–568, DOI: 10.1002/jib.363
- [121] P. Puligundla and C. Mok. 2021, "Recent advances in biotechnological valorization of brewers' spent grain," *Food science and biotechnology*, Vol. 30, 341–353, DOI: 10.1007/s10068-021-00900-4
- [122] British Standards Institution. 28.07.2020, "Particle size analysis. Laser diffraction methods," Vol. 19.120
- [123] Hach Company. 2004, *Tragbares Trübungsmessgerät*
- [124] H. Diedrich. 2019, *NCHS-Elementaranalyse*

Anhang

Nachfolgend sind weitere in dieser Arbeit genutzte Analyseverfahren beschrieben und ergänzende Ergebnisse zum experimentellen Teil dargestellt.

A.1 Bestimmung der Partikelgröße

Die Partikelgröße in wässriger Dispersion wird mit Hilfe von Laserbeugung nach BS ISO 13320 ermittelt [122]. Hierfür wird ein Partikelgrößenmessgerät von Beckman Coulter (LS 13 320) genutzt. Eine Partikelgrößenmessung mittels Laserbeugung ist eine gängige Methode zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln in Suspensionen oder Pulvern. Dabei wird ein Laserstrahl auf die Partikel gerichtet und das von ihnen gestreute Licht erzeugt ein Beugungsmuster. Kleine Partikel streuen das Licht unter großen Winkeln, während größere Partikel unter kleineren Winkeln streuen. Aus diesem Muster wird die Partikelgrößenverteilung berechnet.

A.2 Bestimmung der Trübung

Die Nephelometrie bildet die Grundlage der Trübungsbestimmung. Dabei wird mit Infrarot-Strahlung in einem Winkel von 90° zum eingestrahlten Licht das Streulicht gemessen und um die Färbung der Probe korrigiert. Die Einheit der Trübungsmessung wird in NTU (engl. Nephelometric Turbidity Units) angegeben. Die Kalibrierung erfolgt mit einer Standardlösungen aus Formazin für einen Bereich zwischen 0,02 und 1000 NTU [123].

A.3 Titration von Dünnschlempe

Abb. A.1 zeigt den Verlauf des pH-Werts für eine Titration von Dünnschlempe mit Natronlauge (NaOH) und die Pufferwirkung der Schlempe.

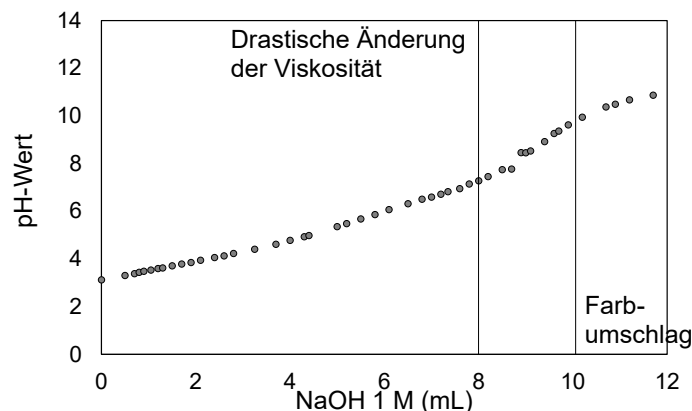


Abb. A 1 Titration von 100 mL nativer Dünnschlempe (DüS) mit 1 M NaOH

A.4 Furfuralbildung

Abb. A.2 zeigt die Bildung von Furfural infolge der hydrothermischen Behandlung (HT) des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS). Für einen höheren severity factor (d. h. höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten) zeigt sich eine verstärkte Bildung von Furfural aus den Pentosen respektive Pentosanen.

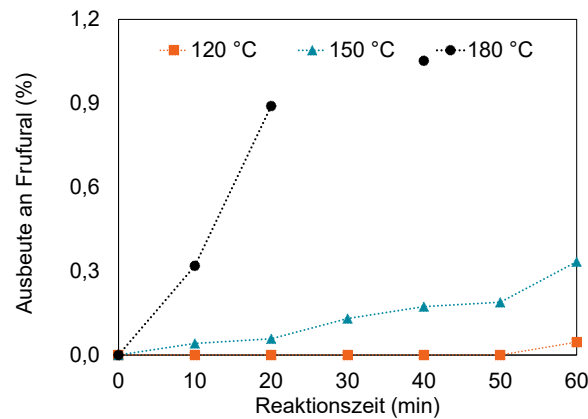


Abb. A 2 Ausbeute an Furfural (bezogen auf die eingesetzte Trockensubstanz (TS)) nach hydrothermischer Behandlung (HT) des gewaschenen Rückstands von verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) mit Reaktionstemperatur 120, 150 und 180 °C und variierender Reaktionszeiten

A.5 Alkalische Solubilisierung

Tabelle A 1 zeigt die Rohdaten der durchgeführten Experimente zur alkalischen Solubilisierung des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS).

Tabelle A 1 (Teil I) Messwerte zur alkalischen Behandlung (AT) des Rückstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS)

Versuch	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (min)	NaOH-Kon- zentration (M)	Pentosan- gehalt (%TS)	Pentosan- ausbeute (%)	Solubilisierungs- grad (%)	Arabinose- Xylose- Verhältnis
0	0	0	0	5,3	0	0	0,17
1	40,0	60	0,10	5,9	61,5	65,76	0,16
2	60,0	221	0,15	13,3	77,8	91,16	0,18
3	80,0	180	0,10	12,5	76,1	89,93	0,17
4	80,0	180	0,20	14,9	81,2	93,31	0,18
5	60,0	120	0,15	12,6	70,5	87,68	0,19
6	40,0	180	0,20	9,5	65,4	80,83	0,18
7	60,0	120	0,15	11,7	70,3	86,62	0,19
8	60,0	120	0,23	12,5	76,6	90,09	0,20
9	80,0	60	0,20	13,0	65,9	86,16	0,20
10	60,0	120	0,15	12,9	72,9	88,89	0,19
11	93,6	120	0,15	14,8	81,3	93,33	0,18
12	40,0	180	0,10	8,9	56,4	74,12	0,14
13	40,0	60	0,20	8,5	59,9	75,13	0,16
14	60,0	120	0,06	9,0	66,8	80,45	0,18
15	60,0	19	0,15	5,6	68,1	69,95	0,12
16	26,4	120	0,15	5,5	71,2	72,31	0,14
17	60,0	120	0,15	12,1	71,0	87,37	0,19
18	60,0	120	0,15	10,9	74,0	87,39	0,19
19	80,0	60	0,10	12,0	81,2	91,75	0,19
20	60,0	120	0,15	12,7	71,5	88,14	0,19
21	50,0	120	0,15	10,3	69,4	84,26	0,16
22	70,0	120	0,15	16,5	74,2	91,75	0,19

Tabelle A 1 (Teil II) Messwerte zur alkalischen Behandlung (AT) des Rückstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS); Wiederholungsmessungen

Versuch	Reaktions- temperatur (°C)	Reaktions- zeit (min)	NaOH-Kon- zentration (M)	Pentosan- gehalt (%TS)	Pentosan- ausbeute (%)	Solublisierungs- grad (%)	Arabinose- Xylose- Verhältnis
1	40,0	60	0,10	10,8	58,9	65,33	0,17
1	40,0	60	0,10			66,19	
6	40,0	180	0,20	10,7	67,3	83,9	0,17
15	60,0	19	0,15	5,3	65,6	72,55	0,15
19	80,0	60	0,10	11,2	79,0	88,24	0,19

Tabelle A 2 Messwerte zur alkalischen Behandlung (AT) des Rückstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS)

Versuch	Reaktions- zeit (min)	NaOH-Kon- zentration (M)	Pentosangehalt (%TS)	Pentosan- ausbeute (%)	Arabinose-Xylose- Verhältnis
0	0	0	4,8	0	0,33
1	0,075	300	2,9	90,9	0,19
2	0,075	180	2,8	89,8	0,19
3	0,075	180	2,5	90,1	0,18
4	0,100	300	1,9	92,2	0,19
5	0,075	120	3,3	93,1	0,18
6	0,075	180	2,4	88,6	0,16
7	0,050	240	2,1	90,0	0,16
8	0,050	300	2,0	93,2	0,16
9	0,100	120	2,0	92,7	0,16
10	0,050	180	2,0	89,5	0,16
11	0,075	180	2,8	88,8	0,18
12	0,050	120	2,3	89,4	0,17
13	0,100	180	2,6	91,7	0,19
14	0,100	240	2,2	92,9	0,17
15	0,075	300	1,8	88,3	0,16

A.6 Enzymatische Solubilisierung

Enzympräparate. In Tabelle A 3 sind die Herstellerangaben für weitere, im Rahme dieser Arbeit eingesetzte, Enzymmischungen aufgelistet. Darüber hinaus ist die Ausbeute an enzymatisch freigesetzten Pentosanen gezeigt. Diese sollte in Folge des Enzymeinsatzes möglichst hoch sein. Gleichzeitig sollten möglichst keine polymeren Pentosane zu monomerer Xylose bzw. Arabinose abgebaut werden, was über die freie Xylose beurteilt werden kann. Demnach zeigt der Einsatz von VISO-SEP die vielversprechendsten Ergebnisse.

Tabelle A 3 Vergleich der Enzyme ROHALASE® SEP, VISCO-SEP und Barley L. Vorversuche zum Enzymeinsatz (im Überschuss) am Herstelleroptimum [95] für Dünnschlempe und $t_R = 120$ min (Mittelwert von Duplikaten; Pentosanausbeute über polymere Xylose)

Enzymmischung	Zusammensetzung	Temperatur-optimum (°C)	pH-Wert-Optimum	Freie Xylose (g/L)	Pentosan-ausbeute (%)
VISCO-SEP	Xylanase	50 bis 70	6 bis 7	0,88	11,3
SEP	Xylanase, Glucanase	55 bis 60	5 bis 6	2,91	11,0
Barley L	Xylanase, Glucanase, Cellulase	55 bis 65	5 bis 6	2,83	11,4

Um die grundsätzliche Eignung der Enzymmischungen zu prüfen, wird der Dünnschlempe-Feststoffanteil (RVDüS) mit den Enzymen in unterschiedlicher Dosierung (hier: Volumen der Enzymlösung V_{Enzym} in μL bezogen auf 0,5 g RVDüS) bei neutralem pH-Wert (d. h. Wasser) für jeweils 30 min bei 80 °C inkubiert. Die Ergebnisse sind in Abb. A 3 dargestellt.

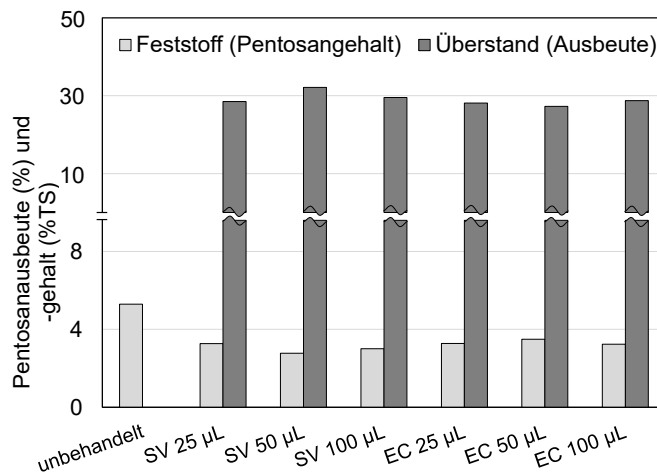


Abb. A 3 Pentosangehalt ω_P im festen Rückstand (RVDüS-R) und Ausbeute an solubilisierten Pentosanen $y_{P,ET}$ im flüssigen Überstand (RVDüS-Ü) nach enzymatischer Behandlung des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS) bei 80 °C und einem pH-Wert von 7 mit ROHALASE® SEP-VISCO und ECONASE® (AB Enzymes) für unterschiedliche Dosierungen und 30 min Reaktionszeit (ROHALASE® SEP-VISCO (SV); ECONASE® (EC); Dosierung des Enzymvolumens V_{Enzym} (25, 50, 100 μL) bezogen auf 0,5 g(RVDüS) bzw. 20 mL Suspension)

Rohdaten. Tabelle A 4 und Tabelle A 5 zeigen die Rohdaten der durchgeführten Experimente (statistische Versuchsplanung) zur enzymatischen Solubilisierung des Feststoffanteils von Dünnschlempe (RVDüS).

Tabelle A 4 Messwerte zur enzymatischen Behandlung (ET) des Rückstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) für VISCO-SEP

Versuch	Reaktions-temperatur (°C)	Reaktions-zeit (min)	Pentosan-gehalt (%TS)	Pentosan-ausbeute (%)	Xylose-Konzentration (g/L)
0	80,0	7,0	6,12	0	0
1	60,0	5,5	5,73	5,73	0,169
2	60,0	5,5	5,65	5,65	0,168
3	88,3	5,5	5,86	5,86	0,176
4	60,0	5,5	5,68	5,68	0,167
5	60,0	7,6	6,12	6,12	-
6	31,7	5,5	5,68	5,68	0,162
7	60,0	5,5	5,75	5,75	0,166
8	80,0	4,0	5,76	5,76	0,178
9	80,0	7,0	6,12	6,12	0,165
10	60,0	3,4	5,42	5,42	0,172
11	40,0	7,0	5,87	5,87	0,166
12	40,0	4,0	5,71	5,71	0,170
13	60,0	5,5	5,73	5,73	0,158

Tabelle A 5 Messwerte zur enzymatischen Behandlung (ET) des Rückstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS) für Econase ($n = 2$)

Versuch	Reaktions-temperatur (°C)	Reaktions-zeit (min)	Pentosan-gehalt (%TS)	Pentosan-ausbeute (%)	Xylose-Konzentration (g/L)
0	80,0	7,0	6,48 ± 0,59	0	0
1	60,0	5,5	5,74 ± 0,05	37,1	0,170
2	60,0	5,5	5,89 ± 0,07	35,9	0,170
3	88,3	5,5	5,74 ± 0,30	38,2	0,166
4	60,0	5,5	5,62 ± 0,25	38,5	0,168
5	60,0	7,6	5,94 ± 0,00	36,4	0,158
6	31,7	5,5	5,59 ± 0,15	39,0	0,158
7	60,0	5,5	5,69 ± 0,23	38,6	0,170
8	80,0	4,0	5,62 ± 0,01	35,4	0,170
9	80,0	7,0	5,66 ± 0,31	39,4	0,160
10	60,0	3,4	5,35 ± 0,23	40,6	0,173
11	40,0	7,0	5,61 ± 0,03	38,9	0,161
12	40,0	4,0	5,94 ± 0,03	32,7	0,171
13	60,0	5,5	5,77 ± 0,23	36,9	0,171

A.7 Ultra- und Mikrofiltration

Nachfolgende Abb. A 4 zeigt ergänzende Ergebnisse zu den Filtrationsversuche aus Kapitel 7.1; d. h. den Flux und die Permeabilität für eine Filtration des Überstands verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS). Anhand des Flux bzw. der Permeabilität während der Filtration des Überstands verdünnter Dünnschlempe (ÜVDüS) kann der Einfluss des Fouling bewertet werden (Abb. A 4).

Ergebnisse. Diese Darstellung (Abb. A 4) zeigt vergleichend für alle untersuchten Membranen deren Permeabilität als Box-Plot für eine Filtration des ÜVDüS. Für die Mikrofiltration (MF) ergibt sich die vergleichsweise größte Permeabilität. Diese liegt im Mittel um den Faktor 3 bis 4 über der Permeabilität der genutzten UF-Membranen.

Gleichzeitig kann für das Fouling eine deutliche Reduktion der Permeabilität (gegenüber der Filtration von Reinstwasser) beobachtet werden. So beträgt die Permeabilität bzw. der Flux im Fall der MF-Membran für den ÜVDüS nur noch ca. 3 % der Permeabilität von Reinstwasser. Für die UF-Membranen liegen diese Werte unterhalb von 10 % (d. h. etwa um den Faktor 3 größer), wobei jedoch deutlich geringere Absolutwerte für die Permeabilität erreicht werden (um den Faktor 3 bis 4 kleiner).

Diskussion. Damit ist das Fouling für beide Membrantypen (d. h. MF- und UF-Membranen) als vergleichbar einzustufen. Für die MF-Membran bleibt damit insbesondere der geringere notwendige Transmembrandruck ein Vorteil; d. h. ein geringerer Energiebedarf für die Pumpe bzw. den Kompressor. Daher ist für eine potenzielle Realisierung, falls möglich, eine Mikrofiltration (MF) gegenüber einer Ultrafiltration (UF) zu bevorzugen.

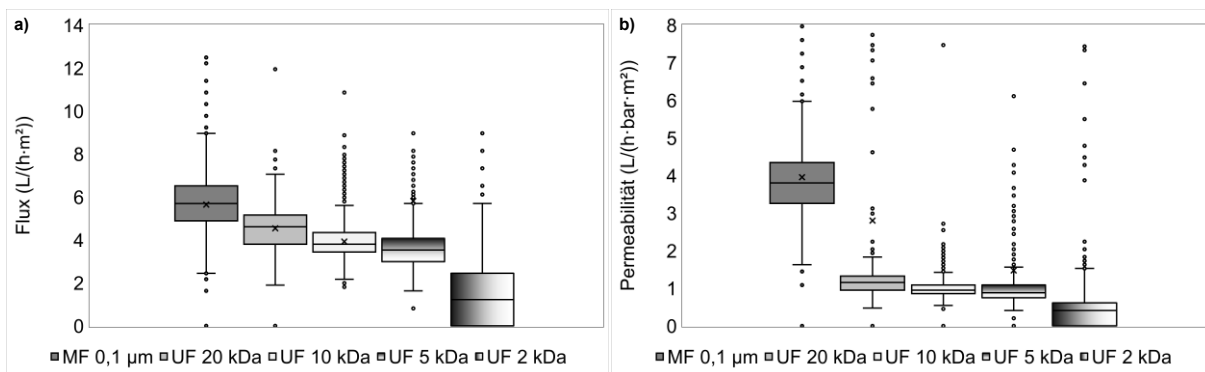


Abb. A 4 Darstellung des transmembranen Flux (a) und der Permeabilität (b) als Box-Plot für die eingesetzten Mikrofiltrationsmembranen (MF) mit $\Delta p_M = 1,5$ bar und Ultrafiltrationsmembranen (UF) mit $\Delta p_M = 4$ bar für die Filtration des Überstands verdünnter Dünnschlempe nach Zentrifugation (ÜVDüS) und dieselbe Membranfläche A_M (Untere Kante der Box (Unteres Quartil): Die kleinsten 25 % des Datensatzes sind kleiner oder gleich; Strich innerhalb der Box (Median): Die kleinsten 50 % des Datensatzes sind kleiner oder gleich; Obere Kante der Box (Oberes Quartil): Die kleinsten 75 % des Datensatzes sind kleiner oder gleich; Whisker: Die Länge beträgt das 1,5fache des Interquartilsabstands (d. h. Länge der Box begrenzt durch unteres und oberes Quartil); Ausreißer werden durch Punkte und Mittelwerte durch Kreuze visualisiert)

A.8 Fällung

Nachfolgend wird die Fällung mit Hilfe eines Wechsels des pH-Werts beschrieben.

Versuchsdurchführung. Für die Versuche zur Fällung infolge eines Wechsels des pH-Werts wird prinzipiell analog zu den Fällungsversuche mit Ethanol (Kapitel 7.2) vorgegangen. Zur Einstellung des pH-Werts wird 10 M Natronlauge genutzt und das benötigte Volumen mit Hilfe einer Titrationskurve (Abb. A 1) bestimmt. Nach Zugabe der Natronlauge wird die verdünnte Dünnschlempe (VDüS) mit angepasstem pH-Wert in einem Überkopfschüttler für 30 min gemischt. Mit Hilfe einer Zentrifugation bei 4950 g und 20 °C für 30 min wird anschließend das Präzipitat von der geklärten Lösung getrennt. Die flüssige Phase nach der Fällung wird mit Hilfe von 72 Gew.-% Schwefelsäure neutralisiert und dann mit den Methoden aus Kapitel 3 analysiert. Das Präzipitat wird gefriergetrocknet und der Pentosengehalt bestimmt.

Ergebnisse. Die Ergebnisse für die beiden resultierenden Fraktionen nach Änderung des pH-Werts sind in Abb. A 5 dargestellt.

Für den Pentosangehalt der Lösung zeigt der niedrigste pH-Wert den größten Wert (Abb. A 5 a). Umgekehrt gilt für den Pentosangehalt des Präzipitats, dass dieser für den niedrigsten untersuchten pH-Wert (d. h. pH-Wert 4) minimal wird, wobei die Unterschiede marginal sind. Hinsichtlich des Pentosangehalts gibt es insbesondere zwischen den pH-Werten 7 und 12 keinen nennenswerten Unterschied.

Der TS-Gehalt der resultierenden Lösung steigt mit steigendem pH-Wert. Die Ausbeute an Pentosanen in der flüssigen Phase zeigt keinen derart deutlichen Verlauf. Bei einem pH-Wert von 7 kann ein Maximum ausgemacht werden (ca. 90 % Ausbeute in der Lösung).

Ein Blick auf das mittlere Verhältnis von Arabinose zu Xylose in den Pentosanen der jeweiligen Fraktion zeigt keine Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. A 5 b).

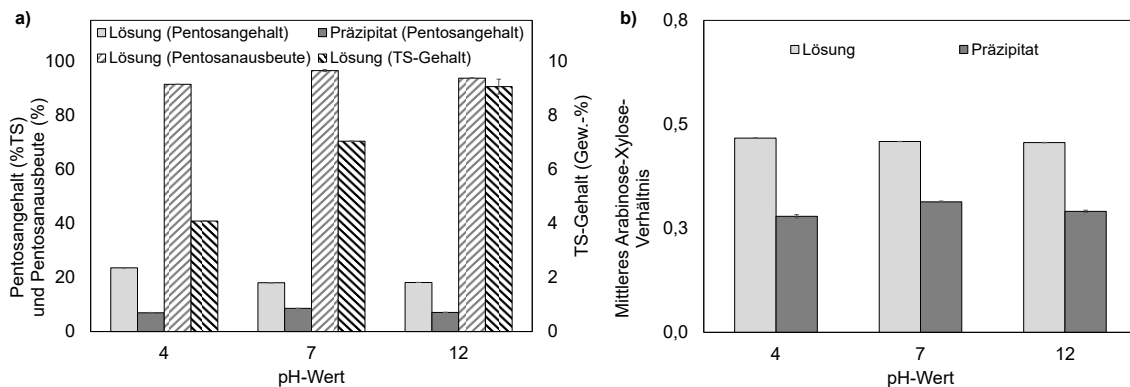


Abb. A 5 Fällungskristallisation für die verdünnte Dünnschlempe (VDÜS) durch Wechsel des pH-Werts; a) Pentosangehalt, -ausbeute und der Trockensubstanzgehalt (TS) der resultierenden Probelösung bzw. des Präzipitats nach Zentrifugation; b) Mittleres Arabinose-Xylose-Verhältnis der Fraktionen (Mittelwert und Standardabweichung von Duplikaten)

Diskussion. Unterschiede zeigen sich v. a. für den Pentosangehalt der Lösung und deren TS-Gehalt. Es kann geschlussfolgert, dass sich bei einem niedrigen pH-Wert entweder vermehrt Pentosane lösen oder andere Stoffe weniger gut gelöst werden, sodass sich in der Folge ein etwas höherer Pentosananteil in der Trockensubstanz der Lösung einstellt.

Gleichzeitig ist der TS-Gehalt der Lösung im Fall eines niedrigen pH-Werts am niedrigsten (d. h. wenig gelöste Stoffe). Somit scheinen sich bei niedrigem pH-Wert bevorzugt Pentosane zu lösen (im Vergleich zu den anderen Stoffen). Dies resultiert im beobachteten Anstieg des Pentosangehalts in der Lösung hin zum niedrigsten untersuchten pH-Wert. Mit der Pentosanausbeute (bezüglich der Lösung) korreliert das allerdings nicht, denn diese wird für pH 7 maximal.

Die Quintessenz dieser Versuchsreihe lautet wie folgt. Tendenziell werden bei einem niedrigen pH-Wert (hier: pH-Wert der nativen Schlempe) vermehrt Pentosane in der flüssigen Phase vorgefunden. Das bedeutet, dass die bisher durchgeführte Fest-Flüssig-Trennung (als erster Schritt), idealerweise bei einem niedrigen pH-Wert (d. h. natives Milieu der Schlempe) durchgeführt werden sollte, da dann der Pentosananteil in der flüssigen Phase maximal ist (nicht aber die Ausbeute). Dies wurde bei allen vorangehenden Versuchen auch so umgesetzt. Diesbezüglich ist also keine Anpassung des Prozessschemas notwendig.

A.9 Biogaspotenzial

Zur Abschätzung des Biogaspotenzials eines potenziellen Substrats kann dessen elementare Zusammensetzung herangezogen werden. Dazu wurde der Kohlenstoffanteil (C), der Stickstoffanteil (N) und der

Schwefelanteil (S) sowie der Anteil an Wasserstoff (H) mittels NCHS-Analyse im Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg [124] bestimmt.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle A 6. Das gewählte Vorgehen überschätzt die tatsächliche Biogasausbeute tendenziell, da in der Praxis insbesondere die Kohlenstoffverbindungen nicht alle gleichermaßen gut abgebaut werden können. So wird beispielsweise der Kohlenstoff in Lignin durch Mikroorganismen schlecht abgebaut. Über die Zusammensetzung des RVDüS hinsichtlich der Stoffgruppen (d. h. Proteine ca. 50 %TS, monomere und polymere Pentosen und Hexosen ca. 30 %TS, Lipide ca. 5 %TS, Lignin und Asche ca. 15 %TS) wird dies grob berücksichtigt. Dazu wird unterstellt, dass Lignin und Asche nur schwer bzw. nicht zu Biogas umgewandelt werden können, sodass (konservativ abgeschätzt) nur etwa 75 Gew.-% des RVDüS als abbaubar eingestuft werden.

Tabelle A 6 Ergebnis der NCHS-Analyse des festen Rückstands von Dünnschlempe nach Zentrifugation (RVDüS); massenbezogener Anteil des Stickstoff (N), Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Schwefel(S) in Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Trockensubstanz.

in Gew.-%	N	C	H	S
Fester Rückstand nach Zentrifugation (RVDüS)	9	48	7,4	11