

Wertstoffe aus Weizenstroh – Konzeptentwicklung und -bewertung im Bioraffinerie-Kontext

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation (kumulativ)

von
Stanislav Parsin

aus
Novoselovka, Kasachstan

2025

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Kaltschmitt
2. Gutachter: Prof. Dr. Nicolaus Dahmen
3. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Oliver Lüdtkke

Vorsitzende des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. Anna-Lena Heins

Tag der mündlichen Prüfung: 29.08.2025

DOI: <https://doi.org/10.15480/882.15978>

Handle: <https://hdl.handle.net/11420/57957>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5048-6200>

Creative Commons Lizenzvertrag

Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (**CC BY 4.0**). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden. Die genaue Formulierung der Lizenz kann unter <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.de> aufgerufen werden.

Zusammenfassung

Biomasse ist eine wichtige Alternative zu fossilen Rohstoffen. In vielen industriellen Einsatzbereichen spielen biogene Rohstoffe bereits heute eine erhebliche Rolle und bieten darüber hinaus noch ein z. T. erhebliches weitergehendes Nutzungspotenzial. Lignocellulose-haltige Biomasse wie z. B. Weizenstroh ist außerdem global in großen Mengen verfügbar, wird jedoch oft nicht effektiv genutzt. Seit Jahren werden Konzepte für den Aufschluss der sehr widerstandsfähigen Lignocellulose erforscht, um eine effektivere Nutzung in den entsprechenden Bioraffinerien zu ermöglichen. Da die bisher verfügbaren Konzepte in einem kommerziellen bzw. industriellen Maßstab kaum umgesetzt wurden, ist das Ziel dieser Arbeit, ein potenziell (technisch, energetisch und ökonomisch) vorteilhaftes Bioraffinerie-basiertes Nutzungskonzept für Weizenstroh zu entwickeln und zu bewerten. Dazu werden ungelöste Herausforderungen der Lignocellulose-Bioraffinerien identifiziert und Lösungsansätze im Hinblick auf die verbesserte Wertschöpfung mit dem Fokus auf die Hemicellulose erarbeitet. Das inkludiert, dass zunächst gängige Vorbehandlungsverfahren analysiert und Anforderungen an alternative Nutzungskonzepte abgeleitet werden. Anschließend erfolgt die Konzeptionierung und experimentelle Untersuchung der Vorbehandlung von Weizenstroh und der Aufbereitung von Hemicellulose. Eine Analyse und Bewertung der Konzepte wird dann anhand von Prozessmodellen bzw. ihren Massen- und Energiebilanzen umgesetzt. Abschließend erfolgt eine Optimierung der Lignocellulose-Vorbehandlung im Hinblick auf die definierte Zielsetzung. Die Untersuchungen der Teilziele liefern die folgenden zentralen Ergebnisse.

- (Neben-)Produkte aus allen Komponenten der Lignocellulose müssen aus kommerzieller Sicht nutzbar gemacht werden; dies muss bereits bei der Vorbehandlung berücksichtigt werden. Hydrothermische Verfahren mit Dampf bieten hier vorteilhafte Voraussetzungen; jedoch müssen dazu insbesondere die Anlageninvestitionen und die benötigte thermische Energie (d. h. die Betriebskosten) möglichst weitgehend reduziert werden.
- Die Vorbehandlung der eingesetzten Biomasse (hier: Weizenstroh) mit Sattedampf führt zu einer Solubilisierung von etwa 63 % des Arabinoxylans (Hauptkomponente der Hemicellulose) und zu einer hohen (87 %) Wiederfindung in nicht-monomerer Form für eine potenziell hohe Wertschöpfung. Diese Vorbehandlung läuft dabei ohne chemische Hilfsstoffe (Autohydrolyse) bei milden Reaktionsbedingungen ab.
- Diese Vorbehandlung liefert ein Hemicellulose-Hydrolysat, das Partikel- bzw. Lignin-arm ist und gute Filtrationseigenschaften zeigt; d. h. für eine energieeffiziente Hemicellulose-Aufbereitung können Membranen bei moderaten Filtrationsbedingungen genutzt werden.
- Die Konzeptbewertung zeigt, dass die Vorbehandlung energieeffizient ist und die spezifisch benötigte thermische Energie nur bei 0,28 MWh/t Weizenstroh liegt. Beispielsweise kann durch die Integration von Membranverfahren in die Aufbereitung die benötigte thermische Energie in der Fallstudie von 0,31 auf 0,13 MWh/t Weizenstroh signifikant reduziert werden.
- Die Optimierung des entsprechenden Gesamtprozesses ermöglicht es, die Reaktionstemperatur und den -druck zu senken und zudem die Hemicellulose-Solubilisierung zu steigern. Die Anreicherung von Cellulose und von Lignin im Feststoffrest ermöglicht dabei ihre Nutzung über bereits z. T. am Markt etablierte Optionen.

Liste der beigefügten Publikationen

Die vorliegende Arbeit stellt einen übergreifenden Zusammenhang zwischen den folgenden wissenschaftlichen Publikationen dar. Die detaillierte Auseinandersetzung mit den Inhalten und Hypothesen erfolgt innerhalb der jeweiligen Fachartikel.

- Publikation 1** Andersen, L. F.; Parsin, S.; Lüdtko, O.; Kaltschmitt, M. (2020). Biogas production from straw – The challenge feedstock pretreatment. *Biomass conversion and biorefinery*, 1-24.
(doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y)
- Publikation 2** Parsin, S.; Kaltschmitt, M. (2024). Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration – A novel approach. *Bioresource technology*, 393, 130071.
(doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130071)
- Publikation 3** Parsin, S.; Scherzinger, M.; & Kaltschmitt, M. (2025). Energy-Related Assessment of a Hemicellulose-First Concept – Debottlenecking of a Hydrothermal Wheat Straw Biorefinery. *Molecules*, 30(3), 602.
(doi.org/10.3390/molecules30030602)

Beitrag zu den Publikationen

Publikation 1 Stanislav Parsin führte die Literaturrecherche, die Datenerhebungen und die Berechnungen in Zusammenarbeit mit Lennart Folke Andersen aus. Die Entwicklung der Idee, die Auswertung der Ergebnisse sowie die Arbeit am Manuskript wurden ebenfalls in einer engen Zusammenarbeit durchgeführt. Die finale Ausarbeitung und Umsetzung des Konzeptes der Publikation und das Einreichen des Artikels wurden von Stanislav Parsin durchgeführt. Die Arbeiten im Laufe des Review-Prozesses wurde erneut in enger Zusammenarbeit mit Lennart Folke Andersen umgesetzt. Stanislav Parsin ist der korrespondierende Autor des Artikels.

Martin Kaltschmitt und Oliver Lüttke waren an der Verschriftlichung und der Strukturierung des Manuskripts sowie an der Diskussion der Untersuchungsmethodik und der Ergebnisse beteiligt. Martin Kaltschmitt war darüber hinaus maßgeblich an der Grundidee und ihrer Entwicklung beteiligt.

Publikation 2 Stanislav Parsin plante und führte alle experimentellen und analytischen
Publikation 3 Arbeiten aus. Er sammelte die wissenschaftlichen Daten, wertete alle Ergebnisse aus und schrieb die Manuskripte. Stanislav Parsin war zudem maßgeblich an der Planung, der Beschaffung und am Aufbau der genutzten analytischen und experimentellen Anlagen beteiligt. Er war für die Literaturrecherche, das Einreichen der Manuskripte und den Review-Prozess verantwortlich.

Martin Kaltschmitt war an der Strukturierung aller Manuskripte, der Entwicklung des jeweiligen wissenschaftlichen Ansatzes und der Darstellung sowie der Diskussion der Ergebnisse beteiligt und unterstützte alle Forschungsvorhaben organisatorisch und in wissenschaftlichen Diskussionen. Auch trug er zu der Ideenfindung bei.

Marvin Scherzinger war an der Strukturierung des Manuskriptes und der Darstellung sowie der Diskussion der Ergebnisse von Publikation 3 beteiligt.

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund und Stand des Wissens	1
1.1 Lignocellulose.....	2
1.2 Bioraffinerien.....	5
1.3 Herausforderungen von Lignocellulose-Bioraffinerien.....	8
2. Zielsetzung und Aufbau	13
2.1 Zielsetzung.....	13
2.2 Aufbau	13
3. Biogas production from straw – the challenge feedstock pretreatment.....	16
3.1 Introduction.....	17
3.2 Fundamentals	19
3.2.1 Straw composition and biogas yield.....	19
3.2.2 Process technology of straw fermentation.....	21
3.3 Methods	27
3.3.1 Technical assessment.....	27
3.3.2 Economic assessment	27
3.4 Analysed concepts	28
3.4.1 Definition case studies.....	29
3.4.2 Economic assumptions	31
3.5 Evaluation of results	34
3.5.1 Technical assessment.....	34
3.5.2 Economic assessment (<i>LCOE</i>)	37
3.6 Conclusion and Outlook	43
4. Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration – A novel approach.....	52
4.1 Introduction.....	53
4.2 Materials and methods	56
4.2.1 Feed biomass	56
4.2.2 Primary hydrolysis (steaming)	56
4.2.3 Ultrafiltration.....	60
4.2.4 Analytical methods.....	63
4.3 Results and discussion	65
4.3.1 Primary hydrolysis (steaming)	65
4.3.2 Ultrafiltration.....	68
4.3.3 Overall discussion	72

4.4	Conclusion	73
5.	Energy-related assessment of a hemicellulose-first concept – debottlenecking of a hydrothermal wheat straw biorefinery	78
5.1	Introduction.....	79
5.2	Process analysis (reference case).....	81
5.2.1	Process Modeling	81
5.2.2	Results and discussion	83
5.3	Process improvement (alternative case).....	87
5.3.1	Experimental procedure.....	87
5.3.2	Process modeling.....	88
5.3.3	Cost analysis.....	89
5.3.4	Results and discussion	90
5.4	Overall discussion.....	97
5.5	Conclusion	98
6.	Intensification of autohydrolysis by optimizing oligomer and polymer separation at low water input: Opportunities of a hemicellulose-first concept	104
6.1	Introduction.....	105
6.2	Materials and Methods.....	107
6.2.1	Feed biomass	107
6.2.2	Autohydrolysis (steaming)	108
6.2.3	Analytical methods	111
6.2.4	Design of experiments	112
6.3	Results and discussion	113
6.3.1	Degree of solubilization.....	117
6.3.2	Yield of non-monomeric xylose	118
6.3.3	Share of non-monomeric xylose.....	119
6.3.4	Hydrolysate ash content.....	121
6.3.5	Compositional analysis.....	122
6.3.6	Overall discussion	126
6.4	Conclusion	126
7.	Ergebnissynthese	134
7.1	Techno-ökonomische Analyse der Strohvorbehandlung	134
7.2	Ressourcenschonende Vorbehandlung von Weizentroh.....	141
7.3	Hydrolysataufbereitung mit Ultrafiltration	149
7.4	Analyse und Bewertung der angepassten Vorbehandlung	155
7.5	Analyse und Bewertung der angepassten Hydrolysataufbereitung	160
7.6	Optimierung der Primärhydrolyse	166

8. Schlussbetrachtung.....	182
8.1 Prozesssynthese	182
8.2 Kritische Bewertung	186
8.3 Schlussfolgerungen und Ausblick	187
A. Anhang zu Kapitel 3	I
B. Anhang zu Kapitel 4.....	IV
C. Anhang zu Kapitel 5.....	VI
D. Anhang zu Kapitel 6.....	VIII
E. Ergänzende Ergebnisse	XV

1. Hintergrund und Stand des Wissens

Global tragen fossile Rohstoffe heute noch immer wesentlich zur Energienachfragedeckung und zur Erzeugung von Gütern bei; aktuell stammen weltweit etwa 80 % aller Rohstoffe für die Bereitstellung von Primärenergie und über 90 % der Rohstoffe für organische Chemikalien aus fossilen Quellen [1,2]. Eine steigende globale Bevölkerung und die zwingend abnehmende (fossile) Ressourcenbasis machen somit mittel- bis langfristig einen Umstieg auf erneuerbare Energien und nachwachsende Rohstoffe notwendig [3]. Insbesondere Biomasse kann bereits heute einen Teil der derzeit verwendeten fossilen Ressourcen ersetzen und spielt daher für eine Transformation zu einer post-fossilen Wirtschaft eine wichtige Rolle [3]; dies gilt auch im Zusammenhang mit den Bemühungen, Treibhausgasemissionen weiter zu senken und eine nachhaltige Kreislaufwirtschaft umzusetzen [4,5]. Doch auch die Nutzung nachwachsender Rohstoffe kann negative Konsequenzen für die Umwelt haben, da beispielsweise die Nachfrage nach biobasierten Produkten potenziell hoch ist und es somit zu Übernutzungseffekten der zur Biomasseproduktion nutzbaren natürlichen Ressourcen kommen kann. Die intensivere Nutzung landwirtschaftlicher Erzeugnisse als Rohstoffe für neue Industriezweige erfordert ggf. die Erschließung zusätzlicher Anbauflächen und die Nutzung weiterer (teilweise fossiler) Ressourcen wie Düngemittel und Wasser, die ebenfalls limitiert sind [6]. Eine deutliche Ausweitung der Biomassenutzung kann folglich lokale Umweltprobleme verschärfen und ggf. globale Probleme bei der Nahrungsmittelversorgung schaffen [7]. In der Konsequenz muss somit, mit dem Ziel einer weitergehenden nachhaltigen Nutzung biogener Stoffe bzw. für die Umsetzung einer sogenannten Bioökonomie, die Rohstoffbasis für die Bereitstellung biobasierter Produkte möglichst ohne eine signifikante zusätzliche Inanspruchnahme von Ressourcen erweitert werden [5].

In diesem Zusammenhang hat insbesondere Lignocellulose als Hauptbestandteil von sekundären Pflanzenzellwänden ein erhebliches Potenzial [8]; Lignocellulose-haltige Biomasse ist die nachwachsende Ressource mit der höchsten globalen Verfügbarkeit [3,8]. Weltweit fällt sie beispielsweise in Form von landwirtschaftlichen Nebenprodukten / Koppelprodukten (z. B. Stroh) in einer Größenordnung von mehreren 100 Mio. t/a an [9]. Bisher werden derartige Lignocellulose-Stoffströme nicht vollständig bzw. nicht effektiv genutzt [10]; teilweise werden nutzbare Pflanzenreste mithilfe von offenem Feuer (beispielsweise auf den Feldern) verbrannt und stellen somit zudem eine lokale Umweltbelastung durch die Bildung von Abgasen dar [11,12]. Eine effektivere technische Nutzung derartiger Lignocellulose-Stoffströme bietet folglich positive Synergien und kann dadurch die gesellschaftliche Akzeptanz eines Umstiegs auf biobasierte Produkte fördern [13].

Lignocellulose ist ein heterogen aufgebauter organischer Rohstoff und kommt vor allem in verholzten Pflanzenteilen vor [14]. Da die Lignocellulose Pflanzen u. a. vor Umwelteinflüssen schützt und ihnen Struktur und Festigkeit verleiht, ist sie entsprechend robust und chemisch relativ stabil (d. h. schlecht biologisch abbaubar), dementsprechend hoch ist der technische Aufwand einer Weiterverarbeitung von Lignocellulose im Hinblick auf eine anschließende technische Nutzbarmachung einzelner Lignocellulose-Komponenten [8]. Dies kann die Umsetzung der Konzepte im kommerziellen / industriellen Umfeld erschweren oder sogar verhindern [15]. Diese Bedingungen machen weitere Forschungsanstrengungen mit dem Ziel einer effektiven Verwertung der Lignocellulose notwendig.

In diesem Zusammenhang sollen Bioraffinerien eine möglichst vollständige Nutzung der jeweils eingesetzten nachwachsenden Rohstoffe bei einem möglichst geringen Aufwand und unter ökonomisch tragbaren Bedingungen ermöglichen [13]. Potenziell (laut der entsprechenden Roadmap der Bundesregierung [13]) sollen derartige Bioraffinerien zukünftig einen Teil der konventionellen, auf fossilen Rohstoffen basierenden Bereitstellungsketten und Raffinerien ersetzen, da sie sowohl Biokraftstoffe als auch biobasierte Produkte in gekoppelten Prozessen bereitstellen können.

Vor diesem Hintergrund adressiert die vorliegende kumulative Dissertation die Nutzung von Lignocellulose in Bioraffinerien und zeigt Lösungsansätze für einige mit ihrer Nutzbarmachung verbundene Herausforderungen auf. Dazu wird nachfolgend zunächst der Stand des Wissens in Bezug auf die Nutzung von Lignocellulose in Bioraffinerien dargestellt. Anschließend werden die daraus resultierenden Herausforderungen und die erkennbaren Forschungslücken aufgezeigt und diskutiert, damit aufbauend darauf das übergeordnete Ziel dieser Arbeit abgeleitet werden kann.

1.1 Lignocellulose

Lignocellulose ist ein wesentlicher Bestandteil der sekundären Zellwand von vor allem verholzten Pflanzenteilen und ist somit Hauptbestandteil von entsprechendem Halmgut und Holz. Lignocellulose ist eine strukturgebende Zellwandkomponente und verleiht den verholzten Pflanzenteilen eine vergleichsweise hohe Zug- und Bruchfestigkeit. Verholzte Zellwände schützen somit die Pflanzen (Zellen) vor Witterungseinflüssen und machen sie vergleichsweise widerstandsfähig gegenüber einem biologischen Abbau (d. h. sie sind robust bzw. relativ persistent) [16].

Diese Eigenschaften sind im Wesentlichen durch die makromolekulare Beschaffenheit der Lignocellulose bedingt. Sie besteht hauptsächlich aus den drei miteinander unterschiedlich stark vernetzten Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Die spezifische Zusammensetzung und Beschaffenheit ist dabei von vielen Faktoren (u. a. der Pflanzenart, dem Pflanzenteil, dem Pflanzenalter, den Wachstums- und Witterungsbedingungen) abhängig. Abb. 1.1 zeigt eine schematische Darstellung einer hypothetischen Lignocellulosestruktur als Computermodell.

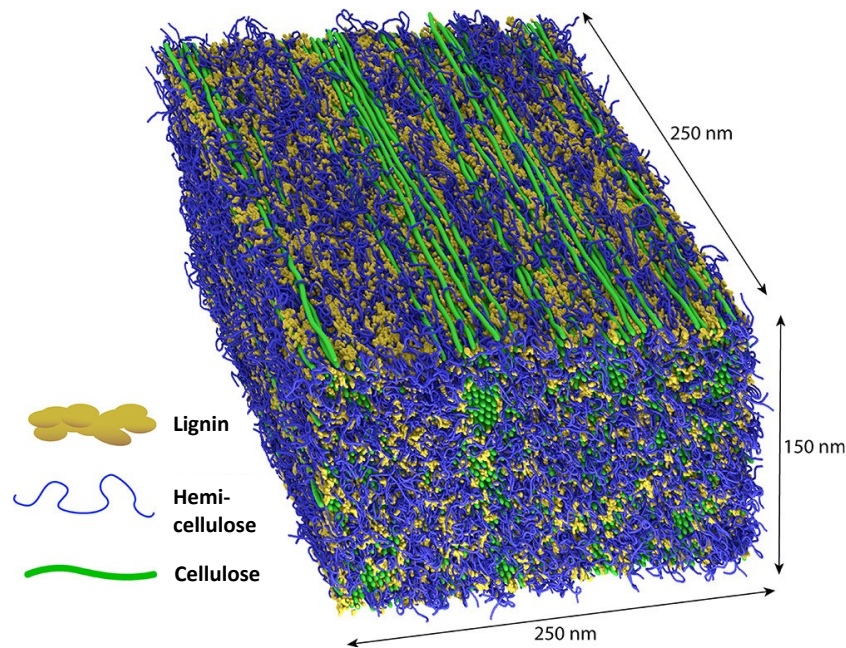


Abb. 1.1: Hypothetisches, computergeneriertes Modell einer sekundären Pflanzenzellwand aus den drei Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin (verändert nach [14]).

- **Cellulose.** Cellulose ist ein lineares (teilweise kristallines) Homopolymer und besteht stets aus β -1,4-glykosidisch verknüpften D-Glucose-Monomeren. Nach Abb. 1.1 bilden die linearen Cellulose-Moleküle sogenannte Fibrillen-Strukturen (grün). Durch die lineare Struktur und eine vergleichsweise große molare Masse (von bis zu einigen Millionen g/mol) können sich einzelne Cellulose-Makromoleküle aneinander anlagern und Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden; dies macht die Cellulose nicht nur widerstandsfähig gegenüber einem potenziellen enzymatischen Abbau, sondern bedingt auch ihre geringe Löslichkeit in polaren und organischen Lösemitteln. Cellulose beeinflusst durch ihre Struktur erheblich die mechanischen Eigenschaften der Biomasse (vor allem die Zug- und Reißfestigkeit) und macht häufig den größten Anteil der drei Biopolymere in der Lignocellulose aus.
- **Lignin.** Lignin ist ein stark verzweigtes Heteropolymer und besteht im Unterschied zu Cellulose und Hemicellulose (die Kohlenhydrate darstellen) aus aromatischen Grundbausteinen. Im Wesentlichen kommen die drei Phenylpropanoide Coniferylalkohol, p-Cumarylalkohol und Sinapylalkohol als polymerisierte Wiederholungseinheiten im Lignin vor [17]. Diese enthalten in ihrer molekularen Struktur jeweils einen Benzolring und eine Propyl-Seitenkette; dies macht Lignin zur bedeutendsten nachwachsenden Quelle für aromatische Verbindungen [18]. Der Polymerisationsgrad und die native Struktur von Lignin ist von vielen Einflussfaktoren abhängig und ist allg. schwer zu bestimmen (d. h. viele Verfahren zur Behandlung und Extraktion verändern die native Struktur des Lignins vor der eigentlichen Analyse) [19]. Die gewichtsmittlere molare Masse ist wesentlich geringer als bei der Cellulose und liegt je nach Bestimmungsverfahren bei technischen Ligninen (d. h. nach einem geeigneten Extraktionsverfahren) typischerweise zwischen 4 000 und über 20 000 g/mol; dabei werden bei hoher Polydispersität stets auch Moleküle mit etwa 100 g/mol detektiert [19]. Lignin wird bei der Verholzung der Pflanzen in der sekundären Zellwand zwischen den Cellulose-Fibrillen eingelagert (Abb. 1.1) und beeinflusst damit im Wesentlichen die Druckfestigkeit und Steifigkeit der jeweiligen Biomasse [18]. Eine wichtige Funktion

des Lignins bei der Verholzung ist die Bereitstellung von hydrophoben Strukturen in der verholzten Biomasse [17,20].

- Hemicellulose. Hemicellulose ist ein Überbegriff für unterschiedliche, (teilweise) stark verzweigte Heteropolymere die, wie die Cellulose, zu den Kohlenhydraten gehören. Anders als beim Lignin sind bei den Hemicellulosen meist eine charakteristische Hauptkette (Backbone) und unterschiedlich strukturierte Seitenketten vorhanden. Im Unterschied zur Cellulose kommen in den Hemicellulosen neben Hexosen (d. h. Monosaccharide mit sechs Kohlenstoffatomen) auch Pentosen (d. h. Monosaccharide mit fünf Kohlenstoffatomen) und Uronsäuren in den Seitenketten vor [21]. Diese Seitenketten können zudem unterschiedlich stark acetyliert bzw. methyliert sein. Die Zusammensetzung der Hemicellulose-Struktur ist dabei von biologischen und äußeren Faktoren abhängig. Hemicellulosen werden nach der Zusammensetzung der Hauptkette unterschieden [22]. Dabei kommen hauptsächlich die Monosaccharide Xylose, Glucose, Mannose, Arabinose und Galaktose sowie einige organische Säuren in den Strukturen vor. Die Hauptkette besteht aus β -1,4-glykosidisch verknüpften Monomeren [21]. Je nach Analyseverfahren und Ursprung der Probe wurden gewichtsmittlere molare Massen von 5 000 bis $> 2\,000\,000$ g/mol für Hemicellulosen ermittelt [21]. In den meisten untersuchten Fällen ist der Polymerisationsgrad der Hemicellulose deutlich geringer als der der Cellulose [21]. Hemicellulose bildet Wasserstoffbrückenbindungen zur Cellulose aus und ist teilweise kovalent (über Ester-Bindungen) an andere Strukturen der (sekundären) Zellwand wie Lignin, Pektin oder Proteine gebunden [21]. Durch die Quervernetzung der unterschiedlichen Zellwandstrukturen verstärkt die Hemicellulose die Lignocellulose-Struktur bzw. die (sekundäre) Zellwand und schützt vermutlich die Cellulose-Fibrillen bei mechanischer Beanspruchung [22].

Lignocellulose ist als Hauptbestandteil verholzter Biomasse global der nachwachsende Rohstoff mit der absolut höchsten Verfügbarkeit. Das Potenzial verholzter Biomasse setzt sich dabei aus Holz (z. B. Rundholz, Restholz, Altholz) und aus Halmgut (d. h. Stroh, Schilf, Bagasse) zusammen [23]. Wichtige z. T. noch unerschlossene bzw. nicht effizient genutzte und damit teilweise noch verfügbare Quellen für Lignocellulose sind folglich auch Rückstände und Nebenprodukte aus der Holzwirtschaft, agrarische Nebenströme und Teile der kommunalen organischen Feststoffabfälle [24]. Schätzungen zufolge lag die global nicht effektiv genutzte Lignocellulose-Menge allein für landwirtschaftliche Nebenströme (u. a. Stroh, Bagasse) bei etwa 1,5 Mrd. t/a (Trockenmasse) [9,10,25]. Die tatsächlich anfallende und nachhaltig nutzbare Menge an Lignocellulose ist insgesamt schwer zu bestimmen, da sie von sehr vielen Faktoren (u. a. der nutzbaren Ackerfläche, der Nutzkultur, den klimatischen Bedingungen) bestimmt wird [8,26].

In Abhängigkeit vom Ursprung bzw. der Quelle variiert auch die Zusammensetzung der Lignocellulose. Vor allem die jeweiligen Anteile der drei Biopolymere und die Struktur des Lignins und der Hemicellulose können sich dabei z. T. erheblich unterscheiden [21]. In der heterogen zusammengesetzten Hemicellulose können zudem unterschiedliche Monomere vorkommen. Diese Unterschiede können sich auf die lokale Verfügbarkeit von bestimmten Monomeren zur stofflichen Nutzung auswirken (d. h. unterschiedliche Zusammensetzung z. B. von Laub- und Nadelholz sowie von Stroh und Schilf). Damit ist bei Lignocellulose insgesamt von einer globalen Verfügbarkeit mit einer deutlich schwankenden Zusammensetzung auszugehen [10,27]. Beispielsweise dominiert in Europa bei der

Verfügbarkeit nicht effektiv genutzter Lignocellulose Getreidestroh (vor allem Weizenstroh) mit geschätzten 200 Mio. t/a (Trockenmasse) [10]. Vorteile derartiger landwirtschaftlicher Nebenprodukt-Stoffströme sind eine flächenneutrale Verfügbarkeit, meist eine geringe konkurrierende Nutzung und eine vergleichsweise einfache Integration in die schon vorhandenen und z. T. bereits großtechnisch umgesetzten Bereitstellungsketten, da sie als Koppelprodukte geerntet werden können. Aus ökologischen Gründen kann nicht das ganze Potenzial von Stroh-Lignocellulose technisch genutzt werden, da sie ein wesentlicher Bestandteil der Nährstoffkreisläufe im (Humus-)Boden ist und als organische Kohlenstoffquelle (vor allem Lignin) einen wichtigen Faktor für die langfristige Bodenfruchtbarkeit darstellt [28]. Dennoch könnten beispielsweise in Deutschland studienübergreifend von den 33 bis 38 Mio. t/a (Frischmasse) an insgesamt anfallendem Stroh (hauptsächlich Weizenstroh) im Bezugsjahr 2015 schätzungsweise 5 bis 13 Mio. t/a (Frischmasse) technisch genutzt werden [29].

Damit ist Lignocellulose bereits heute in signifikanten Mengen vorhanden. Soll sie kommerziell weitergehend genutzt werden, muss dies ökonomisch effizient und ökologisch nachhaltig realisiert werden. Trotz der erwarteten globalen Produktionssteigerungen an (Rückstands-)Lignocellulose als Koppelprodukt der Nahrungsmittelproduktion ist aufgrund der forcierten Umstellung von fossilen auf erneuerbare Rohstoffe und der angestrebten Bioökonomie – als Teil einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft – in Zukunft von einer potenziell weitergehenden Konkurrenznutzung auszugehen.

1.2 Bioraffinerien

Als Bioraffinerien werden generell technische Anlagen zur möglichst vollständigen Verwertung von Biomasse als Rohstoff verstanden. Bisher gibt es jedoch noch keine eindeutige Abgrenzung oder Definition des Begriffes „Bioraffinerie“. Die wesentliche Aufgabe einer derartigen Bioraffinerie ist jedoch – und das ist in der Literatur weitgehend unstrittig – die Verwertung unterschiedlichster nachwachsender Rohstoffe zur Bereitstellung eines möglichst breiten Spektrums an marktgängigen biobasierten Produkten im Sinne der angestrebten Kreislaufwirtschaft. Dabei sollen von diesen Anlagen zudem eine Reihe von Randbedingungen eingehalten bzw. Anforderungen erfüllt werden, die in Deutschland u. a. in der „Bioraffinerie Roadmap“ dokumentiert sind [13]. Demnach schließt die Verfahrenskette einer Bioraffinerie mindestens Anlagen für die Aufbereitung der Biomasse, die Auftrennung einzelner Biomassekomponenten (Primärraffination) sowie nachfolgende Konversions- und Veredlungsverfahren (Sekundärraffination) mit ein. Abb. 1.2 zeigt eine schematische Darstellung einer derartigen Verfahrenskette mit den Grundelementen einer Bioraffinerie in Analogie zu etablierten Erdölraffinerien. Als Rohstoffe können folglich alle Arten von biogenen Materialien wie Gräser, Holz, Algen, Gülle, Molke, Treber, Altöl usw. dienen. Danach können sowohl eine Primärraffination als auch die (Sekundär-)Konversionen und weitergehende Produktveredelungen in mehreren Stufen bzw. Verfahrensschritten ablaufen (punktierte Pfeile).

- Die sogenannte Primärraffination hat zum Ziel, den biogenen Rohstoff (nach einer geeigneten Vorbereitung) aufzuschließen und ihn in einzelne Fraktionen (auch Plattformen genannt) aufzutrennen. Diese Fraktionierung ist notwendig, da eine effektive Nutzung der einzelnen Fraktionen oder Plattformen bei biogenen Rohstoffen (d. h. ausreichende Produktausbeute und Wertschöpfung im Verhältnis zum Produktionsaufwand) oft nur getrennt voneinander möglich ist.
- In der/den daran anschließenden Sekundärraffination/-en werden die jeweiligen Fraktionen in speziell darauf ausgerichteten Verarbeitungspfaden weitergehend aufbereitet, (weiter-)verarbeitet

und anschließend auf die benötigte / geforderte Qualität veredelt. Auf jeder Verarbeitungsebene können dabei Koppelprodukte entstehen; diese können sowohl problematisch sein (d. h. aufwändig zu entsorgen), wie im Fall von chemischen Hilfsstoffen, als auch Synergien bieten (z. B. proteinreiche Schrote nach der Pressung und Extraktion von Ölsaaten).

Durch die große Vielfalt der potenziell nutzbaren Rohstoffe und die Vielzahl an möglichen Prozessschritten wurden in Folge einer forcierten und langjährigen Forschung viele verschiedene Bioraffineriekonzepte entwickelt. Eine Möglichkeit, diese Konzepte zu strukturieren, ist die Differenzierung nach Generationen in Abhängigkeit von der Art der genutzten Rohstoffe.

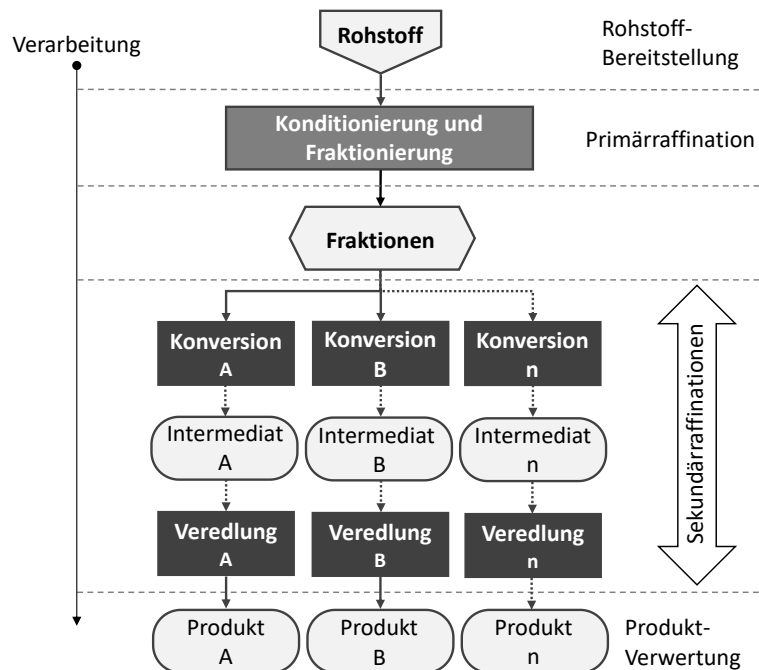


Abb. 1.2: Vereinfachtes Fließschema einer Bioraffinerie. Die Darstellung ist angelehnt an eine konventionelle Erdölraffinerie mit Zuordnung der Verarbeitungsabschnitte (verändern nach [13]). Gepunktete Pfeile stellen ggf. mehrere Verarbeitungsschritte dar.

1. Generation. Bioraffinerien der sogenannten ersten Generation nutzen biogene Rohstoffe, die hohe Anteile an biologisch leicht abbaubaren Komponenten haben (z. B. Zucker, Stärke oder Lipide). Diese werden aus Pflanzen / Pflanzenkomponenten nach der Primärraffination in einer für die folgende Konversion verfügbaren / nutzbaren Form bereitgestellt. In der anschließenden Sekundärraffination werden dabei z. B. für die Bioethanol-Produktion die alkoholische Gärung (z. B. mit *Sacharomyces cerevisiae*) und für Biodiesel die Umesterung der Pflanzenöle mit Methanol genutzt. Nach dem heutigen Stand der Technik ist für viele derartiger Bioraffineriekonzepte der 1. Generation bereits ein Technologiereifegrad (Technology Readiness Level (TRL)) von 9 erreicht; d. h. sie werden global unter kommerziellen Bedingungen umgesetzt [4]. Bisher werden damit vor allem Produkte für den Energiemarkt wie beispielsweise Bioethanol aus Stärke- und Zuckerhaltiger Biomasse sowie Biodiesel aus Pflanzenölen hergestellt. Obwohl diese Konzepte technologisch und kommerziell umgesetzt werden, stoßen sie aufgrund der Rohstoff-Konkurrenz zum Lebensmittelmarkt auf Kritik und haben – zumindest in der EU – i. Allg. nur eine geringe gesellschaftliche Akzeptanz. Obwohl es nachhaltig nutzbare, jährlich anfallende Stoffströme aus dem Agrarsektor in Form von nicht für den Lebensmittelmarkt geeigneten Erntemengen gibt, ist das weitere Ausbaupotenzial für diese Art von Bioraffinerien limitiert [3,8].

Nächste Generation(en). Bioraffinerien der nächsten Generation nutzen nicht unmittelbar Futter- oder Nahrungsmittel-taugliche biogene Rohstoffe; d. h. sie verwenden als Rohstoff Lignocellulose-basierte oder feuchte Biomasse (z. B. Gräser oder Grünschnitt) [13]. Auch biogene Rückstände, Nebenprodukte und/oder organische Abfälle (z. B. Schalenreste, Molke, Treber, Schlempe) zählen zu den Rohstoffen für derartige Bioraffinerien der nächsten Generation [13]. Da letztere Stoffströme bezüglich der global anfallenden Mengen ebenfalls tendenziell begrenzt sind und damit für einen potenziellen Technologiehochlauf eine weniger wichtige Rolle spielen dürften, wird hier unter einer Bioraffinerie der „nächsten“ Generation stets eine auf Lignocellulose basierende Bioraffinerie verstanden. Für eine effektive (d. h. möglichst vollständige) Verwertung in derartigen Bioraffinerien muss die Lignocellulose durch geeignete Verfahren in einer Primärhydrolyse aufgeschlossen und fraktioniert werden. Dies ist für eine vollständige Verwertung zwingend erforderlich, da Lignocellulose aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose und Lignin besteht, die in einer festen und widerstandsfähigen Struktur miteinander verbunden sind (Kapitel 1.1). Diese Primärhydrolyse ist der erste Trennschritt der Primärraffination und beeinflusst oft, in welcher Form die jeweilige Fraktion vorliegt und wie die anschließende Sekundärraffination aussehen muss. Somit ist sie für den Gesamterfolg eines Bioraffineriekonzeptes entscheidend. Verschiedene Aufschlussverfahren für die Primärhydrolyse und ihre Kombinationen wurden bereits erforscht und bewertet. Die Aufschlussmethoden für die Primärhydrolyse lassen sich beispielsweise in die folgenden Kategorien gliedern [8].

- Physikalische Verfahren (z. B. Zerkleinerung, Kavitation, Bestrahlung, Beschallung)
- Chemische Verfahren (z. B. Behandlung mit Säuren, Alkali, organischen Lösemitteln)
- Thermochemische Verfahren (z. B. Heißwasserhydrolyse, Dampfexplosion, Pyrolyse)
- Biologische bzw. biotechnologische Verfahren (z. B. mit Pilzen, Bakterien, Enzymen)

Diese dadurch fraktionierten Biopolymere können dann in der Sekundärraffination getrennt voneinander effektiv (weiter-)verarbeitet und (ggf. auch stofflich) genutzt werden. Die heterogene Zusammensetzung der Lignocellulose und ihre biochemische und mechanische Widerstandsfähigkeit führen dazu, dass der prozesstechnische und (spezifische) energetische Aufwand für den Aufschluss und die Verarbeitung der Lignocellulose-Rohstoffe größer ist, als beispielsweise bei den Rohstoffen für Bioraffinerien der ersten Generation (d. h. biologisch leicht abbaubare Pflanzenkomponenten wie z. B. Stärke und Öle).

Neben der seit Jahrtausenden etablierten Anwendung u. a. als Bau- oder Festbrennstoff (vor allem Holz) könnte das erhebliche Potenzial der Lignocellulose-haltigen Rohstoffe mithilfe von Bioraffinerien durch weitergehende Aufbereitung in über die bisherige Nutzung deutlich hinausgehenden stofflichen und energetischen Märkten eingesetzt werden (und dadurch die derzeit primär genutzten fossilen Rohstoffe entsprechend substituieren) [13]; dadurch könnte Lignocellulose-haltige Biomasse als Rohstoff in Bioraffinerien zur Lösung vieler Klima- und Umweltprobleme beitragen [5]. Dabei können Produkte derartiger Bioraffinerien der nächsten Generation in Abhängigkeit von der Kombination der jeweils eingesetzten Aufschluss- und Umwandlungsverfahren stofflich, energetisch und/oder als Nahrungs- und Futtermittel genutzt werden.

Bisher fokussieren sich die vorhandenen Bioraffineriekonzepte zur Nutzung von Lignocellulose stark auf ihre Fraktionierung und die anschließende Bereitstellung möglichst einfacher Kohlenhydrate als

Intermediate für eine nachfolgende Veredlung z. B. zu Biokraftstoffen oder Substraten für eine anschließende anaerobe Fermentation [25,30]. Während die Cellulose als Homopolymer bereits heute erfolgreich (sowohl stofflich als auch energetisch) genutzt werden kann [31], fehlen für die heterogenen Polymere Hemicellulose und Lignin bisher großtechnisch umgesetzte und skalierbare (stoffliche) Nutzungsmöglichkeiten mit einer unter kommerziellen Gesichtspunkten darstellbaren Wertschöpfung [32,33]. Diese ist für eine erfolgreiche Umsetzung von Multi-Produkt-Bioraffinerien aber essentiell; dies wurde daher auch in der Bioraffinerie-Roadmap und in der einschlägigen Literatur vielfach adressiert [13,25].

1.3 Herausforderungen von Lignocellulose-Bioraffinerien

Im Vergleich zu Bioraffinerien der ersten Generation können Lignocellulose-Bioraffinerien in Bezug auf die umweltfreundliche und nachhaltige Bereitstellung von Produkten erhebliche Vorteile bieten. Dies gilt jedoch nur, wenn die wesentlich widerstandsfähigere / robustere Lignocellulose auch ressourcenschonend aufgeschlossen und fraktioniert werden kann. Diese Herausforderung ist trotz jahrzehntelanger Forschung bisher weitgehend ungelöst; ein am Markt erkennbarer Durchbruch in der entsprechenden Industrie – und damit unter kommerziellen Gesichtspunkten – ist nicht erkennbar [25,34]. Ansätze, verschiedene technische Möglichkeiten für eine effektive (ökonomisch tragfähige) stoffliche Verwertung von Lignocellulose so zu kombinieren, dass diese skalierbar und damit für die Umsetzung in einem großtechnischen Maßstab geeignet sind, liegen bisher nur eingeschränkt vor [34]. Auch können z. T. vorhandene Konzepte, die im Labormaßstab vielversprechend erscheinen (TRL von 4 bis 5), nur bedingt in einem hoch-kompetitiven industriellen Umfeld und damit am Markt umgesetzt werden [25]. Derartige Herausforderungen haben einen Technologiehochlauf solcher Lignocellulose-Bioraffinerien bis zum heutigen Tag erschwert bzw. letztlich verhindert [35].

Da jedoch Lignocellulose-Bioraffinerien bereits seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten sind, können unter Berücksichtigung des sich weiterentwickelnden aktuellen Standes des Wissens bzw. der Technik einige Bedingungen weitergehend konkretisiert werden, die für einen erfolgreichen Technologiehochlauf aus heutiger Sicht erforderlich erscheinen. Daraus lassen sich die folgenden Randbedingungen für die Entwicklung eines nachhaltigen und konkurrenzfähigen Lignocellulose-Nutzungskonzeptes im Rahmen von Bioraffinerien der nächsten Generation ableiten.

- Eine ganzheitliche Verwertung der eingesetzten Lignocellulose-Biomasse und eine vollständige Nutzung aller daraus erzeugten Fraktionen muss angestrebt werden; Abfallstoffströme sollen möglichst vollständig vermieden oder weitgehend reduziert werden.
- Da es bereits vielzählige Anwendungsmöglichkeiten (mit teilweise hoher Wertschöpfung) für Cellulose gibt, sollte ein Schwerpunkt auf die Entwicklung effektiver Möglichkeiten zur Wertschöpfung aus der Lignin- und Hemicellulosefraktion gelegt werden.
- Derartige neue bzw. erweiterte Nutzungskonzepte sollten etablierte technische Nutzungsmöglichkeiten für Cellulose, Hemicellulose und Lignin nicht behindern bzw. negativ beeinflussen, um weiterhin die Kaskadennutzung der Rohstoffe zu ermöglichen (d. h. Add-on-Ansatz).
- Eine potenzielle großtechnische Umsetzung ist nur durch eine kontinuierliche Prozessführung und durch problemlos skalierbare Prozessschritte, die Skaleneffekte erlauben, möglich [36].
- Eine hohe technische Komplexität der Produktionsprozesse ist typischerweise eine bedeutende Herausforderung für skalierbare Prozesse und einen entsprechenden Technologiehochlauf (unter

kommerziellen Gesichtspunkten) [34]; d. h. eine möglichst geringe Komplexität und eine klar begrenzte Anzahl an Prozessschritten muss angestrebt werden [36].

- Bioraffineriekonzepte können nur wirtschaftlich darstellbar sein, wenn die Nutzung von Ressourcen in Form von u. a. Ackerland, Süßwasser, Chemikalien, Enzymen und Hilfsenergie möglichst minimiert wird (d. h. ressourcenschonende Umsetzung).

Skalierbare kontinuierliche Prozesse, die eine effektive und vollständige Nutzung aller Fraktionen der Lignocellulose mit einer hohen Wertschöpfung unter ökonomisch vertretbaren Bedingungen ermöglichen, würden die Markteinführung von biobasierten Produkten aus Lignocellulose-Bioraffinerien verbessern. Deshalb muss eine weiterführende Forschung diese offenen Punkte adressieren.

Literatur

- [1] IEA, World – World Energy Balances: Overview – Analysis - IEA, 2021. <https://www.iea.org/reports/world-energy-balances-overview> (accessed 14 May 2024).
- [2] L.A. Pfaltzgraff, J.H. Clark, 1 - Green chemistry, biorefineries and second generation strategies for re-use of waste: an overview, in: K. Waldron (Ed.), *Advances in biorefineries: Biomass and waste supply chain exploitation*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2014, pp. 3–33.
- [3] N.S. Bentsen, C. Felby, B.J. Thorsen, Agricultural residue production and potentials for energy and materials services, *Progress in Energy and Combustion Science* 40 (2014) 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.003>.
- [4] U. Neuling, M. Kaltschmitt, Review of biofuel production – feedstock, processes and markets, *Journal of Oil Palm Research* 29 (2017) 137–167. <https://doi.org/10.21894/jopr.2017.2902.01>.
- [5] EU, European Commission, Directorate-General for Research, Innovation, A sustainable bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment updated bioeconomy strategy, 2018.
- [6] FAOSTAT, Agricultural land: Share in land area by country. Average 1961 - 2021, 2024. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/RL/visualize> (accessed 10 May 2024).
- [7] FAO, IFAD, UNICEF, WFP and WHO, *The State of Food Security and Nutrition in the World 2023: Urbanization, agrifood systems transformation and healthy diets across the rural–urban continuum.*, FAO; IFAD; UNICEF; WFP; WHO, Rome, 2023.
- [8] H. Zabed, J.N. Sahu, A.N. Boyce, G. Faruq, Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016) 751–774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>.
- [9] M. Mujtaba, L. Fernandes Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S.M. Savassa, G. Araujo de Medeiros, do Espírito Santo Pereira, Anderson, S.D. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics, *Journal of Cleaner Production* 402 (2023) 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
- [10] S. Kim, B.E. Dale, Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues, *Biomass and Bioenergy* 26 (2004) 361–375. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.08.002>.
- [11] FAOSTAT, Emissions from crops: Emissions of greenhouse gases from burning crop residues. Emissions (N₂O) by country, 2021. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/GCE/visualize> (accessed 10 May 2024).
- [12] Arindam Datta, Mrinal A. Emmanuel, N. K. Ram, Sunil Dhingra, *Crop residue management: solution to achieve better air quality*, 2020. <https://www.teriin.org/sites/default/files/2020-01/crop-residue-management.pdf>.
- [13] BMELV, *Roadmap Bioraffinerien im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe* (2012).
- [14] P.N. Ciesielski, M.B. Pecha, A.M. Lattanzi, V.S. Bharadwaj, M.F. Crowley, L. Bu, J.V. Vermaas, K.X. Steirer, M.F. Crowley, *Advances in Multiscale Modeling of Lignocellulosic Biomass*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2020) 3512–3531. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07415>.

- [15] M. Kaltschmitt, W. Streicher (Eds.), *Regenerative Energien in Österreich: Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalysen, Potenziale, Nutzung*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 2009.
- [16] T.W. Jeffries, Biodegradation of lignin and hemicelluloses, in: C. Ratledge (Ed.), *Biochemistry of Microbial Degradation*, Springer Verlag, Dordrecht, 2013, pp. 233–277.
- [17] W. Boerjan, J. Ralph, M. Baucher, Lignin biosynthesis, *Annual Review of Plant Biology* 54 (2003) 519–546. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938>.
- [18] *Lignin: properties and materials*, 1989.
- [19] S. Baumberger, A. Abaecherli, M. Fasching, G. Gellerstedt, R. Gosselink, B. Hortling, J. Li, B. Saake, E. de Jong, Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method, *1437-434X 61* (2007) 459–468. <https://doi.org/10.1515/HF.2007.074>.
- [20] *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*, 1971. <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/19710606869>.
- [21] A. Ebringerová, Z. Hromádková, T. Heinze, Hemicellulose, in: T. Heinze (Ed.), *Polysaccharides I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1–67.
- [22] H.V. Scheller, P. Ulvskov, Hemicelluloses, *Annual Review of Plant Biology* 61 (2010) 263–289. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>.
- [23] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer (Eds.), *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3rd ed., Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2016.
- [24] Dahunsi, O. S., & Enyinnaya, M., The bioenergy potentials of lignocelluloses, *Energy Conversion - Current Technologies and Future Trends* 93 (2019).
- [25] N. Singh, R.R. Singhania, P.S. Nigam, C.-D. Dong, A.K. Patel, M. Puri, Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives, *Bioresource Technology* 344 (2022) 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.
- [26] P. Moodley, C. Trois, Lignocellulosic biorefineries: the path forward, in: *Sustainable Biofuels*, Elsevier, 2021, pp. 21–42.
- [27] M. Kaltschmitt, W. Streicher, *Energie aus Biomasse*, in: M. Kaltschmitt, W. Streicher (Eds.), *Regenerative Energien in Österreich: Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalysen, Potenziale, Nutzung*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 2009, pp. 339–532.
- [28] J.K. Saini, R. Saini, L. Tewari, Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments, *3 Biotech* 5 (2015) 337–353. <https://doi.org/10.1007/s13205-014-0246-5>.
- [29] DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, *Der Strohmarkt in Deutschland: Marktschreier 4.0* (2019).
- [30] Z. Zhou, D. Liu, X. Zhao, Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 146 (2021) 111169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111169>.
- [31] A. Etale, A.J. Onyianta, S.R. Turner, S.J. Eichhorn, Cellulose: A Review of Water Interactions, Applications in Composites, and Water Treatment, *Chemical Reviews* 123 (2023) 2016–2048. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00477>.

- [32] G.W. Park, G. Gong, J.C. Joo, J. Song, J. Lee, J.-P. Lee, H.T. Kim, M.H. Ryu, R. Sirohi, X. Zhuang, K. Min, Recent progress and challenges in biological degradation and biotechnological valorization of lignin as an emerging source of bioenergy: A state-of-the-art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 157 (2022) 112025. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112025>.
- [33] M.F. Qaseem, H. Shaheen, A.-M. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144 (2021) 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
- [34] Z. Usmani, M. Sharma, A.K. Awasthi, T. Lukk, M.G. Tuohy, L. Gong, P. Nguyen-Tri, A.D. Goddard, R.M. Bill, S. Nayak, V.K. Gupta, Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 148 (2021) 111258. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258>.
- [35] H.A. Ruiz, W.G. Sganzerla, V. Larnaudie, R.J. Veersma, G. van Erven, Shiva, L.J. Ríos-González, R.M. Rodríguez-Jasso, G. Rosero-Chasoy, M.D. Ferrari, M.A. Kabel, T. Forster-Carneiro, C. Lareo, Advances in process design, techno-economic assessment and environmental aspects for hydrothermal pretreatment in the fractionation of biomass under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 369 (2023) 128469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128469>.
- [36] C.D. Pinales-Márquez, R.M. Rodríguez-Jasso, R.G. Araújo, A. Loredó-Treviño, D. Nabarlatz, B. Gullón, H.A. Ruiz, Circular bioeconomy and integrated biorefinery in the production of xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A review, *Industrial Crops and Products* 162 (2021) 113274. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113274>.

2. Zielsetzung und Aufbau

In diesem Kapitel werden die überordnete Zielsetzung und die daraus folgenden Teilziele definiert. Anschließend wird der Aufbau der Arbeit vorgestellt.

2.1 Zielsetzung

Vor dem Hintergrund der noch gegebenen Herausforderungen im Bereich der Lignocellulose-Bioraffinerien (Kapitel 1.3) ist es das übergeordnete Ziel dieser Arbeit, ein potenziell (technisch, energetisch und ökonomisch) vorteilhaftes Bioraffinerie-basiertes Nutzungskonzept für Weizenstroh (*Triticum sp.*) zu entwickeln. Dazu sollen bisher weitgehend ungelöste Herausforderungen einer Lignocellulose-Bioraffinerie im Hinblick auf eine verbesserte Wertschöpfung speziell aus Hemicellulose erarbeitet und bewertet werden.

Zur Erreichung dieses übergeordneten Zieles werden die folgenden Teilziele definiert. Die damit jeweils verbundenen Forschungsfragen werden in entsprechenden Publikationen vertieft untersucht und umfassend diskutiert.

1. Analyse und Bewertung gängiger Vorbehandlungsmethoden für Weizenstroh und Ableitung von Anforderungen an ein alternatives (optimiertes) Nutzungskonzept im Hinblick auf die identifizierten Herausforderungen in Kapitel 1.3.
2. Konzeptionierung und experimentelle Untersuchung einer geeigneten, ressourcenschonenden Vorbehandlung für Weizenstroh, die eine technische Umsetzung der definierten Anforderungen erlaubt und die Abtrennung von Hemicellulose aus Lignocellulose ermöglicht.
3. Konzeptionierung und experimentelle Untersuchung der technischen Möglichkeiten einer energieeffizienten Aufbereitung der abgetrennten Hemicellulose für die Umsetzung der definierten Anforderungen nach der Vorbehandlung.
4. Analyse und Bewertung der untersuchten Vorbehandlung mit einer konventionellen Hemicelluloseaufbereitung.
5. Analyse und Bewertung der untersuchten Vorbehandlung in Kombination mit einer nachgeschalteten Hemicelluloseaufbereitung im Rahmen eines Gesamtsystemansatzes als Teil einer entsprechenden Bioraffinerie.
6. Optimierung der Vorbehandlung für die Umsetzung der definierten Anforderungen.

2.2 Aufbau

Die Gesamtstruktur zur Bearbeitung dieser Zielsetzung zeigt Abb. 2.1. Den Kern der Arbeit bilden demnach die in begutachteten Fachzeitschriften vorgelegten Artikel (Abb. 2.1, dunkelgrau). Diese Fachartikel bauen auf den Erkenntnissen aus den jeweiligen Vorarbeiten auf und adressieren jeweils Teilziele der übergeordneten Zielsetzung. Dabei werden die folgenden Themen im Detail behandelt.

- Kapitel 1 stellt den Stand des Wissens in Bezug auf die übergeordnete Problemstellung dar und leitet die konkreten Forschungs Herausforderungen ab.
- Kapitel 2 definiert das Ziel der Arbeit; außerdem werden die Kapitelinhalte und die Inhalte der wissenschaftlichen Publikationen in Kurzform in die Gesamtstruktur der Arbeit eingeordnet.
- In Kapitel 3 bzw. der zugrundeliegenden Publikation geht es um den Vergleich von unterschiedlichen, geeigneten Vorbehandlungsmethoden für Weizenstroh-Lignocellulose nach einer Datenerhebung und um eine entsprechende Bewertung dieser Vorbehandlungsoptionen. Dafür werden geeignete technische und ökonomische Parameter definiert und am Beispiel der Biogasbereitstellung aus Weizenstroh verglichen. Parallel dazu werden die Vor- und Nachteile der Vorbehandlungsmethoden „mechanische Vorbehandlung“, „Dampfexplosion“ und „alkalische Imprägnierung“ in Bezug auf die Lignocellulose-Nutzung evaluiert. Potenzielle Quellen und Senken für Kosten und Erträge werden dabei identifiziert und Anforderungen für die weiterführende (alternative) Konzeptentwicklung abgeleitet.
- In Kapitel 4 wird eine experimentelle und analytische Untersuchung einer an die Zielsetzung angepassten Vorbehandlung (Rohstoffvorbereitung und Primärhydrolyse) des zu entwickelnden Nutzungskonzeptes für Weizenstroh dargestellt und diskutiert. Geeignete Zielgrößen und charakteristische Kennzahlen für die Prozessschritte werden definiert und die notwendigen Methoden und Anlagen beschrieben. Das Konzept sieht eine Primärhydrolyse von Weizenstroh mit Satt-dampf und die anschließende Verarbeitung des produzierten Hemicellulose-Hydrolysats mit mechanischen Verfahren (wie beispielsweise der Ultrafiltration) vor. Der Fokus des Ansatzes liegt auf der energieeffizienten und ressourcenschonenden Hemicellulose-Solubilisierung (d. h. möglichst geringe Nachfrage nach Wasser und Energie, Vermeidung weiterer Hilfsstoffe) bei der Primärhydrolyse; sie soll zudem eine mechanische Abtrennung der xylosebasierten Oligomere und Polymere aus der Hemicellulose und die weiterführende Nutzung der verbleibenden Feststoffe mit etablierten Verfahren ermöglichen (sogenannter *Hemicellulose-first* Ansatz).
- In Kapitel 5 wird das vorgeschlagene Verfahrenskonzept für die Umsetzung des *Hemicellulose-first* Ansatzes (Kapitel 4) mit geeigneten Methoden auf Basis experimentell ermittelter Daten modelliert, simuliert und bewertet. Anhand von adaptierten Methoden und der definierten Parameter wird u. a. die für den Prozess benötigte spezifische und absolute Energie bestimmt. Die daraus resultierenden Massen- und Energiebilanzen für dieses *Hemicellulose-first* Konzept dienen dann als Basis einer anschließenden Bewertung. Im weiteren Teil dieser Publikation wird dann die Vorbehandlung mit konventioneller (rein thermischer) Hemicellulose-Aufbereitung mit einer druckbasierten Hemicellulose-Aufbereitung (mit Ultrafiltration) in Bezug auf die definierten Bewertungsparameter verglichen. Anschließend werden die möglichen Investitionen der untersuchten Membranmodule anhand geeigneter Parameter im Kontext der möglichen Energieeinsparungen bewertet.
- In Kapitel 6 wird die Optimierung der beschriebenen Vorbehandlung mit Satt-dampf in Bezug auf die Zielsetzung untersucht. Mittels statistischer Versuchsplanung wird der Einfluss relevanter Eingangsvariablen auf definierte Ausgangsvariablen systematisch untersucht und mathematische Modelle der Zusammenhänge abgeleitet. Vorteilhafte Hydrolysebedingungen werden mit etablierten Analysemethoden identifiziert und mithilfe von definierten Parametern bewertet. Eine vollständige Massenbilanz der Komponenten für das empirisch ermittelte Optimum (d. h. maximale Ausbeute der Zielfraktion bei einer energie- und ressourceneffizienten Umsetzung) wird zur Bewertung ermittelt.

- In Kapitel 7 wird das jeweilige Vorgehen für die Bearbeitung der Teilziele (methodisches Ergebnis) und die dazugehörigen Hypothesen beschrieben. Es werden in Bezug auf die definierten Teilziele die wesentlichen Ergebnisse der zugrundeliegenden publizierten Artikel zusammengefasst und jeweils ein Fazit gezogen. Eine Einordnung in den übergeordneten Kontext unter Berücksichtigung der Zielsetzung in Kapitel 2 wird gegeben und ggf. die fachliche Relevanz bzw. Neuheit der Ergebnisse evaluiert.
- In Kapitel 8 folgt eine Schlussbetrachtung der erarbeiteten Erkenntnisse in Bezug auf die übergeordnete Zielsetzung. Zuerst wird eine Prozessbeschreibung für das entwickelte Nutzungskonzept auf Basis der aggregierten Ergebnisse für die Teilziele gegeben. Nach einer kritischen Bewertung relevanter Aspekte werden Schlussfolgerungen gezogen und ein Ausblick auf noch ungeklärte Forschungsfragen gegeben.

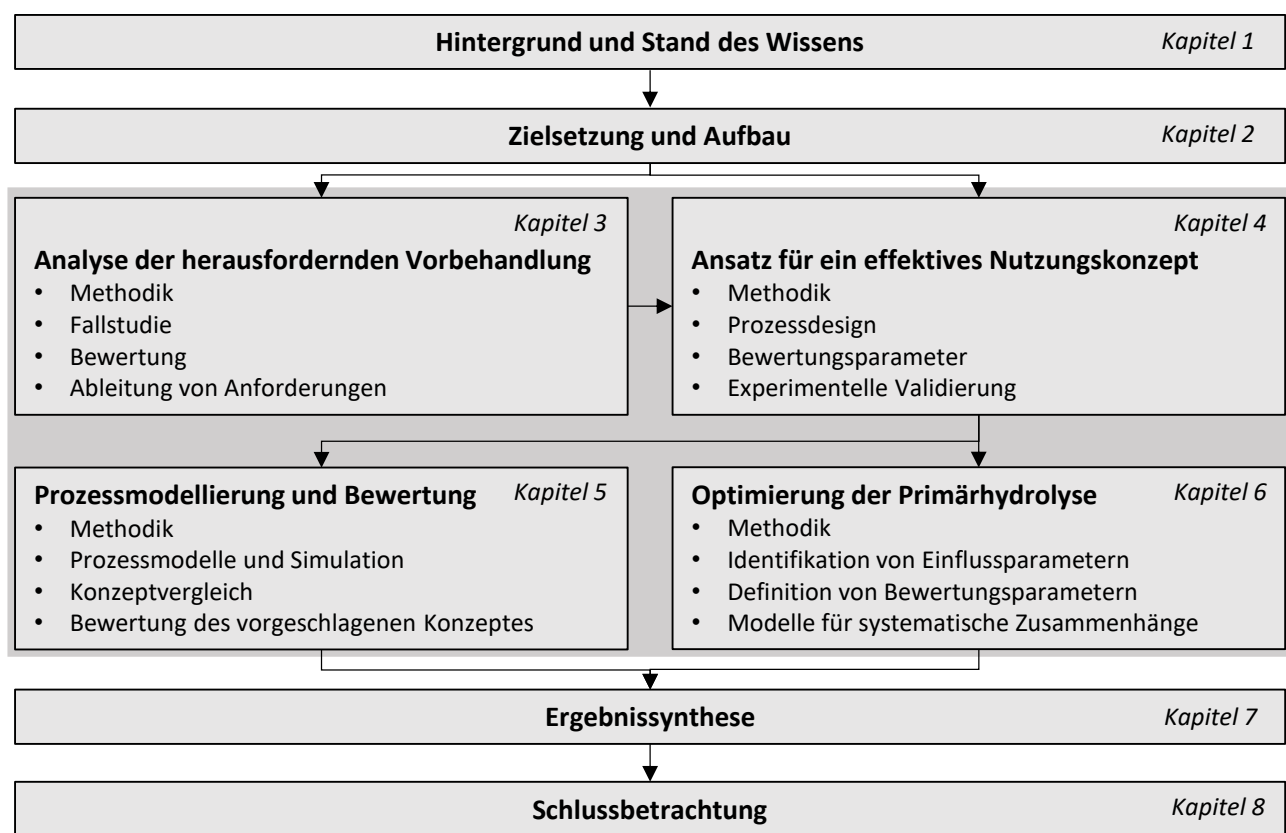


Abb. 2.1: Gesamtstruktur der Arbeit (die übergeordneten Themen und Inhalte der Publikationen sind dunkelgrau unterlegt).

3. Biogas production from straw – the challenge feedstock pretreatment¹

Straw fermentation offers the advantage to provide energy for the electricity, the heat and / or the mobility sector, while contributing in parallel to close nutrient and humus cycles in agriculture. In this study, the state of technology of straw biogas fermentation is assessed. The results show that the selection of an adequate pretreatment process is one of the main key factors for a successful provision of biogas from straw. The subsequent assessment of three pretreatment options (i.e., mechanical treatment, steam explosion, alkaline treatment) shows that a mechanical pretreatment is economically more viable than the other options, even though the expected biogas yield is clearly lower. This is mainly because chemical or thermal pretreatment results in high investment cost due to high pressure or long residence times.

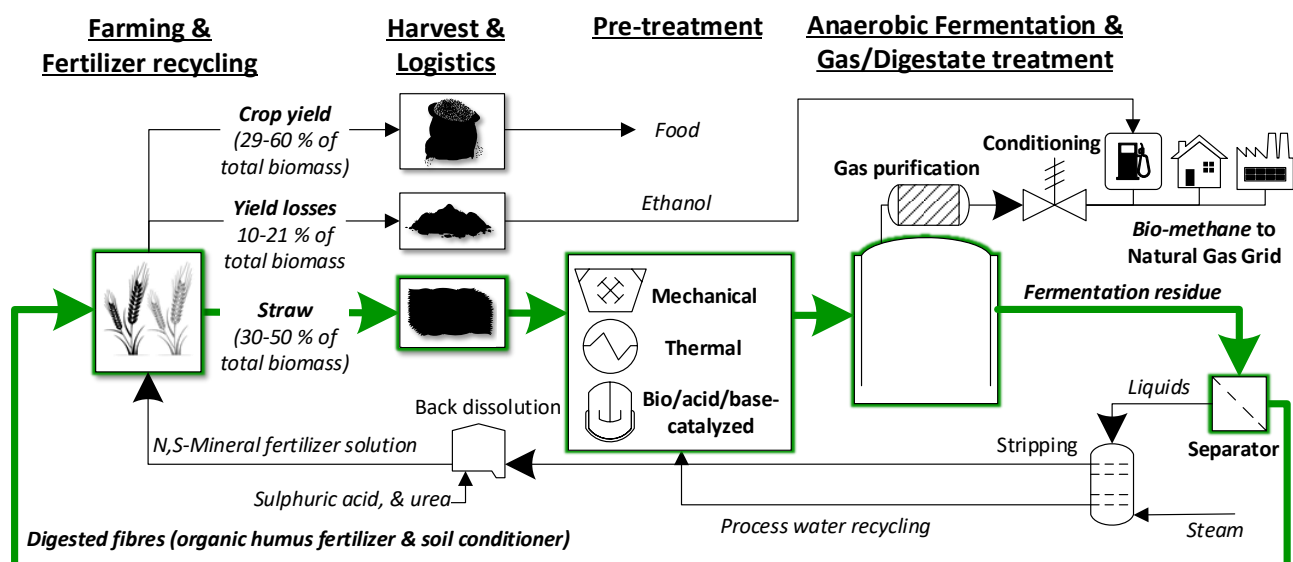


Fig. 3.0: Graphical abstract

¹ Lennart Folke Andersen, Stanislav Parsin, Oliver Lütke, Martin Kaltschmitt
 Published in: Biomass Conversion and Biorefinery (2022) 12: 379–402
<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y>

3.1 Introduction

Biomass residues can be converted to bioenergy by means of direct combustion, anaerobic digestion or other thermal processes such as gasification and pyrolysis. Bioenergy production through methane by anaerobic digestion allows the more energy efficient utilization of a wider range of substrates [1] and has been found to have a lower effect on air quality, when compared to direct combustion [2–4]. Biomethane is a widely useable fuel gas, which can be obtained e.g., by anaerobic fermentation / digestion of straw. One advantage of biomethane from straw is that it causes 80 to 90 % less greenhouse gas (GHG) emissions compared to natural gas [5, 6]. Therefore, it can help to achieve the GHG reduction goals internationally agreed on within the so-called Paris Agreement.

However, so far biomethane contributes only with a share of about 0.2 % to the natural gas consumption within the EU [7]; on a global scale the share is even lower. This biomethane mainly results from the anaerobic treatment of animal excreta and municipal organic waste as well as, especially in Germany, whole crop silage [8, 9]. Whole crop silage is the only form of lignocellulosic material, which is so far utilized in anaerobic digestion in relevant capacities, but is in direct conflict with food provision. Even due to this low contribution the overall potential is high; in theory 55 % of the natural gas could be substituted by biomethane [8] and 32 to 95 % of that could be provided by the anaerobic fermentation of straw [10, 11]. Thus, the option to use straw as a source for biomethane provision could contribute considerable to achieve the environmental goals and can help in parallel the European Union (EU) to become more independent from energy import.

The main challenge in straw utilization for biogas provision is to degrade its resilient structure in pretreatment processes, in order to enable a subsequent fermentation within the given economic constraints. Therefore, it is the aim of this publication to compare different pretreatment concepts in terms of their biogas / methane production costs. The overarching goal of such a biogas provision from straw is the maximum conversion of the organic feedstock with high conversion efficiencies and with minimized waste production to supply a highly valuable gas to be used for the provision of “green” energy. To minimize environmental effects and maximize social / societal acceptance, the used biomass resources must be provided in a highly efficient way by means of sustainable farming and / or provided as a waste, by-product or residue. Straw e.g., from wheat / rice / maize production is typically allocated to the latter category, since it can be used as a feedstock for biogas provision without land-use conflicts [12].

Additionally, due to globally rising population and subsequent increasing food demand, there is a huge potential of unused straw (e.g., barley, soybean, wheat, rice, maize) on a worldwide level. Globally, in total straw could contribute between 19 and 76 EJ/a (3 to 12 %_{global}) to the worldwide primary energy use, expected in 2020 [10, 13]. Further, crop residues like straw and bagasse (crop residue from sugarcane showing similar composition and properties like straw [14]) are available all over the globe [10].

So far, straw is only used to a very limited extend for biogas provision. Only a hand full of straw-based bioenergy projects have been implemented worldwide and operate in more or less commercially relevant capacities [15, 16]. The largest straw-based biorefinery projects presented to a wider public are the Inbicon project (450 kt_{straw}/a in Denmark by DONG Energy), the Liberty project

(~280 kt_{straw}/a in Iowa, USA by POET-DSM) and the Sun Liquid project (250 kt_{straw}/a in Romania by Clariant). Thus, the majority of the projects using straw as a feedstock aiming to yield ethanol as a primary product [15–18]. One technical and economic bottleneck for these activities is the low robustness of the necessary enzymes as well as their high costs expected to account for up to 30 % of the overall straw processing costs. Due to these technical and economic challenges many companies (e.g., Albengoa in Kansas, USA; BetaRenewables in Crescentino, Italy; DuPont in Iowa, USA) failed in the past [15, 16]. Only one company (Verbio AG, Germany) operates under economic aspects successfully one plant for the provision of biogas from straw at the scale of 40 kt_{straw}/a; three similar plants are under construction [19]. One reason for this success of a biogas production compared to ethanol provision is that the overall conversion process to provide biogas is relatively simple and robust [20]. Additionally, biogas fermentation based on straw allows closing the nutrient and humus cycle in agriculture (i.e., advantages for the farmer). Taking sustainability criteria into consideration this is important, because beside the nutrient content a main factor defining soil quality is the organic carbon content respectively the humus content within the fertile topsoil [21].

Additionally, typical practice used still in some areas to get rid of the straw after harvest is the uncontrolled incineration on the agricultural field. While inorganic components stay on the agricultural field with that behaviour (i.e., the ash remains on the soil), significant amounts of greenhouse gas (GHG) emissions, volatile organic compounds (VOC) and particulate matter (PM) as well as other airborne emissions are produced and the soil is deprived of valuable organic carbon [22]. Such a practice can also have the consequence of a reduction of up to 70 % organic carbon content within the topsoil [23]. Additionally, some of the nutrients contained within the straw are transferred into the gas phase during combustion; i.e., they are lost for the respective agricultural area (this have to be compensated by other measures like the use of mineral fertilizer). This illustrates the need for soil quality management practices for straw to prevent degradation of arable land [6]. For example, the return of the anaerobically treated digestate to the field as organic fertilizer increases the organic carbon content in the topsoil and contributes to closing nutrient cycles. Because within a biogas plant only carbon, oxygen and hydrogen are removed from the biogas substrate all nutrients and trace elements originally contained within the straw are recycled back to the field after biogas production.

When exposed to the environment on the field, lignin degrades considerably slower than other organic components straw consists of (e.g., cellulose, hemicellulose). Thus, lignin is typically the main component contributing to soil stability and to the humus content [24, 25]. This explains why straw, containing about 12 to 20 % lignin, used as an organic fertilizer could enhance topsoil quality by helping to increase soil organic matter, microbial diversity, and crop yield [22, 26, 27] as well as water-use efficiency (due to increased soil porosity) when applied with appropriate tillage [28]. Hence, polysaccharides, contained inside the straw and degrading within the topsoil anyway within relative short time frames, could be used for biogas production instead, without reducing the positive effects of a straw usage on the agricultural land considerably. This is of course only true if the digestate from straw-based biogas plants is recycled to the respective field of production; this should be possible because from the point of view of the biogas operator there is a need to get rid of this digested material. Further, there is the advantage for farmers of additional revenue from straw and that the lignin-rich fermentation residues can still be returned to the agricultural field respectively the topsoil for improved carbon / microbial content [29, 30, 30]. Therefore, biogas fermentation of straw is most

likely a more efficient and sustainable alternative to conventional tillage of straw or other biofuel processing concepts. This is especially true for areas where the straw is still burned on the field.

Other studies have so far rather focused on one chosen pretreatment concept out of the multitude of available technologies. This is either done experimentally or theoretically as a techno-economical study. These concepts are often compared to the conventional fermentation of manure and energy maize. However, the methods of calculation and used feedstocks naturally differ between the present studies. Hence it is difficult to compare the findings of different publications in order to determine the most economically viable pre-treatment for the case of straw. Therefore it is the aim of this work to directly focus on the most promising pre-treatment concepts, as will be deduced from literature in the following, and evaluate the resulting electricity/heat production cost.

3.2 Fundamentals

Below basics of biogas provision from straw are presented. First, the expected biogas yields are discussed and then the various processing steps are analysed in detail.

3.2.1 Straw composition and biogas yield

Lignocellulosic biomass mainly constitutes the plant cell walls. Thus it is composed of three major components: 20 to 35 %_{-DM} hemicellulose, 30 to 50 %_{-DM} cellulose and 12 to 25 %_{-DM} lignin as well as 5 to 10 % inorganics and other minor components (e.g., proteins, resins / waxes, lipids, polyphenols) [31–36]. The composition depends also on crop type, maturity etc. as well as weather and storage conditions (Table 3.1) [37].

These components are bound in microscopic structures forming single fibres that bundle together to form micro-fibrils, which in turn overlap on a macroscopic level in multiple layers to form the plant cell wall [38, 39]. In each of these cell wall layers the components can exist in varying concentration, giving each layer different properties [40]. This inhomogeneous and tightly bound structure illustrates how nature developed this material for its purpose of maximum durability and resilience. It also shows why it is energy intensive to degrade such lignocellulosic material into its components for an efficient biogas production.

Table 3.1: Average of chemical straw composition and biogas potential

	Unit	Wheat straw ^a	Barley straw ^b	Maize straw ^c	Rice straw ^d	Soy straw ^e
Dry matter (DM)	% _{-FM}	91.7	88.8	90.9	92.4	91.1
Organic DM (oDM)	% _{-DM}	93.2	94.1	94.4	87.1	94.8
Components						
Cellulose ^f	% _{-DM}	41.8	41.3	39.8	35.1	43.5
Hemicellulose ^f	% _{-DM}	26.4	27.3	27.9	23.2	24.4
Lignin	% _{-DM}	20.1	18.1	19.6	12.5	19.6
Protein	% _{-DM}	3.5	4.5	3.7	7.0	4.4
Lipids / waxes	% _{-DM}	1.5	2.5	2.8	9.3	1.4
Ash	% _{-DM}	6.8	5.9	5.6	12.9	5.2

Nutrients ^g						
P	% _{-DM}	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
Mg	% _{-DM}	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2
K	% _{-DM}	1.3	0.8	1.3	1.8	0.4
Ca	% _{-DM}	0.3	0.4	0.9	0.3	0.5
Theoretical methane potential ^h	m^3/t_{OS}	325	340	349	392	339

^a [31, 41–44]; ^b [31, 43]; ^c [31, 45–47]; ^d [31, 47–49], price from [50]; ^e [31, 51]; ^f Content of all sugars except glucose as well as organic acids (usually < 3%_{-DM}) are considered as part of the hemicellulose structure for simplification; ^g Nutrient compositions are according to [41, 52]; ^h According Equation (3.2)

Biogas is a gas mixture formed by anaerobic fermentation of organic material by a complex microbial consortium. The gas composition depends strongly on the substrate type and process efficiency; typically biogas consists of 50 to scarcely 60 % of methane (CH₄) and 40 to 50 % of carbon dioxide (CO₂), 2 to 7 % of water vapour as well as some trace components in strongly varying shares (e.g., hydrogen sulphide, ammonia) [53]. Biomethane as the only energetically relevant component has a calorific value of about 9.95 kWh/m³ and a density of 1.2 kg/m³ under standard conditions [54].

The theoretical methane potential (*TMP*) can be calculated based on the method of Buswell and Boyle [55]. Here the molar elemental composition (C, H, O, N, S) of each feedstock component determines its individual methane yield, which are in turn weighed according to their weight fractions in the feedstock [55]. Although this assessment method leads to good results for most types of feedstock for biogas production, it considerably overestimates the biogas yield when evaluating lignocellulosic biomass like straw because lignin is assumed to be fully fermentable by the various bacterial consortia realizing the overall anaerobic fermentation. But, in reality straw can only be degraded by some specific types of fungi; i.e., due to biological constraints lignin cannot be anaerobically degraded [55, 56]. However, since lignin encases the other fibre components like cellulose and hemicellulose, a high lignin content results in a clearly reduced anaerobic degradability of other components straw consists of as well. Further, ash components like silica (varying contents of 40 – 80 %_{-ash} dependent on straw type, farming and weather conditions) can reduce the experimental biogas yield due to buffering effects or an increase in cell wall mechanical stability. Therefore, only the experimentally assessed methane potential gives reliable values of the given anaerobic digestibility (e.g., batch fermentation test for 30 days at ~38 °C, according to VDI guideline 4630).

The anaerobic biodegradability (*BD*) of a substrate or the individual substrate components is defined as the ratio of the experimental methane potential (*EMP* in Nm³/t_{OS}) and the theoretical methane potential (*TMP* in Nm³/t_{OS}) according to Equation (3.1) [57]. Hence, the theoretical methane potential is calculated based on the composition of the organic components (weight fractions w_i of proteins (*PR*), lipids (*LP*), cellulose (*CL*) and hemicellulose (*HC*) in the dry matter), according to Equation (3.2) (based on equation by Buswell and Boyle for molar methane potential, individually calculated for each component). There, 100 % individual molar methane yield Y_i (mol CH₄/mol_i) and molar mass M_i (g/mol_i) of each biomass component (except lignin) are assumed, see Tabelle A.2 for an overview of assumptions. The molar volume of ideal gas v_{gas} is 22.4 Nm³/kmol. Numbers are resulting weight-specific methane yields (Nm³/t_i) of the biodegradable biomass components.

$$BD = \frac{EMP}{TMP} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} TMP &= (Y_{PR}M_{PR}W_{PR} + Y_{LP}M_{LP}W_{LP} + Y_{CL}M_{CL}W_{CL} + Y_{HC}M_{HC}W_{HC}) \cdot v_{gas} \\ &= 508 w_{PR} + 1008 w_{LP} + 415 w_{CL} + 424 w_{HC} \end{aligned} \quad (3.2)$$

For untreated straw usually 50 to 60 % of the organic solids can be degraded corresponding to an anaerobic biodegradability (BD) of the fermentable organic solids (mainly structural carbohydrates) of 0.66 to 0.78 [57, 58]. The chemical composition of different straw varieties and their theoretical methane potential shows strong similarities; only rice straw differs significantly (Table 3.1) due to ca. 35 % lower lignin as well as a higher protein, lipid and ash content compared to e.g., wheat straw.

3.2.2 Process technology of straw fermentation

Below, the current state of technology for a biogas provision from straw is reviewed.

3.2.2.1 Feedstock logistics

During harvesting the straw is usually pressed to round or rectangular bales to facilitate transport and storage [59]. The larger scale and therefore higher overall feedstock demand of straw-based biogas plants, compared to “classical” agricultural processing, enforce straw provision concepts to be tailored to local conditions and availability considering the storage necessity. Here, a radius of approximately 50 to 100 km is often considered as reasonable transport distances [13]. Storage is realized typically in a decentralized way on the agricultural field and / or on the various farm premises. After transporting the bales to the location of the biogas plant they are shredded into chaffs of about 10 to 30 cm in order to pre-soak the material [59].

3.2.2.2 Pretreatment

The fermentation of straw to biogas is challenging due to its resilient structure that impairs a good accessibility for the degrading bacteria groups [60]. Hence, a pretreatment is needed to liberate the anaerobically digestible compounds from their stable molecular network [53]. Such an un-locking can be realized by dissolving hemicellulose and / or altering the lignin structure. There are numerous approaches of such pretreatment processes. Therefore, within this assessment a focus is put on aqueous processes (in contrast to solvents or ionic liquids) due to their relative high technology readiness level (TRL) and / or simple and proven operation scheme [61, 62]. Such pretreatment processes can be classified as

- physical processes (e.g., milling, cavitation, and irradiation),
- thermal processes (e.g. hydrothermal, steam explosion),
- chemical processes (e.g., acid or alkaline treatment, organic solvents) and
- biological processes (e.g., bacteria, fungi, enzymes)

as well as combinations thereof.

Organic solvents are often inhibiting anaerobic bacterial consortia; thus treatments with organic solvents are not suitable for straw fermentation in most cases [63–65]. Therefore, this option is not addressed in detail here.

A biological treatment is e.g., performed by fungi or lactic acid bacteria; such a biological treatment usually takes several weeks (biological processes are typically slow), further it is characterized by low yields and a higher biodegradability of the substrate afterwards (i.e. a reduced storability). While such biological treatments show the advantage of a low energy or auxiliary material demand, the necessary residence time is at least 4 to 6 weeks [54] and the treatment is characterized by mass losses of 12 to 20 %_{-DM} in average [66, 67]. Therefore, biological treatments of straw are rarely applied taken the given commercial constraints into consideration. Thus, such approaches are not considered in detail here.

Based on these restrictions only a small selection of pretreatment options remain that are considered beneficial for industrial straw fermentations to biogas – in terms of simplicity of operation and characterized by a technology readiness level (TRL) above 5.

Mechanical pretreatment. A size reduction of the harvested straw allows achieving higher surface area in order to lower potential mass transfer resistances. Common milling equipment for herbaceous biomass includes (wet / dry) cutting or (dry) hammer mills [61]. Non-treated, chopped straw (size length 10 to 30 mm) generates about 120 to 200 m³ CH₄/t_{OS} [68]. If straw is cut to an average of 2 to 5 mm [69–71] or even further down to 0.5 to 2 mm the methane yield could further be increased up to 250 to 290 m³ CH₄/t_{OS} [68]. Thus, the particle size has a significant impact on the methane formation potential of straw. This is especially true for particle sizes below 5 mm. All over, such a simple mechanical treatment helps to increase the methane potential from ca. 120 Nm³ CH₄/t_{OS} at 20 to 30 mm particle size to ca. 250 Nm³ CH₄/t_{OS} at 0.5 to 1 mm particle size (Fig. 3.1) [42, 70, 72–75]. This corresponds to a biodegradability of 46 to 75 %-OS.

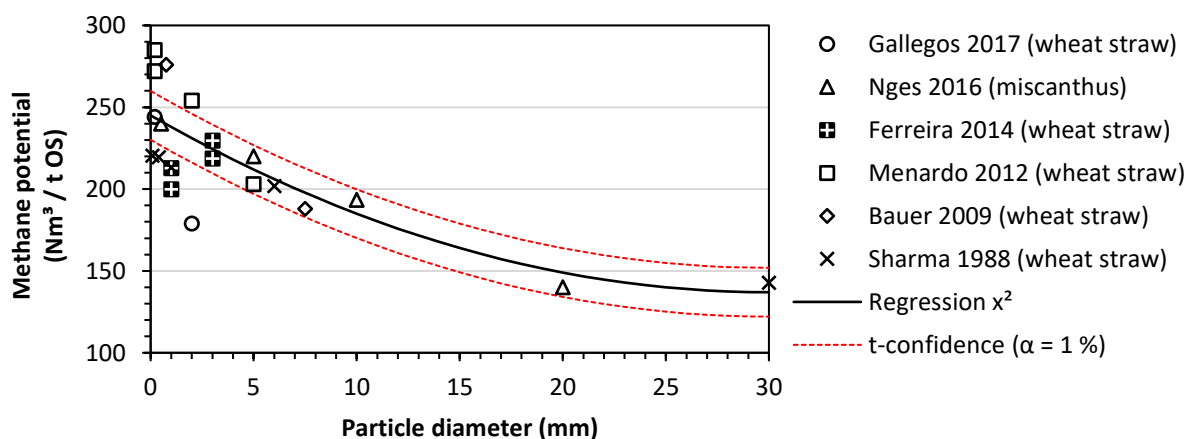


Fig. 3.1: Correlation particle diameter after mechanical treatment of straw with literature data of experimental methane potential (the model line is based on a 2nd order polynomial regression by minimizing error squares. The confidence interval is calculated using a student-t distribution with a 1 % error probability (n= 21).

Despite normalization of the experimental results according to the guideline VDI 4630 significant deviations of the resulting methane potentials can occur. This might have numerous reasons (e.g., varying straw composition, thermal straw degradation during milling, varying activity of the inoculum).

Pretreatment with acids or base. A barrier preventing the achievement of high biogas yields is the formation of degradation products from lignin or sugars during the pretreatment [63]. On the one hand side the sugar degradation (e.g., to furfural or acetic acid) directly decrease the biogas yield. On the other side, the degradation products can further interact within complex reaction mechanisms accelerating further sugar degradation and form insoluble residues precipitating as so called humins [76, 77]; these components might inhibit microbial metabolism and thus reduce the biogas formation potential. Additionally, the condensation of lignin can lead to decreased cellulose accessibility [38, 78, 79] or non-productive binding of enzymes / bacteria on the lignin surface [80, 81]. Such sugar-derived degradation inhibitors are especially formed at high temperatures (i.e., above 170 to 200 °C) and low pH values (i.e., below pH ~ 5) [82].

The severity of various chemical pretreatments can be evaluated by means of the so called “severity factor” R_0 (Equation (3.3)). This factor combines temperature “ T ” and time “ t ” empirically into one single parameter. Beside this, also the pH effect can be included into such a characterizing factor then called R_0'' (Equation (3.4)) [83]. Within this publication the latter definition is used, although the initial pH of steam explosion treatment is 7.

$$\log_{10}(R_0) = \log_{10} \left(t \exp \left(\frac{T(t) - 100}{14.75} \right) \right) \quad (3.3)$$

$$\log_{10}(R_0'') = \log_{10}(R_0) + |pH - 7| \quad (3.4)$$

Depending on the treatment type the optimal severity factor for a pretreatment of straw varies, e.g. values of $\log_{10}(R_0) = 3.5 \dots 4.2$ for steam explosion or $\log_{10}(R_0'') = 7 \dots 8$ for alkaline treatments are recommended in literature [84–88]. Below that range straw is assumed not to be sufficiently treated to be accessible for an anaerobic treatment. Above these values the yield of saccharides and subsequent the overall gas yield from anaerobic fermentation decreases due to sugar degradation. For example, at a pH value of 7 this refers to temperatures of 180 to 200 °C and residence times of 0.2 to 2 h (shorter times for higher temperatures) [89].

- Acid treatments with dilute inorganic acid (mainly sulphuric) is already well implemented in industry for the hydrolysis of corn stover at concentrations of 10 to 30 g_{acid}/kg_{DM} and temperatures of 150 to 170 °C for 5 to 15 min [85, 90, 91]. Organic acids (carbonic / acetic acid) are also good alternatives, since they are easier to recover and to recycle. A major disadvantage of the process however is the high inhibitor formation due to sugar degradation.
- Alkaline treatments (e.g., with NaOH) partly solubilise lignin increasing fibre accessibility for the anaerobic bacteria groups [84]. Even ambient impregnation (e.g., with 6 % NaOH over three weeks) can increase the biogas potential by 27 to 65 %, see overview of literature data Fig. 3.2. This corresponds to a methane yield of 240 to 275 Nm³ CH₄/t_{OS} and a biodegradability of optimally 85 % at a pretreatment severity around $R_0'' = 8$. Alkaline pretreatments show high glucose yields while maintaining low inhibitor formation. In the context of biogas production particularly the ammonia treatment should be mentioned, since ammonia is formed by mineralisation of proteins during fermentation [92]. Further, the recovery of ammonia by carrier steam distillation is well established for digestate from biogas fermentation [93].

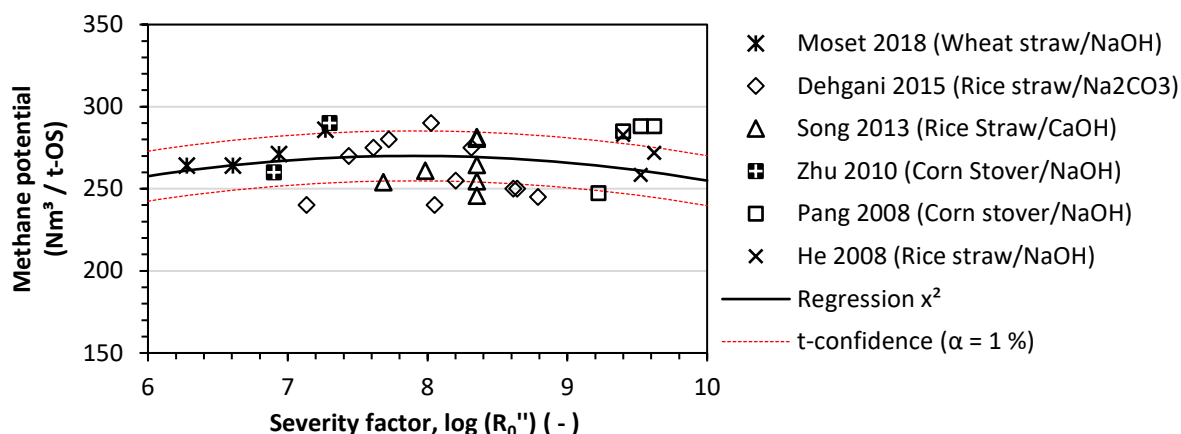


Fig. 3.2: Methane potential of wheat straw treated by low temperature alkaline treatments (alkaline impregnation) at varying degrees of severity (the model line is based on a 2nd order polynomial regression by minimizing error squares. The confidence interval is calculated using a student-t distribution with a 1 % error probability ($n=14$). Boundary condition was set for the y-intercept at $140 \text{ Nm}^3/\text{t-OS}$ at $R_0 = 0$, because this was the minimum achieved methane yield without any treatment

Pretreatment with heat. Hydrothermal (also auto-hydrolysis or liquid-hot-water) pretreatment operates with pressurized water e.g., in a stirred tank or fixed bed, for 10 to 60 min at 190 to 210 °C [87, 94]. This pretreatment option mainly solubilises hemicellulose to increase fibre porosity. It has the advantage of lower inhibitor formation compared to steam explosion while it suffers from lower solid / liquid ratio (and product concentrations) which in turn increases the demand for heat energy [95]. Therefore, the scalability of this pretreatment option is questionable.

Steam explosion pretreatment usually soak the material for a short time in steam (e.g., 5 to 15 min at 190 to 220 °C) and quickly depressurize to evaporate water inside the fibre structure. Therefore, it also combines physical cavitation with thermal effects; sometimes even chemical acid / base effects are integrated by adding the respective chemical compounds to the process steam. Thereby, cellulose crystallinity is decreased. At optimal conditions, the treatment shows an increase of the methane potential of straw by 43 % (from 327 to 467 $\text{Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{OS}}$) [96]. However, steam explosion is also often described to have a considerable formation of sugar-derived degradation products that inhibit fermentation.

One disadvantage of such a pretreatment is the high energy demand for water heating or evaporation [65]. Therefore, processes employing low liquid / solid ratios (L/S), like steam explosion or alkali impregnation ($L/S = 3 \dots 4$), are favoured in terms of lower energy demand for heating as compared to e.g., liquid-hot-water treatments ($L/S = 8 \dots 10$).

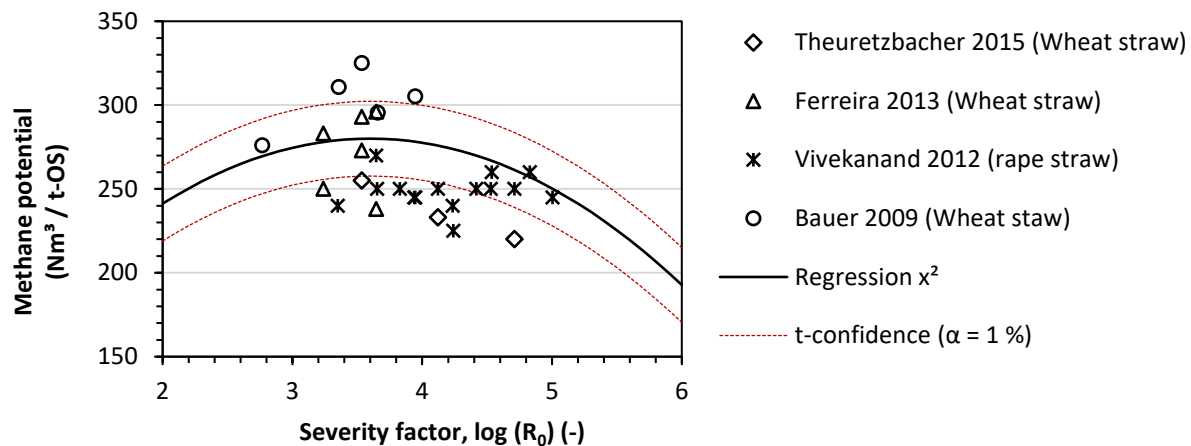


Fig. 3.3: Methane potential of wheat straw treated by steam explosion at varying degrees of severity (the model line is based on a 2nd order polynomial regression by minimizing error squares. The confidence interval is calculated using a student-t distribution with a 1 % error probability ($n=12$). Boundary condition was set for the y-intercept at $140 \text{ Nm}^3/\text{t-OS}$ at $R_0 = 0$, because this was the minimum achieved methane yield without any treatment)

Ferreira et al. [74] reported that a size reduction to 10 to 50 mm was sufficient prior to steam pretreatment to achieve good methane yields. Similar to the mechanical treatment the fluctuation of results is very high (furthermore due to varying initial particle sizes of 5 to 30 mm among publications). Methane yields of 210 to $300 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t-OS}$ can be achieved. However, an optimal pretreatment severity factor seems to be between $\log_{10}(R_0) = 3.2$ ($170 \text{ }^\circ\text{C}$; 15 min) and 3.6 ($200 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 min) (Fig. 3.3), which results in the highest methane yield of all pre-treatments of $300 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t-OS}$ or 90 % biodegradability [42, 44, 74, 97].

3.2.2.3 Fermentation

After pretreatment the solid substrate is most commonly fed to the anaerobic fermenter by a screw feeding system [98]. Among the main influencing parameters for the processing performance are the feed's C:N ratio and the fermenter pH value [54, 55]. A nitrogen recycle is necessary for anaerobic straw fermentation to achieve sufficient nitrogen supply for the bacteria consortia as well as to increase the buffer capacity [55]; i.e., the liquid fraction containing high amounts of ammonia nitrogen should be recycled within the overall process [29]. Therefore, only wet fermentation makes sense for straw as an input substrate. Beside these aspects, the fermenter design is not considerably different from the conventional biogas fermenter designed e.g., for the conventional digestion of animal manure with whole crop silage. Therefore, typically continuous stirred tank reactors are used for such type of feedstock. Additionally, this fermenter technology is easily scalable.

Most widely, a mesophilic fermentation at around $40 \text{ }^\circ\text{C}$ is realized. For most applications, this represents a good compromise between the necessary energy demand and the achievable biogas yield. Additionally, these temperatures can easily be handled technically. Furthermore, $9 \text{ kg}_{\text{OS}}/(\text{m}^3_{\text{reactor}} \text{ d})$ solids loading in plants based on corn silage and average biogas production of $700 \text{ Nm}^3/\text{h}$ raw biogas can be achieved (according to average productivities of single stage systems [98]) [53, 55, 99].

3.2.2.4 Digestate treatment

The fermentation residue (or digestate) is a complex suspension of organic and inorganic residues, dissolved side-products of the fermentation and microbial biomass.

At the fermenter outlet, the digestate can be separated into digested solids (to be utilized e.g., as organic fertilizer) and the remaining liquid (to be recycled to the feed in order to save process water) [11]. This practice was shown to be the most cost effective treatment taking the transportation efforts of the input material from the field to the plant and vice versa into consideration (48 to 58 % lower specific processing costs than other alternatives) [29]. Alternatively, drying and pelletization of the solids allows for the use in other applications (e.g., as animal bedding [29, 96] or fibre board additive [100–102]).

The solids from the digestate slurry are commonly separated by means of a screw press (energy consumption of 0.5 kWh/m³ digestate slurry) [96]. Based on this, solids contents of ~20 % fresh mass (FM) are achieved in the solid residue after separation. Based on the overall digestate slurry composition, in average about 75 % of phosphorus, 30 % of total nitrogen and 12,5 % of potassium can be recovered in the solid fraction [29, 30]. Through the application of these digestate components the use of synthetic mineral fertilizers can be reduced [98]. Therefore, they are typically used as a soil conditioner / improver with a fertilizing effect in agriculture [103, 104].

3.2.2.5 Cleaning of raw biogas

Raw biogas coming from the fermenter needs to be cleaned to prevent material corrosion in the CHP plant. Desulphurization (i.e., mainly H₂S removal) can be realized by aerobic bacteria providing elemental sulphur as a by-product [98]. Drying of the water saturated biogas is realized after desulphurization and is mostly done by adsorption (e.g., with silica gel or molecular sieves in a fixed-bed). The adsorbing material needs to be regularly regenerated e.g., with waste heat from a CHP unit operated by the provided biogas [67].

This cleaned biogas can directly be converted into electricity by means of a combined heat and power generation plant (CHP). The respective conversion efficiency varies depending on the size of the plant; typically, the electrical efficiency is between 38 to 47 % and the thermal efficiency between 42 to 50 %. The provided heat can be used for district heat supply and for covering the heat demand of the biogas plant (see above) [11].

In large-scale industrial biogas plants with a raw biogas production above roughly 2 000 Nm³/h the investment in a treatment plant to upgrade biogas to biomethane for the subsequent injection into the natural gas grid might be a valid option. Such a purification for the provision of clean biomethane can be realized by a scrubbing process. Such a scrubbing (also washing / absorption) of CO₂ from the biogas can be realized either by means of MEA (monoethylamin, also chemical absorption) or by pressurized water or organic solvents (e.g., polyglycol) (also physical absorption). Before the subsequent injection into the gas grid, the purified biomethane (> 95 vol.-%) needs to be conditioned to guarantee that the given standards are fulfilled. This is true for odorization, heating value adjustment (10.5 to 13.0 kWh/Nm³) and pressurization (40 to 120 bar). The exact requirements vary, depending on local policies.

3.3 Methods

For the comparison of different pretreatment options for anaerobic digestion of straw suitable indicators need to be defined. This is discussed in detail below.

3.3.1 Technical assessment

The net electricity / net heat demand (NED / NHD) are defined as the sum of the overall electricity (ΔE_i) or heat demand (ΔH_i) of all processing steps (e.g., pretreatment, fermentation, gas cleaning, digestate separation) divided by the installed electrical or thermal capacity (Equation (3.5) and (3.6)). The electrical or thermal capacity $C_{el/th}$ is the product of the total installed capacity, the theoretical full load hours (FLH) and the respective electrical / thermal efficiency η_{el} or η_{th} of the CHP (Equation (3.7)). TIC is the total installed capacity.

$$NED = \frac{\sum_i^n (\Delta E_i)}{FLH \cdot TIC \cdot \eta_{el}} \quad (3.5)$$

$$NHD = \frac{\sum_i^n (\Delta H_i)}{FLH \cdot TIC \cdot \eta_{th}} \quad (3.6)$$

$$C_{el/th} = FLH \cdot TIC \cdot \eta_{el/th} \quad (3.7)$$

The net electricity / heat production (NEP / NHP) is defined as the electricity / heat production after subtracting the own electricity / heat demand (Equation (3.8) and (3.9)). These are summarized in the net energy supply (NES) (3.10).

$$NEP = 1 - NED \quad (3.8)$$

$$NHP = 1 - NHD \quad (3.9)$$

$$NES = NEP + NHP \quad (3.10)$$

The total installed capacity (TIC in GWh/a) is defined as the biodegradability (BD) of the total annual methane production (TMP) from the substrate mass flow m_S (in terms of higher heating value of methane HHV_{methane}) (Equation (3.11)).

$$TIC = BD \cdot TMP \cdot m_S \cdot HHV_{\text{methane}} \quad (3.11)$$

3.3.2 Economic assessment

For the economic assessment the levelled cost of electricity ($LCOE$ in €-ct/kWh_{el}) is calculated. Therefore, the yearly processing costs (S_i) of all process steps (raw material supply, pretreatment, fermentation and digestate treatment with indices R , P , F and D , respectively) are subtracted by the revenues (R_i) for digestate (D) and heat (H) provision (Equation (3.12)). C_{el} is the electrical capacity and NED is net electricity demand of the overall biogas plant.

$$LCOE = \frac{(S_R + S_P + S_F + S_D - (R_D + R_H))}{C_{el} (1 - NED)} \quad (3.12)$$

The costs of the respective process step needed for the calculation of the yearly processing costs are calculated based on the annuity method (with an annuity factor a at an interest rate i , a technical lifetime t and a price change factor b at a price inflation rate p). Equation ((3.13)) shows exemplarily the calculation of the annual processing costs for the pretreatment type “P”. $A_{capital}$ is the annual share of the capital expenditure and $A_{O\&M}$ is the annuity for cost of operation and maintenance. The annuity for capital expenditure ($A_{capital}$) is calculated based on the sum of purchased equipment cost (PEC) for the respective processing steps (e.g., feedstock supply, pre-treatment, fermentation, gas cleaning, digestate treatment, etc. Equation (3.14)).

$$S_P = A_{capital,P} + A_{O\&M,P} \quad (3.13)$$

$$A_{capital,P} = c_{TCI} \sum_{j=1}^n \left(PEC_{P,year,j} \cdot a_t \frac{CEPCI_{2018}}{CEPCI_{year}} \right), \quad (3.14)$$

$$\text{with } a_{t^n \text{ in years}} = \frac{i(1+i)^t}{(1+i)^t - 1}$$

$$A_{O\&M,P} = (C_{labour,P} + C_{utilities,P}) a \cdot b + c_{O\&M} \cdot A_{capital,P} \cdot b \quad \text{with } b = \frac{1 - \left(\frac{p}{i}\right)^t}{i - p} \quad (3.15)$$

The equipment cost (PEC) are corrected by several factors to result in the annuity for capital-bound cost (Equation (3.14)).

- Unit specific cost correlations from literature [105, 106] are normalized to the base year 2018 by means of the Chemical Engineering Plant Cost Index ($CEPCI$) and the respective US-\$ to € exchange rate (1.18 \$/€ in 2018).
- The simplified total-capital-investment constant ($c_{TCI} = 1.75$) accounts for direct (e.g., 4.5 % piping, 15 % buildings etc.) and indirect cost (e.g., 10 % contingency, supervision, construction expenses etc.) [91].

The annuity for cost of operation and maintenance ($A_{O\&M}$) is based on the cost of labour (C_{labour}) and the costs of utilities ($C_{utilities}$) (i.e., demand for energy, chemicals etc.). Further, 4 % of the capital cost are added to account for maintenance cost ($c_{O\&M} = 0.04$) (Equation (3.15)) [105, 106].

3.4 Analysed concepts

The overall concept of a straw fermentation with different pretreatment options evaluated here is described below. Such a straw-based biogas plant consists of the various components outlined in section 3.2. The overall concept assumed here is shown in Fig. 3.4. Although there are technological solutions for many aspects like digestate and gas treatment available on the market, the optimum pretreatment technology for straw in terms of technological and economic aspects embedded within a mature overall concept is yet to be found. Thus, here only the three cases outlined above – as possible options for the pretreatment of the challenging feedstock straw – are investigated in detail. Therefore, the process steps logistics / conditioning remain unchanged in all variants assessed here.

The adjustment of the straw fermentation, the biogas processing and the post treatment to the pre-treatment output to ensure comparable processes for a fair comparative assessment is discussed in detail below.

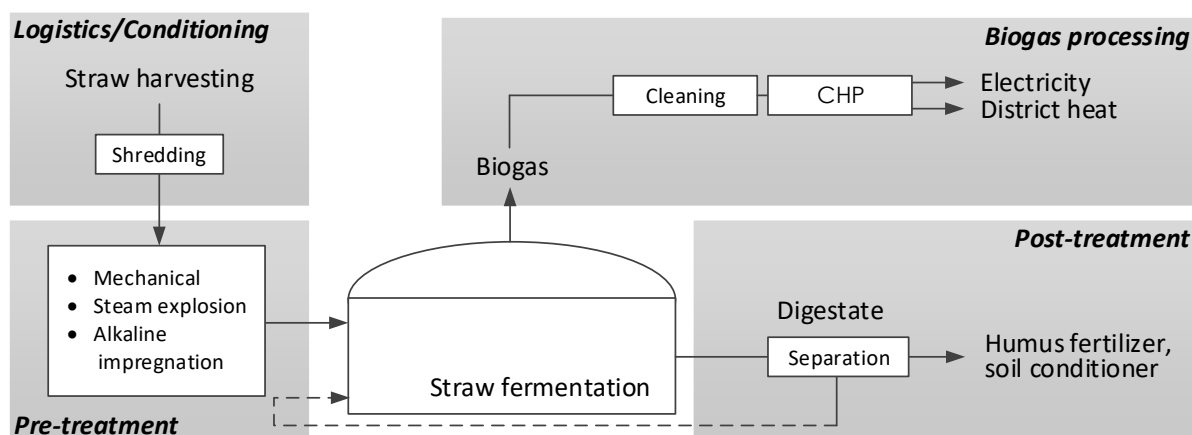


Fig. 3.4: Processing steps within a straw-based industrial biogas plant

3.4.1 Definition case studies

The overarching goal is to assess three pretreatment options related to technological and economic aspects. Based on the assessment outlined above the mechanical treatment (i.e., hammer milling; HM), steam explosion (SE) and alkali impregnation (AI) have been selected for that (Table 3.2).

Except the varying pretreatment equipment, all case studies consist of the simplified setup of a hammer mill, fermenter, digestate storage / separation and CHP plant (Fig. 3.4). Additionally, four plant size classes are defined based on the installed electrical capacity (i.e., 0.5 / 1.0 / 2.5 / 5.0 MW, corresponding to the feed mass flow outlined in Table 3.3). These size ranges may seem small from a chemical industry's perspective, but were found optimal for straw logistics cost, operation of the plants close to the agricultural fields or by farmers themselves and in order to achieve a decentralized electricity production. Further, the largest size corresponds to the plant size of Verbio AG, as mentioned in chapter 3.1. The size classes are the basis for the equipment cost calculation according to the basics outlined in section 3.3.2. Thus, the feed flow is independent of the pretreatment and the process output based on the same amount of feedstock can be compared to each other.

For all cases 400 kg/m³ packing density of the wet straw is assumed. The reactor volume for the cases steam explosion and alkali impregnation is calculated by dividing the average hydraulic residence time by the wet volume flow based on a liquid to solid-ratio of 4. For all scenarios, a milling to at least 30 mm is proposed to increase the available surface area, as is common in the above-mentioned literature, see Table 3.2. The initial straw fibre size after harvest, transport and shredding (Fig. 3.4) is assumed to be 20 cm. This fibre size is used to evaluate the energy demand of the milling process to the target particle sizes.

Table 3.2 Scenarios to evaluate selected pretreatment options and their conditions

Scenario	Pretreatment	Particle size	Temperature	Time	pH	BD
----------	--------------	---------------	-------------	------	----	----

<i>Index</i>	<i>Type</i>	<i>(mm)</i>	<i>(°C)</i>	<i>(Min.)</i>	<i>(–)</i>	<i>%</i>
HM	Hammer milling	1	-	-	-	74
SE	Steam explosion	30	200	15	7	92
AI	Alkali impregnation (100 kg _{Alkali} /t _{straw})	30	80	600	14	88

Table 3.3 Feed mass flows and CHP efficiencies for the different biogas plant sizes

Process step	Unit	Plant size (MW_{el})				Source
		0.5	1.0	2.5	5.0	
Feed mass flow straw	t _{DM} /h	0.48	0.91	2.03	4.10	-
Electrical efficiency	-	0.37	0.40	0.42	0.47	[106, 107]
Thermal efficiency	-	0.52	0.47	0.43	0.42	[106, 107]

3.4.1.1 Hammer milling

Purely mechanical pretreatment by means of a hammer mill is selected as the simplest option in terms of process operation and design. To achieve good performance, the particle size of the straw is assumed to be reduced from a length of roughly 20 cm to a median particle size of 1 mm.

- The specific electricity demand (SED_{HM} in kWh/t-DM) of milling the 20 cm straw chaffs with a defined moisture content ($MC = 1 \dots 30 \%$) to the target particle size ($D_P = 0.5 \dots 30 \text{ mm}$) is calculated based on Equation (3.16) (re-evaluated data for wheat / corn straw from [59, 105]. This regression is based on the Bond-equation (increase of surface area correlates with the energy demand, which leads to an inverse squared approach) for electricity demand of milling in dependence of the created surface area [108]. A 1 % confidence interval was used, achieving a $R^2 = 0.71$).

$$SED_{HM}(MC = 10 \%; D_P = 1 \text{ mm}) = 4.3 MC \cdot D_P^{-0.8} = 43 \text{ kWh/t}_{DM} \quad (3.16)$$

- In order to account for the stronger size reduction of the straw particles for the case hammer milling (HM) as compared to steam explosion (case SE) and alkali impregnation (case AI) (Table 3.2) resulting in a higher residence time of the solids and a stronger abrasion, it is assumed that three identical mills are utilized consecutively. This has the consequence that the mills are still comparable and their cost are reflected in the purchased equipment cost (PEC).

According to section 3.2.2.2, the biomethane potential of this case study is assumed to be 240 Nm³/t_{OS} corresponding to a biodegradability of 74 % (Table 3.2).

3.4.1.2 Steam explosion

Thermal treatment without adding any chemicals is defined as another option to be assessed here, although energy demand is expected to be comparatively high for this high temperature treatment. Additionally, the high pressure of up to 20 bar could result in high investment cost. Nevertheless, these high requirement related to the treatment reactor technology are counteracted by a comparatively low reactor volume due to a low residence time (15 min).

- A moderate milling to a median particle size of 30 mm is assumed, using Equation (3.16). The specific electricity demand of the milling sums up to 3 kWh/t_{DM}.

- The investment costs of the high pressure autoclave are estimated by a cost-correlation including an agitator and reactor heating. The calculation is valid up to 30 bar. According to this correlation, the maximum volume of the high pressure reactors is limited to 8 m³ [105]
- For the high pressure reactor a filling ratio of 50 vol.-% was assigned to achieve sufficient mixing. Further, a 30 min interval each for cleaning / filling / emptying of the batch process is assumed [105].

According to section 3.2.2.2, the biomethane potential is assumed to be 300 Nm³/t_{OS}. This corresponds to a biodegradability of 92 % (Table 3.2).

3.4.1.3 Alkaline impregnation

For this option, a pretreatment severity similar to steam explosion (section 3.4.1.2) is achieved by a residence time of 600 min and addition of chemicals (100 kg_{NaOH}/t_{straw}) at a temperature level of 80 °C.

- The calculation method for the “specific electricity demand of milling” as well as “the reactor volume” is the same as in the case steam explosion (section 3.4.1.2). However, according to the correlation the maximum volume of the ambient pressure reactor is limited to 250 m³ [105].
- The fermentation processes intrinsic buffer capacity (mainly ammonia bicarbonate) can handle the addition of chemicals from pretreatment. Therefore, wastewater treatment due to chemical addition is neglected.

According to section 3.2.2.2, the biomethane potential is assumed to be 280 Nm³/t_{OS} corresponding to a biodegradability of 88 % (Table 3.2).

3.4.2 Economic assumptions

Below, basic assumptions for the economic assessment are described.

- **Full load hours.** Theoretical full load hours of 8 295 h/a are assumed. This figure is justified by the average runtime investigated within a survey of 61 biogas plants with CHP plants [98].
- **Technical lifetime.** The plants technical lifetime is assumed to be 20 years [67, 107, 109].
- **Interest rate and inflation.** The interest rate i has been set to 4 % and the average price inflation rate p to 2 % (Table 3.4).
- **Cost of labour (C_{labour}).** For plant operation 2 000 h/a work load (at 30 €/h) are estimated (Table 3.5). Further, 25 % for supervisory work and a surcharge for 15 % for laboratory services are added (based on the overall yearly cost of wages) [106]. Additionally, the respective pretreatment processes are considered. Because of the different conditions (corrosive media, high pressure etc. (Table 3.2)) and apparatus (more reactors, tanks, pumps etc.), a higher workload is taken into account for steam explosion (case SE) and alkali impregnation (case AI).
 - Hammer milling is assumed to work continuously without additional labour.
 - Steam explosion needs 4 000 h/a additional working hours.
 - Alkaline impregnation is assumed with 2 000 h/a additional workload.
- **Cost of energy.** The energy cost (electricity and heat) for the operation of the biogas plant itself is calculated as 7.9 % of the electricity and 11.5 % of the overall heat production of the plant [98]. In this case low-temperature heat will be utilized.

Table 3.4 Overall financial assumptions

Parameter	Unit	Value
Plant lifetime	<i>a</i>	20
Availability	<i>h/a</i>	8 295
Interest rate	<i>%/a</i>	4
Average inflation rate	<i>%/a</i>	2
Base year	-	2018

Table 3.5 Process specific workload per year

Scena- rio Index	Pretreatment Type	Work hours Hours / year
	Fermentation / CHP	2 000
HM	Hammer milling	-
SE	Steam explosion	4 000
AI	Alkali impregnation	2 000

The following assumptions are made for the calculation of *LCOE* according to Equation (3.12).

- **Revenues (R_i).** The revenues for digestate and heat are calculated by mass and energy balances of the overall system. The respective selling prices assumed are shown in Table 3.6. Thus, the CHP unit provides two temperature levels of exhaust heat. Half of the exhaust heat is provided by the flue gas released by the engine CHP at ca. 500 °C. For this heat flow revenues equivalent to the natural gas price are defined as natural gas is considered as a competing product for providing such high temperature heat. The remaining heat flow is low temperature excess heat (< 100 °C) to be feed into a small district heating system. As a conservative estimate for the respective revenues, half of the natural gas price is assumed here as a reference, since a high demand for low temperature heat is only anticipated during winter. However, some of the excess heat is being used by the fermenter or the assessed pretreatment options for heating purpose (Equation (3.6)).
- **Cost of raw materials (S_R).** The transport distance (L_{supply} in km) of straw to the biogas plant is calculated assuming a wheat yield of 4.4 t/(ha a) (average within the EU 2017) [110], a grain / straw ratio of 1 [10] and a ratio of agricultural land per total land area of 40 %. A simplified correlation can be used to calculate the respective straw supply costs in €/t_{FM} (Equation (3.17)) [111]. Additionally, a roundtrip including a digestate transport back to the field is included. The results are summarized in Table 3.8.

$$S_R = 37.2 + 1.58 L_{supply} \quad (3.17)$$

- **Cost of pretreatment (S_P).** The equipment costs are calculated by the cost curve method of the main reactor units according to the equipment size (e.g. t/h for mills and m³ for reactors) and the required material [112, 113]. These so-called “bare-module costs” are multiplied by a Module Factor (Table 3.7) to account for peripherals of these systems, resulting in the purchased equipment cost (PEC in Equation (3.14)). The differences between the Module Factors arise mainly in

order to take into account the harsh conditions in the cost of the materials (i.e., stainless steel for corrosive media vs. carbon steel, high pressures etc.) [112, 113].

- **Cost of fermentation and CHP (S_F).** Investment cost for the fermenter and the CHP plant as well as electrical / thermal efficiencies depend on the biogas plant size. Table 3.8 shows the values assumed here.
- **Cost of digestate treatment (S_D).** A separation of digested straw fibers (DM = 20 %_{FM}) from the liquid phase is assumed to be realized. The separated process water is recycled within the overall biogas plant. The outflow volume of the fermenter is estimated based on the assumption of 5 % dry matter content within the fermenter. The cost of digestate processing by means of a decanter centrifuge are estimated with respect to the transport distance according to Table 3.8 [29] due to the trade-off of digestate treatment and transportation cost. Further digestate treatments (i.e., reduction of moisture and weight) are only economic reasonable for transport distances larger than 40 km, which do not occur for the chosen plant sizes [29]. Fertilizer values of 7.50 €/kg P, 0.30 €/kg Mg, 1.60 €/kg K, 0.08 €/kg Ca and 0.85 €/kg N are assumed. A carbon value of 0.17 €/kg humus-C is assigned, where only lignin in the digestate is considered as stable humus material and a carbon content of 58 wt%-lignin is assumed [114, 115].

Table 3.6: Assumed prices for straw, by-products and utilities

Parameter	Unit	Value
Nutrients value		
Phosphorous (P)	€/kg-P	7.50
Magnesium (Mg)	€/kg-Mg	0.30
Potassium (K)	€/kg-K	1.60
Calcium (Ca)	€/kg-Ca	0.08
Nitrogen (N)	€/kg-N	0.85
Humus-carbon	€/kg-C	0.17
Humus carbon in lignin	%-wt	58
Process heat high (T > 500 °C)	€/kWh _{th}	0.06
Process heat low (T < 100 °C)	€/kWh _{th}	0.03
Sodium hydroxide	€/t	250

Table 3.7: Process specific Module Factors

Scenario	Pretreatment	Module
Index	Type	Factor
	Fermentation / CHP	1.0
HM	Hammer milling	1.7
SE	Steam explosion	3.0
AI	Alkali impregnation	1.5

Table 3.8: Assumed cost and efficiencies of fermentation, CHP and digestate separation units

Parameter	Unit	Plant size (MW _{el})				Source
		0.5	1.0	2.5	5.0	

Feed mass flow straw	t_{DM}/h	0.48	0.91	2.03	4.10	-
Average transport distance	km	4.7	7.2	9.7	13.3	-
Supply cost of straw	$€/t_{FM}$	41	43	45	48	-
Fermentation investment	$€/kW_{el}$	2600	2560	2400	2100	[109, 116]
CHP investment	$€/kW_{el}$	1000	800	520	500	[106, 107]
electrical efficiency	–	0.37	0.40	0.42	0.47	[106, 107]
thermal efficiency	–	0.52	0.47	0.43	0.42	
Digestate treatment cost	$€/m^3$	2.1	2.4	2.7	3.2	[29]

3.5 Evaluation of results

This chapter compares the described pretreatment concepts in terms of the technical and economic assessment outlined in section 3.4.

3.5.1 Technical assessment

Fig. 3.5 shows the results regarding the gross installed capacity (IC) and the energy supply (net electricity production (NEP) plus net heat production (NHP)) for the different pretreatment cases. Here the term “installed capacity” (IC) refers to the sum of the capacities C_{el} and C_{th} according to Equation (3.7). Additionally, Fig. 3.6 compares the parameters net electricity demand (NED) and net heat demand (NHD) of the different pretreatment cases (for an overview of all cases see Tabelle A.3 to Tabelle A.5). Below, the results are discussed in detail.

In order to identify the parameters most widely influencing the levelled cost of electricity ($LCOE$) additionally a sensitivity analysis is conducted. Therefore, the following parameters are varied. The plant size selected for this sensitivity analysis is 2.5 MW.

- **Biodegradability (BD).** In order to take into account possible inconsistencies in the raw material and the conditioning directly affecting the methane provision potential, the biodegradability (BD) values are varied from -20 % to +8 % of their base values according to Table 3.2 – as, with 100 % biodegradability (BD) a theoretical maximum is reached.
- **Availability.** A parameter with a high uncertainty are expected to be the full load hours (FLH), since the theoretical full load hours (FLH) of 8 295 h/a are assumed as an average runtime of 61 biogas plants (section 3.4.2). Actual hours of operation depend on a variety of factors and can vary widely over the year. Therefore a fluctuation of -25% and +5% is investigated, as 8 710 h/a is assumed as the maximum achievable availability.

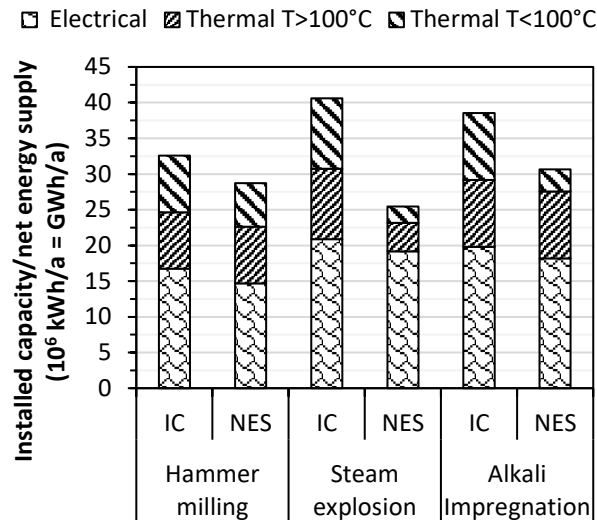


Fig. 3.5: Comparison of pretreatment scenarios by installed capacity (*IC*) and net energy supply (*NES* sum of *NEP* and *NHP*) for a plant size of 2.5 MW

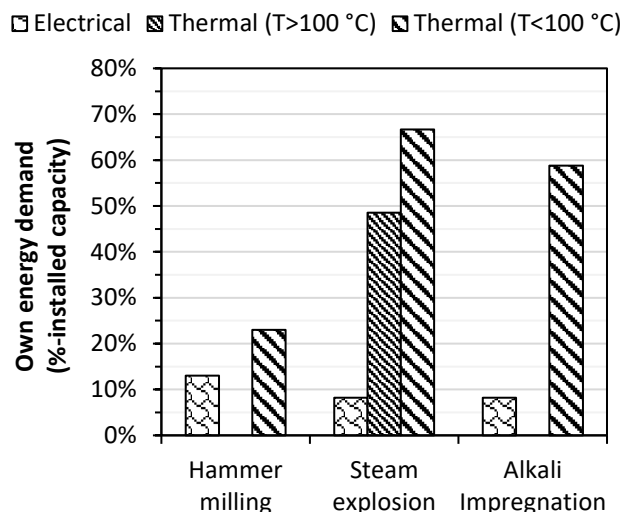


Fig. 3.6: Comparison of pretreatment scenarios by own energy demand (*OED*, sum of thermal and electrical energy demands) of the process for a plant size of 2.5 MW

3.5.1.1 Hammer milling

The scenario hammer milling (HM) (i.e., only a mechanical pretreatment) uses 11.5 % of its thermal capacity (C_{th}) for fermenter heating. In parallel, this option is characterized by a high specific electricity consumption of roughly 13 % of the installed electrical capacity (C_{el}). Consequently, this case shows a low net electricity production (*NEP*) of 14.7 GWh/a (for the case of 2.5 MW). Additionally, the net heat production (*NHP*) sums up to 14.0 GWh/a. This sums up to a net energy production (i.e., heat and electricity) of ca. 28.7 GWh/a. In addition, in this case only low temperature heat is required for the fermenter. The consequence is that the share of high temperature heat related to the net heat production (*NHP*) is about 57 %. The thermal energy demand ratio is constant in this case, because only the fermentation step needs heat calculated with constant 11.5 % of the heat capacity according to section 3.4.2 [94].

The sensitivity analysis for the case “hammer milling” shows that the comparatively low biodegradability results in a moderate impact on the net energy supply (*NES*). An increase of the biodegradability (*BD*) by 8 % leads to a growth of the net electricity production (*NEP*) by 8 % to 15.9 GWh/a induced by a rise of the installed capacity (*IC*) to 35.2 GWh/a. The net heat production (*NHP*) increases by 8 % to 15.2 GWh/a. The net electricity demand (*NED*) falls slightly from 13 % to 12.7 %. Vice versa, the *NEP* declines by 21 % to 11.6 GWh/a in case of a 20 % lower biodegradability. The installed capacity would be reduced by 20 % to roughly 26.1 GWh/a. The net electricity demand (*NED*) would rise to 14 % of the installed electrical capacity (C_{el}).

The values of the installed capacity (*IC*), the electrical capacity (C_{el}) and the thermal capacity (C_{th}) change according to the variation of the full load hours (*FLH*) in all cases, since these parameters are directly proportional to the full load hours (*FLH*). Appropriate to Equation (3.5) and (3.6) the energy demand ratios in Tabelle A.3 to Tabelle A.5 are not affected by any changes of the full load hours (*FLH*), since the numerator and the denominator are *FLH* dependent. Due to proportional capacities and constant energy demand ratios, the net electricity production (*NEP*) (Equation (3.8)) and net heat production (*NHP*) (Equation (3.9)) vary corresponding to the full load hours (*FLH*). This means, that a 10 % increase of full load hours (*FLH*) results in an equally high increase of net electricity production (*NEP*) as well as in net heat production (*NHP*) – this is true for all cases and plant sizes.

3.5.1.2 Steam explosion

The option “steam explosion treatment” is characterized by a high installed capacity ($C_{th} + C_{el}$) of about 40.6 GWh/a, due to its relative high methane yield. However, the heat demand needed for the pretreatment significantly decreases the net energy supply (i.e., heat and electricity) to 25.5 GWh/a. In fact, the concept requires 60 % of all high temperature thermal energy produced for realizing the steam explosion process (Fig. 3.6). Nevertheless, it still provides a high net electricity production (*NEP*) of 19.2 GWh/a, but a relatively low net heat production (*NHP*) of 6.3 GWh/a. All over roughly 8.1 % of the electrical capacity are utilized by the internal needs (Tabelle A.4).

The sensitivity analysis for the case “steam explosion” shows that the comparatively high biodegradability result in a low impact on the net electricity demand (*NED*), that remains almost constant at 8 % in case of a further increase of the biodegradability (*BD*) by 8 %. In this case, the net heat demand (*NHD*) falls to 45 % for high temperature heat and to 64 % for low temperature heat, respectively. The installed capacity (*IC*) grows by 8 % to 43.8 GWh/a and the net energy supply (i.e., heat and electricity) by 11 % to 28.4 GWh/a. Conversely, the installed capacity (*IC*) decreases by 20 % to 32.5 GWh/a similar to the energy supply (sum of *NEP* and *NHP*), which falls by 26 % to 18.1 GWh/a in case of a 20 % lower biodegradability. The decrease of the biodegradability (*BD*) by 20 % influences significantly the net heat production (*NHP*) by lowering it to 2.7 GWh/a (-57 %). In this case the concept would require 82 % of its thermal energy produced.

3.5.1.3 Alkaline impregnation

The alkali impregnation results in a relatively high energy supply due to a high methane yield and a low energy demand. The net electricity production (*NEP*) in this case is 18.2 GWh/a and the net heat production (*NHP*) is 12.5 GWh/a (i.e., net energy supply of 30.7 GWh/a). Within this option, 8.1 % of the electrical capacity and 34 % of the thermal capacity are utilized by internal needs (Tabelle A.5).

But only low temperature heat (67 %) is needed for this pretreatment option. High temperature heat is not required at all and can be sold on the market.

The sensitivity analysis for the case “alkaline impregnation” shows that a variation of the biodegradability has no significant impact on the energy demand of the concept, since the increase of 8 % of the biodegradability (*BD*) reduces the net heat demand (*NHD*) by ca. 3 % to 56 %. The net electricity demand (*NED*) remains constant at 8 %. In this case the net electricity production (*NEP*) is 19.7 GWh/a and the net heat production (*NHP*) 13.8 GWh/a. Conversely, the net energy supply amounts to 23.8 GWh/a (*NEP* of 14.6 GWh/a and *NHP* of 9.2 GWh/a) in case of a 20 % lower biodegradability. A reduced (-20 %) biodegradability (*BD*) would lower the installed capacity (*IC*) by 20 % to 30.8 GWh/a.

3.5.1.4 Comparison

Below the main trends regarding the technical assessment are summarized and discussed.

- The highest installed capacity (*IC*) related to the three assessed options results for the case steam explosion (*SE*) followed by the case alkaline impregnation (*AI*) and finally the case hammer milling (*HM*).
- The highest energy supply (sum of net electricity production (*NEP*) and net heat production (*NHP*)) is observed for the case alkaline impregnation (*AI*) followed by the case hammer milling (*HM*) and steam explosion (*SE*).
- The case steam explosion (*SE*) provides the highest electrical capacity of 20.9 GWh/a, combined with the highest heat demand of all cases resulting in significantly decreased net energy supply (sum of net electricity production (*NEP*) and net heat production (*NHP*)).
- The case hammer milling (*HM*) shows the highest specific electricity consumption of roughly 12.5 % of its electrical capacity resulting in the lowest net electricity production (*NEP*) of 14.7 GWh/a.
- The case alkaline impregnation (*AI*) shows the lowest specific electricity and no high temperature heat demand. This concept demands considerably lower energy for heating summing up to 34 % of the heat capacity compared to the case steam explosion (*SE*) with 68 %. The case alkali impregnation (*AI*) is a good compromise to achieve high yields with a low energy consumption. Thus, the highest net energy supply (sum of net electricity production (*NEP*) and net heat production (*NHP*)) of 30.7 GWh/a is achieved with this concept.
- The electrical capacity increases slightly stronger than the biogas plant size because of the improved CHP electrical efficiency with higher installed capacities (Table 3.3). At the same time, the thermal efficiency decreases so that the share of own energy demand for heating increases significantly with the size of the biogas plant (Tabelle A.3 to Tabelle A.5).

3.5.2 Economic assessment (*LCOE*)

This section describes the resulting levelled cost of electricity (*LCOE*) based on the assessment method outlined above. The processing cost and revenues as well as annual profit and return on investment are shown in Fig. 3.7. A more detailed summary by the respective part of the overall biogas plant are shown in Fig. 3.8 (for the overall data see Tabelle A.6 to Tabelle A.8).

In order to identify the factors most widely influencing the *LCOE* additionally a sensitivity analysis is conducted by varying the factors described below. The plant size selected for this sensitivity analysis is 2.5 MW.

- Market prices.** The parameters with the highest uncertainty are expected to be the supply cost for straw and revenues for digestate and heat. Prices can vary strongly depending on local markets (e.g., crop yield), the given transport distance (in case of straw), and the local price of substitution products (mineral fertilizers in case of digestate or other fuels used for heating). Therefore, these values are varied by $\pm 50\%$ of their base values according to section 3.3.
- Availability.** The maintenance frequency is especially an issue for concepts utilizing new reactor technologies (e.g., steam explosion) because unexpected downtimes might occur due to malfunctions and limited technological experience. Alternatively, a backup reactor needs to be accounted for, which in turn would increase the overall investment cost. Therefore, the full load hours (*FLH*) are varied from -50% to $+5\%$ as 8 710 h/a is assumed to be the maximum achievable availability.
- Pretreatment cost and plant lifetime.** The estimated costs for the utilized reactor equipment mainly depend on empirical cost correlations for a wide range of applications. Therefore, an uncertainty of ± 10 to 30% is assumed to be expected. Further, especially when organic material with a high inorganic content (like straw) is treated, abrasion (e.g., from silica) or corrosion (e.g., from chloride ions) need to be expected, which can reduce the lifetime of the equipment significantly.

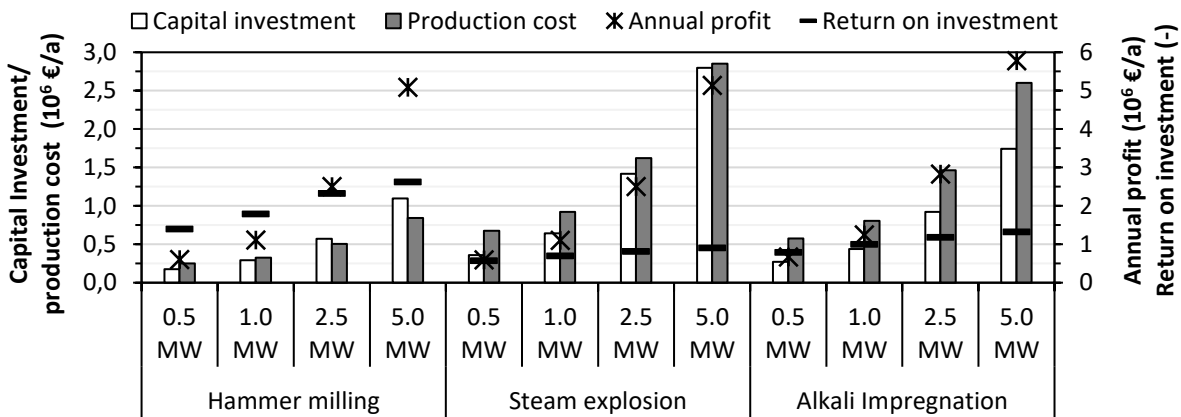


Fig. 3.7: Economic evaluation of pretreatment concepts. Comparison of annual costs (capital and operating) to revenues (profit and return on investment). Return on investment is defined as $ROI = profits/costs$

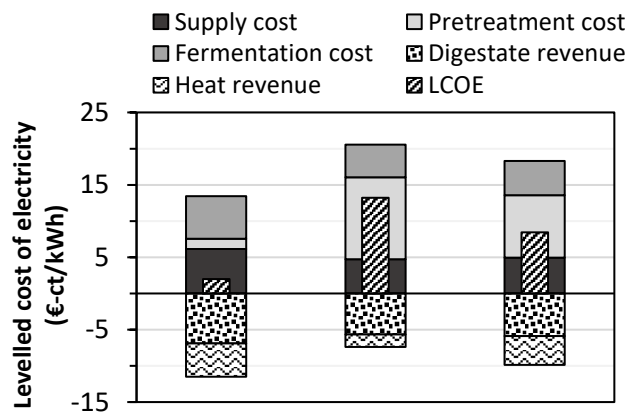


Fig. 3.8: Levelled cost of electricity (*LCOE*) divided in individual sources for the three cases hammer milling (left), steam explosion (center) and alkaline impregnation (right) (for a plant size of 2.5 MW)

3.5.2.1 Hammer milling

Despite having the lowest electricity production related to the three pretreatment options assessed here, the case hammer milling (HM) shows very low levelled cost of electricity. Additionally, the low methane yield of this concept has only a small effect on the levelled cost of electricity (*LCOE*), partly since higher specific revenues (especially the heat revenues) counteract it.

All over, the *LCOE* are between 0.059 €/kWh (0.5 MW) and 0.017 €/kWh (5 MW). Thus, the plant size of 5 MW is characterized by the lowest values for the *LCOE*. This plant size reflects the best trade-off between increased transportation cost for straw / digestate and reduced investment cost due to “economy of scale” effects. Therefore, the highest return on investment (*ROI*) of 2.9 is reached there as well, Fig. 3.7. Under these conditions an economic break-even-point after about 5 years could be possible.

- For a plant size of 5 MW the processing cost sum up to 0.123 €/kWh and the revenues to 0.106 €/kWh resulting in *LCOE* of 0.017 €/kWh. The fermentation costs represent 17.6 % and the pretreatment cost 5.5 % of the processing cost.
- Due to the comparatively low methane yield of the concept HM it shows the highest share of supply cost for straw (49 %) compared to the other options.
- The share of the pretreatment cost is reduced from 34.0 % to 5.5 % with increasing plant size. This corresponds to a six-fold reduction from lowest to largest plant size (Fig. 3.12).

The sensitivity analysis for the case “hammer milling” (HM) shows that the comparatively low specific pretreatment costs result in a relative low impact on the levelled cost of electricity (*LCOE*) (Fig. 3.9).

- A strong abrasion of mill hammers due to the robust material in straw could result in a decreased availability due to maintenance work. If the full load hours (*FLH*), as the most critical parameter, were reduced by 25 % due to such effects, the *LCOE* would increase by 115 % to 0.043 €/kWh (2.5 MW plant size).
- The revenue for the provided products as well as the costs of the feedstock provision influence significantly the *LCOE*. For example, a 25 % increase in straw supply cost could raise the *LCOE* by 75 % (to 0.035 €/kWh) (2.5 MW plant size).

Therefore, the location of such a biogas plant operated with straw should be chosen in a way, that low substrate cost are given and the costs for bringing back the digested material to the field are also low (i.e., short distances). In addition to the full load hours realized within the overall plant should be high as well as the revenues from the heat to be sold to the local customers.

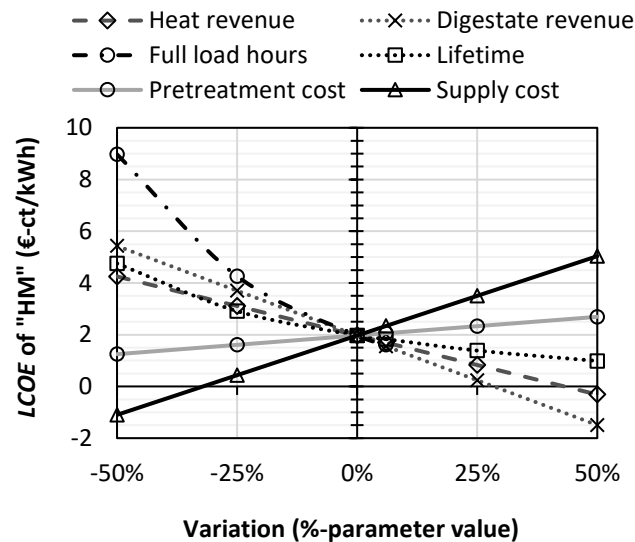


Fig. 3.9: Sensitivity analysis of levelled cost of electricity ($LCOE$) by variation of main influencing factors for the case “hammer milling” (HM) for a plant size of 2.5 MW

3.5.2.2 Steam explosion

The construction and operation of high pressure equipment needed for the option steam explosion (SE) takes considerably more effort compared to the other pretreatment options. This results in higher investment costs (Fig. 3.8). In consequence, the return investment (ROI) of 0.6 to 0.9 is lower when compared to other pretreatments, which results in an economic break-even-point after 20 years for the largest plant size of 5 MW.

- The processing cost add up to 0.206 €/kWh and the revenues to 0.074 €/kWh in this case, resulting in levelled cost of electricity ($LCOE$) of 0.132 €/kWh (plant size of 2.5 MW). As a consequence of the high energy demand of the steam explosion treatment, the revenues from heat marketing represent only roughly 20 %, whereas digestate revenues account for close to 80 %. Due to the lower revenue and the higher specific investment costs the resulting $LCOE$ of this pretreatment option range from 0.096 (5 MW) to 0.215 €/kWh (0.5 MW).
- The share of the pretreatment cost is very high in this case and amounts to 53 % to 68 % of the total cost. The lowest value is achieved by the largest plant size. Even though a considerable cost reduction of the pretreatment for larger plants can be achieved, this effect already converges against a finite value close to a plant size of 5 MW. This is essentially, because the maximum reactor volume of only 8 m³ is already reached for the smallest plant size of 0.5 MW. Therefore, a further increase in plant size is only achieved by “numbering up” the reactors (section 3.4.1.2) without allowing for any “economy of scale” effects.

The sensitivity analysis of the “steam explosion” (SE) pretreatment shows that a variation in pretreatment cost still has a significant impact since it accounts for close to 55 % of the overall processing cost (Fig. 3.10).

- A major uncertainty of high pressure processes like steam explosion is the continuous operation and therefore long-term availability. Downtimes are therefore to be expected. Thus a reduction of 25 % of the full load hours assumed above results in an increase of the levelled cost of electricity ($LCOE$) from 0.132 €/kWh to 0.184 €/kWh (or by 39 %).

- Due to the high cost of pretreatment the value and revenue of side-products (here: digestate fertilizer and thermal energy respectively heat) have only a relatively minor impact on the *LCOE*. When one of the two varies by 25 % the *LCOE* change by 3 to 8 % as a result, while a rise of the pretreatment cost of 25 % drives up the *LCOE* by 22 % to 0.161 €/kWh (2.5 MW plant size).
- Supply cost of straw however are still a major driver of the *LCOE* due to possible fluctuations of the purchase price. The prices can increase because of the low availability or large demand from other applications of straw resulting in a *LCOE* gain to 0.144 €/kWh for + 25 % and 0.156 €/kWh for + 50 %.

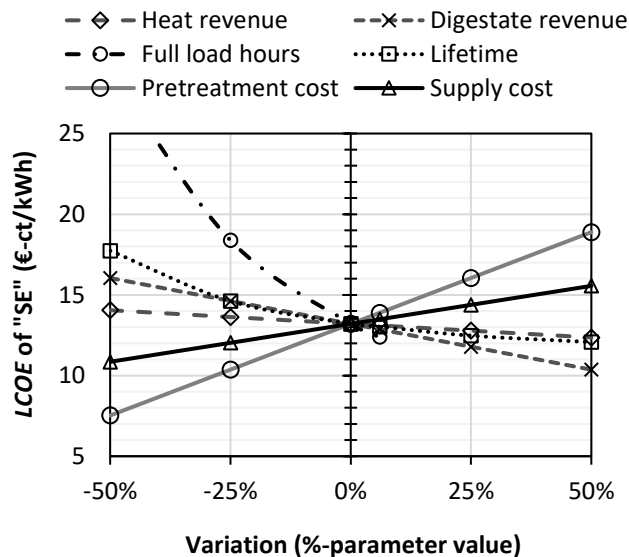


Fig. 3.10: Sensitivity analysis of levelled cost of electricity (*LCOE*) by variation of main influencing factors for the case “steam explosion” for a plant size of 2.5 MW

3.5.2.3 Alkaline impregnation

The alkaline impregnation (AI) avoids high pressure equipment, whereas at the same time a chemical agent is added at considerable longer residence times to achieve good treatment performance. This increases the reactor size as well as operating cost when compared to hammer milling, which results in a return of investment of 0.9 to 1.4. Consequently an economic break-even-point after about 10 years for the largest plant size of 5 MW could be possible.

- The processing cost add up to 0.183 €/kWh and the revenues to 0.099 €/kWh in this case, resulting in levelled cost of electricity (*LCOE*) of 0.085 €/kWh (plant size of 2.5 MW) (Fig. 3.8). Revenues from heat marketing are higher compared to steam explosion (SE) pretreatment due to a lower heat demand and all over similar methane yields. Heat revenues account for ca. 40 % while 60 % are allocated to the digestate revenues.
- The long residence time leads to high reactor volumes, which has a significant impact on the pretreatment cost. The share of pretreatment cost amounts to 42 % (5 MW) and 61 % (0.5 MW) of the total processing costs. This is because tank reactors at ambient pressure are far easier to build at larger volumes resulting in lower investment costs and thus finally in lower *LCOE*.
- In consequence of moderate revenues together with moderate specific investment cost, the resulting *LCOE* range between 0.073 and 0.159 €/kWh. This range is more or less in the middle between the option hammer milling (HM) and steam explosion (SE).

Major cost drivers for the case “alkali impregnation” are still the straw supply and the pretreatment cost (Fig. 3.11).

- If for example the treatment cost increased by 25 %, the levelled cost of electricity (*LCOE*) would increase from 0.085 €/kWh to 0.106 €/kWh (by 25 %). Pretreatment cost could increase e.g., when excessive corrosion and increased wastewater treatment cost due to the alkaline chemicals occur. Consequently, due to inhomogeneous treatment the achieved biogas yield could decrease. In order to achieve the same installed capacity the straw supply cost would increase e.g., by 25 % which in turn causes a rise in *LCOE* to 0.097 €/kWh (by 14 %) (for a plant size of 2.5 MW).
- The same effect could occur only by a 10 % decrease of the full load hours. Reduced capacity utilization can follow due to maintenance or replacement of corroded reactor parts. Therefore, the equipment material needs to be chosen in a way so that the instruments reliably reach their life-times.

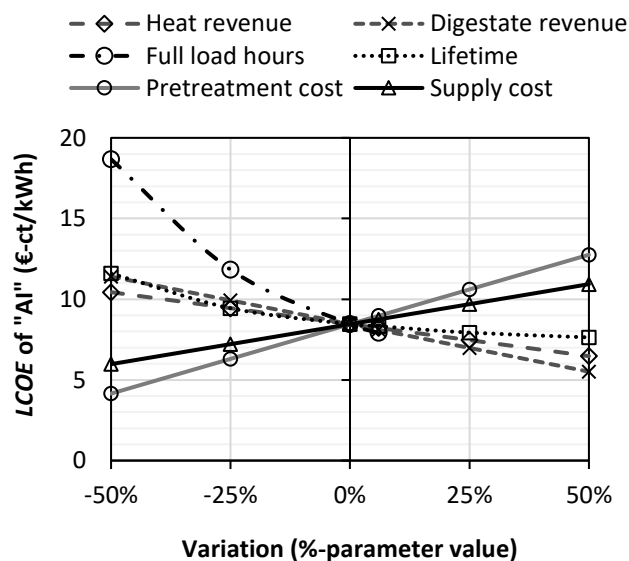


Fig. 3.11: Sensitivity analysis of levelled cost of electricity (*LCOE*) by variation of main influencing factors for the case “alkaline impregnation” for a plant size of 2.5 MW

3.5.2.4 Comparison

The following summarizes the main trends regarding the levelled cost of electricity (*LCOE*) and its shares.

- The revenues for the case hammer milling (HM) (0.106 to 0.156 €/kWh – depending on plant size) are the highest compared to the other pretreatments.
- In consequence of the reduced thermal efficiency of the CHP (Table 3.8), the revenues for heating decrease with increasing size. The digestate revenue decreases due to a larger transport distance. This is visualised for the case HM in Fig. 3.12.
- Steam explosion (SE) treatment shows with 53 to 68 % the highest share of the pretreatment cost among all concepts assessed here. This is mainly due to the high energy demand and pressure for such a treatment and the resulting technological effort. Additionally, the share of heat revenues for the case SE (23 to 31 %) is the lowest of all pretreatment options. Thus, this case shows also the highest *LCOE* in the range of 0.118 to 0.221 €/kWh of all assessed options.

- The *LCOE* for the case alkali impregnation (AI) (0.073 to 0.159 €/kWh) are between the cost of the option SE and HM, mainly due to expectedly high residence time and large reactors and peripherals.
- All evaluated concepts show a clear dependency on the plant size. For all cost types (and all treatment concepts), the investment cost of pretreatment is the one that is most influenced by the plant size. These “economy of scale” effects act on all investigated cases and are exemplarily represented in Fig. 3.12 for the case HM. Further, for all cases these effects converge to a finite value close to a plant size of 5 MW
- The share of substrate cost increases further with the plant size due to higher transport distances. The transport distance is also the reason for decreasing digestate revenues observed in all cases (Fig. 3.12).

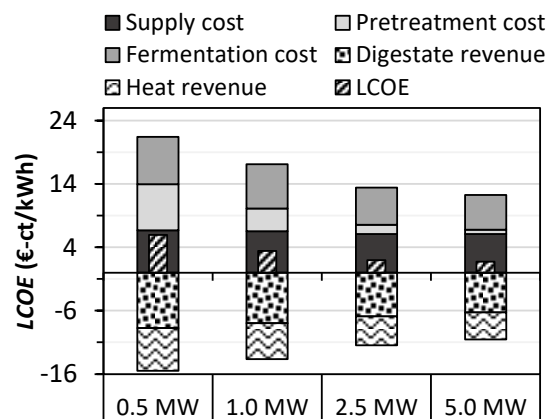


Fig. 3.12: Levelled cost of electricity (*LCOE*) for the case HM divided in individual sources of costs (positive) / revenues (negative) as a function of the plant size (0.5 – 5.0 MW)

3.6 Conclusion and Outlook

Straw is a major crop residue that is to date only scarcely utilised. In order to substitute fossil fuel energy and to face climate change anaerobic fermentation of straw, to provide biomethane to be further used for electricity generation, for heat provision and / or as a transportation fuel, has a large potential in Germany and in numerous other countries around the world. In contrast to other options to use straw as a source of energy, the biogas route offers the option to recycle a nutrient-rich fertilizer back to agriculture able to additionally improve soil properties (i.e., humus enhancement). Nevertheless, the design of a cost-effective plant is challenging due to numerous influential parameters like straw price and availability but also the process design itself. Thus, this paper aims to assess three pretreatment options to allow for a commercially viable operation of biogas plants using straw as a feedstock.

Based on the obtained results concerning the technical and economic properties of straw biogas fermentation the following conclusions can be drawn.

- Intense mechanical pretreatment of straw by hammer milling still results in insufficiently degraded fibres for a complete biodegradability (up to 75 %). Nevertheless, a straw fermentation with this treatment can work most cost effective due to its low capital-bound cost. Additionally,

the heat provided by the CHP unit assumed to be used here can fully cover the given heat demand (and thus contributes to the revenue of the overall plant).

- Although the biodegradability of steam explosion pretreatment is the largest observed (up to 93 % in literature), the high energy demand (i.e., high temperature heat) and costly high pressure reactors are limiting factors of process implementation.
- To increase the overall renewable energy share the alkaline pretreatment offers the highest net energy supply. Furthermore, alkaline treatment offers a simple process design and operation compared to steam explosion due to ambient pressure. Clear drawbacks are the relative long residence time and the still high investment cost.

In order to further increase the economy of biogas plants using straw as a feedstock the following points could be reviewed in the future.

- The additional provision of high value side products could decrease the specific electricity production, but could enhance the overall economic performance of the plant. One option might be the provision of lignin from the digested straw [11, 117, 118].
- The methane yield of biogas plants might be increased by integration of a power-to-gas concept (PTG) converting (surplus) electricity from wind mills and / or photovoltaic systems into hydrogen that can in turn convert carbon dioxide to methane via the biological pathway enhancing the share of methane within the provided biogas [119, 120].
- The chemical agents of alkaline treatment could have adverse effects on the fermentation or properties of the digestate. Both of these effects were not taken into account and should be researched further, when alkaline treatment is investigated in the future.

References

- [1] A. Fagerström, T.A. Seadi, S. Rasi, T. Briseid, The role of Anaerobic Digestion and Biogas in the Circular Economy, in: IEA Bioenergy, 2018: p. 24.
- [2] E. Giovanis, Relationship between recycling rate and air pollution: Waste management in the state of Massachusetts, *Waste Manag.* 40 (2015) 192–203. <https://doi.org/10/f7fb48>.
- [3] T. Fruergaard, J. Hyks, T. Astrup, Life-cycle assessment of selected management options for air pollution control residues from waste incineration, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 4672–4680. <https://doi.org/10/ctr2kx>.
- [4] J.L. Domingo, J. Rovira, L. Vilavert, M. Nadal, M.J. Figueras, M. Schuhmacher, Health risks for the population living in the vicinity of an Integrated Waste Management Facility: Screening environmental pollutants, *Sci. Total Environ.* 518–519 (2015) 363–370. <https://doi.org/10/ggq69q>.
- [5] FNR, Biofuels, German specialised agency for renewable raw materials (FNR), Gülzow, 2016. http://www.fnr.de/fileadmin/allgemein/pdf/broschueren/brosch_biofuels_web.pdf (accessed January 30, 2019).
- [6] F. Cherubini, S. Ulgiati, Crop residues as raw materials for biorefinery systems – A LCA case study, *Appl. Energy* 87 (2010) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.08.024>.
- [7] EIA, International Energy Statistics, *Energy Inf. Adm.* (2019). <https://www.eia.gov/beta/international/data/browser/> (accessed January 17, 2019).
- [8] EBA, Biogas - European Biogas Association, *Eur. Biogas Assoc. EBA - Inf. Biogas EU* (2019). <http://european-biogas.eu/biogas/> (accessed January 30, 2019).
- [9] A. Kovacs, Green Gas Grids - proposal for a european bio-methane roadmap, European Biogas Association (EBA), Brussels, Belgium, 2013.
- [10] N.S. Bentsen, C. Felby, B.J. Thorsen, Agricultural residue production and potentials for energy and materials services, *Prog. Energy Combust. Sci.* 40 (2014) 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2013.09.003>.
- [11] L. Andersen, A. Lamp, C. Dieckmann, S. Baetge, L.-M. Schmidt, M. Kaltschmitt, Biogas plants as key units of biorefinery concepts: Options and their assessment, *J. Biotechnol.* 283 (2018) 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2018.07.041>.
- [12] EU, European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, A sustainable bioeconomy for Europe: strengthening the connection between economy, society and the environment : updated bioeconomy strategy., 2018. <https://data.europa.eu/doi/10.2777/792130> (accessed January 25, 2019).
- [13] S. Majer, K. Stecher, P. Adler, D. Thrän, F. Müller-Langer, Biomass potentials and competition for biomass utilisation, German biomass research centre (DBFZ), Federal Ministry for Transport, Building and Urban Development (BMVBS), German Center for aeronautics and space travel (DLR), 2013. https://www.bmvi.de/SharedDocs/EN/Documents/MKS/mks-short-study-biomass-potentials-and-competition-for-biomass-utilisation.pdf?__blob=publicationFile (accessed January 25, 2019).
- [14] L.M. Schmidt, L.D. Mthembu, P. Reddy, N. Deenadayalu, M. Kaltschmitt, I. Smirnova, Levulinic acid production integrated into a sugarcane bagasse based biorefinery using thermal-enzymatic pretreatment, *Ind. Crops Prod.* 99 (2017) 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.010>.
- [15] ETIP, Cellulosic ethanol & biogas demonstration plants, *Eur. Technol. Innov. Platf. ETIP* (2018). <http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/products-end-use/products/cellulosic-ethanol> (accessed February 13, 2019).
- [16] BD, News on cellulosic ethanol demonstration plants, *Biofuels Dig.* (2018). <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/?s=News+on+cellulosic+ethanol+demonstration+plants> (accessed February 13, 2019).
- [17] L.R. Lynd, X. Liang, M.J. Bidy, A. Allee, H. Cai, T. Foust, M.E. Himmel, M.S. Laser, M. Wang, C.E. Wyman, Cellulosic ethanol: status and innovation, *Curr. Opin. Biotechnol.* 45 (2017) 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2017.03.008>.

- [18] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 1462–1476. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.035>.
- [19] Verbio A.G., Biomethane From Straw: EU Funded Project “DE BIOH VERBIOSTRAW” Production of Biomethane From 100% Straw., *Biofuel Technol.* (2019). <https://www.verbio.de/en/products/verbio-gas/biomethane-from-straw/> (accessed January 30, 2019).
- [20] A.K. Chandel, V.K. Garlapati, A.K. Singh, F.A.F. Antunes, S.S. da Silva, The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization, *Bioresour. Technol.* 264 (2018) 370–381. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.004>.
- [21] E.K. Bünemann, G. Bongiorno, Z. Bai, R.E. Creamer, G. De Deyn, R. de Goede, L. Fleskens, V. Geissen, T.W. Kuyper, P. Mäder, M. Pulleman, W. Sukkel, J.W. van Groenigen, L. Brussaard, Soil quality – A critical review, *Soil Biol. Biochem.* 120 (2018) 105–125. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2018.01.030>.
- [22] M. Hao, H. Hu, Z. Liu, Q. Dong, K. Sun, Y. Feng, G. Li, T. Ning, Shifts in microbial community and carbon sequestration in farmland soil under long-term conservation tillage and straw returning, *Appl. Soil Ecol.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.12.016>.
- [23] J.H. Zhang, Y. Wang, F.C. Li, Soil organic carbon and nitrogen losses due to soil erosion and cropping in a sloping terrace landscape, *Soil Res.* 53 (2015) 87. <https://doi.org/10.1071/SR14151>.
- [24] J. Liski, T. Palosuo, M. Peltoniemi, R. Sievänen, Carbon and decomposition model Yasso for forest soils, *Ecol. Model.* 189 (2005) 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.03.005>.
- [25] T. Palosuo, J. Liski, J.A. Trofymow, B.D. Titus, Litter decomposition affected by climate and litter quality—Testing the Yasso model with litterbag data from the Canadian intersite decomposition experiment, *Ecol. Model.* 189 (2005) 183–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2005.03.006>.
- [26] H. Zhao, A.G. Shar, S. Li, Y. Chen, J. Shi, X. Zhang, X. Tian, Effect of straw return mode on soil aggregation and aggregate carbon content in an annual maize-wheat double cropping system, *Soil Tillage Res.* 175 (2018) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.09.012>.
- [27] F. Andreux, Humus in World Soils, in: *Humic Subst. Terr. Ecosyst.*, Elsevier, 1996: pp. 45–100. <https://doi.org/10.1016/B978-044481516-3/50003-7>.
- [28] X. Wang, Z. Jia, L. Liang, Y. Zhao, B. Yang, R. Ding, J. Wang, J. Nie, Changes in soil characteristics and maize yield under straw returning system in dryland farming, *Field Crops Res.* 218 (2018) 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.fcr.2017.12.003>.
- [29] B. Drosch, D. Baxter, Nutrient recovery by biogas digestate processing, *IEA Bioenergy*, 2015.
- [30] C.T. Lukehurst, P. Frost, T.A. Seadi, Utilisation of digestate from biogas plants as biofertiliser, International Energy Agency (IEA); Agri-Food and Biosciences Institute Hilsborough; Institute of Chemical Engineering, Biotechnology and Environmental Technology Esbjerg, 2010.
- [31] D. Lee, V.N. Owen, A. Boe, P. Jeranyama, Composition of Herbaceous Biomass Feedstocks, Sun Grant Initiative, South Dakota State University, Brookings, 2007.
- [32] J.-S. Wang, G. Wang, X.-Q. Feng, T. Kitamura, Y.-L. Kang, S.-W. Yu, Q.-H. Qin, Hierarchical chirality transfer in the growth of Towel Gourd tendrils, *Sci. Rep.* 3 (2013). <https://doi.org/10.1038/srep03102>.
- [33] M. Pauly, S. Gille, L. Liu, N. Mansoori, A. de Souza, A. Schultink, G. Xiong, Hemicellulose biosynthesis, *Planta* 238 (2013) 627–642. <https://doi.org/10.1007/s00425-013-1921-1>.
- [34] P. Sannigrahi, Y. Pu, A. Ragauskas, Cellulosic biorefineries—unleashing lignin opportunities, *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 2 (2010) 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2010.09.004>.
- [35] S.H. Ghaffar, M. Fan, Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw, *Biomass Bioenergy* 57 (2013) 264–279. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.07.015>.
- [36] J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom, M. Hupa, Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels, *Fuel* 89 (2010) 481–493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.005>.
- [37] D.J.M. Hayes, Biomass Composition and Its Relevance to Biorefining, in: *Role Catal. Sustain. Prod. Bio-Fuels Bio-Chem.*, Elsevier, 2013: pp. 27–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56330-9.00002-4>.

- [38] J.B. Kristensen, L.G. Thygesen, C. Felby, H. Jorgensen, T. Elder, Cell wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production, *Biotechnol. Biofuels* 1 (2008) 5. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-1-5>.
- [39] E.M. Rubin, Genomics of cellulosic biofuels, *Nature* 454 (2008) 841–845. <https://doi.org/10.1038/nature07190>.
- [40] R. Shmulsky, P.D. Jones, *Forest products and wood science: an introduction*, 6th ed, Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex, U.K. ; Ames, Iowa, 2011.
- [41] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel* 89 (2010) 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>.
- [42] A. Bauer, P. Bösch, A. Friedl, T. Amon, Analysis of methane potentials of steam-exploded wheat straw and estimation of energy yields of combined ethanol and methane production, *J. Biotechnol.* 142 (2009) 50–55. <https://doi.org/10/fb3hmr>.
- [43] C. Pronyk, G. Mazza, Fractionation of triticale, wheat, barley, oats, canola, and mustard straws for the production of carbohydrates and lignins, *Bioresour. Technol.* 106 (2012) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.071>.
- [44] L.C. Ferreira, A. Donoso-Bravo, P.J. Nilsen, F. Fdz-Polanco, S.I. Pérez-Elvira, Influence of thermal pretreatment on the biochemical methane potential of wheat straw, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 251–257. <https://doi.org/10/f47k3q>.
- [45] J. Zhu, C. Wan, Y. Li, Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7523–7528. <https://doi.org/10/fc4822>.
- [46] D.W. Templeton, E.J. Wolfrum, J.H. Yen, K.E. Sharpless, Compositional Analysis of Biomass Reference Materials: Results from an Interlaboratory Study, *BioEnergy Res.* 9 (2016) 303–314. <https://doi.org/10.1007/s12155-015-9675-1>.
- [47] L. Liu, X.P. Ye, A.R. Womac, S. Sokhansanj, Variability of biomass chemical composition and rapid analysis using FT-NIR techniques, *Carbohydr. Polym.* 81 (2010) 820–829. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.058>.
- [48] D.W. Templeton, C.J. Scarlata, J.B. Sluiter, E.J. Wolfrum, Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 2. Method Uncertainties, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 9054–9062. <https://doi.org/10.1021/jf100807b>.
- [49] X. Chen, Y. Zhang, Y. Gu, Z. Liu, Z. Shen, H. Chu, X. Zhou, Enhancing methane production from rice straw by extrusion pretreatment, *Appl. Energy* 122 (2014) 34–41. <https://doi.org/10/f52szf>.
- [50] J.L. Thompson, W.E. Tyner, Corn stover for bioenergy production: Cost estimates and farmer supply response, *Biomass Bioenergy* 62 (2014) 166–173. <https://doi.org/10/f5w4fc>.
- [51] Z. Liu, Y. Cao, Z. Wang, H. Ren, T.E. Amidon, Y. Lai, The Utilization of Soybean Straw. I. Fiber Morphology and Chemical Characteristics, *BioResources* 10 (2015) 2266–2280. <https://doi.org/10/ggd7mc>.
- [52] I. Plazonić, Ž. Barbarić-Mikočević, A. Antonović, Chemical Composition of Straw as an Alternative Material to Wood Raw Material in Fibre Isolation, *Drv. Ind.* 67 (2016) 119–125. <https://doi.org/10.5552/drind.2016.1446>.
- [53] M. Kaltschmitt, ed., *Energy from Organic Materials (Biomass): A Volume in the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Second Edition, Springer New York, New York, NY, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7813-7>.
- [54] D. Deublein, A. Steinhauser, *Biogas from Waste and Renewable Resources*, 2nd ed., WILEY-VCH, Weinheim, 2016.
- [55] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, eds., *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3., aktualisierte und erweiterte Auflage, Springer Vieweg, Berlin Heidelberg, 2016.
- [56] H.-P. Blume, G.W. Brümmer, R. Horn, E. Kandeler, I. Kögel-Knabner, R. Kretschmar, K. Stahr, B.-M. Wilke, F. Scheffer, P. Schachtschabel, *Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde*, 16. Auflage, (Nachdruck), Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, 2016.

- [57] F. Weißbach, On Assessing the Gas Production Potential of Renewable Primary Products, *ENERGY* (2008) 356–358.
- [58] Y. Li, R. Zhang, G. Liu, C. Chen, Y. He, X. Liu, Comparison of methane production potential, biodegradability, and kinetics of different organic substrates, *Bioresour. Technol.* 149 (2013) 565–569. <https://doi.org/10/f5kxr4>.
- [59] H. Spliethoff, *Power Generation from Solid Fuels*, Springer Science & Business Media, 2010.
- [60] A.T.W.M. Hendriks, G. Zeeman, Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.05.027>.
- [61] C.E. Wyman, ed., *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals: Wyman/Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013. <https://doi.org/10.1002/9780470975831>.
- [62] A.A. Vertès, *Biorefinery Roadmaps*, in: *Biorefineries*, Elsevier, 2014: pp. 59–71. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59498-3.00003-8>.
- [63] L.J. Jönsson, C. Martín, Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresour. Technol.* 199 (2016) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- [64] S. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi, N.-O. Nilvebrant, The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood, *Enzyme Microb. Technol.* 24 (1999) 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00101-X).
- [65] B. Du, L.N. Sharma, C. Becker, S.-F. Chen, R.A. Mowery, G.P. van Walsum, C.K. Chambliss, Effect of varying feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates, *Biotechnol. Bioeng.* 107 (2010) 430–440. <https://doi.org/10.1002/bit.22829>.
- [66] C. Banks, *Renewable energy from crops and agrowastes (CROPGEN)*, School of Civil Engineering & the Environment, University of Southampton (UK), Southampton, 2007. http://www.cropgen.soton.ac.uk/deliverables/CROPGEN_P FAR2007.pdf (accessed January 30, 2019).
- [67] P. Adler, E. Billig, A. Brosowski, J. Daniel-Gromke, I. Falke, E. Fischer, *Leitfaden Biogasaufbereitung und -einspeisung, 5., vollständig überarbeitete Auflage*, Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Gülzow-Prüzen, 2014.
- [68] P. Berglund, I. Horváth, M. Kabir, A. Schabbauer, *Biogas from Lignocellulosic Biomass*, Swedish Center for Gas Technologies (SGC), University of Borås, Göteborg Energi, Vattenfall, Malmö, Sweden, 2012. <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC247.pdf>.
- [69] A. Mshandete, L. Björnsson, A.K. Kivaisi, M.S.T. Rubindamayugi, B. Mattiasson, Effect of particle size on biogas yield from sisal fibre waste, *Renew. Energy* 31 (2006) 2385–2392. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.10.015>.
- [70] D. Gallegos, H. Wedwitschka, L. Moeller, A. Zehnsdorf, W. Stinner, Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw, *Bioresour. Technol.* 245 (2017) 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.137>.
- [71] O.L.Y. Momoh, S. Ouki, Development of a novel fractal-like kinetic model for elucidating the effect of particle size on the mechanism of hydrolysis and biogas yield from ligno-cellulosic biomass, *Renew. Energy* 118 (2018) 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.005>.
- [72] S.K. Sharma, I.M. Mishra, M.P. Sharma, J.S. Saini, Effect of particle size on biogas generation from biomass residues, *Biomass* 17 (1988) 251–263. <https://doi.org/10/b2pxcd>.
- [73] S. Menardo, G. Airoidi, P. Balsari, The effect of particle size and thermal pre-treatment on the methane yield of four agricultural by-products, *Bioresour. Technol.* 104 (2012) 708–714. <https://doi.org/10/cmfgqs>.

- [74] L.C. Ferreira, P.J. Nilsen, F. Fdz-Polanco, S.I. Pérez-Elvira, Biomethane potential of wheat straw: Influence of particle size, water impregnation and thermal hydrolysis, *Chem. Eng. J.* 242 (2014) 254–259. <https://doi.org/10/f5xbhg>.
- [75] I.A. Nges, C. Li, B. Wang, L. Xiao, Z. Yi, J. Liu, Physio-chemical pretreatments for improved methane potential of *Miscanthus lutarioriparius*, *Fuel* 166 (2016) 29–35. <https://doi.org/10/f3ph6r>.
- [76] I. van Zandvoort, *Towards the Valorization of Humin By-products: Characterization, Solubilization and Catalysis*, 2015.
- [77] X. Hu, S. Kadarwati, S. Wang, Y. Song, M.D.M. Hasan, C.-Z. Li, Biomass-derived sugars and furans: Which polymerize more during their hydrolysis?, *Fuel Process. Technol.* 137 (2015) 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.024>.
- [78] S. Fan, P. Zhang, F. Li, S. Jin, S. Wang, S. Zhou, A Review of Lignocellulose Change During Hydrothermal Pretreatment for Bioenergy Production, *Curr. Org. Chem.* 20 (2016) 2799–2809. <https://doi.org/10.2174/1385272820666160513154113>.
- [79] W. Schutyser, T. Renders, S. Van den Bosch, S.-F. Koelewijn, G.T. Beckham, B.F. Sels, Chemicals from lignin: an interplay of lignocellulose fractionation, depolymerisation, and upgrading, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>.
- [80] J.L. Rahikainen, J.D. Evans, S. Mikander, A. Kalliola, T. Puranen, T. Tamminen, K. Marjamaa, K. Kruus, Cellulase–lignin interactions—The role of carbohydrate-binding module and pH in non-productive binding, *Enzyme Microb. Technol.* 53 (2013) 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2013.07.003>.
- [81] J.K. Saini, A.K. Patel, M. Adsul, R.R. Singhania, Cellulase adsorption on lignin: A roadblock for economic hydrolysis of biomass, *Renew. Energy* 98 (2016) 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.089>.
- [82] R. Chandra, H. Takeuchi, T. Hasegawa, R. Kumar, Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments, *Energy* 43 (2012) 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.04.029>.
- [83] M. Pedersen, A.S. Meyer, Lignocellulose pretreatment severity – relating pH to biomatrix opening, *New Biotechnol.* 27 (2010) 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2010.05.003>.
- [84] J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 199 (2016) 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>.
- [85] S. Bhagia, H. Li, X. Gao, R. Kumar, C.E. Wyman, Flowthrough pretreatment with very dilute acid provides insights into high lignin contribution to biomass recalcitrance, *Biotechnol. Biofuels* 9 (2016). <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0660-5>.
- [86] C.S. Lancefield, I. Panovic, P.J. Deuss, K. Barta, N.J. Westwood, Pre-treatment of lignocellulosic feedstocks using biorenewable alcohols: towards complete biomass valorisation, *Green Chem.* 19 (2017) 202–214. <https://doi.org/10.1039/C6GC02739C>.
- [87] W. Reynolds, I. Smirnova, Hydrothermal flow-through treatment of wheat straw: Coupled heat and mass transfer modeling with changing bed properties, *J. Supercrit. Fluids* 133 (2018) 625–639. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.001>.
- [88] H. Wang, Y. Pu, A. Ragauskas, B. Yang, From lignin to valuable products—strategies, challenges, and prospects, *Bioresour. Technol.* 271 (2019) 449–461. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.072>.
- [89] M. Sevilla, A.B. Fuertes, Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides, *Chem. - Eur. J.* 15 (2009) 4195–4203. <https://doi.org/10.1002/chem.200802097>.
- [90] S. Mussatto, Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review, *Bioresour. Technol.* 93 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.005>.
- [91] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley, D. Sexton, D. Dudgeon, *Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic*

- Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover, 2011. <https://doi.org/10.2172/1013269>.
- [92] B. Bals, C. Wedding, V. Balan, E. Sendich, B. Dale, Evaluating the impact of ammonia fiber expansion (AFEX) pretreatment conditions on the cost of ethanol production, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 1277–1283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.058>.
- [93] R. Taylor, From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals, E4tech (UK) Ltd, RE-CORD, Wageningen University and Research Centre (WUR), 2015.
- [94] L.M. Schmidt, V. Pérez Martínez, M. Kaltschmitt, Solvent-free lignin recovered by thermal-enzymatic treatment using fixed-bed reactor technology – Economic assessment, *Bioresour. Technol.* 268 (2018) 382–392. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.07.107>.
- [95] N. Mosier, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>.
- [96] A. Wellinger, J. Murphy, D. Baxter, eds., *The biogas handbook: science, production and applications*, Woodhead Publishing, Oxford, 2013.
- [97] F. Theuretzbacher, J. Blomqvist, J. Lizasoain, L. Klietz, A. Potthast, S.J. Horn, P.J. Nilsen, A. Gronauer, V. Passoth, A. Bauer, The effect of a combined biological and thermo-mechanical pretreatment of wheat straw on energy yields in coupled ethanol and methane generation, *Bioresour. Technol.* 194 (2015) 7–13. <https://doi.org/10/f3ndtg>.
- [98] FNR, FNR measuring data report II - survey of biogas plant operators, German specialised agency for renewable raw materials (FNR), 2009. http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_385-messprogramm_ii.html.
- [99] R. Luque, C.S.K. Lin, K. Wilson, J. Clark, eds., *Handbook of biofuels production: Processes and Technologies*, Second Edition, Woodhead Publishing, Amsterdam u.a, 2016.
- [100] S.W. Dvorak, J.F. Hunt, Patent - composite component from anaerobic digested materials, US8414808B2, n.d. <https://patents.google.com/patent/US8414808B2/en>.
- [101] M. Carus, R. Essel, C. Heitmann, Vom Gärprodukt zum Holzwerkstoff, (2014).
- [102] R. Essel, E. Breitmayer, M. Carus, A. Pfemeter, U. Bauermeister, Stoffliche Nutzung lignocellulosehaltiger Gärprodukte für Holzwerkstoffe aus Biogasanlagen, Nova-Institut GmbH, Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), Gesellschaft für nachhaltige Stoffnutzung mbH (GNS), BENAS Biogasanlagen GmbH, Glunz AG, Hürth, 2015.
- [103] M. Makádi, A. Tomócsik, V. Orosz, Digestate: A New Nutrient Source – Review, in: *Prod. Biogas Sludge Waste Org. Fraction Munic. Solid Waste*, INTECH Open Access Publisher, Debrecen, Hungary, 2012: p. 18.
- [104] S. Eich-Greatorex, V. Vivekanand, M.M. Estevez, A. Schnürer, T. Børresen, T.A. Sogn, Biogas digestates based on lignin-rich feedstock – potential as fertilizer and soil amendment, *Arch. Agron. Soil Sci.* 64 (2018) 347–359. <https://doi.org/10.1080/03650340.2017.1352086>.
- [105] L. Kratky, T. Jirout, Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 391–399. <https://doi.org/10/c5gc4s>.
- [106] ASUE, BHKW-Kenndaten - Module, Anbieter, Kosten, Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V. (ASUE), Berlin, 2011. https://asue.de/sites/default/files/asue/themen/blockheizkraftwerke/2011/broschueren/05_07_11_asue-bhkw-kenndaten-0311.pdf.
- [107] P. Lako, G. Simbolotti, Combined Heat and Power, Energy Technology Systems Analysis Programme (IEA ETSAP), 2010. https://iea-etsap.org/E-TechDS/PDF/E04-CHP-GS-gct_ADfinal.pdf.
- [108] J.M. Coulson, J.F. Richardson, Particle Size Reduction and Enlargement, in: *Coulson Richardsons Chem. Eng.*, Elsevier, 2019: pp. 205–280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101098-3.00006-8>.
- [109] FNR, Biogas - an introduction, German specialised agency for renewable raw materials (FNR), Gülzow-PRüzen, 2013. <https://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/b/r/brosch.biogas-2013-en-web-pdf.pdf>.

- [110] FAO, FAOSTAT statistics database, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2019. <http://www.fao.org/faostat/en/>.
- [111] DBFZ, Basisinformationen für eine nachhaltige Nutzung von landwirtschaftlichen Reststoffen zur Bioenergiebereitstellung, Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Leipzig, 2012. https://www.dbfz.de/fileadmin/user_upload/Referenzen/DBFZ_Reports/DBFZ_Report_13.pdf.
- [112] G.P. Towler, R.K. Sinnott, Chemical engineering design: principles, practice, and economics of plant and process design, 2nd ed, Butterworth-Heinemann, Boston, MA, 2013.
- [113] W.D. Seider, W.D. Seider, eds., Product and process design principles: synthesis, analysis, and evaluation, 3rd ed, Wiley, Hoboken, NJ, 2009.
- [114] B. Kehres, Kehres, B. (2011). Optimierung der Verwertung von Grünabfällen - Fehlsteuerungen korrigieren., Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. (BGK), n.d.
- [115] C. Dieckmann, A. Lamp, L.-M. Schmidt, L. Andersen, S. Baetge, M. Kaltschmitt, Von der Biogasanlage zur Bioraffinerie – Perspektiven für zukünftige Biogasanlagenkonzepte, Z. Für Energiewirtschaft 42 (2018) 235–256. <https://doi.org/10.1007/s12398-018-0233-3>.
- [116] S. Baetge, M. Kaltschmitt, Rice straw and rice husks as energy sources—comparison of direct combustion and biogas production, Biomass Convers. Biorefinery 8 (2018) 719–737. <https://doi.org/10/gd3t6f>.
- [117] L. Andersen, M. Conrad, J. Gil, X. Hu, W. Reynolds, L.M. Schmidt, E.U. Hartge, H. Häring, C. Kreft, R. Meyer, C. Zetzl, S. Heinrich, M. Kaltschmitt, C. Lim, I. Smirnova, Aufbau einer Vollverwertungskette für ligninhaltige Biomasse über Hochdruckverfahrenstechnik: Neue Produkte durch Extraktion, Hydrolyse, überkritische Trocknung und Extrusion, Chem. Ing. Tech. 90 (2018) 1185–1185. <https://doi.org/10.1002/cite.201855120>.
- [118] L.F. Andersen, M. Kaltschmitt, Charakterisierung und mögliche Nutzungsoptionen von Lignin-reichen Gärresten aus Strohvergärungen, Chem. Ing. Tech. 90 (2018) 1184–1185. <https://doi.org/10.1002/cite.201855119>.
- [119] N. Aryal, T. Kvist, F. Ammam, D. Pant, L.D.M. Ottosen, An overview of microbial biogas enrichment, Bioresour. Technol. 264 (2018) 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.013>.
- [120] I. Angelidaki, L. Treu, P. Tsapekos, G. Luo, S. Campanaro, H. Wenzel, P.G. Kougias, Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives, Biotechnol. Adv. 36 (2018) 452–466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.

4. Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration – A novel approach²

Water-soluble xylans useable for many potential applications can be produced based on the hydrolysis of wheat straw within a fixed bed using saturated steam to provide a xylan-rich hydrolysate low in particles and lignin enabling an effective ultrafiltration and xylan separation. Under defined conditions (180 °C, 10 bar, 35 min), a degree of solubilization of 29.6 % for straw and of 63 % for hemicellulose is achieved. The dry mass of the resulting hydrolysate consists of at least 58 % xylose and arabinose. The xylose is mainly (87 %) present in non-monomeric form and appears to have a broad molecular weight distribution. Ultrafiltration with commercial membranes (4 to 50 kDa) is being investigated for the separation of the target fraction; here significant differences in the filtration behavior and rejections from 9 to 81 % for carbohydrates and from 13 to 48 % for phenolic compounds (lignin), respectively, are found.

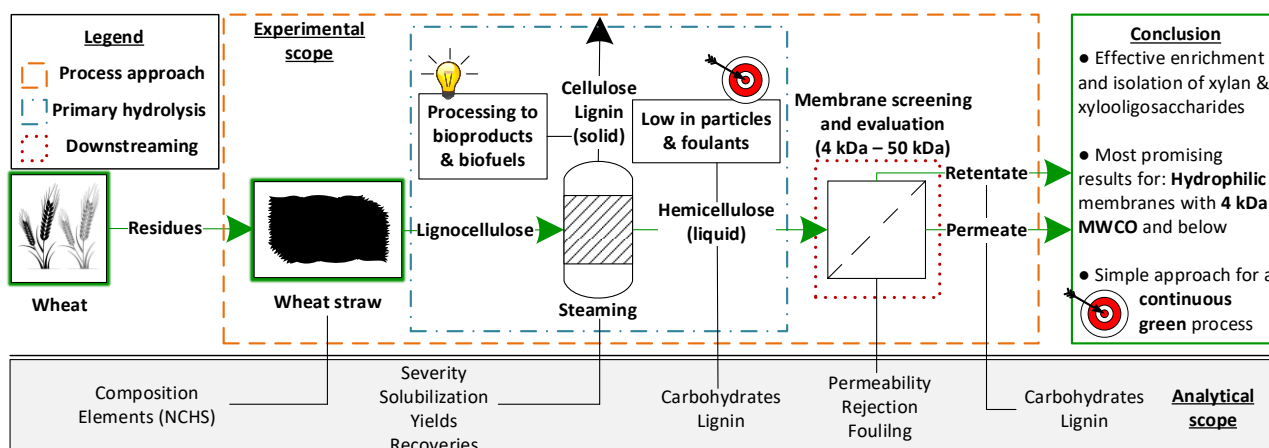


Fig. 4.0: Graphical abstract

² Stanislav Parsin, Martin Kaltschmitt

4.1 Introduction

So far, biorefineries have focused on fractionating lignocellulose (i.e., separating lignin, cellulose and hemicellulose) and then providing the simplest possible carbohydrates for further processing into, for example, ethanol or other bulk and/or fine chemicals [1,2]. This is especially true for hemicellulose; for example, many applications for cellulose as a polymer already exist. Nevertheless, some of these biorefinery concepts have not proven themselves under commercial conditions, as for products for the energy market (i.e., electricity, heat or fuels) and for platform chemicals the competition on the markets is significant. In this respect, high value-added byproducts can improve the economics of such biorefineries [3]. Biopolymers from hemicellulose can be such a side-product with a high added value e.g. for the food, the chemical and/or the pharmaceutical industry [4,5]. With suitable processes the heterogeneous hemicellulose components can be isolated from the biogenic feedstock in oligo- and polymeric form to be ready for a large number of possible applications already established on the market or being researched [4–6].

Lignocellulose being the feedstock for such a biorefinery approach is produced in considerable quantities for example as a byproduct in agriculture. One example of this is wheat straw being often not used effectively or not used at all [7]. This straw is characterized by a high global availability without causing additional arable land utilization and/or competition with food production. In addition, technologies for harvesting, logistics and processing as well as the necessary infrastructure are already established and widespread.

The hemicellulose in wheat straw consists mainly of xylan characterized by a backbone composed of β -1, 4-D-xylose linked subunits with different side chains [5]. Xylan in hemicellulose is more amorphous and less resistant than cellulose [5,8,9]. High-polymer xylan is not soluble in water. Currently it is provided mainly by alkaline extraction from the lignocellulose structure [6,10,11]. Lower molecular weight xylooligosaccharides (XOS), according to the most widely used definition, have a degree of polymerization (DP) of 2 till 10 and are mainly produced enzymatically (for a high purity and a low polydispersity) after an appropriate pretreatment [10,12].

Xylooligosaccharides (XOS) are being researched in various medical contexts and can be used, for example, as a prebiotic food ingredient and as a substitute for inulin (in case of fructose intolerance) [4,12]. Xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX) from different sources could lead to different therapeutic effects and some could replace the problematic FODMAP (Fermentable Oligo-, Di-, Monosaccharides and Polyols) compounds [13,14]. In addition, xylooligosaccharides (XOS) can also contribute to the feed market to improve animal welfare [15]. For monogastric animals, butyrate and propionate formation can be increased and a reduction of intestinal pathogens can be achieved. The use in case of diarrhea and for improved mucosal regeneration is suggested [13,16]. Various other potential applications in the cosmetics, healthcare and pharmaceutical industries are discussed [4,6,15].

The main challenge in the material utilization of wheat straw is the selection of a suitable pretreatment to break down and utilize the resistant structural biomass under reasonable conditions [17,18]. Various pretreatment methods (physical, chemical, physicochemical) have been investigated in the last decades [10,19]. Of these, the alkaline and thermal (autohydrolysis and steam-based) methods are

particularly suitable for recovering the hemicellulose fraction in oligomeric or polymeric form [2–4]. Thermal processes such as autohydrolysis and steam explosion are considered to be environmentally friendly, since apart from water and energy no auxiliary materials are required and continuous operation (within limits) with high solids loading and short residence times is possible [20,21]. However, these processes also have disadvantages. Autohydrolysis with hot water allows high recoveries of hemicellulose in oligomeric form, but is very energy-intensive and runs at relatively high pressures [10,22]. In addition, the scalability is limited and the hydrolysate is heavily contaminated with phenolic compounds and particles due to a convective flow through the biomass [18,22–24]. Thus, for cost effective commercial processing of lignocellulose, severe conditions, expensive materials, high energy consumption, catalysts and auxiliary reagents should be avoided [18].

From today's point of view, steam processes offer the most promising conditions for the efficient production of oligomers and polymers from hemicellulose on an industrial scale [22]. However, there is still a need for optimization. Besides the typically high heat demand, steam-based processes are in general not selective for specific target fractions [18,25]. Due to the crystallinity of cellulose, an effective solution in water below 210 °C is difficult to realize [26]. However, hemicellulose and lignin are subject to degradation and condensation reactions even at temperatures below 200 °C [25,27]. As a result, various reactions take place in parallel [25,28,29]. For example, carbohydrates are degraded via the monosaccharides to aldehydes and organic acids [28]. Lignin is partially degraded to phenolic compounds [25]. Recombination reactions of reactive molecules also occur [29]. This often results in a complex hydrolysate demanding an expensive downstream processing [18,30]. In this respect, membrane filtration can be an effective solution, especially to isolate high value oligomers and polymers and at the same time to achieve the current goals of a circular economy with less waste generation [3,18].

So far, steam explosion has mainly been used to break down the resistant structure of lignocellulose in thermal pretreatment [18]. This method is considered to be state of the art for thermal decomposition of lignocellulose and is already being implemented at various scales [22]. Although it was shown decades ago that the benefit of sudden decompression at the end of the steam explosion (depending on biomass type and process conditions) is debatable [31]. Compared to that a pure steam treatment without realizing an explosion at the end of the treatment is rarely dealt with in literature and if only to a minor aspect [22]. Luo et al., for example, avoided the explosion in order to investigate the influence of temperature on the degradation kinetics of hemicellulose in green bamboo [32]. Schütt et al. compared steam explosion and steam refining on poplar wood chips (for enzymatic accessibility) and concluded that the explosion is not necessary [33]. Often dry biomass is used in such investigations and no differentiation is made between saturated and superheated steam. Only few examples exist for the use of saturated steam for the treatment of moist lignocellulose aiming in a fractionation of the various biomass components. Steinbrecher et al., for example, realized a thermal hydrolysis of biogas residues with saturated steam within the lab-scale in order to use the remaining carbohydrates in the residue more effectively [34].

Especially for herbaceous biomass, the benefit of the rapid decompression at the end of the steam explosion process is questionable, because the available surface area of herbaceous biomass is large anyway and the rapid decompression complicates a recycling of the steam (i.e., decreases the overall

energy efficiency). Rodriguez et al. concluded that the abrupt decompression for the subsequent enzymatic degradation becomes significant only at a temperature of ≥ 220 °C for wheat straw [35]. The results also suggest that the parameters temperature and reaction time are decisive beforehand and that only above a threshold value of 220 °C the necessary energy is applied to decompose the still remaining 5 to 10 % crystalline cellulose (at low enzyme loadings). Thus, lower temperatures would lead to lower final glucose yields in the produced hydrolysate. However, this does not necessarily need to be critical for a respective biorefinery concept, if the overall costs are lower at the end, losses associated with lower glucose yields can be (over)compensated [17]. Moreover, decomposition of the hemicellulose fraction already takes place at significantly lower temperatures [22].

If the target fraction for solubilization occurs exclusively in the cell wall (i.e., structural biomass), it could be counterproductive for the downstreaming to disrupt the cells as completely as possible and to release the intracellular compounds [36]. Thus, if only the hemicellulose is to be solubilized in the pretreatment, the plant cell walls should not be inevitably decomposed by explosion. Instead, a steady release of steam might help to remove the hemicellulose components from the organic matter and allow recycling of the steam in parallel (i.e., reduction of the thermal energy demand). Coupled with mechanical instead of thermal processes within the downstream processing, typical drawbacks (i.e., high thermal energy consumption and costly downstream processing of products) could be at least partially overcome [18,22]. Ultrafiltration, together with effective steam pretreatment and recycling, can help to combine the holistic utilization of wheat straw with the necessary multi-product concept for a viable biorefinery [3].

So far, there is a lack of feasible approaches for the industrial and continuous production of water-soluble xylans from the hemicellulose fraction in integrated biorefinery concepts [3]. Such an approach must combine established scalable technologies (for cellulose and lignin) with the production of water-soluble xylans in a way that is as efficient, competitive and feasible on a large scale as a green process [3,22]. The combination of steaming and ultrafiltration is one possible approach. However, the interactions during ultrafiltration need to be studied in detail and the primary hydrolysis needs to be adapted for ultrafiltration to avoid the problems described (i.e. potentially high energy demand and high costs) [18,22]. In this way, the wheat straw biomass can be successfully broken down for further processing (e.g., into biofuels) and the hemicellulose becomes a byproduct with high economic value. Against this background, the aim of this work is to investigate and evaluate the separation of oligomers and polymers from wheat straw hydrolysates by ultrafiltration provided by steaming of the moist feedstock. Therefore, wheat straw is treated with saturated steam (without rapid decompression at the end) for solubilizing the hemicellulose fraction (the utilization of cellulose and lignin is not considered further here). The resulting hemicellulose hydrolysate is then analytically characterized. The goal of the primary hydrolysis is the provision of a hydrolysate being suitable for ultrafiltration under moderate conditions (i.e., low transmembrane pressure and temperature). The hydrolysate is subsequently used as feed for ultrafiltration with suitable and commercially available membranes. Various polysulfone-based membranes with a molecular weight cut-off (MWCO) between 4 and 50 kDa are screened, since the molar mass distribution of the target carbohydrates is not yet known. During filtration, characteristic process parameters such as carbohydrate and lignin retention, permeability and membrane fouling are determined. The results allow to find the most suitable solution for the effective filtration of the hydrolysates produced, depending on the membrane properties (e.g., pore size, zeta potential and hydrophobicity).

4.2 Materials and methods

In the following section, the used materials as well as the experimental and analytical methods are described. A graphical overview of the experimental and analytical procedure with associated characteristic values shows Fig. 4.1.

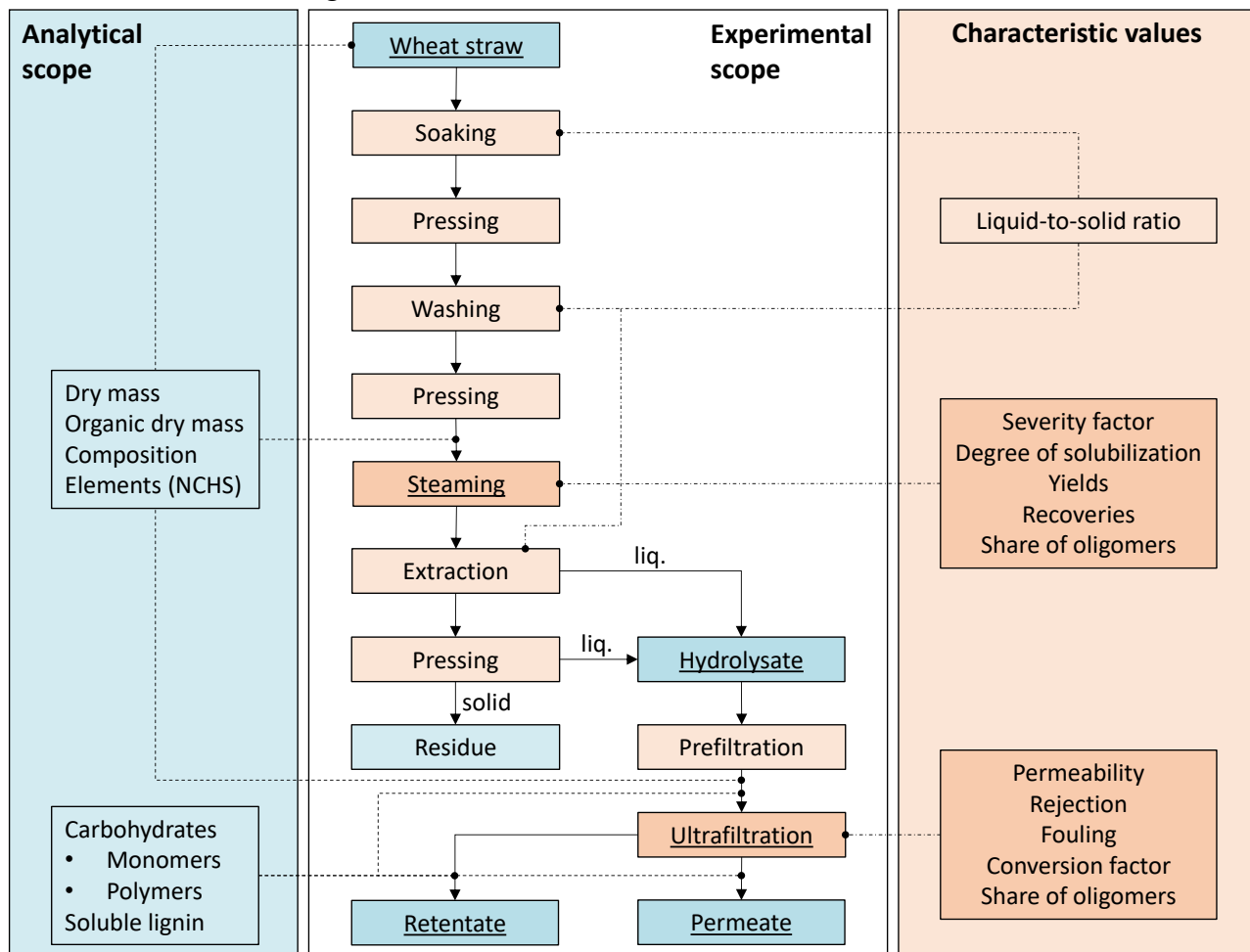


Fig. 4.1: Experimental and analytical procedure and the defined characteristic values. Experimental process steps are shown in orange and fractions/intermediates in blue. The main objects of investigation are underlined.

4.2.1 Feed biomass

The wheat straw (WS) was harvested in the year 2020 in Grasberg (Lower Saxony, Germany) and provided by the company Cordes-Grasberg (Grasberg, Germany). The wheat straw was supplied dedusted and chopped to an edge length of about 1 cm.

4.2.2 Primary hydrolysis (steaming)

In the following, the experimental procedure and the defined characteristic values of the primary hydrolysis are explained.

4.2.2.1 Experimental procedure

Wheat straw was soaked with 60 °C hot tap water (water bath) at a liquid-to-solid ratio of 20 for 20 min before each primary hydrolysis. During this wetting the container was stirred. Subsequently,

the wet straw was pressed off. A 40 L hydropress (Wiltec Wildanger Technik GmbH, Eschweiler, Germany) was used for squeezing the straw-water-mixture at 3 bar pressure. The biomass was then rinsed with deionized water and squeezed again with the same press. The wash water was sampled (pH-value, turbidity and HPLC analysis according to section 4.2.4) and subsequently discarded. The steam treatment (primary hydrolysis) took place in a 40 L (void volume) high pressure fixed bed reactor made of stainless steel (Fig. 4.2). The cylindrical reactor was preheated to 180 °C via the heating jacket using an oil heater with an installed power of 18 kW (TT-390 Z, Tool-Temp AG, Sulgen, Switzerland). In addition, the interior was heated with saturated steam from deionized water at 180 °C provided by a 15 kW steam generator (model 200 - 15, Stritzel Dampftechnische Geräte GmbH, Mülheim an der Ruhr, Germany). The condensate was subsequently drained. The washed biomass (typically 2 to 3 kg) was evenly distributed within a removable stainless steel cartridge without pressing. The cartridge is a cylinder made of steel with screw-in sieves as base and top surface to pass steam and water through it. Once a constant temperature was reached, the cartridge containing the biomass was placed into the preheated reactor with a chain winch. The outlet valve and the steam inlet valve (Fig. 4.2) were opened and saturated steam was slowly introduced from top to bottom to preheat the biomass and displace the air contained originally within the reactor (5 to 10 min). The resulting condensate was discarded until both reactor temperature sensors (Fig. 4.2) indicated at least 100 °C. The outlet valve was closed and the steam supply from the steam generator (15 kW) was maximized (fully opened valves). The measured reaction time started as soon as the absolute pressure in the reactor reached 9.9 bar. Start criterion for the measured reaction time was ca. 1 % deviation of the set value at 10 bar (steam pressure at 180 °C). After 35 min measured reaction time, the steam supply was stopped and both outlet valves (Fig. 4.2) were opened.

The pressure (and thus the temperature) in the reactor was then continuously reduced to atmospheric pressure (typical duration: 50 to 120 s). Afterwards the biomass was removed for extraction and analysis. The process parameters (p , T , t) were monitored and displayed digitally. The control was manual.

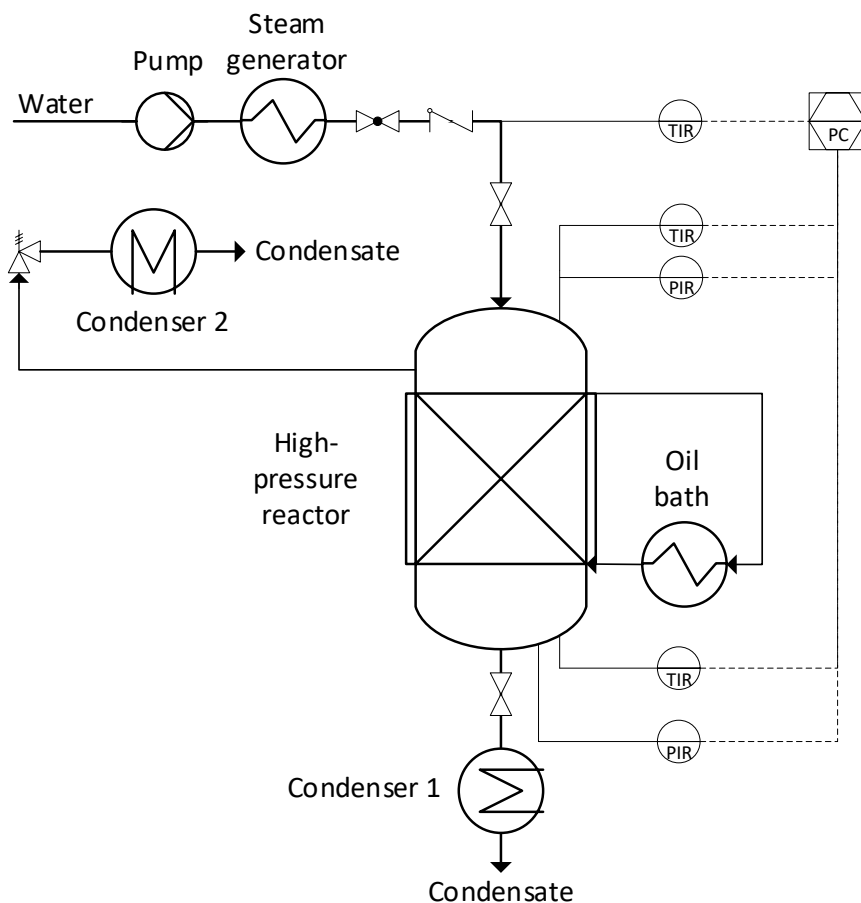


Fig. 4.2: Illustration of the 40 L reactor for primary thermal hydrolysis (applied conditions: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 35\text{ min}$; $p = 10\text{ bar}$; TIR = temperature indicator recorder; PIR = pressure indicator recorder).

The removed pretreated hot biomass was then extracted with deionized water ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) in the cartridge for 15 min at a liquid-to-solid ratio of 3. The extract was collected. Because most of the water was absorbed by the biomass, the wet biomass was transferred into the 40 L hydropress (Wiltec Wildanger Technik GmbH, Eschweiler, Germany) and pressed at a pressure of about 3 bar (through a sieve with a mesh size of $1 \times 5\text{ mm}$). The pressed liquid phase was mixed with the extract to form the provided hydrolysate as indicated in Fig. 4.1. The remaining soluble biomass on the solid residue was washed off with tap water (until the effluent was completely clear) to determine the degree of solubilization (Equation (4.4)). The wash water was sampled and discarded.

Samples of the hydrolysate, the solid residue, the washing water and the condensate were taken for mass balances and analysis (section 4.2.4) and stored frozen ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) or freeze-dried. The hydrolysate was stored frozen until ultrafiltration. Losses due to the non-condensed gas phase were neglected. The primary hydrolysis experiments were performed in triplicates.

4.2.2.2 Characteristic values

For comparison of reaction conditions and treatment concepts for lignocellulose, characteristic values are defined (Fig. 4.1).

For the quantification of the amount of solvent (e.g., water for soaking, washing or extraction), it is related to the dry mass. Based on this the so-called liquid-to-solid ratio is formed according to Equation (4.1). Here, for the liquid-to-solid ratio for a process step j , the mass of the liquid phase (m_j^l in g) (1 kg = 1 L, as only water is used) is divided by the dry mass of the solid sample (m_j^s in g) after 105 °C drying.

$$\frac{L}{S_j} = \frac{m_j^l}{m_j^s} \quad (4.1)$$

To quantify the severity of a treatment step a dimensionless severity factor is defined [25,28,29]. With the temperature (T in °C) and time (t in min) dependent reaction ordinate R_0 in Equation (4.2), the applied conditions correspond to a severity factor S_0 (Equation (4.3)) of 3.9.

$$\log_{10}(R_0) = \log_{10} \left(t \exp \left(\frac{T(t) - 100}{14.75} \right) \right) \quad (4.2)$$

$$S_0 = \log_{10}(R_0) \quad (4.3)$$

The degree of solubilization (DS) (in %) for the solid biomass (Equation (4.4)) is calculated with the initial dry weight of the solid dry biomass before (m_0^s in g) and after (m_1^s in g) the treatment step.

$$DS_{th} = \frac{m_0^s - m_1^s}{m_0^s} 100 \quad (4.4)$$

The recovery ($Rec_{i,j}$ in %) of a certain component i in the liquid sample ($m_{i,j}^l$ in g) derived from the solid biomass ($m_{i,j-1}^s$ in g) after a process step j is calculated according to Equation (4.5). Here, the measured concentration of the component i in the liquid phase after the step ($c_{i,j}^{total}$ in g/L) is determined in the total volume of the reaction product (V_R in L) and linked to the factor for the anhydro correction (AC). To determine the recovery, the term is divided by the product of the initial solid mass before the step (m_{j-1}^s in g) and the solid mass fraction of component i in it ($w_{i,j-1}$ in %).

$$Rec_{i,j} = \frac{m_{i,j}^l}{m_{i,j-1}^s} = \frac{c_{i,j}^{total} V_R AC}{w_{i,j-1} m_{j-1}^s} \quad (4.5)$$

The yield of a dissolved component i is calculated based on its total mass in the liquid fraction (m_i^l in g) and the initial solid biomass (m_0^s in g) or its total recovery in the liquid phase after thermal hydrolysis ($Rec_{i,th}$) following Equation (4.6). The recoveries and yields are calculated by means of the analytical methods (section 4.2.4).

$$Y_i = \frac{m_i^l}{m_0^s} = Rec_{i,th} w_{i,0} \quad (4.6)$$

Consequently, a share of oligomers S_i^{ol} (in %) for a measured component i in the hydrolysate was defined according to Equation (4.7). Here, c_i^{mono} (in g/L) is the measured concentration of the monomeric component i in the sample and c_i^{total} (in g/L) is the total concentration of the component i after analytical hydrolysis (including anhydro correction according to section 4.2.4.2).

$$S_i^{ol} = \left(1 - \frac{c_i^{mono}}{c_i^{total}}\right) 100 \quad (4.7)$$

4.2.3 Ultrafiltration

In the following, the experimental procedure and the defined characteristic values of the ultrafiltration experiments are explained.

4.2.3.1 Experimental procedure

For ultrafiltration, the membranes listed in the Table 4.1 were screened after preselection (membranes were selected with regard to cost, process parameters and availability). For all ultrafiltration experiments the hydrolysate of one primary hydrolysis batch was used as feed. The hydrolysate was filtered by vacuum filtration through a 5 μm cellulose acetate filter (Sartorius Stedim Biotech GmbH, Göttingen, Germany) to separate coarse impurities and particles after cooling down.

Table 4.1: Investigated membranes with information on the manufacturers and typical operating conditions according to the distributors.

Membrane type	MWCO ^a kDa	Material ^b	Supplier	pH	<i>T</i> °C	<i>p</i> bar	Permeability ^c L/(m ² h bar)
UH050	50	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 85
UH030	30	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 35
UP020	20	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 70
UP010	10	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 50
UP005	5	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 10
UH004P	4	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 7.0
UF10	10	PES	Microdyn Nadir	2-11	5-45	1-21	≥ 74
UF5	5	PES	Microdyn Nadir	2-11	5-45	1-21	≥ 8.3
PS (GR61PP)	20	PS	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	
PES (GR80PP)	10	PES	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	
PES (GR90PP)	5	PES	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	

^aMWCO, nominal molecular weight cut-off; ^bPES – Polyethersulfone, PS – Polysulfone; ^cfor respective test conditions.

For the isolation of xylan, an ultrafiltration unit with data acquisition, consisting of 400 mL dead-end filtration cells (Amicon 8400, Millipore Corp., Billerica, MA, USA) with the setup shown in Fig. 4.3, was used. All flat-sheet membranes (for specifications see Table 4.1) were prepared according to the instructions of the respective manufacturer and soaked in deionized water for 24 h before the experiments. During filtration the three cells (triplicates) were placed on magnetic stirrers and connected to the nitrogen bottle via pressure hoses. The permeates produced in each case were collected in vessels placed on individual scales; the mass change was recorded continuously. LabVIEW software (2019 SP1) was used to process and record the measured values.

All experiments were performed with unused and freshly prepared membranes. The membranes have an active filtration area of 45 cm². The transmembrane pressure (*TMP*) of 1 to 4 bar (depending on the molecular weight cut-off) as the driving force of the filtration was adjusted with a pressure reducer. The transmembrane pressure is therefore the difference to the atmospheric pressure on the

permeate side. The cells were constantly stirred (150 min^{-1}) at 20 to 22 °C during filtration to counteract concentration polarization.

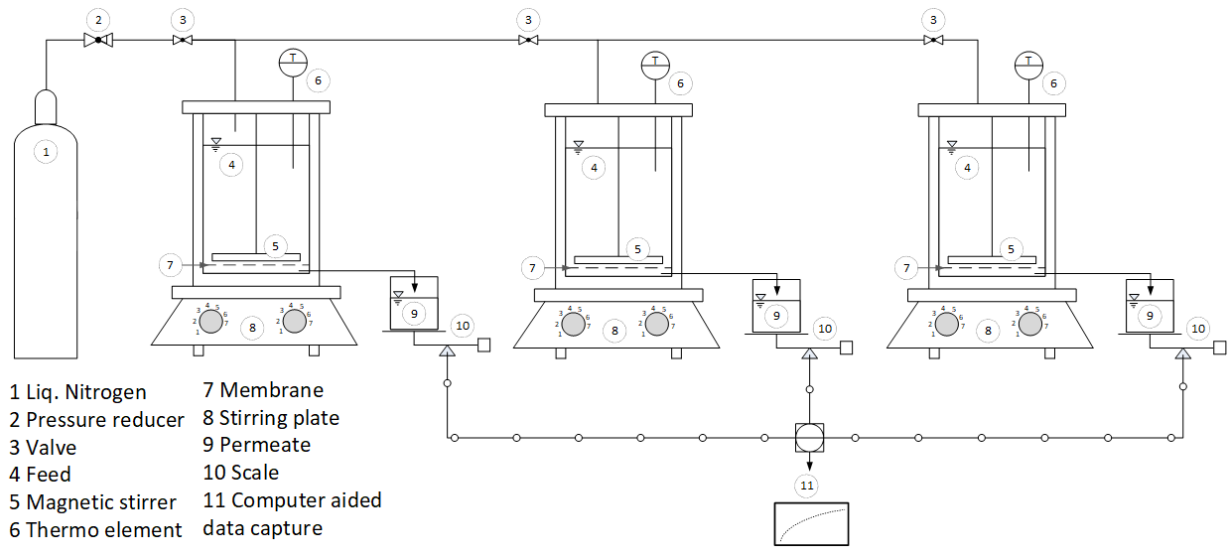


Fig. 4.3: Experimental setup for ultrafiltration (transmembrane pressure 1 to 4 bar).

For the experimental study, the following steps were performed with each new membrane:

- Step 1
Filtration of 200 g deionized water (5 x) to determine the virgin permeability (Equation (4.9)).
- Step 2
Filtration of 100 g hydrolysate sample until 50 % is converted to permeate (Equation (4.10)).
- Step 3
Filtration of 200 g deionized water to determine the permeability of the fouled membrane (reversible + irreversible fouling).
- Step 4
Turning the membrane.
- Step 5
Backwashing with 100 g deionized water (2 x).
- Step 6
Turning the membrane again.
- Step 7
Filtration of 200 g to determine the permeability of the rinsed membrane (irreversible fouling).

The generated data is used to calculate the characteristic values defined in section 4.2.3.2. Samples of the feed, permeates and retentates were taken for mass balances and analysis (section 4.2.4) and stored frozen (-20 °C). The ultrafiltration experiments were performed in triplicates.

4.2.3.2 Characteristic values

For the comparison of the membranes and the reproducibility of the results, characteristic values outlined below were defined (Fig. 4.1).

The permeate flux (j in L/(m² h)) of each membrane was determined according to Equation (4.8). The density of the permeate was assumed to be constant with a value of 1 kg/L (empirical, densities of 1.013 till 1.021 kg/L were measured for the feed/hydrolysate).

$$j = \frac{\Delta V^{Per}}{A_m \Delta t} \quad (4.8)$$

The flux for a certain period (Δt in h) can be calculated from the permeate volume difference (ΔV^{Per} in L) and the active membrane area (A_m in m²). To compare membranes at different operating pressures, the flux is normalized for the transmembrane pressure (TMP) and the permeability (\dot{P} in L/(m² h bar)) is calculated according to Equation (4.9).

$$\dot{P} = \frac{\Delta V^{Per}}{A_m \Delta t TMP} \quad (4.9)$$

In order to compare the filtration results of different membranes for the hydrolysate samples, a conversion factor (CF in %) was defined according to Equation (4.10). The filtration of the hydrolysate continues until the conversion (feed (m^{Feed} in g) to permeate (m^{Per} in g)) of 50 % is reached and is then stopped.

$$CF = \frac{m^{Per}}{m^{Feed}} 100 \quad (4.10)$$

Membrane fouling can be quantified according to the procedure defined in section 4.2.3.1. The reversible, the irreversible and the membrane fouling for sample filtration (i.e., reduction of permeability) are calculated by means of the permeabilities after

- (Step 2) filtration of the sample,
- (Step 3) filtration of deionized water with a fouled membrane, and
- (Step 7) filtration of deionized water after backwashing.

The membrane fouling (F in %) is calculated as a quotient from the permeability after a process step j (\dot{P}_j in L/(m² h bar)) and the initial permeability for deionized water of the virgin membrane (\dot{P}_0^{DIW} in L/(m² h bar)) according to Equation (4.11).

$$F_{irr\backslash rev\backslash sample} = \left(1 - \frac{\dot{P}_j}{\dot{P}_0^{DIW}}\right) 100 \quad (4.11)$$

To assess the retention of a membrane for a given component i (e.g., non-monomeric xylose), the so-called rejection (R_i in %) is calculated using the measured concentrations (c_i in g/L) in the feed and permeate according to Equation (4.12). For the rejection calculation of sugars, the methods described in section 4.2.4.2 and 4.2.4.3 were used.

$$R_i = \left(1 - \frac{c_i^{Per}}{c_i^{Feed}}\right) 100 \quad (4.12)$$

For the rejection calculation of soluble lignin (Equation (4.13)), the methods described in section 4.2.4.4 were used.

$$R_{Lig} = \left(1 - \frac{Abs_{760}^{Per}}{Abs_{760}^{Feed}} \right) 100 \quad (4.13)$$

The relative lignin content (C_{Lig}^{Rel} in %) (Equation (4.14)) was determined using the absorbances of the samples (Abs_{760}^{Sample}) and the feed (Abs_{760}^{Feed}) at 760 nm wavelength according to the method described in section 4.2.4.4.

$$C_{Lig}^{Rel} = \frac{Abs_{760}^{Sample}}{Abs_{760}^{Feed}} 100 \quad (4.14)$$

The share of oligomers S_i^{ol} (in %) for a measured component i in the retentate or permeate was defined according to Equation (4.7).

4.2.4 Analytical methods

Below the analytical methods being used, developed, or adapted for component identification and balancing are described. Ultrapure water with a maximum conductivity of 0.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ was used for the analytical procedures. The chemicals used for the analytical procedures according to the referenced literature were of analytical grade.

4.2.4.1 Compositional analysis

The chemical composition analysis of the feedstock and solid biomasses was conducted according to the NREL guideline LAP TP-510-42618 [37]. The dry weight of the acid-insoluble lignin was corrected with respect to the ash content for compositional analysis. The organic dry mass content of the liquid and solid samples was determined according to the DIN EN ISO 18122 standard at 550 °C [38]. The main elements (nitrogen, carbon, hydrogen and sulfur) of the samples were determined using a NCHS elementary analyzer (Vario Macro Cube, Langensfeld, Germany). The protein content was subsequently calculated by multiplying the nitrogen content by a factor of 6.25, since a standard protein contains 16 % nitrogen [39].

4.2.4.2 Quantification of carbohydrates (HPLC)

A high-performance anion exchange chromatography with refractive index detector (HPAEC-RID) (Agilent 1260 Infinity II, Agilent, Santa Clara, CA, USA) was used for the quantification of di- and monomeric carbohydrates, organic acids and degradation products (5-hydroxymethylfurfural (HMF) and furfural). In combination with the analytical column Hi-Plex H⁺ (Agilent, Santa Clara, CA, USA) and a mobile phase of ultrapure water with 5 mM H₂SO₄, the relevant monosaccharides (D(+))glucose, D(+))xylose and L(+))arabinose) and the disaccharides D-cellobiose and D-xylobiose can be determined in a single run. Since peak overlaps often occur due to coelution of compounds in complex samples, the results were additionally verified with a Hi-Plex Pb²⁺ column (Agilent, Santa Clara, CA, USA). For the analysis with the Hi-Plex H⁺, a flow rate of 0.5 mL/min in isocratic mode and an injection volume of 10 μL were set. The temperature of the column and the detector was 55 °C. For the evaluation, a seven-point calibration for all analyzed compounds was performed in the measuring range.

The calculations of the yields and the recoveries for the released respective component from the detected concentrations were performed according to the NREL LAP TP-510-42618 with respect to anhydro corrections (*AC*) [37]. Additionally, a correction factor of 0.978 is used for formic acid, as the results suggest that it is released from formates in the biomass during primary hydrolysis.

4.2.4.3 Quantification of oligomeric and polymeric carbohydrates

The content of components in liquid phases released from oligomers or polymers was determined indirectly as difference after hydrolysis to monomers according to the NREL protocol [40]. For this, so-called analytical hydrolysis, 10 mL of each liquid sample was sterile filtered (0.45 μm) and hydrolyzed after addition of H_2SO_4 at 121 $^\circ\text{C}$ for 60 min (Thermoreactor TR420, Merck, Germany). The hydrolysis to monomers should proceed as completely as possible without forming unwanted degradation products. Therefore, the amount of H_2SO_4 was adjusted from 4 to 2 wt% after optimization of the recovery (comparable to [41]). The hydrolyzed samples were then analyzed by HPAEC-RID and the yields and recoveries were calculated by the method described in the protocol TP-510-42618 [37]. The difference between the measured concentrations of the analytes before and after analytical hydrolysis can be used to calculate the respective share of oligomers in a sample (Equation (4.7)).

4.2.4.4 Soluble lignin analysis

The quantification of dissolved lignin in liquid samples was carried out according to TP-510-42618 [37]. The dissolved lignin content was determined by UV spectroscopy at a wavelength of 320 nm and a specific absorptivity constant of 30 $\text{L}/(\text{g cm})$ in particle free samples (0.45 μm filtration). Prior to the determination, furfural was removed from the sample by vacuum distillation, since it has a high extinction coefficient in the wavelength range applied. Furfural at low concentrations in water behaves as light end during distillation despite having a higher boiling point. The volume loss of water and furfural was then compensated by adding pure water to avoid falsifying the composition. HMF also has a high specific extinction coefficient at 320 nm wavelength. But, HMF was neglected because the controls via HPLC did not show a sufficiently high concentration for the evaluation.

For samples after ultrafiltration, the relative lignin content in the fractions (permeate and retentate) was determined in relation to the feed using Folin-Ciocalteu reagent according to the Dual Reagent Method [42]. The absorbance was measured after 2 h reaction time in the absence of light, and the relative lignin content was calculated according to Equation (4.14). With this method the lignin content is determined by UV/Vis spectroscopy after the reaction of the reducing functional groups (mainly C-C double bonds) with the reagent. Thus, the relative lignin content is identified by the amount of dissolved phenolic components. The lignin content tends to be overestimated, since compounds such as furfural and HMF are also involved in the reaction. However, these are only included by their amount of substance and not by their specific extinction coefficient. Thus, the method is much less susceptible to fluctuations due to these degradation products of the sugars.

4.2.4.5 Turbidity

The turbidity of the liquid samples (hydrolysate, permeate, retentate) was measured in the infrared range using the P2100P ISO meter (Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Germany). The measured values are expressed in NTU (*Nephelometric Turbidity Units*) relative to standard solutions of formazin after calibration in the range of 0.01 and 1750 NTU.

4.3 Results and discussion

In the following, the experimental results are presented and discussed.

4.3.1 Primary hydrolysis (steaming)

In the following, the results related to the solubilization of wheat straw and the resulting hydrolysate after steaming using the parameters defined in Fig. 4.1 are presented and discussed.

4.3.1.1 Wheat straw solubilization

Results. Primary hydrolysis with saturated steam resulted in effective liquefaction of the hemicellulose. The composition of the solid biomass before and after treatment with saturated steam changes considerably, as some of the solids solubilize by forming the hydrolysate. The results of the analytical investigations are summarized in Table 4.2. Recoveries (Equation (4.5)) and yields (Equation (4.6)) of the respective fraction are reported for the hydrolysate dry mass under the conditions selected (section 4.2.2.1).

The raw straw has a dry mass of 90.9 ± 0.2 wt%. After washing, the moisture content increased to 37.1 ± 0.2 wt%. Washing increases the relative organic dry mass (oDM) content from 92.1 ± 0.1 wt% to 94.1 ± 0.1 wt%, since inorganic salts are removed (but also organic components, since the total losses of dry mass are greater than the salt losses).

For the hydrolysis with saturated steam, the moisture of the biomass was found to have a major influence on the result. Under the selected conditions, the degree of solubilization during the primary thermal hydrolysis (DS_{th}) was 29.6 ± 0.4 %. Of the solubilized biomass, 49 % can be recovered in the hydrolysate dry mass using the experimental setup described in section 4.2.2.1 (corresponding to 14.5 % yield/recovery of the feed dry mass). Here, especially the liquid-to-solid ratio during the extraction is crucial (here $L/S = 3$). The rest of the liquefied biomass remains on the solid fraction and is washed off (annex B). The results show that mainly the fractions hemicellulose (reported as xylose, arabinose and furfural) and acetates are solubilized. In contrast, the hydrolysate dry mass consists mainly of hemicellulose (57.9 ± 1.2 wt% corresponding to 31.8 ± 1.1 % recovery and 8.4 ± 0.3 % yield for applied conditions), as the other fractions are not effectively liquefied and remain in the solid residue.

Table 4.2: Results and respective standard deviations (STD) for primary thermal hydrolysis with saturated steam according to section 4.2.2.1 (oDM = organic dry mass; WS = wheat straw; n. d. = not determined).

Fraction	DM	oDM	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Acetate	Ash	Protein	Rest ^b
Unit	wt% _{FM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}	wt% _{DM}
Raw WS	90.9	92.1	31.3	24.2	18.6	4.5 ^d	7.9	2.3	11.1
STD	0.2	0.1	1.3	0.9	0.4	0.2	0.1	0.1	1.7
Washed WS	37.1	94.1	32.2	26.4	20.5	5.0 ^d	5.9	2.5	7.7
STD	0.2	0.1	0.5	0.9	0.2	0.1	0.1	0.1	1.1
Hydrolysate	4.5	93.0	5.5	57.9	6.8	7.1	7.0	2.3	13.3
STD	0.1	0.3	0.2	1.2	0.1	0.2	0.3	0.3	1.3
Solubilisation	29.6%	30.3%	3.5% ^c	63.1%	4.8% ^c	70.8%	17.5%	13.5%	24.9%
STD	0.7%	1.0%	0.1%	3.1%	0.1%	1.1%	0.5%	1.5%	3.5%

Recovery ^a	14.5%	14.3%	2.5%	31.8%	4.8%	20.7%	17.3%	13.5%	n. d.
STD	0.3%	0.7%	0.1%	1.1%	0.1%	0.3%	1.1%	2.1%	n. d.
Yield ^a	14.5%	13.5%	0.8%	8.4%	1.0%	1.0%	1.0%	0.3%	n. d.
STD	0.3%	0.6%	0.0%	0.3%	0.0%	0.0%	0.1%	0.1%	n. d.

^aThe yield and the recovery account for the specified components in the hydrolysate DM produced by the exp. setup described in section 4.2.2; ^bThe rest accounts for the unspecified components in the respective DM; ^cDetected in the hydrolysate, not by compositional analysis; ^dWithout Soxhlet-extraction.

Discussion. If the goal is the provision of xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX), high yields beyond the hemicellulose content in the biomass are unfavorable for primary hydrolysis. All other solubilized components besides hemicellulose (especially further biopolymers) most likely complicate downstream processing of the hydrolysate by means of ultrafiltration [22]. The results of primary hydrolysis in Table 4.2 show that the liquefaction of the fractions that most interfere with the following ultrafiltration (i.e., cellulose, lignin and proteins) is low. It is important to emphasize that a number of milestones have been achieved with the process described (section 4.2.2.1). The soaking and (warm) washing of the straw reduces soluble extractables (rest) and ash in the biomass prior to hydrolysis, which are significant foulants in downstreaming. In addition, the necessary moisture is introduced into the biomass to support autohydrolysis and heat transport. It is important to achieve a water content above 50 wt%, otherwise primary hydrolysis will lead to different results (i.e., formation of monomers and degradation products). Without rapid decompression, less ash (17.5 ± 0.5 %) is solubilized compared to steam explosion [36]. It is also possible that pressing through the solid residue reduces the impurities in the hydrolysate. Comparatively high specific solubilization of hemicellulose is achieved, whereby no intensive straw preparation was carried out. The straw was merely chopped to an edge length of 1 cm by the manufacturer, which in fact can also mean up to 10 cm length (annex B). Size reduction (e.g., pelletizing) typically leads to better solubilization [2], but is disadvantageous from a process engineering point of view [3,18]. The low hemicellulose recoveries and yields for the hydrolysate in Table 4.2 are due to the poor extraction yield by the experimental setup described in section 4.2.2.1. A considerable part of the solubilized hemicellulose (over 50 %) is not extracted and is discharged with the washing water (annex B).

4.3.1.2 Wheat straw hydrolysate

Results. Primary hydrolysis with saturated steam results in a hydrolysate low in lignin and particles and a typical pH value of 3.8 to 4.1. The measured turbidities for the hydrolysates were in the range of about 50 to 100 NTU (section 4.2.4.5). Table 4.3 summarizes the results of the characterization of the produced hydrolysate by HPLC (section 4.2.4). The results show that the carbohydrates in the dry mass are mainly composed of xylose, arabinose and glucose being consistent with findings from literature [5]. From the difference in concentration before and after analytical hydrolysis, the share of the respective analyte released from oligomers (S^{ol} according to Equation (4.7)) can be concluded. The results show that 87 % of the xylose in the hydrolysate is present in oligomeric form. For glucose in the hydrolysate, the share of oligomers is 95 %, which is even higher. Arabinose is largely released during the thermal pretreatment. Only 30 % of the total arabinose is bound in oligomers. For the degradation products HMF and furfural, the S^{ol} has a different meaning. These are not bound in oligomers and are rather formed via sugar degradation during analytical hydrolysis with added H_2SO_4 . Formic acid is not formed in notable amounts during analytical hydrolysis, although it is present in the native hydrolysate in higher concentrations (0.80 g/L) than the degradation products HMF

(0.10 g/L) and furfural (0.50 g/L). The oligomers in the hydrolysate are partially acetylated, since 26 % of the total acetic acid is released during analytical hydrolysis. After analytical hydrolysis, low concentrations of cellobiose are detectable, which indicates incomplete hydrolysis of at least stable compounds. Xylobiose, on the other hand, was not detected after analytical hydrolysis. The calculated arabinose (Ara) to xylose (Xyl) ratio in the native hydrolysate is 42.9 ± 0.2 % and is 7.9 ± 0.1 % after analytical hydrolysis. Highly volatile components (mainly acetic acid and the formed furfural) are lost via the gas phase (Table 4.3).

Table 4.3: Results and respective standard deviations (STD) of HPLC analysis of the investigated hemicellulose hydrolysate and condensate after hydrothermal pretreatment with saturated steam according to section 4.2.2.1.

HPLC results before analytical hydrolysis (monomers)									
Component	Cello- biose	Glucose	Xylose	Arabinose	Formic Acid	Acetic Acid	HMF	Furfural	Ara/Xyl
Unit	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	
Hydrolysate	0.00	0.08	3.36	1.44	0.80	2.41	0.10	0.50	42.9%
STD	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.15%
HPLC analysis after analytical hydrolysis (total)									
Hydrolysate	0.82	1.75	26.11	2.06	0.80	3.28	0.11	0.92	7.9%
STD	0.01	0.06	0.08	0.02	0.00	0.02	0.01	0.03	0.07%
Released from oligomers									
Hydrolysate	0.82	1.67	22.75	0.62	0.00	0.87	0.01	0.42	2.7%
STD	0.01	0.06	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.06%
S^{ol} (%) ^a	--	95	87	30	0	26	8	46	--
Condensate ^b	0.00	0.01	0.08	0.00	0.16	1.01	0.00	4.32	--
STD	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.06	0.00	0.17	--

^aShare of oligomers for the hydrolysate components according to Equation (4.7); ^bAbout 20 % of the hydrolysate volume.

Discussion. It remains unclear whether the glucose is released from fragments of cellulose, parts of hemicellulose or from other plant components or intermediates. Another hypothesis is that methylglucuronic acid, which is typically found in hemicellulose of herbaceous biomass, co-elutes with glucose and cannot be differentiated by analytical methods described in section 4.2.4.2 [5]. The highest share of oligomers (Equation (4.7)) indicates a higher stability of the glycosidic bonds for the glucose subunits in oligomers. The arabinose to xylose ratio (Ara/Xyl in Table 4.3) confirms that the oligomers in the hydrolysate are mainly composed of xylose subunits, as the main part of the arabinose is already present as monomers after steam treatment. This can be explained by the fact that arabinose mainly occurs in the side chains of the arabinoxylan and the α -3, 1- or α -2, 1-glycosidic bonds are less stable than the β -1, 4-bonds between the xylose subunits of the xylan backbone [5,9]. Parts of the hydrolysate components are degraded during primary hydrolysis and are lost via the gas phase, which is evident from the high concentration of furfural in the condensate (Table 4.3). It is important to emphasize that intermediate goals were achieved with the described approach (4.2.2.1). The setup enables an effective hydrolysis of the hemicellulose (about 63 %) without intensive degradation reactions. As a result, the main part of the xylose (87 %) is recovered in the form of XOS/WSX and the majority of the cellulose and lignin fraction remains in the solid residue.

4.3.2 Ultrafiltration

Results. The aim of the ultrafiltration studies was to evaluate selected membranes for the separation of xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX) based on characteristic values (Fig. 4.1) according to the methods described in section 4.2.3. In the following, the results regarding the characteristic values in section 4.2.3.2 are summarized in Fig. 4.4A to Fig. 4.4E and then discussed.

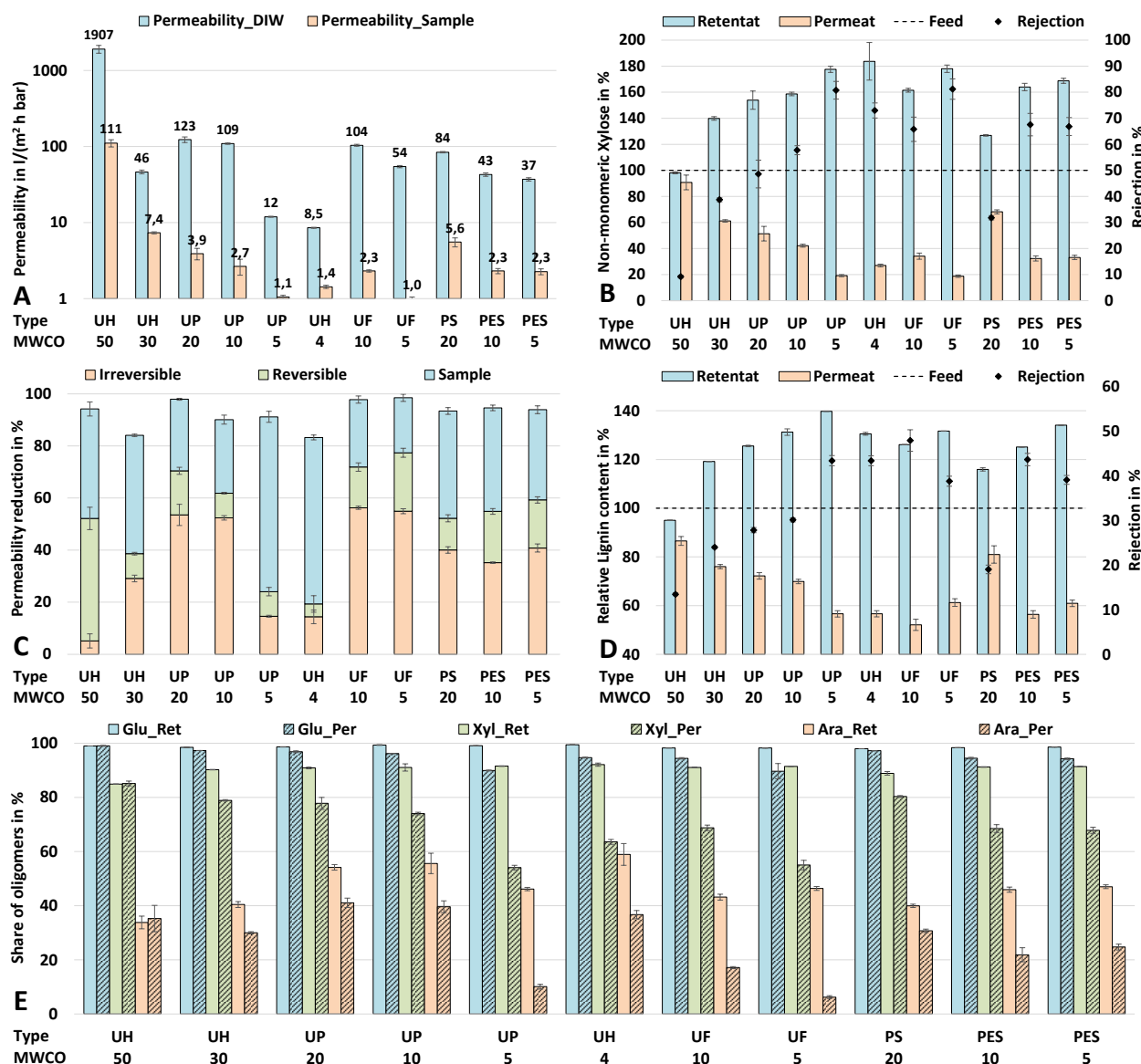


Fig. 4.4: Mean values from triplicates with standard deviations as error bars for: **A:** Permeability during filtration of deionized water (DIW) with virgin membranes and average permeability during filtration of the samples (hydrolysate). **B:** The relative content of non-monomeric xylose in permeates and retentates (left) and the corresponding rejection (right). **C:** Reversible, irreversible and sample caused reduction of the permeability (fouling). **D:** The relative lignin content in permeates and retentates (left) and the corresponding rejection (right). **E:** The share of oligomers of glucose (Glu), xylose (Xyl) and arabinose (Ara) in retentate (Ret) and permeate (Per) (hatched).

4.3.2.1 Permeability

Results. Fig. 4.4A shows the mean values of permeabilities for the filtration of deionized water compared to hydrolysate sample for the membranes studied, each from triplicate determination with standard deviations (STD). It is noticeable that the UH30 membrane made of hydrophilized Polyethersulfone has a much lower permeability for deionized water than membranes with smaller pore sizes (UP20, UP10 and UF10). The permeabilities for deionized water of most membranes range from 37 to 123 L/(m² h bar). The values for membranes UP5 and UH4 are remarkably low in comparison (11.9 and 8.7 L/(m² h bar)), while the values for membrane UH50 are noticeably high (1907 L/(m² h bar)). The two membranes made of polyethersulfone (PES5 and PES10) show similar behavior in the filtration of deionized water and the sample despite different MWCOs. For the filtration of the hydrolysate, the permeabilities of all membranes, except UH50, reduce significantly (resulting in permeabilities from 1.0 to 7.4 L/(m² h bar)). The result of membrane UH4 is remarkable. The permeability during filtration of the sample in comparison with UP5 and UF5 membranes is 27 % and 40 % higher, respectively. The permeability of the UH50 membrane for the hydrolysate sample is on average 15 times higher than that of the second highest (UH30).

Discussion. The results clearly show that the permeability of the membranes is not completely dependent on the respective pore size. The significantly lower permeability of the UH30 membrane compared with the UP20 and even the UP10 for deionized water cannot be explained by the MWCO alone. The considerable differences in permeability for deionized water between the UP5 and UF5 membranes cannot be attributed to the MWCO either. One possible explanation for the results is that in ultrafiltration, material properties such as surface charge (zeta potential) and hydrophobicity also play an important role [43]. The results show that there are interactions with the hydrolysate that strongly influence the decrease in permeability (especially with less hydrophilic materials) in some cases. Consequently, process effort and the success of ultrafiltration in downstreaming also depend to a considerable extent on the choice of a membrane (material) suitable for hemicellulose hydrolysates from wheat straw. In this case, the hydrophilized materials show the best results, due to the comparatively low relative loss of permeability during filtration of the sample.

4.3.2.2 Carbohydrates rejection

Results. The results summed up in Fig. 4.4B show that there is no enrichment of non-monomeric xylose (i.e., xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX)) in the retentate of UH50. The content of non-monomeric xylose in both phases is scarcely different from that in the feed, which means that this fraction can permeate freely through the membrane. The results of all other membranes in Fig. 4.4B show that the target fraction can be enriched in the retentate. As expected, the rejection (retention of the components according to Equation (4.12)) proceeds antiproportionally to the MWCO of the respective membrane and is maximum for UP5 and UF5 at about 81 %. However, the highest relative mean content of XOS/WSX was measured in the retentates of UH4, although the rejection is lower (73 %).

Discussion. The high permeability of UH50 for the hydrolysate can be explained by the fact that the target fraction (non-monomeric xylose) is obviously not retained. Thus, it can be stated that the (reversible) loss of permeability (Fig. 4.4A) is due to impurities larger than 50 kDa but not belonging to the target fraction that makes up the major part of the dry mass in the hydrolysate (Table 4.2). The

measured differences to the relative 100 % non-monomeric xylose content expected (in the retentate and especially in the permeate) are likely due to losses at the membrane and in the dead volume (tubes, spacers, etc.). Under these conditions, a rejection of 0 % is expected for non-monomeric xylose. However, the rejection is slightly increased by the losses and is about 9 %. The lower rejection of UH4 is due to the higher concentration of non-monomeric xylose in the permeate compared to UP5 and UF5, as less material is probably adsorbed on the hydrophilized surface of UH4 (Equation (4.12)). The distribution of the membrane rejection values over membranes also provides information about the approximate XOS/WSX molecule weight. In this context the rejection of 73 % for the UH4 means that under the set conditions about 27 % of the XOS/WSX in the hydrolysate are smaller than 4 kDa. The results indicate that some of the xylose-based biopolymers have a molar mass greater than 30 kDa, but the molar mass always appears to be less than 50 kDa.

4.3.2.3 Fouling

Results. Fig. 4.4C shows the results with respect to the fouling behavior of the investigated membranes. Here the losses of permeability are shown in relation to the initial deionized water permeability of the fresh membranes. For the reduction, three different types are differentiated. The results show that the membranes with hydrophilized active layer (UH) have by far the lowest potential for irreversible fouling. Moreover, the overall reduction of permeability during filtration of the sample is also low for the most hydrophilic membranes (UH30 & UH4). The percentages for mechanically irreversible fouling vary between 5 and 56 %. The UH50 with 5 % and the UP5 and UH4 with 14 % each show the lowest potential for irreversible fouling. The performance of UP5 shows similar behavior to the hydrophilized membranes with respect to all parameters studied. Beside this, the UP and UF membranes are very susceptible to irreversible fouling, losing between 90 and 99 % of their initial permeability upon filtration of the hydrolysate. The overall reduction of permeability for UF10 and UF5 is 98 % and 99 %, respectively, of which 56 % and 55 % are irreversible.

Discussion. From the point of view of process technology, the lowest possible fouling is the goal. In particular, irreversible fouling (via backwashing) should be as small as possible, since it increases the operating pressure and / or membrane areas and shortens the service life of the membrane modules. The UF membrane type material is apparently particularly susceptible to fouling, which also accounts for the 50-fold reduction in permeability (Fig. 4.4A). This is probably due to the rather hydrophobic surface of the active layer of PS/PES. Nonpolar foulants such as lignin compounds (especially unsaturated carbon) can adsorb more effectively on hydrophobic surfaces [44]. In general, the reduction of the flow rates during filtration mainly results from concentration polarization, the formation of a secondary membrane / gel layer and the adsorption (of the more hydrophilic xylans as well) [45]. A high percentage of irreversible fouling tends to indicate greater adsorption of foulants that cannot be removed mechanically (by backwashing). This can be seen, for example, for the UP and UF type membranes. A high percentage of reversible fouling points more to the formation of a secondary membrane or gel layer and blocking of the pores, which can be observed for membranes UH50, UP5 and UH4 (Fig. 4.4C). The sum of the effects is responsible for the decrease in permeability during filtration of the sample (Fig. 4.4A). In addition, increasing concentration polarization and viscosity (i.e., enrichment of biopolymers) contribute to the decline here. The considerable differences in fouling behavior may also be explained by interactions between the charges of the components in the

hydrolysate and the membrane. In this case, the zeta potential of the components is typically investigated, which is of great importance for the membrane performance [43]. In this work, however, the zeta potential was not investigated.

4.3.2.4 Lignin rejection

Results. The results of lignin rejection are shown in Fig. 4.4D. The distribution of lignin contents shows that soluble lignin (i.e., phenolic compounds) is not completely free to permeate. All membranes with a MWCO below 50 kDa retain parts of the lignin, as phenolic compounds accumulate in the retentate. Qualitatively, the pattern follows the distribution of non-monomeric xylose (Fig. 4.4B), but quantitatively, significant differences are evident. Rejection for soluble lignin is much lower compared to xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX), ranging from 13 % (UH50) to 48 % (UF10). The losses of water-soluble lignin (i.e., difference of detected lignin in feed and permeate + retentate), which cannot be recovered analytically, are between 0 % (UP10) and 11 % of the total measurable lignin content in the hydrolysate. For the membranes UH50 and PES10, the losses are 9 % each and maximum for the UF10 with 11 %. For membranes UH4 and UP5, the analytical losses are small and the analytical recoveries are 94 % and 98 %, respectively. The rejections for lignin range from 13 (UH50) to 48 % (UF10). The rejections correlate with the MWCO of the membranes.

Discussion. Lignin and its components are significant foulants and impurities in lignocellulose hydrolysates. Thus, one goal of the ultrafiltration is to separate impurities such as soluble lignin dissolved during primary hydrolysis from the target fraction. Since XOS/WSX are to be enriched in retentate (e.g., for subsequent separation via crystallization), low-molecular impurities such as soluble lignin are to remain in the permeate as far as possible. The results show that part of the lignin can be successfully separated, but the rejection values are biased upward by losses. For example, the expected value for UH50 is 0 % rejection, but the fouling losses cause a difference to the lignin content in the feed resulting in a falsified rejection according to Equation (4.12). Theoretically, at 0 % rejection, 100 % of the relative lignin content from the feed should be detected in the retentate and in the permeate. However, the sum of 200 % relative lignin content can only be stated for the UP10 membrane among the membranes examined. With all other membranes, the lignin from the feed cannot be completely recovered analytically, which is probably due to fouling and losses.

The results indicate a broad distribution of molar mass for a part of the dissolved phenolic components. The membranes UH4 and UP5 show that under the selected conditions about 56 % of the dissolved lignin in the hydrolysate suggest a molecular weight below 4 kDa and thus can permeate freely. The other part of the lignin is retained depending on the MWCO of the respective membrane. The results suggest two possible explanations. Either the remaining up to 44 % lignin actually has a higher molecular weight (between 4 kDa and 50 kDa) or it is bound to the oligomeric carbohydrates and is enriched in the retentate coupled to them.

4.3.2.5 Share of oligomers

Results. Fig. 4.4E shows the respective share of oligomers (S^{ol}) for the three main sugars glucose, xylose and arabinose according to Equation (4.7). For the UH50, no differences are seen between the two phases for all three sugars, since there is no effective separation. Thus, the distribution corresponds to the feed (Table 4.3). The results of the UP5 membrane are remarkable. Here (together with

UF5), the largest differences between the two phases (permeate and retentate) are present. The share of oligomers for the glucose is consistently high at 90 % upward in all samples measured. Glucose is thus almost completely non-monomeric (with DP 2 up). However, the absolute amounts of non-monomeric glucose in the two phases (permeates and retentate) differ greatly after filtration. The ratios of measured glucose concentrations in permeate to retentate (c^{Per} / c^{Ret}) vary from 0.07 (for UP5 and UF5) to 0.90 (for UH50) due to the specific rejection (Equation (4.12)). The share of oligomeric arabinose is comparatively low (as already in the feed; Table 4.3) and ranges from 6 to 41 % in permeates and 34 to 59 % in retentates. The values for xylose (the main component of the target fraction) ranged from 54 to 85 % in the permeates and from 85 to 92 % in the retentates.

Discussion. The results show that the target fraction can be enriched and qualitatively be influenced by the choice of a suitable membrane. The oligomers in the permeate tend to be composed of low molecular weight carbohydrates (DP of 2 and above), while the high molecular weight carbohydrates tend to accumulate in the retentate. The low shares of oligomers in the permeates of membranes UP5 and UF5 (and thus the high differences) can possibly be attributed to different fouling mechanisms. In contrast to membrane UP5, the UF5 loses its permeability mainly due to adsorption of the nonpolar lignin components by irreversible fouling (Fig. 4.4C), thus its effective pore size is presumably smaller. The membrane UP5 behaves in the tests like a strongly hydrophilic membrane (i.e., low irreversible fouling). The share of oligomers indicates here a possible reason for the strong decrease in permeability of UP5 during filtration of the sample (Fig. 4.4A). Presumably, the retained oligomers accumulate on the surface of the membrane and thus form an additional resistance for the target fraction, whereby the effective pore size also appears to be smaller. According to the results, a broad molecular mass distribution between 342 Da to over 50 kDa is suggested for the glucose based oligosaccharides. Another hypothesis is that they are bound to xylan in side chains (e.g., as methylglucuronic acid that co-elutes with glucose), since the ratios (c^{Per} / c^{Ret}) of the measured xylan concentrations in the respective fraction are similar (Fig. 4.4B) [5].

4.3.3 Overall discussion

In the following, the results are discussed in the context of process development for the valorization of lignocellulose. In summary, the studies of primary hydrolysis with saturated steam show that the hemicellulose fraction of wheat straw can be selectively liquefied and separated from the solid phase (i.e., mainly cellulose and lignin) (Table 4.2). Based on the respective conditions, an almost particle-free hydrolysate with comparatively few dissolved impurities is obtained (Table 4.2). Turbidity is an important indicator of the particle load in the samples (i.e., lignin, cellulose, cell debris, etc.) and thus of the effort required for downstreaming (especially by ultrafiltration). The turbidity of the hydrolysates directly after primary hydrolysis is in the range of 50 to 100 NTU. This indicates a comparatively low particle loading. After vacuum filtration (prefiltration with 5 μm ; Fig. 4.1), turbidity typically drops to 1 to 5 NTU. This hydrolysate is well suited for a subsequent ultrafiltration since the hydrolysate contains mainly oligomeric hemicellulose in the dry mass and the impurities are of low molecular weight (Table 4.3). By means of ultrafiltration, several advantages can be realized at the same time - separation of the soluble low molecular impurities, enrichment of the oligomeric target fraction and a significant saving of (thermal) energy compared to thermal processes such as (vacuum) distillation.

The xylooligosaccharides (XOS) / water soluble xylans (WSX) contained in the hydrolysate can be effectively enriched and isolated from low molecular weight impurities even at moderate process conditions (20 °C and 1 to 4 bar transmembrane pressure). The low turbidity and the relatively high permeabilities (Fig. 4.4A) indicate a low fouling potential for the hydrolysate produced by the described pretreatment (section 4.2.2.1) compared to similar processes in the literature. Valerio et al. studied similar membranes for the ultrafiltration of arabinoxylans after alkaline extraction and observed permeabilities for the membrane UH50 that were about 40-fold lower despite higher ultrafiltration temperatures [45]. Nitzsche et al. have found comparable flux rates for an ultrafiltration membrane with 1,000 – 3,500 Da MWCO; however, they used higher pressures and significantly higher temperatures. Furthermore, the concentrations of oligomers in the feed were lower compared to the feed used in this study. The hydrolysate was prepared hydrothermally using organic solvents and H₂SO₄ (i.e., more complex and expensive). In addition, considerable fouling effects continue to occur and the permeability decreases sharply, which is typical for hydrothermally treated hydrolysates [44]. However, the comparability is limited due to different test conditions. Nevertheless, the relatively high permeabilities at moderate experimental conditions shown indicate a potential for energy-efficient realization even on a larger scale. Higher temperatures or a higher pH value can further increase the permeability significantly, since the relationship is proportional.

The overarching motivation is to enable WSX production from hemicellulose as a byproduct of a continuous biorefinery [3]. All steps are designed for scalable and energy-efficient operation with as few auxiliary materials as possible. In the approach presented, only wastewater with components from the biomass is produced, parts of which can be recycled. There is no extensive preparation of the biomass before primary hydrolysis (annex B). The primary hydrolysis of the wet biomass takes place at moderate conditions (for thermal processes) and still leads to an effective solubilization of the hemicellulose (similar to liquid hot water) including the advantages of steam processes [22]. Hemicellulose solubilization of 63.1 ± 3.1 % is higher than, for example, achieved with enzymatic hydrolysis after alkaline pretreatment of wheat straw [46]. The recovery of WSX in the hydrolysate and wash effluent is respectively higher than achieved with a combination of hydrothermal pretreatment and alkaline ethanol extraction [47]. A high biodegradability of the cellulose (biogas potential) is achieved (annex B), which has to be considered in a holistic evaluation. Considering the solubilization of cellulose and lignin and their possible losses in the wash effluent, the recovery in the solid residue is relatively high at over 90 % for cellulose and (due to particle losses) at over 70 % for lignin.

4.4 Conclusion

Saturated steam at 180 °C without subsequent explosion was successfully used to hydrolyze a major part of the hemicellulose in wheat straw. The following ultrafiltration led to the effective enrichment of the xylooligosaccharides and water-soluble xylans. Hydrolysis with saturated steam allows direct production of biopolymers and recovery of excess steam. Ultrafiltration enables purification and separation of the target fraction. The combination of steaming and ultrafiltration is a comparatively simple approach for a continuous process and enables potential energy savings and economic benefits. The approach is strongly dependent on a suitable hydrophilic membrane (4 kDa MWCO or lower for high recoveries).

References

- [1] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>.
- [2] F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research* (2008) 849–864.
- [3] T. Scapini, M.S.N. Dos Santos, C. Bonatto, J.H.C. Wancura, J. Mulinari, A.F. Camargo, N. Klanovicz, G.L. Zobot, M.V. Tres, G. Fongaro, H. Treichel, Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery, *Bioresource Technology* 342 (2021) 126033. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126033>.
- [4] C. Amorim, S.C. Silvério, K.L.J. Prather, L.R. Rodrigues, From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides, *Biotechnology Advances* 37 (2019) 107397. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [5] A. Ebringerová, Structural Diversity and Application Potential of Hemicelluloses, *Macromolecular Symposia* 232 (2005) 1–12. <https://doi.org/10.1002/masy.200551401>.
- [6] D.S. Naidu, S.P. Hlangothi, M.J. John, Bio-based products from xylan: A review, *Carbohydrate Polymers* 179 (2018) 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
- [7] L. Jacquemin, R. Zeitoun, C. Sablayrolles, P.-Y. Pontalier, L. Rigal, Evaluation of the technical and environmental performances of extraction and purification processes of arabinoxylans from wheat straw and bran, *Process Biochemistry* 47 (2012) 373–380. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2011.10.025>.
- [8] B. Gómez, B. Míguez, A. Veiga, J.C. Parajó, J.L. Alonso, Production, Purification, and in Vitro Evaluation of the Prebiotic Potential of Arabinoxylooligosaccharides from Brewer's Spent Grain, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63 (2015) 8429–8438. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b03132>.
- [9] R. Ibbett, S. Gaddipati, S. Davies, S. Hill, G. Tucker, The mechanisms of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: new insights from thermal-analytical and complementary studies, *Bioresource Technology* 102 (2011) 9272–9278. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.044>.
- [10] L. Santibáñez, C. Henríquez, R. Corro-Tejeda, S. Bernal, B. Armijo, O. Salazar, Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers* 251 (2021) 117118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117118>.
- [11] J.S. Kim, Y.Y. Lee, T.H. Kim, A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology* 199 (2016) 42–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.085>.
- [12] A.A. Achary, S.G. Prapulla, Xylooligosaccharides (XOS) as an Emerging Prebiotic: Microbial Synthesis, Utilization, Structural Characterization, Bioactive Properties, and Applications, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 10 (2011) 2–16. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00135.x>.
- [13] D. So, C.K. Yao, P.A. Gill, N. Pillai, P.R. Gibson, J.G. Muir, Screening dietary fibres for fermentation characteristics and metabolic profiles using a rapid in vitro approach: implications for irritable bowel syndrome, *British Journal of Nutrition* 126 (2021) 208–218. <https://doi.org/10.1017/S0007114520003943>.

- [14] I.E.J.A. François, O. Lescroart, W.S. Veraverbeke, K. Windey, K. Verbeke, W.F. Broekaert, Tolerance and the effect of high doses of wheat bran extract, containing arabinoxylan-oligosaccharides, and oligofructose on faecal output: a double-blind, randomised, placebo-controlled, cross-over trial, *J. Nutr. Sci.* 3 (2014) e49. <https://doi.org/10.1017/jns.2014.52>.
- [15] M.F. Qaseem, H. Shaheen, A.-M. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144 (2021) 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
- [16] G. Dotsenko, A.S. Meyer, N. Canibe, A. Thygesen, M.K. Nielsen, L. Lange, Enzymatic production of wheat and ryegrass derived xylooligosaccharides and evaluation of their in vitro effect on pig gut microbiota, *Biomass Conversion and Biorefinery* 8 (2018) 497–507. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0298-y>.
- [17] L.F. Andersen, S. Parsin, O. Lüdtke, M. Kaltschmitt, Biogas production from straw—the challenge feedstock pretreatment, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2020) 379–402. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y>.
- [18] A.W. Bhutto, K. Qureshi, K. Harijan, R. Abro, T. Abbas, A.A. Bazmi, S. Karim, G. Yu, Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass, *Energy* 122 (2017) 724–745. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005>.
- [19] M. Klemm, M. Kröger, K. Görsch, F. Müller-Langer, S. Majer, Fuel-Driven Biorefineries Using Hydrothermal Processes, *Chemie Ingenieur Technik* 92 (2020) 1653–1664. <https://doi.org/10.1002/cite.202000093>.
- [20] A.A. Modenbach, S.E. Nokes, The use of high-solids loadings in biomass pretreatment—a review, *Biotechnology and Bioengineering* 109 (2012) 1430–1442. <https://doi.org/10.1002/bit.24464>.
- [21] L. Wang, J. Littlewood, R.J. Murphy, Environmental sustainability of bioethanol production from wheat straw in the UK, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 28 (2013) 715–725. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.031>.
- [22] H.A. Ruiz, M. Conrad, S.-N. Sun, A. Sanchez, G.J.M. Rocha, A. Romani, E. Castro, A. Torres, R.M. Rodríguez-Jasso, L.P. Andrade, I. Smirnova, R.-C. Sun, A.S. Meyer, Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 299 (2020) 122685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>.
- [23] H. Zabed, J.N. Sahu, A.N. Boyce, G. Faruq, Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 66 (2016) 751–774. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.08.038>.
- [24] D. Montané, D. Nabarlatz, A. Martorell, V. Torné-Fernández, V. Fierro, Removal of Lignin and Associated Impurities from Xylo-oligosaccharides by Activated Carbon Adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 2294–2302. <https://doi.org/10.1021/ie051051d>.
- [25] J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt, Lignin depolymerization/repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion, *Bioresource Technology* 98 (2007) 3061–3068. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.018>.
- [26] I. Dogaris, S. Karapati, D. Mamma, E. Kalogeris, D. Kekos, Hydrothermal processing and enzymatic hydrolysis of sorghum bagasse for fermentable carbohydrates production, *Bioresource Technology* 100 (2009) 6543–6549. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.046>.

- [27] X.F. Sun, F. Xu, R.C. Sun, Z.C. Geng, P. Fowler, M.S. Baird, Characteristics of degraded hemicellulosic polymers obtained from steam exploded wheat straw, *Carbohydrate Polymers* 60 (2005) 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.11.012>.
- [28] J. Li, G. Henriksson, G. Gellerstedt, Carbohydrate Reactions During High-Temperature Steam Treatment of Aspen Wood, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 125 (2005) 175–188. <https://doi.org/10.1385/ABAB:125:3:175>.
- [29] M. Scherzinger, M. Kaltschmitt, Thermal pre-treatment options to enhance anaerobic digestibility – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137 (2021) 110627. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110627>.
- [30] C. Hongzhang, L. Liying, Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction, *Bioresource Technology* 98 (2007) 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.029>.
- [31] H.H. Brownell, J.N. Saddler, Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis, *Biotechnology and Bioengineering* 29 (1987) 228–235. <https://doi.org/10.1002/bit.260290213>.
- [32] X. Luo, X. Ma, H. Hu, C. Li, S. Cao, L. Huang, L. chen, Kinetic study of pentosan solubility during heating and reacting processes of steam treatment of green bamboo, *Bioresource Technology* 130 (2013) 769–776. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.088>.
- [33] F. Schütt, B. Westereng, S.J. Horn, J. Puls, B. Saake, Steam refining as an alternative to steam explosion, *Bioresource Technology* 111 (2012) 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.011>.
- [34] T. Steinbrecher, F. Bonk, M. Scherzinger, O. Lüdtkke, M. Kaltschmitt, Fractionation of Lignocellulosic Fibrous Straw Digestate by Combined Hydrothermal and Enzymatic Treatment, *Energies* 15 (2022) 6111. <https://doi.org/10.3390/en15176111>.
- [35] F. Rodríguez, A. Sanchez, C. Parra, Role of Steam Explosion on Enzymatic Digestibility, Xylan Extraction, and Lignin Release of Lignocellulosic Biomass, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017) 5234–5240. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00580>.
- [36] A.K. Biswas, W. Yang, W. Blasiak, Steam pretreatment of Salix to upgrade biomass fuel for wood pellet production, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1711–1717. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.017>.
- [37] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker: NREL, Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: April 2008; Revision Date: July 2011 (Version 07-08-2011) (2011).
- [38] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN ISO 18122:2016-03, Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes (ISO_18122:2015); Deutsche Fassung EN_ISO_18122:2015, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016.
- [39] H. Diedrich, A. Stahl, H. Frerichs, NCHS-Elementaranalyse: M02.001, 2019. <https://www.tuhh.de/zentrallabor/methoden/ac-methoden/m02001.html> (accessed 14 October 2024).
- [40] A. Sluiter, Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: 12/08/2006, Technical Report (2008) 14.
- [41] A. Beckendorff, A. Lamp, M. Kaltschmitt, Optimization of hydrolysis conditions for xylans and straw hydrolysates by HPLC analysis, *Biomass Conversion and Biorefinery* (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01429-6>.

- [42] G. A. Agbor, J.A. Vinson, P.E. Donnelly, Folin-Ciocalteu Reagent for Polyphenolic Assay, *IJFS* (2014) 147–156. <https://doi.org/10.19070/2326-3350-1400028>.
- [43] T. Mantel, P. Benne, S. Parsin, M. Ernst, Electro-Conductive Composite Gold-Polyethersulfone-Ultrafiltration-Membrane: Characterization of Membrane and Natural Organic Matter (NOM) Filtration Performance at Different In-Situ Applied Surface Potentials, *Membranes (Basel)* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/membranes8030064>.
- [44] R. Nitzsche, H. Etzold, M. Verges, A. Gröngröft, M. Kraume, Demonstration and Assessment of Purification Cascades for the Separation and Valorization of Hemicellulose from Organosolv Beechwood Hydrolyzates, *Membranes (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12010082>.
- [45] R. Valério, J.G. Crespo, C.F. Galinha, C. Brazinha, Effect of Ultrafiltration Operating Conditions for Separation of Ferulic Acid from Arabinoxylans in Corn Fibre Alkaline Extract, *Sustainability* 13 (2021) 4682. <https://doi.org/10.3390/su13094682>.
- [46] A. Rodríguez-Sanz, C. Fuciños, A.M. Torrado, M.L. Rúa, Extraction of the wheat straw hemicellulose fraction assisted by commercial endo-xylanases. Role of the accessory enzyme activities, *Industrial Crops and Products* 179 (2022) 114655. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114655>.
- [47] X. Chen, H. Li, S. Sun, X. Cao, R. Sun, Co-production of oligosaccharides and fermentable sugar from wheat straw by hydrothermal pretreatment combined with alkaline ethanol extraction, *Industrial Crops and Products* 111 (2018) 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.014>.

5. Energy-related assessment of a hemicellulose-first concept – debottlenecking of a hydrothermal wheat straw biorefinery³

A hemicellulose-first approach can offer advantages for biorefineries utilizing wheat straw as it combines lignocellulose fractionation and potentially higher added value from pentose-based hemicellulose. Therefore, a tailored hydrothermal concept for the production of xylooligosaccharides and xylan is investigated. The focus is on assessing energy requirements and potential improvements based on experimental results. The wheat straw pretreatment and the downstream processing of the hemicellulose hydrolysate are modeled at a scale of 30,000 tons wheat straw dry mass per year. The results confirm that the hydrothermal concept can be implemented in an energy-efficient manner without the need for additional auxiliaries, due to targeted process design, heat integration and high solids loading during hydrolysis. The resulting specific energy requirements for pretreatment and hydrolysate processing are 0.28 kWh/kg and 0.13 kWh/kg of wheat straw dry mass, respectively. Compared to thermal hydrolysate processing alone, the combination of a multi-effect evaporator and a pressure-driven ultrafiltration can reduce heating and cooling energy by 29 % and 44 %, respectively. However, the ultrafiltration requirements (e.g., electrical energy, membrane area, costs) depend heavily on the properties of the hydrolysate and its interactions with the membrane. This work can contribute to the commercially viable ramp-up of wheat straw multi-product biorefineries.

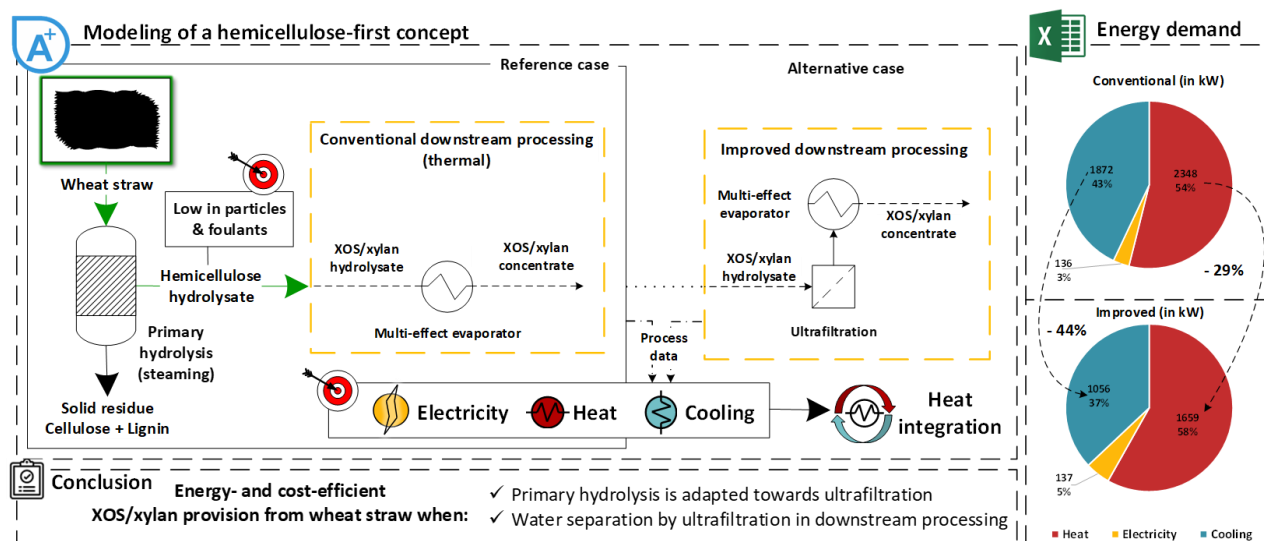


Fig. 5.0: Graphical abstract

³ Stanislav Parsin, Marvin Scherzinger, Martin Kaltschmitt
Published in: *Molecules* (2025)
<https://doi.org/10.3390/molecules30030602>

5.1 Introduction

Biorefineries are already contributing to the defossilization of the industry [1]. First-generation biorefineries, which primarily process food and feed materials, are widely established and produce numerous products from renewable raw materials at an industrial scale under commercial conditions [2,3]. Next-generation biorefineries aim to increasingly utilize lignocellulosic biomass. Agricultural residues in particular, such as wheat straw, are available worldwide, are underutilized and are not in direct competition with the food and animal feed market [1,4].

However, lignocellulosic biomass is recalcitrant and difficult to degrade via biological processes [5,6]. This resistant structure requires at least one pretreatment step for, e.g., a subsequent saccharification in order to achieve sufficient high product yields [5]. Typical challenges are the high energy requirement (especially in pretreatment and product purification) and the typically complex downstream processes [7,8]; i.e., technical processing of lignocellulosic biomass is often more expensive and complex compared to first-generation biorefineries [1].

As a result, products derived from lignocellulosic materials in such biorefineries have consistently demonstrated a lack of market competitiveness compared to existing options (including first-generation biorefineries) [9,10]. Furthermore, no general concept has yet been established that combines complete feedstock utilization, low operating costs and high yields of products possessing significant market value [1,11].

Wheat straw, as a well-researched example of a lignocellulosic feedstock, has significant potential for the provision of biofuels and bio products [4,12]. As an agricultural residue (sometimes without direct competitive use), it can be a comparatively inexpensive feedstock [4]. Nevertheless, it is still challenging to exploit this potential in biorefineries on an industrial scale under commercial conditions [5,13]. A wide variety of different technologies for the pretreatment of lignocellulosic material, such as wheat straw, has been investigated at least at laboratory scale (or larger) [14]. One of these pretreatment options moving closer to technological maturity (at least for a continuous operation) is hydrothermal treatment, for example with steam [15,16]. The application of hydrothermal treatment, such as steam explosion, is usually aimed at maximizing the yield of low molecular weight sugars and the provision of biofuels, e.g., bioethanol or biogas [1,10]. However, processing the resistant lignocellulose exclusively into fuels limits the exergy obtainable from the biofuels [17]. From an economic point of view, co-products with high added value must therefore be provided - for example from hemicellulose. However, hemicellulose, as the most thermally unstable part of lignocellulose, is usually degraded to compounds of low value and also makes the processing of intermediates more difficult [18,19].

In this context, a hemicellulose-first approach can offer multiple advantages. Analogous to lignin-first concepts [20,21], the approach aims for maximum added value from the hemicellulose fraction in primary refining (i.e., first fractionation step). Such a concept can, for example, provide water-soluble xylans (WSX) and xylooligosaccharides (XOS), which constitute a significant portion of the wheat straw hemicellulose (i.e., arabinoxylan) [6,22]. The concept of utilizing arabinoxylan to produce short-chain xylans is well-established [23,24]. However, scalable and continuous hydrothermal

methods producing competitive products in line with the current requirements of a circular economy (i.e., without resource intensive catalysts, chemical additives and low enzyme loadings) are still not market mature [11,25,26]. Many laboratory-scale processes are unsuitable for large-scale implementation due to technical or economic limitations [1,26]. While conventional steam explosion is used industrially for e.g., bioethanol production, it is less suitable for the targeted production of biopolymers [1,25]. Moreover, steam explosion is energy-intensive and therefore typically expensive [5,17]. In parallel, value-added applications of xylans and xylooligosaccharides (XOS) in various fields are currently being explored [22,27]; i.e., a market for such products is slowly emerging. Thus, a hemicellulose-first approach hypothetically offers both energy and economic advantages, as the hemicellulose fraction is initially solubilized in non-monomeric form during hydrothermal processes [23,28]. Experimentally, relatively high WSX/XOS recoveries have already been achieved with a simple hemicellulose-first concept [29]. The applied combination of adapted steam treatment optimized for a subsequent membrane based solvent separation can be realized under relatively mild conditions and with low technical complexity. Especially the membrane processes can help to overcome a typical bottleneck of such lignocellulose biorefineries – the high energy demand in the downstream processing, in particular for thermal energy [7,17,30]. Nevertheless, a major drawback of membrane processes are their relatively high costs especially for investment and periodic membrane replacement depending strongly on the respective operation conditions and the properties of the feed solution [31,32]. The energy demand and ultrafiltration requirements must therefore be examined in detail based on experimental results.

In this context, this work aims to evaluate a hydrothermal hemicellulose-first concept for the production of xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylans (WSX) from wheat straw based on technical and energy related key figures. Since the production of XOS/WSX must be linked to an established processing of cellulose and lignin for holistic feedstock utilization, only the process route for the hemicellulose fraction is examined in more detail. The focus here is on the energy requirement and its reduction without additional auxiliaries besides water and energy. To achieve this goal, the paper is structured into two parts.

- In the first part, a process model is developed based on experimentally determined data for the proposed hemicellulose-first concept scaled to a size of 30,000 t/a (30 kt/a) of wheat straw dry mass [29]. This process approach (reference case) includes a multi-effect evaporator within the (thermal only) downstream processing.
- In the second part, the downstream processing section is extended to include an ultrafiltration step for the hemicellulose hydrolysate before the evaporator (improved process, alternative case). The impact on product separation and energy requirements is examined in order to be compared with the reference case. Additionally, the equipment cost factors for various investigated membranes are examined, as they need to be weighed against the potential energy savings in the improved downstream processing.

The process models are used to determine the detailed energy and mass balances for the feedstock preparation, hydrothermal hydrolysis and the hemicellulose hydrolysate downstream processing. The results can be used to evaluate the absolute and specific energy requirements of the concept in the context of the experimental results.

5.2 Process analysis (reference case)

This section describes the procedure for modeling and analyzing the reference case (conventional process).

5.2.1 Process Modeling – Reference case

In the following, the modeling approach is described in more detail. First, a process definition is given and the underlying process assumptions are listed. Subsequently, the simulation tools are presented.

5.2.1.1 Process definition – Reference case

For the modeling, a wheat straw biorefinery concept is developed based on a hemicellulose-first approach. Such an approach prioritizes high added value from the hemicellulose fraction (referred as arabinoxylan). In this case, the proposed first fractionation step (primary hydrolysis) of wheat straw with saturated steam (without explosion) is applied to realize the highest possible arabinoxylan recoveries as xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX) in the hemicellulose hydrolysate. The approach enables the complete utilization of the raw material wheat straw, whereby the cellulose and lignin fraction should remain as completely as possible in the solid residue and should not contaminate the hemicellulose hydrolysate [29]. Here, however, only the processing of the hemicellulose (i.e., arabinoxylan) fraction is examined in detail.

The overall modeled process is shown in a simplified form in Fig. 5.1. For continuous operation, the changes described below have been adopted. Fig. 5.1 represents the reference case, which implies that the hydrolysate downstream processing only involves (thermal) thickening by means of a multi-effect evaporator (MEE). The multi-effect evaporator is modeled as a three-stage flash system. In the overall process, three areas are differentiated (preparation, hydrolysis and downstream processing) in order to allocate heat and cooling demand for analysis and heat integration.

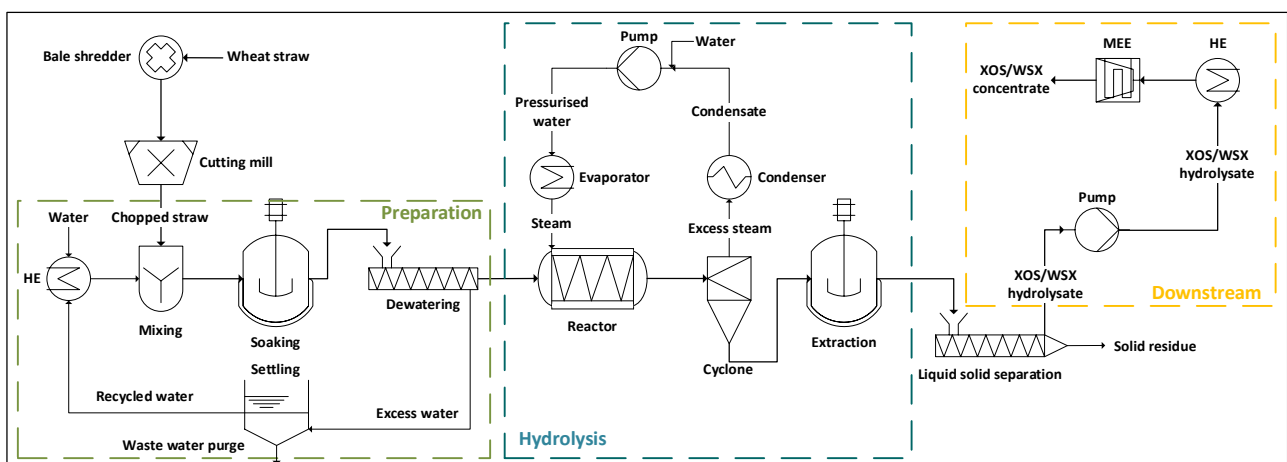


Fig. 5.1: Simplified flowsheet of the reference case process. Only the relevant heat exchangers (HE) for conventional hydrolysate treatment (XOS xylooligosaccharides and WSX water-soluble xylan) are indicated. In the conventional downstream processing only a multi-effect evaporator (MEE) is applied.

The composition of the XOS/WSX hydrolysate, which is produced during primary hydrolysis and is to be thickened to the target concentration during downstream processing, is given in Table 5.1 (Further details are given in the annex C).

Table 5.1: Hydrolysate composition. Analytical results and respective standard deviations (STD) according to [29] (DM dry mass, FM fresh mass; oDM organic dry mass; WS wheat straw; CB Cellobiose).

Fraction	DM	oDM	Glucan	Arabino- xylan	Lignin	Acetate	Ash	Protein	Rest
Unit	wt% _{FM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}	wt% _{oDM}
Hydrolysate	4.5	93.0	5.5	57.9	6.8	7.1	7.0	2.3	13.3
STD	0.1	0.3	0.2	1.2	0.1	0.2	0.3	0.3	1.3
Component	CB	Glucose	Xylose	Arabinose	Formic Acid	Acetic Acid	HMF ^c	Furfural	Ara/Xyl
Unit	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
Total concentrations ^b									
Hydrolysate	0.82	1.75	26.11	2.06	0.80	3.28	0.11	0.92	7.9%
STD	0.01	0.06	0.08	0.02	0.00	0.02	0.01	0.03	0.07%
Released from oligomers									
Hydrolysate	0.82	1.67	22.75	0.62	0.00	0.87	0.01	0.42	2.7%
STD	0.01	0.06	0.07	0.01	0.00	0.02	0.00	0.03	0.06%
S^{ol} (%) ^a	--	95	87	30	0	26	8	46	--

^a Share of oligomers for the analyzed components in the hydrolysate i.e., the share of the respective component in the hydrolysate that is released from non-monomers during analytical hydrolysis (for xylose e.g., $22.75 / 26.11 = 0.87$);

^b Measured by HPLC after analytical hydrolysis with H₂SO₄; ^c 5-Hydroxymethylfurfural

The following assumptions are made for modeling the process on an industrially useful scale.

- A continuous process in steady state with 7,500 h/a (full load hours per year) is assumed.
- The process is scaled to a comparable size of 30 kt_{DM}/a of wheat straw as feed corresponding to a feed rate of 4,444 kg/h of wheat straw (initial 90 wt% dry mass and 45 wt% after preparation in Fig. 5.1). This scale is chosen with regard to existing plants [1].
- Heat is provided as high-pressure steam at 250 °C and low-pressure steam at 125 °C.
- Cooling water is supplied at 20 °C and heated to a maximum of 25 °C.
- The efficiencies of the pumps and the drivers are assumed as 80 % and as 90 %, respectively [33].
- The electrical energy demand for raw material preparation is assumed to be 15 kWh/t for a bale shredder and 15 kWh/t for a cutting mill and the respective periphery [34,35]. This is a very conservative assumption [36], as a stalk length of above 1 cm is defined as the target value [29].
- For the preparation, the temperature of the soaking / washing water is assumed to be 90 °C.
- For the extraction, a continuous countercurrent-suspension extraction with a yield of 94 % for the target fraction (XOS/WSX) is assumed [37].
- Further processing of the solid lignin and the cellulose (solid residue in Fig. 5.1) is not considered as both fractions can be used for established applications after hydrothermal pretreatment.
- A dry mass content of 10 % and the analytically determined dry mass composition (Table 5.1) is assumed for the hydrolysate to account for optimized primary hydrolysis and effective continuous extraction on an industrial scale [15,37].

- The multi-effect evaporator (MEE) is designed as a three-stage flash at 1 bar, 0.4 bar and 0.2 bar. The first two condenser stages of the three-stage (multi-effect) evaporator are not considered in heat integration, as they supply the next stage with heat.
- The final dry mass content in the concentrate after the multi-effect evaporator is 50 %.

5.2.1.2 Flowsheet simulation – Reference case

The concept, which is modeled with a corresponding focus on energy requirements, is shown in Fig. 5.1. The processes are modeled in Aspen Plus® (V9, Aspen Technology, Bedford, MA, USA) to provide the mass and energy balances and to gain insights into the given possibilities of heat integration. All process parts are simulated as stationary processes. Mechanical operations are implemented as short-cut models based on empirical data (steady-state models). Thermal operations are simulated rigorously (time independent equilibrium models). The NRTL (Non-Random Two Liquid) method for strongly non-linear systems is used to model the vapour-liquid and liquid-liquid equilibria. Here, the equilibria for a binary system are determined by the activity coefficients of the substance i or j ($\gamma_{i/j}$) as a function of their overall mole fractions ($x_{i/j}$) according to Equation (5.1). The excess enthalpies ($G_{ij/ji}$) are calculated according to Equation (5.2). The coefficient τ is determined from the energies of the interactions (g) between an i - j pair of molecules, the gas constant (R) and the absolute temperature (T) according to Equation (5.3). The coefficient τ and the non-randomness constant for binary interactions α (between 0.2 and 0.47) are determined experimentally according to [38] and retrieved from the Dortmund Data Bank [39].

$$\ln \gamma_{i/j} = x_{j/i}^2 \left[\tau_{ji/ij} \left(\frac{G_{ji/ij}}{x_{i/j} + x_{j/i} G_{ji/ij}} \right)^2 + \frac{\tau_{ij/ji} G_{ij/ji}}{(x_{j/i} + x_{i/j} G_{ij/ji})^2} \right] \quad (5.1)$$

$$G_{ij/ji} = e^{(-\alpha_{ij/ij} \tau_{ij/ji})} \quad (5.2)$$

$$\tau_{ij/ji} = (g_{ij/ji} - g_{jj/ii})/RT \quad (5.3)$$

The components and properties are defined and customized following a guideline provided by NREL (National Renewable Energy Laboratory) [40]. All common pure substances are defined as conventional components. Values for physical and phase properties are taken from the database APV90 (i.e., PURE32, AQUEOUS, SOLIDS, INORGANICS). All insoluble components, such as cellulose, lignin, xylan, proteins, ash, etc., are defined as solids. All missing thermodynamic or transport parameters for the calculations are either approximated using the chemical formula or added according to literature [40]. For the modeling of chemical reactions, the RSTOIC model is used with the empirically determined conversion rates. Aspen Energy Analyzer® (V9, Aspen Technology, Bedford, MA, USA) is used for pinch analysis and heat integration considering the assumptions listed in section 5.2.1.1.

5.2.2 Results and discussion – Reference case

Below, the results of the modeling and analysis for the conventional process (reference case) are presented and discussed. The process models and calculations are based on experimental data and analytical examinations according to [29].

Results. Under the assumptions for a plant of 30 kt_{DM}/a wheat straw stated above about 7250 kg/h of hydrolysate with 10 wt% dry mass and a composition according to Table 5.1 is obtained. Fig. 5.1 shows the conventional process with the multi-effect evaporator in downstream processing to thicken the hydrolysate to 50 wt% dry mass.

The energy balances for this approach are shown in Fig. 5.2A to Fig. 5.2C. The respective heating (Fig. 5.2A) and cooling requirements (Fig. 5.2B) are differentiated according to the causal process areas (Fig. 5.1). These two diagrams show the heating and cooling requirements in the respective process area before integration. Additionally, Fig. 5.2C shows the final installed capacities required after heat integration. Thus, the entire heat demand for the preparation (483 kW in Fig. 5.2A) and additional 193 kW in the hydrolysate downstream processing can be covered by heat integration. In both cases (i.e., 676 kW), the integrated heat demand can be covered by condensing the excess steam after primary hydrolysis (Fig. 5.1). This leads to a corresponding reduction of 675 kW (rounding deviation) in cooling demand in the hydrolysis area (Fig. 5.2B). In total, 22.4 % (3024 kW in Fig. 5.2A vs. 2348 kW in Fig. 5.2C) of heating and 26.5 % (2547 kW in Fig. 5.2B vs. 1872 kW in Fig. 5.2C) of cooling energy can be covered by integration.

In the conventional process (reference case), most of the resulting energy (52 % of heat and 89 % of cold after heat integration) is required in the downstream processing of the hydrolysate. The final requirements are listed in Table 5.2 for the process example considered (30 kt/a wheat straw dry mass).

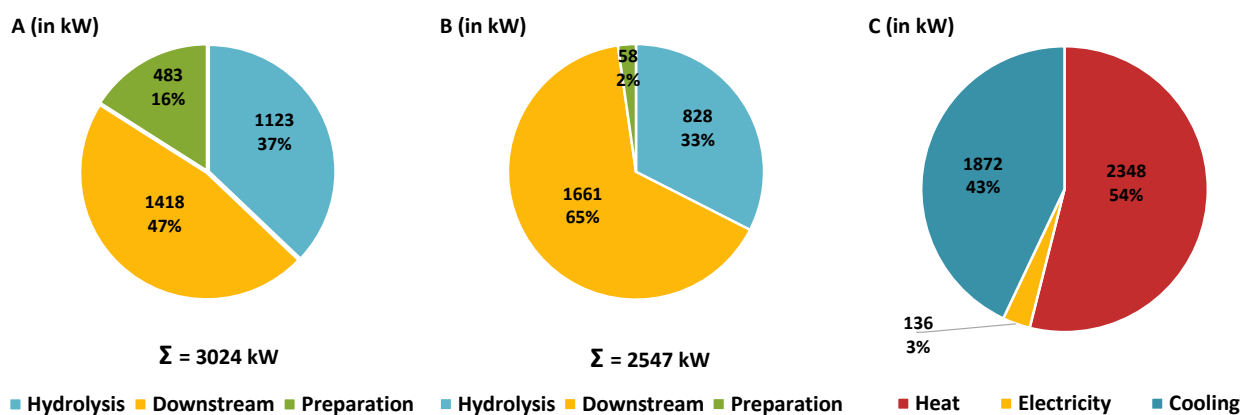


Fig. 5.2: Required installed power for the 30 kt/a wheat straw dry mass reference case in Fig. 5.1: A) Heating power of analyzed process areas before heat integration; B) Cooling power of the analyzed process areas before heat integration; C) Required installed power after heat integration.

In Table 5.2 the reference case is characterized by the required inputs and the possible product outputs after heat integration according to section 5.2.1 and Fig. 5.2C. In the pretreatment (i.e., feed preparation and primary hydrolysis), the specific heat demand per ton of wheat straw dry mass is 0.28 MWh (i.e., 8453 MWh/a for 30 kt/a wheat straw dry mass). For the downstream processing of the provided hydrolysate, the specific heat demand is 0.31 MWh/t wheat straw dry mass (i.e., 9157 MWh/a for 30 kt/a wheat straw dry mass) being higher than for hydrothermal primary hydrolysis. High-temperature steam is required for primary hydrolysis at 180 °C. The electricity demand is relatively low at 1020 MWh/a (i.e., 136 kW; Fig. 5.2C). The composition and amount of solid residues, the total

amount of XOS/WSX concentrate and the share of the target fraction within the concentrate mass flow are shown in Table 5.2. Under the assumed conditions, about 10.3 % of the wheat straw biomass (dry) is obtained as non-monomeric xylose (i.e., XOS/WSX) in the concentrate and another 79.6 % as solids (cellulose and lignin).

Table 5.2: Energy and product mass related process data for the conventional process at a simulated scale of 30 kt/a wheat straw dry mass and an operating time of 7500 h/a (full load) after heat integration (Fig. 5.2C). Xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX) are the target fraction.

	Unit	Conventional process ^a
Heating	MWh/a (%)	17,610 (100)
Preparation	MWh/a (%)	0 (0)
Hydrolysis	MWh/a (%)	8453 (48)
Downstream	MWh/a (%)	9157 (52)
High Pressure steam	MWh/a (%)	8075 (46)
	t/a	17,070
Low Pressure steam	MWh/a (%)	9538 (54)
	t/a	15,630
Cooling	MWh/a (%)	14,040 (100)
Preparation	MWh/a (%)	421 (3)
Hydrolysis	MWh/a (%)	1123 (8)
Downstream	MWh/a (%)	12,496 (89)
Electricity	MWh/a (%)	1020 (100)
XOS/WSX concentrate	t/a	10,172
Dry mass (DM)	wt%	50
XOS/WSX content	% _{DM}	61
Solid residue	t/a	47,733
Dry mass (DM)	wt%	50
Cellulose	% _{DM}	46
Lignin	% _{DM}	34

^a Minor rounding deviations from Fig. 5.2C are possible.

Discussion. A major challenge in implementing of lignocellulose-based biorefineries are the typically high operating costs, which are mainly due to high energy requirements and process aids that hinder the effective use of economies of scale [15,41]. Thus, the preceding approach is designed with respect to recommendations in literature (i.e., simplest possible design for continuous implementation with high solid loadings and without expensive auxiliary demands) [13,30]. Auxiliary materials such as acids, bases, enzymes or adsorbents are often resource-intensive in their production and are therefore characterized either by high production costs / market prices or by considerable environmental impacts being not in line with the objectives of the bio-based circular economy [13]. Additionally, for the steam-supported hydrolysis no energy-intensive raw material preparation (e.g., fine milling, pelletizing) resulting in a considerable specific energy consumption is needed [8,35]. Soaking of the straw at 90 °C (Fig. 5.1) is suggested as it removes impurities from the raw material without requiring additional energy and without affecting the target fraction (i.e., lignocellulose). Thus, the straw is additionally preheated for the subsequent primary hydrolysis without additional energy demand; heat at 90 °C can effectively be provided by heat integration (i.e., condensation with at least 10 K temperature difference). Also, the preparation with water does not generate wastewater requiring special treatment unless the straw has been exposed to harmful chemicals. In this approach, the straw is only

dedusted, coarsely chopped and not treated by organic solvents, acids or bases; i.e., no extensive wastewater treatment is necessary.

The primary hydrolysis has a relatively low thermal energy requirement, since no large quantities of solvents or auxiliary materials (as for liquid hot water or organosolv pretreatment) have to be heated (i.e., high solids loading) [8,42]. Only the preheated raw material with its water content is heated. The experimental data show that the water content of the straw must be above 50 wt% for a sufficiently high XOS/WSX yield [29]. Therefore, a water content of the straw after preparation of 55 wt% is assumed within the process model resulting in a liquid-to-solid ratio of about 1.2 for hydrothermal hydrolysis; this value is considerably lower than usually required for autohydrolysis / liquid hot water treatment [15,16,28].

The treated (hot) biomass / straw provides also thermal energy for extraction being more effective at higher temperatures [43,44]. A high extraction yield for the target fraction XOS/WSX with the lowest possible use of water (solvent) is important, as otherwise more extraction stages or a higher liquid-to-solid ratio must be applied (section 5.2.1.1); the latter again increases the heat demand in downstream processing due to dilution of the product.

The concept energy demand is assessed based on the assumption that excess steam can be separated in a flash chamber at a pressure of ca. 1 bar according to Fig. 5.1 (section 5.2.1.1). In this context, the accumulation of volatile components such as acetic acid and furfural in the vapor phase must also be taken into account [29]; but based on existing process engineering approaches solutions should be available. Whether the concept and this type of vapor recovery can also be implemented continuously without technical problems still needs to be validated experimentally.

Another factor of concern is the reactor design. In order to maintain the necessary retention time by realizing the required throughput, the reactor needs to be designed correspondingly large [40]. Since a screw reactor is proposed and the temperature as well as the working pressure are relatively low in the context of a hydrothermal treatment and already many examples of large scale screw conveyers are available [45,46], adequate technical solutions are on hand.

In summary, the results show that the proposed approach is a comparatively simple and effective way to fractionate wheat straw lignocellulose and to isolate potentially valuable XOS/WSX from the hemicellulose (referred as arabinoxylan). No auxiliary materials are required in addition to energy and water. Beside this, no energy-intensive steps are required during feedstock preparation and the thermal energy applied can be used in an integrated way. For a low energy requirement, it was useful to keep the liquid-to-solid ratio as low as possible during hydrothermal hydrolysis and to utilize the heat energy contained in the (solid and liquid) intermediate streams as effectively as possible (and not simply cool it away).

However, the thermal hydrolysate downstream processing shows a typical significant disadvantage [28]. The evaporator based downstream processing (Fig. 5.1) is characterized by a higher specific as

well as absolute heat and cooling requirement compared to the hydrothermal hydrolysis as the hydrolysate consists mainly of the solvent water making a treatment using only a multi-effect evaporator energy-intensive (Fig. 5.2); i.e., this offers a considerable potential for improvement.

5.3 Process improvement (alternative case)

In the following, the investigation of the improved process (alternative case) is described. Therefore, an extension of the process within the downstream processing by including ultrafiltration is investigated. The energy requirements and the equipment costs for the membrane modules are examined in detail, as they must be compared with the potential energy savings. They are also directly dependent on the hydrolysate filtration properties and therefore provide a quantifiable criterion of the adapted saturated steam pretreatment [29]. Thus, below the methodology for the experimental investigations, the process modeling, the cost analysis and the corresponding results are described.

5.3.1 Experimental procedure – Alternative case

About 3 kg of prepared wet (37 % dry mass) wheat straw (*Triticum sp.*) were treated with saturated steam in a 40 L fixed-bed reactor without any further auxiliaries in order to solubilize especially the hemicellulose fraction. The hemicellulose (referred as arabinoxylan) is subsequently present predominantly as xylose-based oligomers and polymers (XOS/WSX) and can be separated from the remaining solid residue (mainly cellulose and lignin) as a hydrolysate (composition in Table 5.1). The pretreatment is aimed to provide a particle and lignin poor hydrolysate (approx. 50 to 100 NTU after steaming [29]) to serve as a feed for various membranes. The screening is aimed to identify the most effective enrichment and separation option for the target fraction XOS/WSX (i.e., non-monomeric xylose) by ultrafiltration in the dead-end mode. A triple batch set-up with membranes in Table 5.3 (45 cm² membrane area) at 20 to 22 °C was used for ultrafiltration. A transmembrane pressure (TMP) of 1 bar (for UH50) and 4 bar (for all other membranes) was applied.

Table 5.3: Evaluated membranes, including details on manufacturers and typical operating conditions as provided by the distributors [29].

Membrane type	MWCO ^a kDa	Material ^b	Supplier	pH	<i>T</i> °C	<i>p</i> bar	Permeability ^c L/(m ² h bar)
UH050	50	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 85
UH030	30	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 35
UP020	20	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 70
UP010	10	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 50
UP005	5	PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 10
UH004P	4	Hydrophilic PES	Microdyn Nadir	0-14	5-95		≥ 7.0
UF10	10	PES	Microdyn Nadir	2-11	5-45	1-21	≥ 74
UF5	5	PES	Microdyn Nadir	2-11	5-45	1-21	≥ 8.3
PS (GR61PP)	20	PS	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	
PES (GR80PP)	10	PES	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	
PES (GR90PP)	5	PES	Alfa Laval	1-13	5-75	1-10	

^aMWCO, nominal molecular weight cut-off; ^bPES – Polyethersulfone, PS – Polysulfone; ^c for respective test conditions.

Fig. 5.3 shows a scheme of the experimental procedure (for further details see [29]).

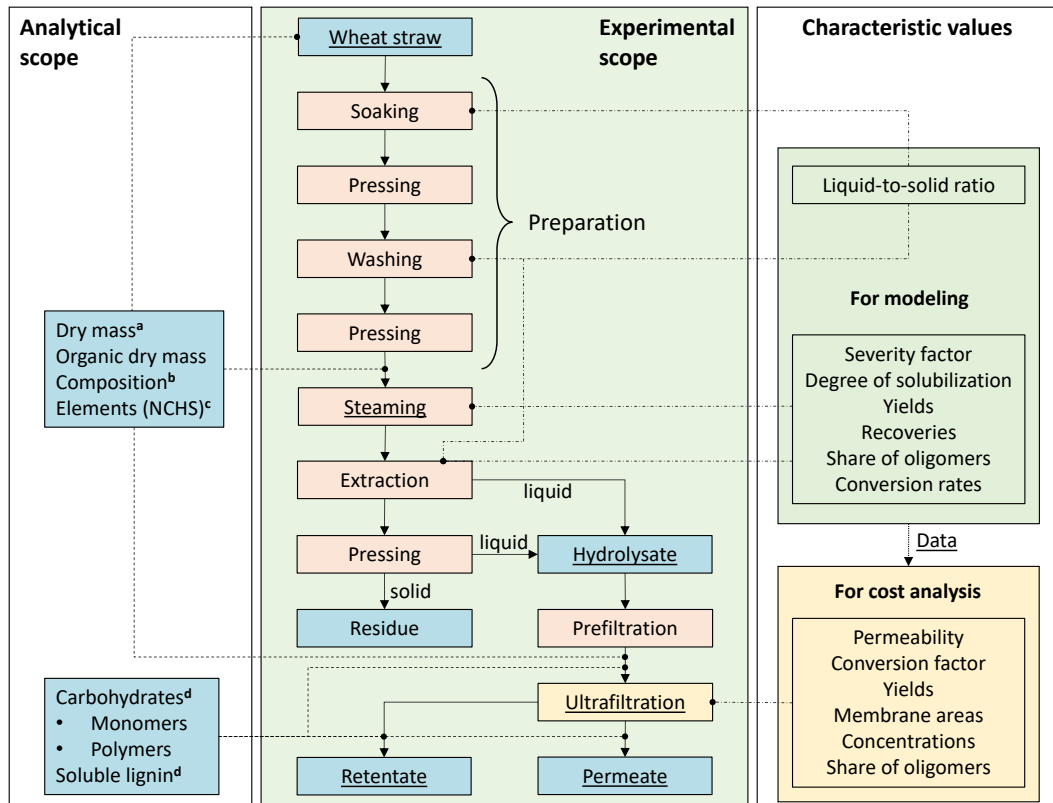


Fig. 5.3: Scheme of the procedure for the experimental and analytical investigation. The associated defined characteristic values (for modeling see section 5.3.2 and for cost analysis section 5.3.3), process steps (orange) and analyzed fractions (blue) are differentiated by color. The main objects of investigation are underlined. Modeled process areas are indicated in green.

^a DIN EN ISO 18122; ^b NREL LAP TP-510-42618; ^c [47]; ^d NREL LAP TP-510-42618

5.3.2 Process modeling – Alternative case

The modeling procedure is analogous to the reference case (section 5.2.1). Thus, only changes in the process are described below.

5.3.2.1 Process definition – Alternative case

To evaluate the influence of ultrafiltration prior to multi-effect evaporator (MEE) on the energy demand, the downstream processing of the conventional process (Fig. 5.1) has been modified and modeled according to Fig. 5.4; i.e., the modification of the process includes ultrafiltration of the hydrolysate until a conversion factor (Equation (5.7)) of 50 % is reached.

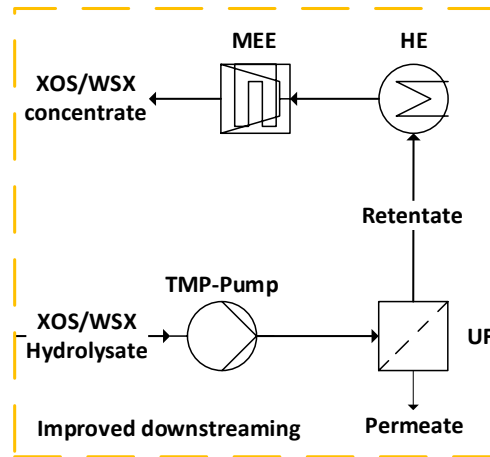


Fig. 5.4: Simplified flowsheet of the improved downstream processing for implementation of an ultrafiltration (UF) step before the multi-effect evaporator (MEE) with a conversion factor of 50 % (HE heat exchanger; TMP transmembrane pressure; WSX water-soluble xylan; XOS xylooligosaccharides).

5.3.2.2 Flowsheet simulation – Alternative case

Ultrafiltration was simulated using the component separator block based on split fractions in Aspen Plus®. The distribution coefficients of all relevant feed components in permeate and retentate were analytically determined (section 5.3.1).

5.3.3 Cost analysis – Alternative case

The equipment costs for ultrafiltration modules are determined reflecting the differences of the investigated membranes. Therefore, only the equipment costs are used; other costs are assumed to depend linearly on these equipment costs and thus not considered here. For the cost estimation, based on the experimental procedure and the setup of ultrafiltration [29], the permeate flux (j in L/(m² h)) of a membrane for a certain period (Δt in h) is determined gravimetrically using the permeate volume difference (ΔV^{Per} in L) and the active membrane area (A_m in m²) according to Equation (5.4). The permeate density is assumed to be 1 kg/L.

$$j = \frac{\Delta V^{Per}}{A_m \Delta t} \quad (5.4)$$

The flux is divided by the transmembrane pressure (TMP) in order to compare the membrane performance at different operating pressures. Thus, the permeability (\dot{P} in L/(m² h bar)) is calculated according to Equation (5.5).

$$\dot{P} = \frac{\Delta V^{Per}}{A_m \Delta t TMP} \quad (5.5)$$

The average permeability (\bar{P} in L/(m² h bar)) during filtration of the sample for each membrane (at constant time intervals (Δt)) is calculated according to Equation (5.6).

$$\bar{P} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \dot{P}_i \quad (5.6)$$

The average permeability accounts for the decreasing value over the conversion factor (CF in %) according to Equation (5.7). The filtration is stopped as soon as the target value for the conversion factor of 50 % is reached (i.e., the ratio of the liquids feed (m^{Feed} in g) to permeate (m^{Per} in g)).

$$CF = \frac{m^{Per}}{m^{Feed}} 100 \% \quad (5.7)$$

For each filtration, the yield (Y in %) of the target fraction (i.e., XOS/WSX) in the retentate (Fig. 5.4) is calculated according to Equation (5.8) with the concentrations of non-monomeric xylose in the feed ($c_{XOS/WSX}^{Feed}$ in g/L) and in the retentate ($c_{XOS/WSX}^{Ret}$ in g/L) and the respective mass (m in g), since the non-monomeric xylose is representative for the XOS/WSX content [29].

$$Y_{XOS/WSX} = \frac{c_{XOS/WSX}^{Ret} m_{Ret}}{c_{XOS/WSX}^{Feed} m_{Feed}} 100 \% \quad (5.8)$$

The specific and scalable membrane area (A_m^{sp} in m^2 bar) for each membrane necessary to filter the simulated hydrolysate stream (\dot{V}_{hyd}^{sim} in L/h) is calculated according to Equation (5.9).

$$A_m^{sp} = \frac{\dot{V}_{hyd}^{sim}}{\bar{P}} \quad (5.9)$$

Ultrafiltration typically runs at transmembrane pressures of 1 to 10 bar (rarely up to 20 bar; Table 5.3) and depends on various process conditions [29]. Therefore, a transmembrane pressure (TMP) related cost factor (in EUR bar) according to Equation (5.10) and (5.11) is determined depending on the specific membrane area (A_m^{sp}) required (i.e., equivalent to the costs at a transmembrane pressure of 1 bar).

$$TMP \text{ related cost factor (invest)} = (p_h + p_m) A_m^{sp} \quad (5.10)$$

$$TMP \text{ related cost factor (periodic)} = p_m A_m^{sp} \quad (5.11)$$

For the membrane housings and spacers EUR 90/ m^2 (p_h) and for the membranes EUR 50/ m^2 (p_m) are assumed as average prices according to information from the industry and the literature for the base year 2023 [31]. For the initial investment (Equation (5.10)), housing, spacer and membranes are provided. With regard to periodic renewals (Equation (5.11)), only the membranes are taken into account. For the (purchase) equipment costs, the given transmembrane pressure related cost factors have to be divided by the applied transmembrane pressure (TMP), since this can vary in a relatively wide range.

5.3.4 Results and discussion – Alternative case

In the following, the results of the improved process (alternative case) are presented and discussed.

5.3.4.1 Experimental data

Results. The experimental investigation of ultrafiltration is primarily aimed at evaluating the membranes for the effective separation of the target fraction (XOS/WSX) (characterized in the annex C). The dynamic progression of permeability during ultrafiltration of hemicellulose hydrolysate and the determined average permeability are shown exemplarily for the membranes UH50, UH30, UP20, UP10, UP5 and UH4 in Fig. 5.5A to Fig. 5.5F. In all cases, a typical reduction of the permeability

over the increasing conversion factor (CF ; Equation (5.7)) can be observed. The reduction in permeability is degressive and appears to be approaching a limit with an increasing conversion factor. The results show several trends.

- The smaller the pore size (Molecular Weight Cut-Off, MWCO), the lower the absolute reduction in permeability (i.e., difference in permeability at $CF = 0\%$ and $CF = 50\%$).
- The relative reduction is larger for the hydrophobic UF and UP series than for the hydrophilized UH membranes (Table 5.3). In particular, the results of UH30 (Fig. 5.5B) and UH4 (Fig. 5.5F) show a significantly reduced fouling potential of the hydrolysate after saturated steam treatment.
- The permeability compared to deionized water is significantly reduced from the beginning in all cases investigated and falls sharply in the initial phase of filtration (up to a conversion factor of roughly $CF = 20\%$).
- The regression follows a second-order polynomial.

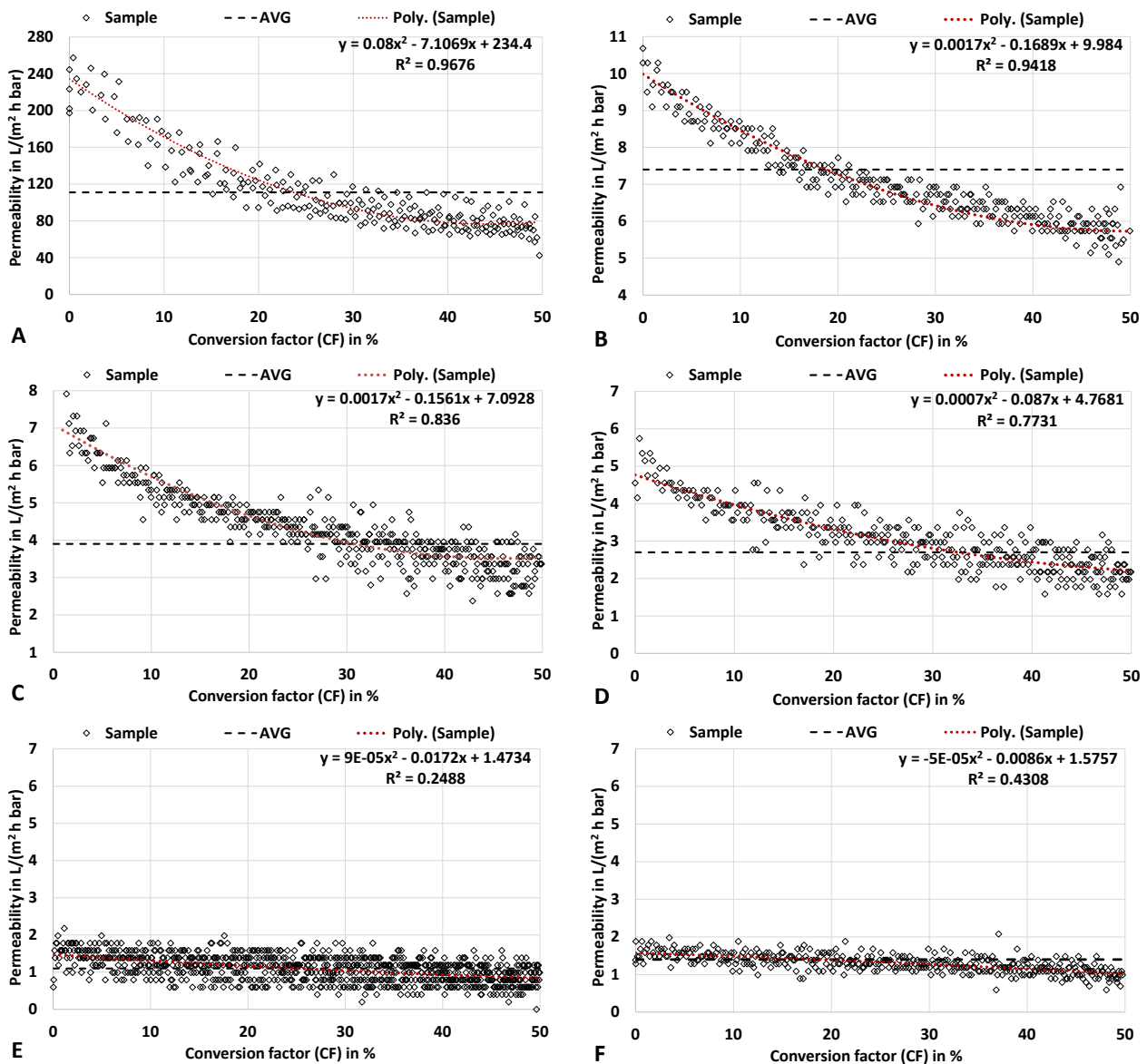


Fig. 5.5: Course of permeability (rhombus) during filtration of the hydrolysate over the conversion factor. The dashed line indicates the (normalized) average permeability (AVG) and red dotted line the polynomial regression curve (Poly.) for sample filtration. **A:** UH50 with 50 kDa MWCO at 1 bar TMP ; $\Delta t = 5$ s. **B:**

UH30 with 30 kDa MWCO at 4 bar *TMP*; $\Delta t = 10$ s. **C:** UP20 with 20 kDa MWCO at 4 bar *TMP*; $\Delta t = 10$ s. **D:** UP10 with 10 kDa MWCO at 4 bar *TMP*; $\Delta t = 10$ s. **E:** UP5 with 5 kDa MWCO at 4 bar *TMP*; $\Delta t = 10$ s. **F:** UH4 with 4 kDa MWCO at 4 bar *TMP*; $\Delta t = 20$ s.

Discussion. Based on the assumptions that the initial investment costs (housing, spacers and membranes) and the periodic costs for membrane renewal depend linearly on the required membrane area (Equation (5.9)), the empirically determined average permeability (*AVG* in Fig. 5.5) is decisive. This permeability was determined during the filtration of the produced hydrolysate samples (Table 5.1) in a dead-end mode (i.e., batch mode). By means of these average values, the calculated necessary membrane areas are conservative estimates, since the values are normalized to the number of measuring points over the conversion factor (section 5.3.1). In a continuous cross-flow process, the permeability can be higher and might be influenced by the cross-flow velocity [48,49]. However, the specific volumetric energy consumption can be (considerably) higher as a result [50]. For the ultrafiltration of complex media it is important to determine the necessary membrane area as closely as possible to the applied conditions due to the multiple influencing factors [29]. In the investigated case, cross-flow filtration can prove to be beneficial as the feed medium has a low dry mass content and is not thickened significantly during ultrafiltration (i.e., the viscosity is not greatly increased).

Since the specific membrane area is proportional to the amount of the feed (hydrolysate) according to Equation (5.9), the required membrane areas and costs can be evaluated for the modeled plant capacity, assuming otherwise constant conditions. Parameters influencing the average permeability (and thus the costs) are, for example, the conversion factor (*CF*) and the filtration temperature [31,51,52]. Here, a *CF* of 50 % was applied, since it offers an optimal comparability to the feed as reference and provides reasonable conditions for the study (section 5.3.1). A higher *CF* (for a higher concentrated retentate) would tend to lower the average permeability (Fig. 5.5). At the applied *CF* of 50 %, the decrease in permeability seems to be mainly due to the fouling mechanisms at the beginning (mainly up to 20 % *CF*). However, the overall permeability reduction for hydrophilic membranes like UH30 and UH4 is low compared with similar hydrophobic membranes (annex C) [29]. The increasing concentration of retained compounds subsequently causes only an insignificant additional reduction. The permeability values (Fig. 5.5A to Fig. 5.5F) can be extrapolated by means of the regression curves. Tests have shown that the filtration of the hydrolysate up to a *CF* of 80 % is possible even with small pore sizes of 4 kDa in dead-end mode. However, the viscosity of the hydrolysate is greatly increased from a dry mass content of more than 20 wt%.

5.3.4.2 Process data

Results. The modeling of the improved process at a plant size of 30 kt/a wheat straw dry mass shows that the provision of ca. 7250 kg/h of hydrolysate (analogous to the reference case) with 10 wt% dry mass is feasible. In the alternative case, 579 kW of heating in Fig. 5.6A and 580 kW of cooling in Fig. 5.6B (rounding deviation) can be covered by heat integration (Fig. 5.6C), as the heat and cooling demand in downstream processing is significantly reduced compared to the reference case (Fig. 5.2). The introduction of ultrafiltration (at a conversion factor *CF* = 50 % according to Equation (5.7)) significantly changes the absolute energy demand and the energy demand profile (Fig. 5.6). With only a slight increase in the demand for electrical energy for the *TMP*-pump (about 1 kW_{el} at 4 bar transmembrane pressure (*TMP*)), the heat demand can be reduced by approx. 29 % and the cold demand by approx. 44 % (Fig. 5.6C) compared to the reference case (Fig. 5.2C). The absolute and

relative heating and cooling requirements for hydrolysate downstream processing have been significantly reduced (Fig. 5.2 and Fig. 5.6). Compared to the reference case, the heat requirement of the hydrothermal hydrolysis here accounts for around half of the total requirement (1123 kW Fig. 5.6A) and rises to 68 % after heat integration (Table 5.4).

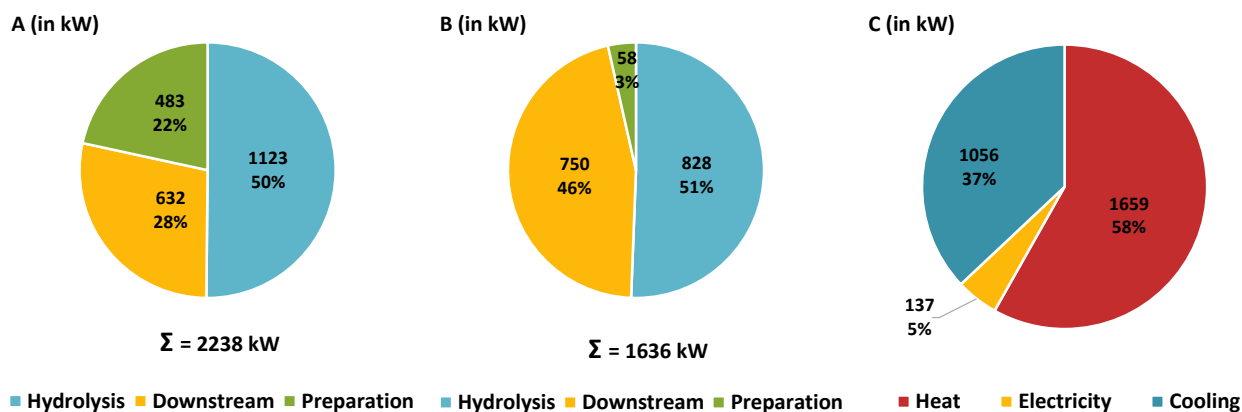


Fig. 5.6: Required installed power for the 30 kt/a wheat straw dry mass alternative case with improved downstream processing: A) Heating power of the analyzed process areas before heat integration; B) Cooling power of the analyzed process areas before heat integration; C) Required installed power after heat integration.

Table 5.4 compares the two processes in terms of their energy requirements and product outputs. The results show that the implementation of an ultrafiltration step mainly affects the demand for thermal energy in the form of low-pressure steam, the cooling demand and the product output (XOS/WSX concentrate). With the improved process, 5167 MWh/a of heat and 6116 MWh/a of cold can be saved compared the reference case. Since the pretreatment (i.e., feed preparation and primary hydrolysis) is identical, the specific heat demand per ton of wheat straw dry mass is 0.28 MWh after heat integration in both cases. For the downstream processing of the hydrolysate, the specific heat demand is reduced by 58 % from 0.31 MWh/t (Table 5.2) to 0.13 MWh/t wheat straw dry mass for the improved process (Table 5.4). The composition and amount of the solid residues remain unchanged. The total amount of XOS/WSX concentrate is about 24 % lower for the improved process (alternative case) compared to the reference case, but the share of the target fraction within the provided mass flow is considerably higher at 71 %_{DM}. A permeate stream is produced during ultrafiltration (Fig. 5.4) (at a Molecular Weight Cut-Off of 4 kDa) consisting of about 95 wt% water [29].

Table 5.4: Energy and product mass related process data for the improved process at a simulated scale of 30 kt/a wheat straw dry mass and an operating time of 7500 h/a (full load) after heat integration (Fig. 5.6C). Xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX) are the target fraction.

	Unit	Improved process	Change to reference case ^b
Heating	MWh/a (%)	12,443 (100)	-29.3 %
Preparation	MWh/a (%)	0 (0)	
Hydrolysis	MWh/a (%)	8461 (68)	(+41.7 %)
Downstream	MWh/a (%)	3982 (32)	(-38.5 %)
High Pressure steam	MWh/a (%)	8075 (65)	0 %
	t/a	17,070	0 %
Low Pressure steam	MWh/a (%)	4369 (35)	-54.2 %
	t/a	7163	-54.2 %
Cooling	MWh/a (%)	7920 (100)	-43.6 %

Preparation	MWh/a (%)	396 (5)	(+66.7 %)
Hydrolysis	MWh/a (%)	1901 (24)	(+200.0 %)
Downstream	MWh/a (%)	5623 (71)	(-20.2 %)
Electricity	MWh/a (%)	1028 (100)	+0.9 %
XOS/WSX concentrate	t/a	7698 ^a	-24.3 %
Dry mass (DM)	wt%	50	0 %
XOS/WSX content	% _{DM}	71 ^a	+16.4 %
Solid residue	t/a	47,733	0 %
Dry mass (DM)	wt%	50	0 %
Cellulose	% _{DM}	46	0 %
Lignin	% _{DM}	34	0 %

^a Example calculated with regard to a 4 kDa membrane like the UH4; ^b Change of relative values in brackets

Discussion. If the primary hydrolysis is designed for a subsequent ultrafiltration [29], the process (alternative case) is characterized by a significant lower thermal energy demand compared to the reference case. Despite the conservative assumptions (e.g., low filtration temperature, low transmembrane pressure, conversion factor $CF = 50\%$), 5167 MWh/a of thermal energy can be saved in comparison to the reference case (Table 5.4). Assuming an energy price of EUR 0.06/kWh (EU average, first semester 2021 to 2023), this corresponds to savings of EUR 310,000 per year for low-pressure steam only [53]. Using ultrafiltration, the dry mass content of the hydrolysate can be increased from 10 % to 14.7 % in the retentate (for UH4) with a conversion factor $CF = 50\%$ reducing the amount of water to be evaporated in the multi-effect evaporator by over 50 %. Mechanical thickening processes are therefore particularly effective for fluids with a low dry mass content, especially in cross-flow mode [48,49]. However, filtration in cross-flow mode has a higher specific energy consumption. The installed power required for filtration in cross-flow mode could increase from around 1 kW_{el} up to 11 kW_{el} [50]. The conversion factor can be further increased, if necessary, which would additionally reduce the energy requirement for the subsequent multi-effect evaporator. However, a high concentration of polymers changes the viscosity and filtration properties of the hydrolysate [32]. A new average permeability (Equation (5.6)) must then be estimated by extrapolation with the data in Fig. 5.5. However, the retentate must remain pumpable, since the multi-effect evaporator is necessary not only for further thickening but also for removing the volatile components (especially acetic acid and furfural; Table 5.1).

The considerable amount of thermal energy required for highly diluted hydrolysates can be reduced by using pressure-driven processes such as ultrafiltration (Table 5.4). However, these processes are only purposeful if the target fraction differs significantly in particle size or molar mass from the interfering materials or bulk. For oligomeric hemicellulose, however, such an approach is well suited and can be implemented effectively if the feed solution shows tolerable fouling properties such as the wheat straw hydrolysate produced in the proposed concept [29].

5.3.4.3 Cost evaluation

In the following section, the evaluation results using the parameters defined in section 5.3.3 are presented in Table 5.5 and Fig. 5.7 and then discussed.

Results. The specific membrane areas required, the xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble (WSX) concentrations and the average permeabilities (Equation (5.6)) are listed in Table 5.5. Under

the assumed conditions, about 3625 L/h each of permeate and retentate with the specified XOS/WSX concentrations are provided for further processing. The specific membrane areas required differ considerably due to the different average permeabilities and fouling behavior during hydrolysate filtration and vary between 66 and 8840 m² bar.

Table 5.5: The average permeabilities (\bar{P}), the specific membrane areas (A_m^{sp}) and the expected concentrations of targets^a in permeate ($c_{XOS/WSX}^{per}$) and retentate ($c_{XOS/WSX}^{ret}$) for a simulated plant scale of 30 kt/a wheat straw dry mass.

Type ^b	Unit	UH 50	UH 30	UP 20	UP 10	UP 5	UH 4	UF 10	UF 5	PS 20	PES 10	PES 5
MWCO		50	30	20	10	5	4	10	5	20	10	5
\bar{P}	l/(m ² h bar)	111	7.4	3.9	2.7	1.1	1.4	2.3	0.8	5.6	2.3	2.3
A_m^{sp} ^c	m ² bar	66	986	1854	2725	6904	5069	3138	8840	1306	3138	3208
$c_{XOS/WSX}^{ret}$	g/L	48	68	75	77	87	85	79	87	62	80	82
$c_{XOS/WSX}^{per}$	g/L	44	30	25	21	9	13	17	9	33	16	16

^a Referred as the sum of the non-monomeric xylose (XOS/WSX) and arabinose for a conversion factor of 50 % (Equation (5.7)); ^b Characterized in Table 5.3; ^c Specific scalable membrane area (Equation (5.9)).

The empirical data and simulated results were used to estimate the equipment cost factors of ultrafiltration modules for the investigated membranes in Table 5.3 according to section 5.3.3. Therefore, the determined costs are shown as a transmembrane pressure related cost factors in Fig. 5.7; i.e., the cost factor of each membrane is given in EUR bar (Equation (5.10) and (5.11)) and must be divided by the respective transmembrane pressure to be applied.

The initial investment cost factors for the equipment of the ultrafiltration plant for 30 kt_{DM}/a of wheat straw vary between EUR 9000 bar for the UH50 and EUR 1,237,000 bar for the UF5. The periodic cost of membrane replacement (typically one to two years lifetime) is constant at 35.7 % of the investment (section 5.3.3). The corresponding ultrafiltration yield for the target fraction XOS/WSX (i.e., non-monomeric xylose) in the respective retentate is shown in Fig. 5.7. The maximum yield is 89 % for the UP5 and UF5 membranes and 88 % for the UH4 membrane. Therefore, with approximately the equal yield, the investment and the periodic costs for the hydrophilized UH4 membrane are 57 % of the costs for the UF5 and 73 % of the costs for the UP5 membrane.

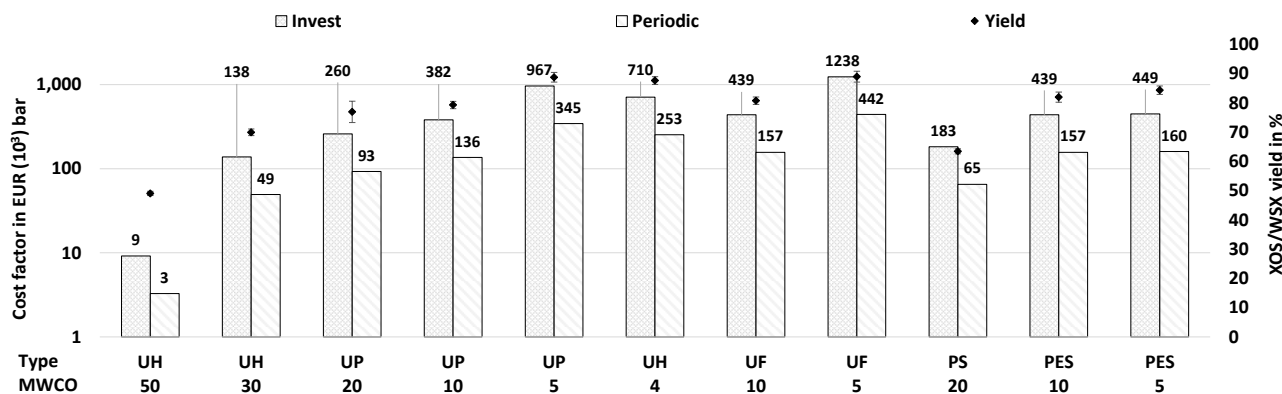


Fig. 5.7: Calculated transmembrane pressure (TMP) related cost factors (bars, left axis). Cost factors for investment (Equation (5.10)) and periodic renewal (Equation (5.11)) for a plant size of 30 kt_{DM}/a wheat straw and the corresponding xylooligosaccharides (XOS) / water-soluble xylan (WSX) yield (rhombi with standard

deviation as error bar, right axis) in the retentate at a conversion factor of 50 % (Equation (5.8)) for the investigated membranes (Table 5.3).

Discussion. Significant differences in required membrane areas and cost factors were found (Fig. 5.7). The ultrafiltration results show that effective enrichment and separation of XOS/WSX is possible at comparatively low cost, even with low specific energy consumption (Table 5.4) and without prior extraction, adsorption or precipitation of lignin or other impurities [31,54,55]. The lowest costs with comparatively high yields for XOS/WSX can be achieved with hydrophilic membranes (Fig. 5.7) presumably due to the interaction with the hydrolysate [29]. The wheat straw washing and the adapted primary hydrolysis probably remove foulants and prevent a high solubilization of cellulose and lignin, resulting in a hydrolysate with low turbidity and lignin content (Table 5.1). These properties, in combination with hydrophilic membranes, lead to sufficient permeabilities even with direct ultrafiltration at moderate filtration pressures and temperatures (Table 5.5). In addition to the costs factors in Fig. 5.7, further costs (e.g., peripherals, insurance, engineering and maintenance) must also be taken into account for a complete economic evaluation [51,52]. However, the pure purchase costs for ultrafiltration are typically dominated by the module and membrane costs [51,56].

The results suggest that the hydrophilic 50 kDa membrane can be used for prefiltration (Fig. 5.3) at a transmembrane pressure of only 1 bar a filtration without losses of the target fraction at a conversion factor of 100 % is possible [29]. Due to the high permeability for the hydrolysate, the required membrane area is relatively small (Table 5.5) and the costs are comparatively low (Fig. 5.7). Therefore, all coarse impurities larger than 50 kDa can be separated and utilized.

For the enrichment of the target fraction XOS/WSX, a hydrophilized tight membrane like UH4 is suitable, as it shows a very high yield and potentially the longest lifetime at moderate cost (Fig. 5.7). The lifetime of the membrane modules depends mainly on their susceptibility to fouling and is therefore probably the longest for the hydrophilized UH series [52,57], as these membranes show a significantly reduced (irreversible) fouling potential in comparison with the hydrophobic types (UF, PS, PES; Table 5.3 and annex C) [29]. This would have a significant positive impact on the investment and operating costs of ultrafiltration [51,56], while a lower molecular weight cut-off (< 4 kDa) increases the yield even further (annex C).

Some further factors have a proportional effect on the permeability (e.g., temperature, transmembrane pressure, pH-value) and can be used to influence the determined permeability values [48,49]. Especially the ultrafiltration temperature is an effective parameter (with an almost linear relationship to the permeability [31]) to influence the required membrane area and to achieve or even reduce the determined costs in Fig. 5.7. According to Fig. 5.1, the hydrolysate will tend to have a higher temperature after hydrothermal pretreatment and extraction in the continuous process (Fig. 5.4) compared to the discontinuous experimental setup described in section 5.3.1 (i.e., the hydrolysate does not cool down before filtration). Consequently, higher flow rates in continuous mode on large scale can be assumed. Therefore, the calculated necessary membrane areas (Table 5.5) and thus the costs shown (Fig. 5.7) tend to be a conservative estimate (overestimation).

For the exemplary ultrafiltration with the UH4 membrane in the improved process (Fig. 5.4) ($TMP = 4$ bar and $T = 20$ °C), about EUR 178,000 as an investment and EUR 63,000 as periodic equipment costs are estimated. This is offset by the savings in heating (approx. EUR 310,000/a under the assumed conditions in Europe) and cooling energy (Table 5.4).

5.4 Overall discussion

This study evaluates a hydrothermal hemicellulose-first concept for wheat straw biorefineries, focusing on the hemicellulose valorization. A more effective use of hemicellulose, such as producing xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX), offers significant opportunities for higher-value applications compared to e.g., xylose molasses. Notably, while molasses typically sells for \$0.1 to \$0.3 per kg, XOS can command prices ranging from \$10 to \$30 per kg [27,58]. However, for practical implementation in biorefineries, the results must be considered in the broader context of overall lignocellulose fractionation and valorization. The concept investigated here demonstrates energy-efficient production of XOS/WSX concentrates (characterized in Table 5.4 and annex C) under optimized conditions (section 5.3.4.2). The integration of the concept into existing hydrothermal biorefineries can contribute to the overall economic viability of multi-product wheat straw biorefineries.

- A major part of the arabinoxylan (63.1 ± 3.1 %) in the feedstock is solubilized during primary hydrolysis and is mainly present as non-monomeric xylose (about 87 %) (Table 5.1).
- The majority of the cellulose (over 90%) and lignin (over 70%) remain in the solid residue, which can be utilized for other applications [29].
- The specific (0.28 MWh/ t_{DM} (1 GJ/ t_{DM}) wheat straw) (section 5.3.4.2) energy requirement for feedstock preparation and primary hydrolysis is relatively low [8,16], as no energy intensive preparation is necessary and only the arabinoxylan needs to be solubilized. A low liquid-to-solid ratio, the recovery of excess steam and effective heat integration further reduce the energy requirements (Table 5.2 and Table 5.4).
- If the hydrolysate properties enable effective ultrafiltration, substantial amounts of thermal energy can be saved compared to exclusively thermal downstream processing with reductions of 29 % in heating and 44 % in cooling energy (Fig. 5.2 and Fig. 5.6). This results in a comparatively low specific energy requirement for downstream processing of 0.13 MWh/ t_{DM} (468 MJ/ t_{DM}) of wheat straw.
- The low turbidity of the hydrolysate (approx. 50 to 100 NTU after steaming) indicates a low particle load and lignin content. This leads to a low fouling potential, higher flow rates, reduced membrane area requirements and finally lower module and membrane costs, even under moderate filtration conditions (section 5.3.4).

The relatively simple process design (Fig. 5.1), along with the avoidance of auxiliaries (besides water and energy) and the confirmed biodegradability of the solid residue (annex C) support potential integration into existing concepts for establishing a multi-product biorefinery with reduced waste generation. However, the feasibility of continuous primary hydrolysis must still be experimentally validated, since continuous steam blasting and depressurization equipment may not align with current state of the art technology.

5.5 Conclusion

Xylooligosaccharides and water-soluble xylan can be produced energy-efficiently in a hydrothermal wheat straw biorefinery using only water and energy as auxiliary inputs. A hemicellulose-first approach is well suited for implementing such a biorefinery, as the focus on hemicellulose, which is more easily solubilized hydrothermally, combines higher added value with simplified process design and low specific energy consumption. The results show that for hydrothermal hydrolysis, it may also be advantageous to avoid additional auxiliaries in other process steps in favor of hydrothermal processes, as this enables heat integration without generating additional waste streams. Significant heating and cooling energy savings can be achieved through pressure-driven downstream processing and solvent separation. The energy and cost benefits are enhanced when primary hydrolysis is adapted towards ultrafiltration and the interactions between hydrolysate and membranes are considered. An energy-efficient implementation of a hemicellulose-first approach is achievable by avoiding intensive size reduction, using mild reaction conditions and enabling effective heat integration.

References

- [1] N. Singh, R.R. Singhania, P.S. Nigam, C.-D. Dong, A.K. Patel, M. Puri, Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives, *Bioresource Technology* 344 (2022) 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.
- [2] U. Neuling, M. Kaltschmitt, Review of biofuel production – feedstock, processes and markets, *Journal of Oil Palm Research* 29 (2017) 137–167. <https://doi.org/10.21894/jopr.2017.2902.01>.
- [3] B. Buchspies, M. Kaltschmitt, Life cycle assessment of bioethanol from wheat and sugar beet discussing environmental impacts of multiple concepts of co-product processing in the context of the European Renewable Energy Directive, *Biofuels* 7 (2016) 141–153. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1122472>.
- [4] M. Mujtaba, L. Fernandes Fraceto, M. Fazeli, S. Mukherjee, S.M. Savassa, G. Araujo de Medeiros, do Espírito Santo Pereira, Anderson, S.D. Mancini, J. Lipponen, F. Vilaplana, Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics, *Journal of Cleaner Production* 402 (2023) 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>.
- [5] L.F. Andersen, S. Parsin, O. Lüdtke, M. Kaltschmitt, Biogas production from straw—the challenge feedstock pretreatment, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2020) 379–402. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y>.
- [6] F. Carneiro, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research* (2008) 849–864.
- [7] T. Lassmann, P. Kravanja, A. Friedl, Simulation of the downstream processing in the ethanol production from lignocellulosic biomass with ASPEN Plus® and IPSEpro, *Energy, Sustainability and Society* 4 (2014). <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0027-3>.
- [8] J.Y. Zhu, X.J. Pan, Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4992–5002. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.007>.
- [9] W.Y. Cheah, R. Sankaran, P.L. Show, Tg. Ibrahim, Tg. Nilam Baizura, K.W. Chew, A. Culaba, J.-S. Chang, Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects, *Biofuel Research Journal* 7 (2020) 1115–1127. <https://doi.org/10.18331/BRJ2020.7.1.4>.
- [10] Z. Usmani, M. Sharma, A.K. Awasthi, T. Lukk, M.G. Tuohy, L. Gong, P. Nguyen-Tri, A.D. Goddard, R.M. Bill, S. Nayak, V.K. Gupta, Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 148 (2021) 111258. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258>.
- [11] A.R. Mankar, A. Pandey, A. Modak, K.K. Pant, Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances, *Bioresource Technology* 334 (2021) 125235. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125235>.
- [12] R. Kumar, T.H. Kim, B. Basak, S.M. Patil, H.H. Kim, Y. Ahn, K.K. Yadav, M.M. Cabral-Pinto, B.-H. Jeon, Emerging approaches in lignocellulosic biomass pretreatment and anaerobic bioprocesses for sustainable biofuels production, *Journal of Cleaner Production* 333 (2022) 130180. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.130180>.

- [13] A.W. Bhutto, K. Qureshi, K. Harijan, R. Abro, T. Abbas, A.A. Bazmi, S. Karim, G. Yu, Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass, *Energy* 122 (2017) 724–745. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005>.
- [14] D. Haldar, M.K. Purkait, A review on the environment-friendly emerging techniques for pre-treatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements, *Chemosphere* 264 (2021) 128523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128523>.
- [15] H.A. Ruiz, M. Conrad, S.-N. Sun, A. Sanchez, G.J.M. Rocha, A. Romaní, E. Castro, A. Torres, R.M. Rodríguez-Jasso, L.P. Andrade, I. Smirnova, R.-C. Sun, A.S. Meyer, Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 299 (2020) 122685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>.
- [16] H.A. Ruiz, W.G. Sganzerla, V. Larnaudie, R.J. Veersma, G. van Erven, Shiva, L.J. Ríos-González, R.M. Rodríguez-Jasso, G. Rosero-Chasoy, M.D. Ferrari, M.A. Kabel, T. Forster-Carneiro, C. Lareo, Advances in process design, techno-economic assessment and environmental aspects for hydrothermal pretreatment in the fractionation of biomass under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 369 (2023) 128469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128469>.
- [17] G.P. Hammond, R.V. Mansell, A comparative thermodynamic evaluation of bioethanol processing from wheat straw, *Applied Energy* 224 (2018) 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.123>.
- [18] C. Font Palma, Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review, *Applied Energy* 111 (2013) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.
- [19] M. Scherzinger, M. Kaltschmitt, Thermal pre-treatment options to enhance anaerobic digestibility – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137 (2021) 110627. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110627>.
- [20] M.M. Abu-Omar, K. Barta, G.T. Beckham, J.S. Luterbacher, J. Ralph, R. Rinaldi, Y. Román-Leshkov, J.S.M. Samec, B.F. Sels, F. Wang, Guidelines for performing lignin-first biorefining, *Energy & Environmental Science* 14 (2021) 262–292. <https://doi.org/10.1039/D0EE02870C>.
- [21] W. Arts, K. van Aelst, E. Cooreman, J. van Aelst, S. van den Bosch, B.F. Sels, Stepping away from purified solvents in reductive catalytic fractionation: a step forward towards a disruptive wood biorefinery process, *Energy & Environmental Science* 16 (2023) 2518–2539. <https://doi.org/10.1039/D3EE00965C>.
- [22] L. Santibáñez, C. Henríquez, R. Corro-Tejeda, S. Bernal, B. Armijo, O. Salazar, Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers* 251 (2021) 117118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117118>.
- [23] F. Carvalheiro, Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain, *Bioresource Technology* 91 (2004) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00148-2).
- [24] D.S. Naidu, S.P. Hlangothi, M.J. John, Bio-based products from xylan: A review, *Carbohydrate Polymers* 179 (2018) 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
- [25] M.F. Qaseem, H. Shaheen, A.-M. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144 (2021) 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.

- [26] P. Yue, Y. Hu, R. Tian, J. Bian, F. Peng, Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: A review, *Bioresource Technology* 343 (2022) 126075. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126075>.
- [27] C. Amorim, S.C. Silvério, K.L.J. Prather, L.R. Rodrigues, From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides, *Biotechnology Advances* 37 (2019) 107397. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [28] D.G. Gomes, J.A. Teixeira, L. Domingues, Economic determinants on the implementation of a Eucalyptus wood biorefinery producing biofuels, energy and high added-value compounds, *Applied Energy* 303 (2021) 117662. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117662>.
- [29] S. Parsin, M. Kaltschmitt, Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration - A novel approach, *Bioresource Technology* 393 (2023) 130071. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130071>.
- [30] T. Scapini, M.S.N. Dos Santos, C. Bonatto, J.H.C. Wancura, J. Mulinari, A.F. Camargo, N. Klanovicz, G.L. Zobot, M.V. Tres, G. Fongaro, H. Treichel, Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery, *Bioresource Technology* 342 (2021) 126033. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126033>.
- [31] R. Nitzsche, H. Etzold, M. Verges, A. Gröngröft, M. Kraume, Demonstration and Assessment of Purification Cascades for the Separation and Valorization of Hemicellulose from Organosolv Beechwood Hydrolyzates, *Membranes (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12010082>.
- [32] R. Valério, J.G. Crespo, C.F. Galinha, C. Brazinha, Effect of Ultrafiltration Operating Conditions for Separation of Ferulic Acid from Arabinoxylans in Corn Fibre Alkaline Extract, *Sustainability* 13 (2021) 4682. <https://doi.org/10.3390/su13094682>.
- [33] M.S. Peters, K.D. Timmerhaus, R.E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, fifth. ed., internat. ed., [Nachdr.], McGraw-Hill, Boston, 2006.
- [34] J.S. Tumuluru, L.G. Tabil, Y. Song, K.L. Iroba, V. Meda, Grinding energy and physical properties of chopped and hammer-milled barley, wheat, oat, and canola straws, *Biomass and Bioenergy* 60 (2014) 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.10.011>.
- [35] S. Mani, L.G. Tabil, S. Sokhansanj, Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass, *Biomass and Bioenergy* 27 (2004) 339–352. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.03.007>.
- [36] L. Kratky, T. Jirout, Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production, *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011) 391–399. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>.
- [37] M. Conrad, I. Smirnova, Counter-Current Suspension Extraction Process of Lignocellulose in Biorefineries to Reach Low Water Consumption, High Extraction Yields, and Extract Concentrations, *Processes* 9 (2021) 1585. <https://doi.org/10.3390/pr9091585>.
- [38] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal* 14 (1968) 135–144. <https://doi.org/10.1002/aic.690140124>.
- [39] DDBST GmbH, Dortmund Data Bank (DDB), 2024. <https://www.ddbst.com/> (accessed 14 October 2024).

- [40] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, A. Aden, P. Schoen, J. Lukas, B. Olthof, M. Worley, D. Sexton, D. Dudgeon, Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol: Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stover (2011). <https://doi.org/10.2172/1013269>.
- [41] T.R. Sarker, F. Pattnaik, S. Nanda, A.K. Dalai, V. Meda, S. Naik, Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis, *Chemosphere* 284 (2021) 131372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131372>.
- [42] H.A. Ruiz, D.S. Ruzene, D.P. Silva, F.F.M. Da Silva, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 164 (2011) 629–641. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9163-9>.
- [43] K. Leppänen, P. Spetz, A. Pranovich, K. Hartonen, V. Kitunen, H. Ilvesniemi, Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system, *Wood Science and Technology* 45 (2011) 223–236. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0320-z>.
- [44] J.M. Lawther, R. Sun, W.B. Banks, Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43 (1995) 667–675. <https://doi.org/10.1021/jf00051a021>.
- [45] F. Campuzano, R.C. Brown, J.D. Martínez, Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 102 (2019) 372–409. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.014>.
- [46] K. Moser, E. Wopienka, C. Pfeifer, M. Schwarz, I. Sedlmayer, W. Haslinger, Screw reactors and rotary kilns in biochar production – A comparative review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 174 (2023) 106112. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106112>.
- [47] H. Diedrich, A. Stahl, H. Frerichs, NCHS-Elementaranalyse: M02.001, 2019. <https://www.tuhh.de/zentrallabor/methoden/ac-methoden/m02001.html> (accessed 14 October 2024).
- [48] H. Choi, K. Zhang, D.D. Dionysiou, D.B. Oerther, G.A. Sorial, Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension, *Journal of Membrane Science* 248 (2005) 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.08.027>.
- [49] N. Shamsuddin, D.B. Das, V.M. Starov, Filtration of natural organic matter using ultrafiltration membranes for drinking water purposes: Circular cross-flow compared with stirred dead end flow, *Chemical Engineering Journal* 276 (2015) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.075>.
- [50] A. Massé, H.N. Thi, P. Legentilhomme, P. Jaouen, Dead-end and tangential ultrafiltration of natural salted water: Influence of operating parameters on specific energy consumption, *Journal of Membrane Science* 380 (2011) 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.002>.
- [51] S.J. Judd, Membrane technology costs and me, *Water Research* 122 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.027>.
- [52] A.I. Schäfer, A.G. Fane, T.D. Waite, Cost factors and chemical pretreatment effects in the membrane filtration of waters containing natural organic matter, *Water Research* 35 (2001) 1509–1517. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00418-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00418-8).

- [53] Eurostat, Natural gas price statistics, 2023. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Natural_gas_price_statistics#Natural_gas_prices_for_non-household_consumers (accessed 14 October 2024).
- [54] R. Vegas, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, Processing of rice husk autohydrolysis liquors for obtaining food ingredients, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) 7311–7317. <https://doi.org/10.1021/jf049142t>.
- [55] M.J. Vázquez, G. Garrote, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies, *Biore-source Technology* 96 (2005) 889–896. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.08.013>.
- [56] M.R. Wiesner, J. Hackney, S. Sethi, J.G. Jacangelo, J.-M. Laîé, Cost estimates for membrane filtration and conventional treatment, *Journal AWWA* 86 (1994) 33–41. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1994.tb06284.x>.
- [57] T. Hliavitskaya, T. Plisko, S. Pratsenko, A. Bilydukevich, F. Lipnizki, G. Rodrigues, M. Sjölin, 2021. Development of antifouling ultrafiltration PES membranes for concentration of hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 138, 50316. <https://doi.org/10.1002/app.50316>.
- [58] S&P Global, Molasses and Feed Ingredients Market Analysis. <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/food-commodities-food-manufacturing-softs-molasses-feed-ingredients.html> (accessed 14 October 2024).

6. Intensification of autohydrolysis by optimizing oligomer and polymer separation at low water input: Opportunities of a hemicellulose-first concept⁴

The autohydrolysis of wheat straw, as a key step in a hemicellulose-first concept, was investigated with a focus on separating hemicellulose into xylose-based oligomers and water-soluble polymers. The feedstock preparation and autohydrolysis with saturated steam (avoiding explosion and additional auxiliaries) aim to produce a hemicellulose hydrolysate rich in non-monomeric xylose at low liquid-to-solid ratios and mild reaction temperatures. Cellulose and lignin were targeted for separation into the solid residue for subsequent use in established applications. Using a tailored experimental design and response surface methodology, the influence and interactions of reaction temperature, reaction time, and dry mass content were systematically studied. Significant models were developed for biomass solubilization, non-monomeric xylose yield and share as well as hydrolysate ash content. The findings highlight the crucial influence of dry mass content, particularly under conditions of low water input, with an optimal performance identified below 50 %. High arabinoxylan solubilization (77 %) and xylose recovery as non-monomers (85 %) were achieved at a liquid-to-solid ratio of 1.5, without the need for extensive biomass size reduction. At a wheat straw dry mass content of 40 % and a severity factor of 3.7 (170 °C, 40 min), the resulting hydrolysate dry mass contained 67 % arabinoxylan, 8.6 % glucan and only 6.8 % phenolic and 2.5 % inorganic compounds. The results offer valuable insights into the systematic interactions during autohydrolysis and provide a basis for minimizing water and energy demands - key challenges in implementing this process for industrial applications.

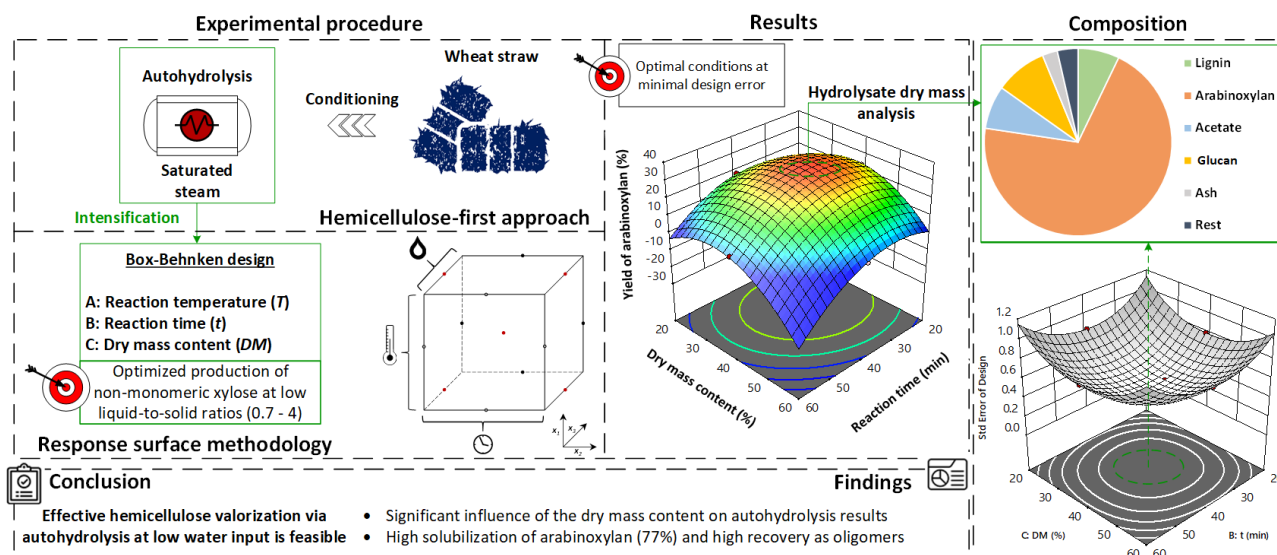


Fig. 6.0: Graphical abstract

⁴ Stanislav Parsin, Martin Kaltschmitt
 Submitted to a scientific journal
<https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.5115334>

6.1 Introduction

Lignocellulose can contribute substantially within the necessary transition of the global supply chains to renewable raw materials and thus to a more sustainable economy [1]. From a systems point of view, this potential can be utilized effectively based on biorefineries [2]. Nevertheless, despite many years of research, processes developed to unlock this potential have only shown limited viability on a commercial large scale [3]. Reasons for this are high costs, for example due to huge energy requirements during pretreatment and downstream processing, complex process design and the need for expensive auxiliary materials [4–6].

A holistic approach to the consideration and processing of raw materials is essential for the effective utilization of feedstock and the provision of competitive products with higher added value based on lignocellulose [2]. Therefore, according to the current knowledge, at least one pretreatment step is required to fractionate and fully utilize lignocellulose [7]. If fractionation is to be chemical-free, hydrothermal hydrolysis appears to be a promising approach for large-scale implementation [3,8,9]. This process is considered mature and environmentally friendly, as it uses autohydrolysis (e.g., liquid hot water) or additional mechanical disruption (e.g., steam explosion) to enhance the biodegradability and overall valorization of the lignocellulose [8–10]. Hydrothermal processes, in particular, face typical issues such as high water and energy requirements, as well as the formation of degradation products (especially from hemicellulose) instead of high-value by-products [11–13].

A hemicellulose-first approach can hypothetically help to overcome some of the typical challenges of such lignocellulosic biorefineries, as it combines an environmentally friendly fractionation of the lignocellulose at mild conditions and potentially higher added value from the hemicellulose. Analogous to lignin-first concepts in the literature [14–16], such an approach focuses on the hemicellulose valorization in pretreatment. In a hydrothermal hemicellulose-first concept for wheat straw, for example, the hemicellulose can be separated in a liquid hydrolysate stream mainly as xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX) [13,17,18], for which there are already potential high value-added applications [19–21]. Such a pentose-based hemicellulose valorization can be coupled with established utilization options for (hydrothermally treated) cellulose and lignin, as these are enriched in the solid residue (i.e., good biodegradability of the cellulose must still be achievable) [22].

A tailored saturated steam hydrolysis of wheat straw without subsequent sudden decompression has already been described and experimentally validated as an option of realizing a hydrothermal hemicellulose-first concept [17]. The concept enables a comparatively resource- and energy-efficient wheat straw pretreatment and hydrolysate purification as the hemicellulose solubilization takes place under mild conditions and the liquid-to-solid ratio for autohydrolysis using saturated steam is low [23]. However, there are still research gaps regarding the systematic interactions of key influencing parameters on the autohydrolysis of wheat straw when a concept aims at providing hemicellulose oligomers; especially at low liquid-to-solid ratios. Further investigation of these interactions are not only important scientifically, but also in terms of process engineering, as the practical feasibility and e.g., the energy requirements of the processes depend directly on these parameters [9,24]. The main parameters influencing the result of an autohydrolysis based process are the following.

- The reaction temperature [25,26].
- The reaction time [26,27].
- The liquid-to-solid ratio (*LSR*) [28,29].
- The particle size of the biomass [30,31].
- The pH value [29,32,33].

In this context, no active pH value control (using chemical additives) is required for autohydrolysis. Intensive size reduction of the biomass can significantly increase biodegradability, but can be energy-intensive and is conducted before hydrolysis [6,34,35]. The reaction temperature and reaction time are essential input parameters in thermochemical conversions in general and are particularly important in hydrothermal processes without additional auxiliaries [26,36]. They have often been combined in the fractionation of lignocellulose since the definition of the dimensionless severity factor in 1987 [25,27]. The *LSR* is an established critical factor in process design and evaluation [37], but the systematic influence directly on the autohydrolysis of wheat straw (and biomass in general) is rarely investigated. Little or no results are available on the influence of a low *LSR* or water content in autohydrolysis when primarily oligomers and polymers are to be produced from hemicellulose. Liquid hot water hydrolysis is being studied intensively for the production of oligosaccharides from hemicellulose [38,39], where the water is in liquid form under high pressure and the *LSRs* are typically about 10 or higher [40,41]. Vallejos et al. have investigated the influence of low *LSRs* on the autohydrolysis of barley straw [42], but even there, *LSRs* below three are only a side note [43]. So far, the high energy demand and water consumption of hot water hydrolysis remains a major drawback for scalability and industrial implementation [9,37]. The controversial discussion about the *LSR* is taken up in Tunc's work and the influence on the autohydrolysis of wood is experimentally confirmed [28]. However, a minimum *LSR* of 3 is investigated here and the interactions with the reaction time and reaction temperature are not examined. Further investigations are still required [44], as saturated steam enables autohydrolysis at much lower *LSRs* [17].

Against this background, the work aims (1) to investigate the saturated steam autohydrolysis of wheat straw at low liquid-to-solid ratios (*LSRs*) in order (2) to optimize it for a hemicellulose-first concept. Wheat straw was selected as the feedstock because it is well-researched and has already demonstrated promising results in the reference study [17]. The focus of the concept is on separating hemicellulose into xylooligosaccharides and soluble xylan during the first step of adapted fractionation (autohydrolysis). The influence of three parameters - reaction temperature, reaction time, and dry mass content - on chemical-free autohydrolysis is systematically investigated using response surface methodology. Suitable output parameters are defined and evaluated with a focus on hemicellulose valorization. Furthermore, the suitability of the parameters for optimizing the concept is discussed. By evaluating the experimental results, an empirically confirmed optimum is selected for compositional analysis, enabling (3) a comprehensive evaluation of the saturated steam autohydrolysis under optimal conditions.

A hemicellulose focused concept can be implemented more effectively if the hydrolysis is optimized for hemicellulose recovery as the most susceptible main fraction in hydrothermal pretreatment

[45,46]. This work therefore tests the following hypothesis. The wheat straw dry mass content significantly influences the solubilization of arabinoxylan and the recovery of non-monomeric xylose during the autohydrolysis at low liquid-to-solid ratios (*LSRs*) below 4; by reducing the dry mass content, the recovery of non-monomeric xylose can be increased avoiding elevated reaction temperatures.

6.2 Materials and Methods

The subsequent section outlines the materials used, along with the experimental and analytical methods applied. Fig. 6.1 provides a graphical overview of the investigation structure. The experimental and analytical methods are designed for direct comparison with the reference study [17].

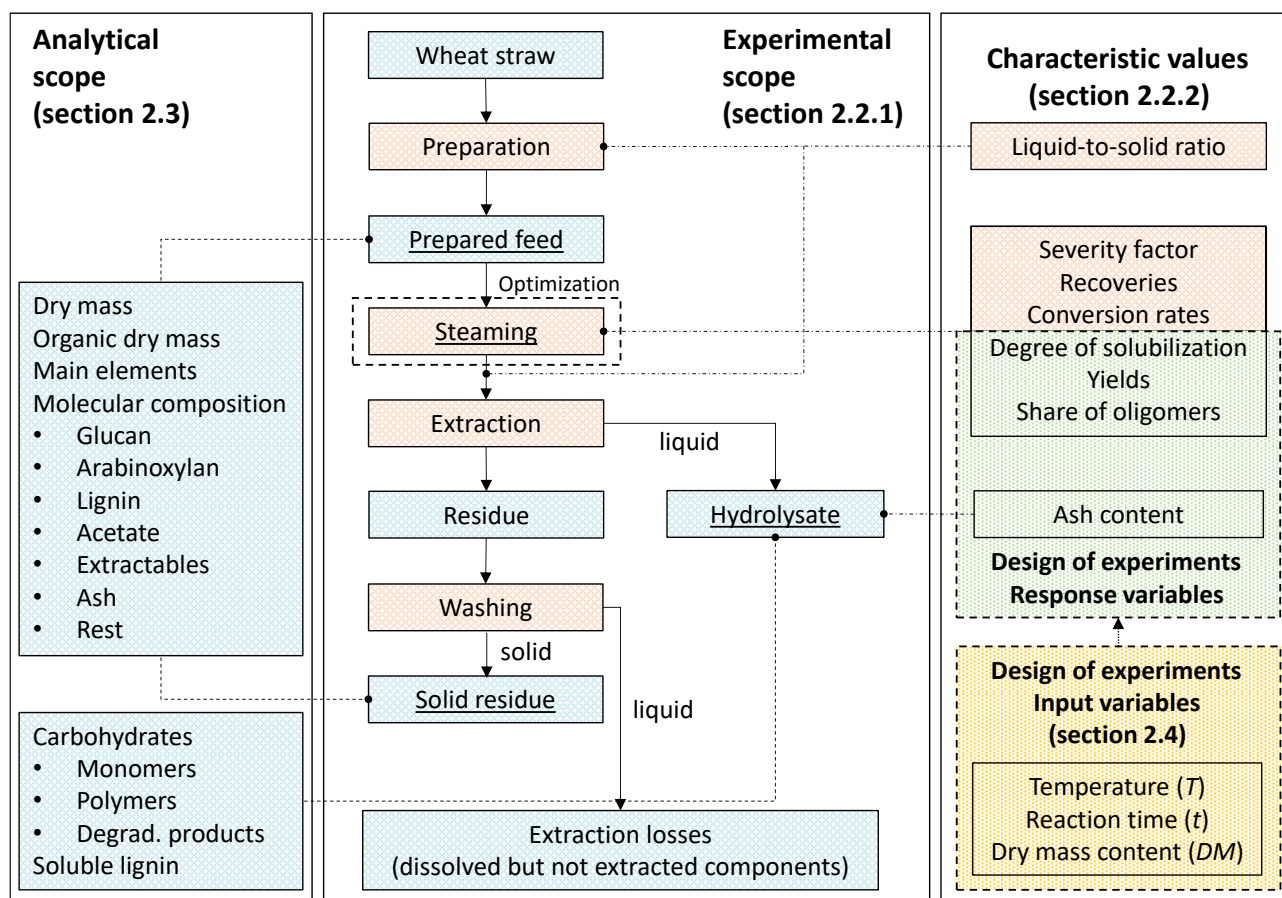


Fig. 6.1: Structure of investigation: The experimental and analytical procedures, along with their associated characteristic values, are specified. Experimental process steps are highlighted in orange, while fractions and intermediates are indicated in blue. The primary objects of investigation (for compositional analysis) are underlined. Design of experiments input variables are shown in the yellow box and the response variables in the green box.

6.2.1 Feed biomass

The wheat straw feedstock was harvested in 2021 in Grasberg, Lower Saxony, Germany, and supplied by Cordes-Grasberg (Grasberg, Germany). The straw was delivered dedusted and cut to an edge length of approximately 1 to 5 cm (in fact, straw lengths of up to 10 cm occur frequently; annex D).

6.2.2 Autohydrolysis (steaming)

The following describes the experimental procedure and the specific characteristic values defined for the investigation of the autohydrolysis (steaming) process.

6.2.2.1 Experimental procedure

As intended in the hemicellulose-first concept the wheat straw is prepared using only water and thermal energy. To remove the unwanted organic and inorganic components from the wheat straw, the biomass is washed according to the following procedure.

- The wheat straw is soaked in 40 °C tap water (using a water bath) at a *LSR* of 20 for 20 min, with stirring every 5 min.
- The wet straw is then pressed off by means of a 40 L hydro press (Wiltec Wildanger Technik GmbH, Eschweiler, Germany) at 2 bar pressure.
- The wheat straw is additionally rinsed at a *LSR* of 10 with tap water (40 °C; 5 min) while stirring.
- The biomass is then rinsed with deionized water and pressed again using the hydro press.
- The wheat straw is then dried for 24 h at 45 °C in a convection oven until a constant weight is achieved in order to reduce the water content to below 5 wt%.

For steam hydrolysis, 100 g of the water-extracted wheat straw is placed in a 5 L polyethylene container with the necessary amount of deionized water (to achieve the target dry mass content) and stored for 24 h at room temperature to achieve a uniform moisture distribution within the feedstock. The moist biomass is then placed in a stainless steel basket on a rod in the reactor avoiding direct contact with the water (Fig. 6.2a). The biomass has no direct contact with the water and the heating elements and the heat transfer takes place entirely via the saturated steam comparable to [17].

The pretreatment with saturated steam is conducted in a 65 L (void volume) high pressure rotating reactor (Fig. 6.2b) made of stainless steel (custom-made, Haage Anagramm Technologien GmbH, Germany). The cylindrical reactor is filled with 1 L of deionized water and preheated to 90 °C. The basket with the biomass is then placed inside, the reactor is sealed pressure-tight with the bolts and aligned horizontally using a spirit level. Three characteristic phases are passed through during hydrolysis (i.e., heating phase, reaction phase, decompression phase). The temperature and pressure profile during these phases are shown exemplarily for a target temperature of 180 °C in Fig. 6.2c. The temperature and the rotation speed of the reactor (constant at 5 min⁻¹) are specified as setpoint values and controlled via a PID controller. The temperature slope is 10 °C min⁻¹. The defined start criterion for the reaction time (Phase 2 in Fig. 6.2c) is reaching a reactor pressure corresponding to the saturation pressure of water vapor at the setpoint temperature minus 0.2 bar. Reaction time (*t*) control was manual. Once the defined reaction time elapsed, the reaction was halted, and the reactor was depressurized using a valve. The reactor pressure was gradually reduced to atmospheric pressure at a rate of about 3 bar min⁻¹. The condensate was collected in a condensate trap. The treated biomass was extracted and the resulting fractions were analyzed (Fig. 6.1).

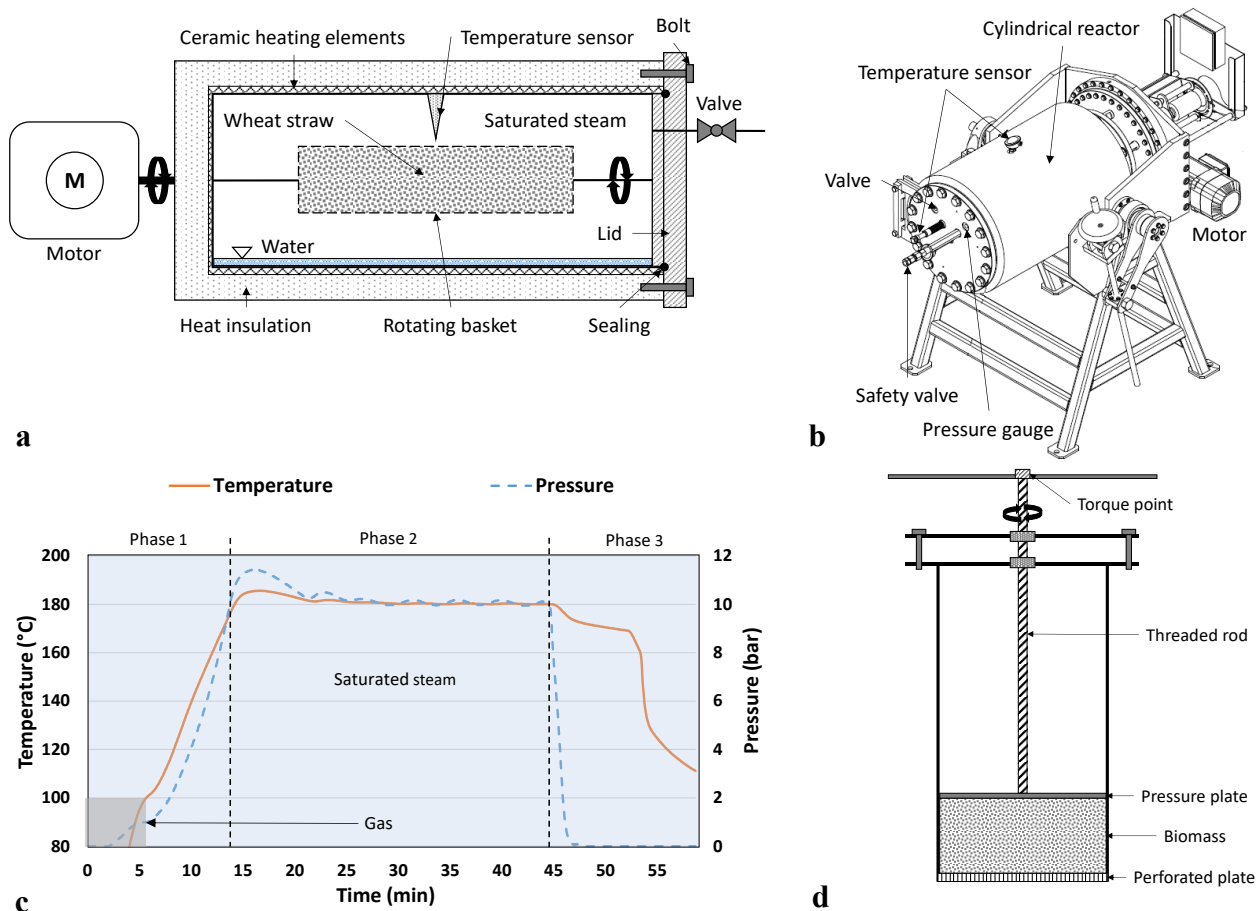


Fig. 6.2: (a) Reactor body with important internals in cross-section. (b) Reactor and important attachments. (c) Temperature and pressure profile (original data) at $T = 180\text{ °C}$ and $t = 30\text{ min}$ with indicated heating phase (1), reaction phase (2) and decompression phase (3). (d) Device for biomass extraction and dewatering after thermal treatment in cross section.

The treated biomass was extracted by adding deionized water (20 °C) in a cylindrical stainless steel cartridge at a LSR of 3. The cartridge (with a diameter of 12 cm) was then fixed in a holder (custom-made, Fig. 6.2d) and pressed at the torque point with a torque of around 150 Nm. The extract (from now on referred to as hydrolysate) passes through the perforated plate and is collected. The remaining solid residue was thoroughly washed with tap water until the effluent ran clear to evaluate the degree of solubilization (Equation (6.4)). Samples of the hydrolysate, solid residue, washing water, and condensate were collected for mass balance calculations (section 6.2.3) and stored either frozen (-20 °C) or chilled (6 °C).

6.2.2.2 Characteristic values

In order to evaluate the autohydrolysis and the overall concept, the following key figures are defined.

To measure the solvent quantities (e.g., water used for soaking, reaction or extraction), all values are normalized to the dry (solid) biomass. The liquid-to-solid ratio (LSR) is then defined as per Equation (6.1). To calculate this ratio for a specific process step j , the mass of the liquid (L) phase (m_j^l in g) is divided by the dry mass of the solid (S) sample (m_j^s in g) after drying at 105 °C . Note that 1 kg of liquid corresponds to 1 L, as only water is used.

$$\frac{L}{S_j} = \frac{m_j^l}{m_j^s} \quad (6.1)$$

To quantify the intensity of a thermal treatment, a dimensionless severity factor is defined [25,27]. Using the temperature (T in °C) and time (t in min) dependent reaction ordinate R_0 in Equation (6.2), the conditions are represented by a severity factor S_0 as outlined in Equation (6.3).

$$\log_{10}(R_0) = \log_{10} \left(t \exp \left(\frac{T(t) - 100}{14.75} \right) \right) \quad (6.2)$$

$$S_0 = \log_{10}(R_0) \quad (6.3)$$

The degree of solubilization (DS in %) for the solid biomass is calculated using Equation (6.4), based on the initial dry weight of the solid biomass before treatment (m_0^s in g) and after treatment (m_1^s in g).

$$DS = \frac{m_0^s - m_1^s}{m_0^s} 100 \% \quad (6.4)$$

The recovery ($Rec_{i,j}$ in %) of a component i in a sample ($m_{i,j}$ in g) derived from the feed sample ($m_{i,j-1}$ in g) after a process step j is calculated using Equation (6.5). In liquid samples, the total concentration of the component i after analytical hydrolysis in the liquid phase ($c_{i,j}^{total}$ in g L⁻¹) is measured in the total volume of the reaction product (V_R in L) and multiplied by the anhydro correction factor (AC) (section 6.2.3.3). The recovery is then determined by dividing this value by the product of the initial solid sample mass before the step (m_{j-1}^s in g) and the solid mass fraction of component i ($w_{i,j-1}$ in %).

$$Rec_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{m_{i,j-1}} 100 \% = \frac{c_{i,j}^{total} V_R AC}{w_{i,j-1} m_{j-1}^s} 100 \% \quad (6.5)$$

The yield (Y_i in %) of a dissolved component i is determined by its total mass in the liquid fraction (m_i^l in g) relative to the initial solid biomass (m_0^s in g) and the solid biomass fraction ($w_{i,0}$ in %) as described in Equation . The recoveries and yields are calculated using the analytical methods outlined in section 6.2.3.

$$Y_i = \frac{m_i^l}{m_0^s w_{i,0}} 100 \% \quad (6.6)$$

The share of oligomers (i.e., non-monomers) S_i (in %) for a component i in the hydrolysate is defined by Equation (6.7). In this equation, c_i^{mono} (in g L⁻¹) represents the measured concentration of the monomeric component i in the sample, while c_i^{total} (in g L⁻¹) denotes the total concentration of component i after analytical hydrolysis, including the factor for anhydro correction (AC) as described in section 6.2.3.3.

$$S_i = \left(1 - \frac{c_i^{mono}}{c_i^{total}} \right) 100 \% \quad (6.7)$$

The ash content in the hydrolysate dry mass (A^{hyd}) is determined as a quotient from the hydrolysate dry mass (m_{DM}^{hyd}) and its ash weight after ashing (m_A^{hyd}) according to Equation (6.8).

$$A^{hyd} = \frac{m_A^{hyd}}{m_{DM}^{hyd}} 100 \% \quad (6.8)$$

6.2.3 Analytical methods

The analytical methods employed, developed, or adapted for component identification and balancing are outlined below. For these procedures, ultrapure water with a maximum conductivity of $0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$ was used. The chemicals utilized in the analytical procedures, as per the referenced literature, are of analytical grade.

6.2.3.1 Compositional analysis

The chemical composition of the feedstock and solid biomass samples was analyzed using NREL LAP TP-510-42618 [47]. Extractives were analyzed according to NREL LAP TP-510-42619 [48]. For compositional analysis, the dry weight of the acid-insoluble lignin was corrected for ash content. The dry mass content of both liquid and solid samples was determined in a drying oven (U80, Memmert GmbH + Co.KG, Schwabach, Germany) at $105 \text{ }^\circ\text{C}$. The organic dry mass and the ash content were analyzed according to the DIN EN ISO 18122 in a muffle furnace (M104, Fisher Scientific GmbH, Schwerte, Germany) at $550 \text{ }^\circ\text{C}$ [49]. The primary elements (nitrogen, carbon, hydrogen and sulfur) in the samples were analyzed using a NCHS elemental analyzer (Vario Macro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Langenselbold, Germany) according to [50]. The protein content was then determined by multiplying the nitrogen content by a factor of 6.25, based on the fact that standard proteins contain 16% nitrogen.

6.2.3.2 Quantification of carbohydrates (HPLC)

High-performance anion exchange chromatography with a refractive index detector (HPAEC-RID) (Agilent 1260 Infinity II, Agilent, Santa Clara, USA) was employed to quantify organic low molecular weight compounds (disaccharides, carbohydrate monomers, organic acids, 5-hydroxymethylfurfural and furfural). Using the analytical column Hi-Plex H⁺ (Agilent, Santa Clara, USA) with a mobile phase of ultrapure water and $5 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$, it is possible to determine relevant monosaccharides (D(+)-glucose, D(+)-xylose and L(+)-arabinose) and disaccharides D-cellobiose and D-xylobiose in a single run. Due to potential peak overlaps from compound coelution in complex samples, xylose results were also confirmed with a Hi-Plex Pb²⁺ column (Agilent, Santa Clara, USA). For analysis with the Hi-Plex H⁺, the flow rate was set to 0.5 mL min^{-1} in isocratic mode, with an injection volume of $10 \mu\text{L}$. Both the column and detector were maintained at $55 \text{ }^\circ\text{C}$. A seven-point calibration was conducted for all analyzed compounds within the measurement range.

6.2.3.3 Quantification of oligomeric and polymeric carbohydrates

The carbohydrate content in the liquid phase, released from oligomers or polymers, was indirectly analyzed after hydrolysis to monomers, following the NREL LAP TP-510-42618 guidelines [47]. For

the analytical hydrolysis, 10 mL of each liquid sample was sterile filtered (0.45 μm) and then hydrolyzed by adding H_2SO_4 at 121 $^\circ\text{C}$ for 60 min (Thermoreactor TR420, Merck, Germany). Deviating from the NREL LAP TP-510-42618, the amount of H_2SO_4 was reduced to 2 wt%, as this resulted in a lower furfural concentration. The hydrolyzed samples were subsequently analyzed using HPAEC-RID (section 6.2.3.2).

6.2.3.4 Soluble lignin analysis

The dissolved lignin in liquid samples was quantified according to NREL LAP TP-510-42618 [47]. The lignin content was determined by UV spectroscopy at a wavelength of 320 nm with a specific absorptivity constant of 30 L (g cm)⁻¹ in particle-free samples (filtered at 0.45 μm). Before measurement, furfural was completely removed from the samples by vacuum distillation.

6.2.4 Design of experiments

The software DesignExpert (Version 11, Stat-Ease Inc., Minneapolis, USA) was used for design of experiments (DoE). The response surface methodology was used to investigate the relationship of the independent variables (factors) on the response variables at three different levels using a Box-Behnken design. The three input factors temperature (A), reaction time (B) and dry mass content (C) and their ranges were defined on the basis of preliminary tests and are shown in Table 6.1. The influence of the factors on the response variables and their interactions are examined by coding them (-1, 0, +1; Table 6.1) and arranging the design points orthogonally to each other in the analyzed three-dimensional space. The design center point (0/0/0) was examined in fivefold repetition to calculate the standard error of the design space.

Table 6.1: Actual and coded levels of the investigated parameters (factors) used for experimental design.

Factors	Unit	Symbol	Actual values of coded levels		
			-1	0	+1
Reaction temperature (T)	$^\circ\text{C}$	A	165	170	175
Reaction time (t)	min	B	20	40	60
Dry mass (DM)	%	C	20	40	60

The following response variables (output parameters) are defined and systematically evaluated in the context of the defined objective, with a focus on their significance for autohydrolysis intensification and their suitability for optimizing the concept.

- The degree of solubilization (of the solid biomass) (Equation (6.4)).
- The yield of non-monomeric xylose (based on wheat straw arabinoxylan) (Equation (6.6)).
- The share of non-monomeric xylose (i.e., oligomers) in the hydrolysate (Equation (6.7)).
- The ash content in the hydrolysate dry mass (Equation (6.8)).

Based on the measured empirical values, mathematical models are developed for the relationship between the investigated factors (A, B, C) and the response variables. The correlation between a response variable (y) and the coded factors (x_i and x_j) is described by the Equation (6.9). Where c_0 is a constant coefficient, c_i is a linear coefficient, c_{ii} is a quadratic coefficient and c_{ij} is an interaction coefficient. Thus, the correlations are described here using a second-order polynomial. Corresponding terms can be added for a third-order polynomial if necessary.

$$y = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n c_{ii} x_i^2 \quad (6.9)$$

In order to evaluate the quality of the statistical correlation between input and output parameters and to quantify the fit of the mathematical models, an analysis of variance (ANOVA) and a regression analysis of all models obtained was carried out. The significance of all relevant terms of the descriptive model is tested using the F -values with typically required p -values below 0.05. The F -values, the p -values and the *Lack of Fit* (i.e., remaining variance between the descriptive model and measured values) of the overall models are determined. A good fitting of a model is characterized by high F -values and low p -values (optimally < 0.0001). An adequate *Lack of Fit* is characterized by a p -value between 0.1 and 1.0.

In addition, the coefficient of determination (R^2), the adjusted coefficient of determination (*adj. R*²), the predicted coefficient of determination (*pred. R*²) and the adequate precision (i.e., signal to noise ratio) are specified for each model. High values of the coefficients of determination (maximum 1.0) indicate a good agreement between the regression model and empirically measured values. The difference between R^2 and *pred. R*² should be maximum 0.2 for an adequate model.

6.3 Results and discussion

The results of the design of experiments (DoE) in relation to the investigated parameters are presented below. Table 2 shows the measured values of the response variables with the respective test conditions and run numbers. Table 6.3 lists the regression coefficients of the models obtained and the results of the corresponding analysis of variance (ANOVA). Supplementary information on the concentrations of the main and by-products can be found in the annex D. The xylose-based oligomers and soluble polymers are characterized for exemplary reaction conditions in Fig. D.6 and D.7. A broad distribution of molar mass between a few hundred to over 10,000 g mol⁻¹ with a polydispersity of about 2 is obtained.

Fig. 6.3 presents the modeling results as contour plots, illustrating the investigated response variables in relation to the input parameters (i.e., independent variables: T , t , DM). Fig. 6.4 also additionally presents the modelled response surfaces for the yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) identified as the most important evaluation variable.

The significance and reliability of the models are crucial for interpreting the results and validating the hypothesis. Therefore, the model quality for the defined parameters is evaluated first, followed by a detailed discussion of the results' relevance for autohydrolysis and concept optimization.

Table 6.2: The response values according to section 6.2.2.2. Combinations of the varied input parameters reactor temperature (T), reaction time (t) and the feed dry mass content (DM). The responses degree of solubilization (DS), yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) related to arabinoxylan content in wheat straw, share of non-monomeric xylose (S_{nmX}) in the total xylose detected in the hydrolysate and the ash content in the hydrolysate dry mass (A^{hyd}).

Run	A: T (°C)	B: t (min)	C: DM (%)	DS (%)	Y_{nmX} (%) ^b	S_{nmX} (%)	A^{hyd} (%)
1	170	20	20	37.8	21.2	94.0	5.5
2	170	40	40	35.3	31.3	84.9	2.5

3	175	60	40	45.0	6.0	24.5	3.4
4	175	20	40	36.7	23.1	90.9	3.7
5	170	40	40	36.1	28.8	85.8	2.5
6	170	40	40	37.5	28.5	83.6	2.2
7	170	60	60	40.6	3.6	36.3	2.9
8	170	40	40	36.6	28.7	85.3	2.9
9	165	40	60	36.5	19.7	80.3	2.8
10	165	40	20	36.1	32.2	93.2	3.5
11	165	60	40	37.3	27.0	80.2	3.3
12	170	40	40	34.6	25.0	82.3	3.1
13	165	20	40	21.4	13.3	95.0	4.6
14	175	40	60	43.7	2.7	34.7	1.8
15	170	20	60	29.2	15.3	92.8	5.2
16	170	60	20	47.0	22.6	74.3	4.6
17	175	40	20	48.8	18.0	52.9	3.2
18 ^a	165	45	30		26.9	90.6	
19 ^a	165	49	28.65		27.6	88.2	
20 ^a	165	47.8	40		21.0	90.3	

^a Run numbers, input variables and associated response values of the extended model

^b Anhydro correction is not taken into account for the relative comparison of hydrolysis conditions

Table 6.3: Regression coefficients for the derived models: Degree of solubilization (DS), yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) related to arabinoxylan content in wheat straw, share of non-monomeric xylose (S_{nmX}) in the total xylose detected in the hydrolysate and the ash content in the hydrolysate dry mass (A^{hyd}). Analysis of variance (ANOVA) results for the determined models are indicated below.

Regression coefficients	DS (%)	Y_{nmX} (%)	S_{nmX} (%)	A^{hyd} (%)
c_0	36.38	28.45	84.26	2.49
c_A	5.36	5.01	-21.18	-0.27
c_B	5.60	-1.76	-19.72	-0.61
c_C	-2.46	-6.61	-7.69	-0.52
c_{AB}	-1.90	-7.65	-12.82	
c_{AC}	-1.37	-0.69	-1.4	
c_{BC}		-3.27	-9.2	-0.35
c_{AA}		-4.34	-10.61	
c_{BB}	-1.73	-6.80	-1.21	1.40
c_{CC}	4.45	-5.96	-8.56	0.48
c_{ABC}			-23.57	
c_{ABB}		-7.78	6.25	
c_{ACC}		-12.83		
c_{BBC}			-2.11	
ANOVA				
F -value	32.58	36.79	362.83	15.66
p -value	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.0001
Lack of Fit (p -value)	0.1406	0.7709	0.4517	0.3560
R^2	0.9620	0.9806	0.9984	0.9038
adj. R^2	0.9325	0.9540	0.9956	0.8461
pred. R^2	0.7903	0.8067	0.9125	0.6496
Adeq. Precision	24.49	19.47	60.62	11.27

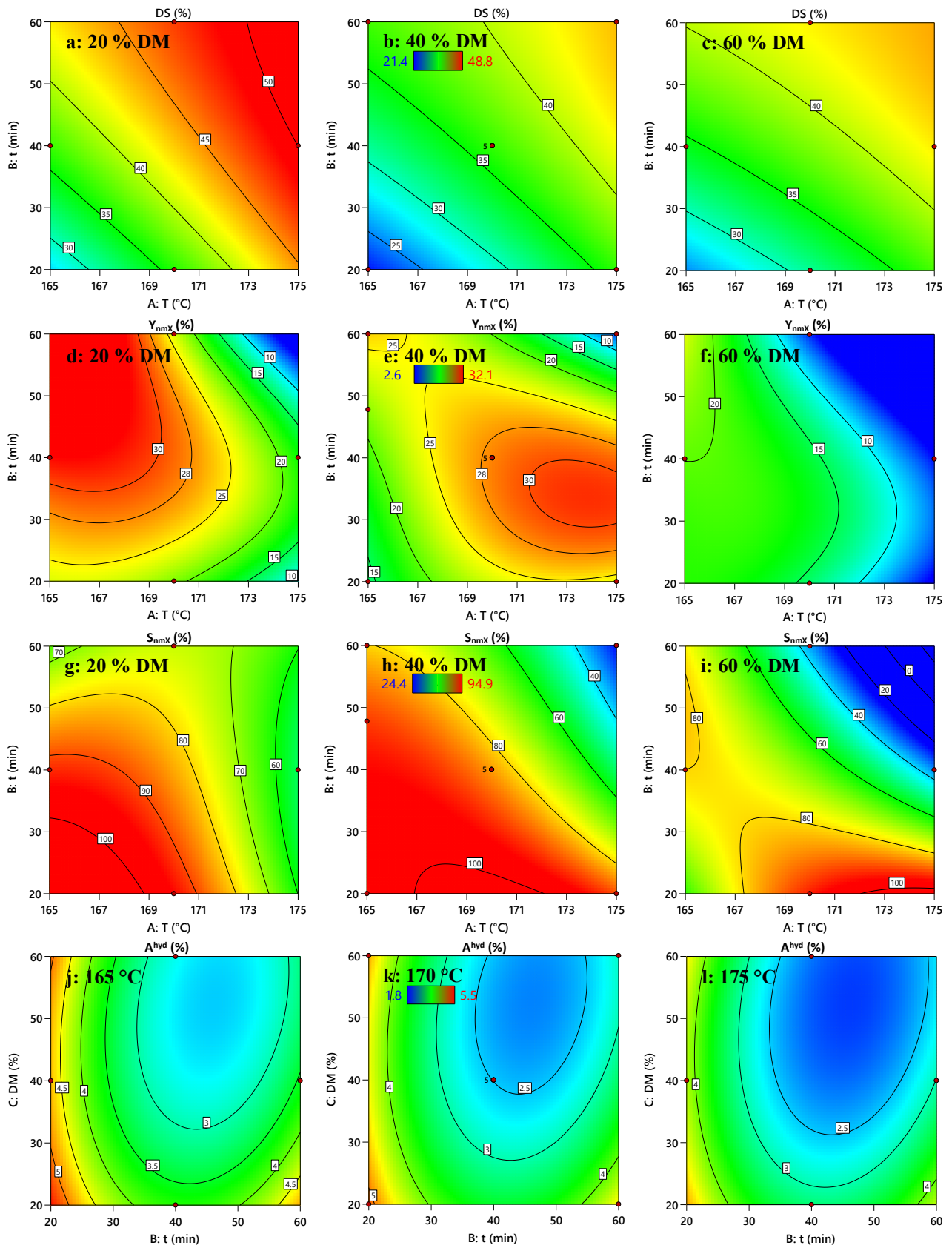


Fig. 6.3: Contour plots of the design of experiments responses (section 6.2.2.2): Degree of solubilization (DS) as a function of temperature (T in $^{\circ}C$) and reaction time (t in min) for 20 % (a), 40 % (b) and 60 % (c) of dry mass (DM). Yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) in the hydrolysate related to the total arabinoxylyan content

in the wheat straw. The Y_{nmX} is shown as a function of temperature (T in $^{\circ}\text{C}$) and reaction time (t in min) for 20 % (d), 40 % (e) and 60 % (f) of dry mass (DM). The share of non-monomeric xylose (S_{nmX}) determined in the hydrolysate. The S_{nmX} is shown as a function of temperature (T in $^{\circ}\text{C}$) and reaction time (t in min) for 20 % (g), 40 % (h) and 60 % (i) of dry mass (DM). The ash content of the hydrolysate dry mass (A^{hyd}) over the reaction time (t in min) and the feed dry mass content (DM in %) for the temperatures 165 $^{\circ}\text{C}$ (j), 170 $^{\circ}\text{C}$ (k) and 175 $^{\circ}\text{C}$ (l). The red dots correspond to the empirical measured values.

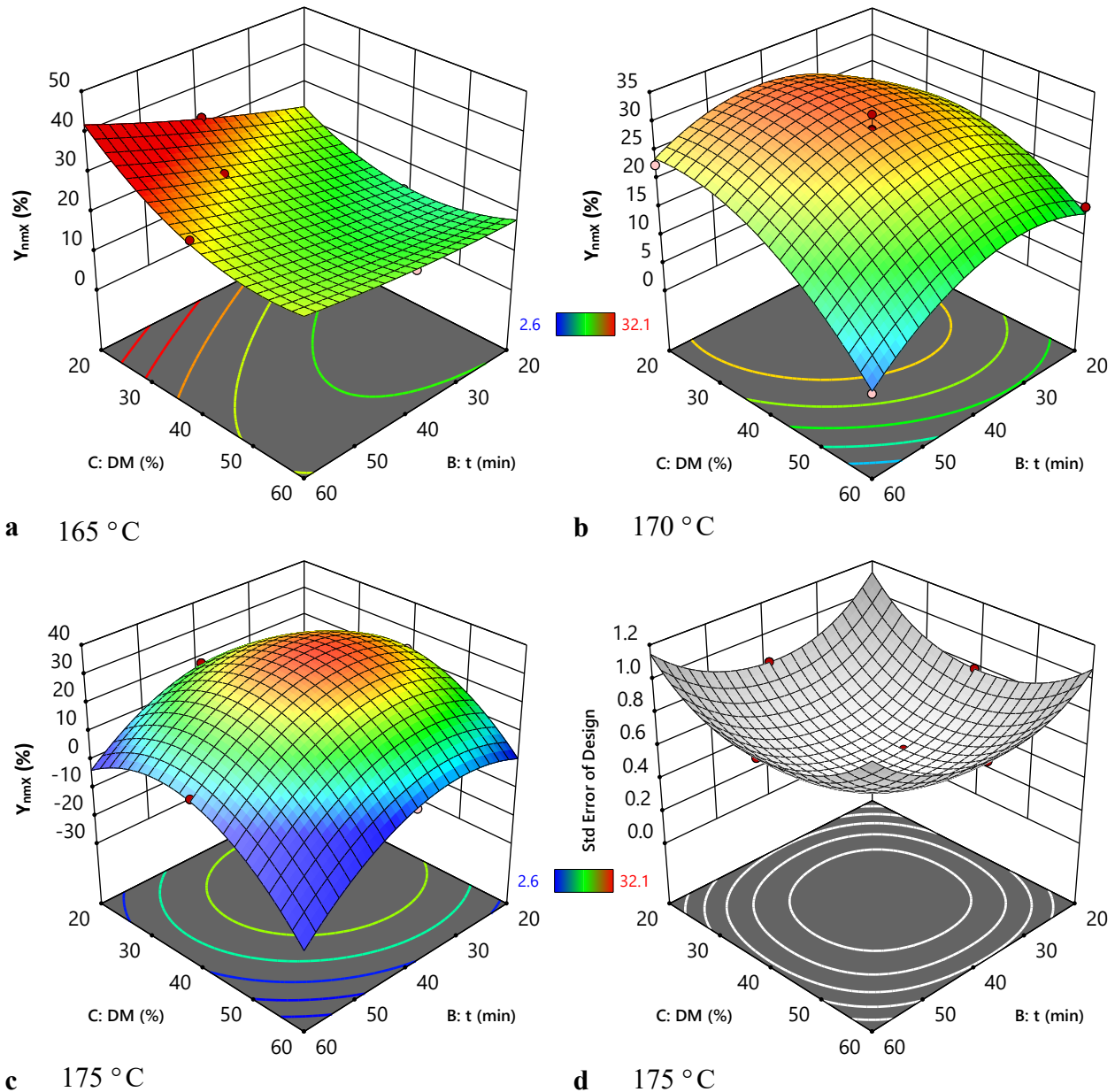


Fig. 6.4: The yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) in relation to the total arabinoxylyan content in the wheat straw (measured in the hydrolysate by HPLC) according to Equation (6.6). The Y_{nmX} is shown as a function of reaction time (t in min) and the feed dry mass (DM in %) for a temperature (T) of 165 $^{\circ}\text{C}$ (a), 170 $^{\circ}\text{C}$ (b) and 175 $^{\circ}\text{C}$ (c). The plot of the corresponding standard error of the design is shown for a temperature of 175 $^{\circ}\text{C}$ (d). The red dots correspond to the empirical (measured) values.

6.3.1 Degree of solubilization

Results. Table 6.2 and Fig. 6.3 (a to c) show that the empirically measured values for the degree of solubilization (DS) are between 21 and 49 % depending on the experimental conditions. Fig. 6.3a to Fig. 6.3c clearly indicate that the input parameters reaction temperature (T) and time (t) influence relatively similar (in magnitude) and proportional the degree of solubilization within the investigated area. It is also clearly evident that the feed dry mass (DM) also has a significant influence, though an anti-proportional one. Especially at a dry mass content of 20 % (Fig. 6.3a), the solubilization rates (DS) are noticeably higher in comparison to 40 % (Fig. 6.3b) and 60 % (Fig. 6.3c). These trends are also reflected in the regression coefficients of the coded relationship between the input and output parameters in the area examined (Table 6.3). The coefficients of the linear terms x_A , x_B and x_C reflect the relative influence of the parameters A, B and C (Table 6.1) on the response parameter (DS) in the investigated (coded) range; i.e., the influence of the temperature (5.36) and the reaction time (5.60) is approximately equally weighted, while the feed dry mass content influence (-2.46) is anti-proportional and lower in magnitude. The relationship between the actual (i.e., encoded) values is represented by Equation (6.10). The F -value (32.58) and the p -value (< 0.0001) of the analysis of variance (ANOVA) show that the correlation between input and output variables is highly significant and that the regression model obtained provides a good concurrence for over 96 % of the values (Table 6.3). The model *Lack of Fit* is not significant (p -value = 0.1406) and there is a clear response signal to noise difference (Adeq. Precision of 24.49).

$$DS = -364.042 + 2.383 T + 3.856 t + 1.325 DM - 0.019 T t - 0.014 T DM - 0.004 t^2 + 0.011 DM^2 \quad (6.10)$$

Discussion. The influence of reaction temperature (T) and reaction time (t) (i.e., severity factor in Equation (6.3)) on biomass solubilization (DS) has already been extensively studied (e.g., [51], while the interactions with the dry mass content (DM) are often neglected [8,42,52]. However, the results show that the DM (or the water content) also has a significant influence (p -value = 0.0025) on the DS at low liquid-to-solid ratios ($LSRs$). In fact, the solubilization values obtained (Table 6.2) are not only relatively high compared to literature values (at comparable conditions) [8,53]. They are also relatively high compared to the values achieved in the preliminary tests (annex D), in which the rotation of the reactor was not transferred to the biomass basket (Fig. 6.2a) and therefore mixing was presumably poorer. One possible explanation for the influence of DM and the mixing via rotation on high DS values is that there may still be heat and/or mass transfer limitations during autohydrolysis [45,54]. However, the DS according to Equation (6.4) also includes the biomass removed by friction caused by reactor rotation and is thus falsified upwards. Red-brown particles sediment in the washing water after treatment according to section 6.2.2.1. This appears to happen systematically as the significance of the derived model is nevertheless high.

Autohydrolysis proceeds via the ionization of the water molecules to hydronium ions and the subsequent release of organic acids (proton donors) from the biomass [55,56]. The further reaction of the proton donors with the carbohydrates therefore requires an effective heat transfer of the activation energy and the effective diffusion of the reactants and the reaction products [54,55]. Consequently, heat and mass transfer is crucial for an effective autohydrolysis, especially at low $LSRs$ when no bulk

liquid is present [57]. The investigated combination of saturated steam supply and soaked biomass apparently enables effective heat and mass transfer even at low *LSRs* of 0.7 to 4. But, it is not selective for the hemicellulose fraction, as other biomass components are also released resulting in very high *DS* values. Even though a significant influence of *DM* on solubilization was found and thus the hypothesis was partially verified, the *DS* is inappropriate as the sole evaluation parameter for a hemicellulose-first concept due to the lack of selectivity for the target fraction (i.e., arabinoxylan).

6.3.2 Yield of non-monomeric xylose

Results. The empirically determined values for the yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) in the hydrolysate (Equation (6.6)) are shown in Table 6.2 and range between 3 and 32 % (in relation to the arabinoxylan content in the wheat straw). The results of the regression models are shown in Fig. 6.3 (d to f) as contour plots and in Fig. 6.4 as response surfaces. Of all parameters investigated, the feed dry mass content (*DM*) has the most significant effect on this response parameter reflected in the (coded) regression coefficients (Table 6.3). The influence of *DM* on the yield in the linear range is anti-proportional and (with a regression coefficient of -6.61) higher than for the other input variables reaction temperature (5.01) and reaction time (-1.76). Fig. 6.3 (d to f) show that a local optimum for the Y_{nmX} is formed (at over 30 %) depending on *DM*, which was also empirically confirmed in e.g., the run numbers 2 and 10 (Table 6.2). This optimum shifts towards a lower *DM* as the reaction temperature (*T*) decreases (from 175 °C in Fig. 6.4c to 165 °C in Fig. 6.4a). The ANOVA results in Table 6.3 show a strictly significant model, a low *Lack of Fit* and a good prediction for the measured values (i.e., high R^2 and *pred. R*²). The relationship for the encoded variables is given in Equation (6.11). For all response parameters investigated with the Box-Behnken design, the standard error increases in the edge ranges of the factors (-1 and 1 in Table 6.1), as shown in Fig. 6.4d for the yield on non-monomeric xylose at 175 °C as an example.

$$Y_{nmX} = -2973.862 + 46.916 T - 38.315 t - 84.873 DM + 0.235 T t + 0.506 T DM - 0.008 t DM - 0.174 T^2 + 0.644 t^2 + 1.076 DM^2 - 0.004 T t^2 - 0.006 T DM^2 \quad (6.11)$$

Discussion. The yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) is the most important parameter for the evaluation of autohydrolysis in a hemicellulose-first concept, as it also takes into account the fluctuating hydrolysate volume of the samples and thus makes the different hydrolysis conditions directly comparable. The number of experimental runs was increased to 20 so that cubic coefficients according to Equation (6.8) could also be taken into account in the regression model (Table 6.3). The ANOVA and the residual analysis (annex D) results confirm a reliable correlation between the input and output parameters ($R^2 = 0.9806$) and also an adequate predictability of response values (*pred. R*² = 0.8067).

The results show that the dry mass content of the feed biomass (*DM*) can even be more significant than the severity factor (i.e., *T*, *t*) for an autohydrolysis at low liquid-to-solid ratios (*LSRs*). However, the influence of the input parameters is relativized by their different range of investigation (Table 6.1). It is apparent that the production of oligomers and polymers in the parameter range under consideration cannot be maximized without adjusting the *DM*. In the investigated parameter range, a (local) optimum for *DM* is recognizable being about 40 % at 175 °C (Fig. 6.4c), > 30 % at 170 °C

(Fig. 6.4b) and 20 % at 165 °C (Fig. 6.4a). The model predicts even higher Y_{nmX} values at 165 °C and 20 % DM at longer reaction times, but this remains questionable as marginal areas of the Box-Behnken design are subject to a larger standard error (Fig. 6.4d). The center is subject to the smallest standard error and therefore offers the most reliable results and predictions.

The influence of the severity factor on the solubilization of xylose-based hemicellulose has been extensively studied and is successfully exploited e.g., in hot water hydrolysis for high recoveries of oligomers [41]. There, the influence of DM is neglected, as the $LSRs$ are typically much higher at 8 to 10. However, the results in Fig. 6.4 show that a potentially high yield of oligomers can also be achieved at low $LSRs$. Furthermore, plotting of the results in box plots shows that the threshold value for DM at such low $LSRs$ is between 40 and 60 %; below this, the measured values of Y_{nmX} are in a higher range (annex D). Considering the known models for the degradation of hemicellulose during autohydrolysis [41,55], the reason for this is probably again an effective heat and mass transfer. In the investigated concept, the heat is transferred directly to the biomass surface with the saturated steam. Subsequently, homogeneous wetting is crucial for effective heat transfer and the diffusion of all molecules involved [56]. The experimental process of soaking and prewashing the biomass at elevated temperatures could have a positive effect here via removal of inorganic and extractable substances [58–60]. Improved penetration of water into the cell wall structure and consequently effective heat conduction and diffusion of reaction products on the biomass surface is therefore conceivable [57]. As a result, a saturation limit could be reached between 40 and 60 % DM under the investigated conditions (annex D), so that a further increase in water content of the wheat straw no longer leads to significant changes in the reaction conditions and higher yields.

Since the Y_{nmX} depends strongly on the experimental procedure and especially on the extraction efficiency after autohydrolysis (Fig. 6.1), it is only used for a comparison of the hydrolysis conditions within the experimental design. For a complete evaluation of the hydrolysis success, the losses must be taken into account (annex D) and a composition analysis of the solid residue must be carried out.

6.3.3 Share of non-monomeric xylose

Results. The empirically measured values for the share of non-monomeric xylose (S_{nmX}) according to Equation (6.7)) are between 25 and 95 % (Table 6.2). According to the regression model, a S_{nmX} of 100 % is achievable (Fig. 6.3g to Fig. 6.3i), but such high values do not correlate with the highest Y_{nmX} . Furthermore, the S_{nmX} does not continue to grow with increasing reaction time (> 40 min) at 165 °C and 20 % DM as predicted for the Y_{nmX} in Fig. 6.3d, but rather drops below 85 % under these conditions. The S_{nmX} is more credible here, as the model is highly significant with an F -value of 362.8 according to ANOVA and provides the best reliability and prediction ($R^2 = 0.9984$ and $pred. R^2 = 0.9125$) among all response variables. Also, the influence of the dry mass content (DM) on S_{nmX} is evident. For example, at 20 % DM (Fig. 6.3g), no complete degradation of the oligomers (i.e., $S_{nmX} = 0$) can be achieved even at high severity factors (i.e., combination of high temperatures (T) and long reaction times (t)). This can be achieved at higher dry mass contents of 40 % and above (i.e., lower water content) (Fig. 6.3h and Fig. 6.3i). The regression coefficients in Table 6.3 indicate that

the influence of the reaction temperature (T) on S_{nmX} is the most significant of the parameters examined (and anti-proportional) in the investigated range. Equation (6.12) on the other hand, shows the influence of the actual (encoded) parameters on the S_{nmX} in the hydrolysate.

$$S_{nmX} = -10076.415 + 131.897 T - 16.550 t - 75.943 DM + 0.093 T t + 0.458 T DM + 2.002 t DM - 0.424 T^2 - 0.523 t^2 - 0.021 DM^2 - 0.012 T t DM + 0.003 T t^2 - 0.0003 t^2 DM \quad (6.12)$$

Discussion. The share of non-monomeric xylose (S_{nmX}) in the total hydrolysate xylose is a supplementary indicator to evaluate the success and possible losses of non-monomeric xylose during autohydrolysis. As a result, a highly significant model shows a broad spectrum of hypothetical results from 0 % to 100 %, covered by empirical determined values in the investigation area indicating a reasonable design and parameter range. With regard to the set objective, a S_{nmX} of 100 % does not appear to be appropriate, as these conditions do not lead to the maximum yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}). In the area investigated, a S_{nmX} of around 85 to 95 % (and a DS of around 35 to 40 %) leads to the highest Y_{nmX} (Fig. 6.3d to Fig. 6.3f). Therefore, the course of S_{nmX} supports the hypothesis that the Y_{nmX} in Fig. 6.3d does not continue to grow with increasing reaction time at 165 °C as predicted by the model (Fig. 6.4d). The regression coefficients in Table 6.3 indicate a smaller relative influence of the dry mass content (DM) compared to the reaction temperature (T) and time (t) in the investigated range. However, it is evident that the DM has a significant influence on the S_{nmX} at low liquid-to-solid ratios ($LSRs$) and also has a threshold value between 40 and 60 %; i.e., below 60 % DM the S_{nmX} values are in a higher range (annex D).

If the aim of a concept is the production of non-monomers at low $LSRs$, the consideration of the severity factor (i.e., influence of T , t) is not sufficient for autohydrolysis optimization. The direct comparison of e.g., runs 14 and 17 or 7 and 16 (Table 6.2; Fig. 6.5) at equal severity factors shows a difference in the S_{nmX} of 18 and 38%, respectively. It should be noted that the influence of DM can more than double the S_{nmX} at high severity factors (from 36.3 % in run 7 to 74.3 % in run 16), while at low severity factors the influence on S_{nmX} is negligible (e.g., run 1 and 15). Furthermore, under the conditions investigated, the high S_{nmX} of 85 to 95 % can be achieved without notable formation of degradation products such as HMF and furfural at low release of organic acids (annex D). The latter (formic acid and acetic acid) are therefore partly derived from the hemicellulose rather than from degradation reactions (annex D). The release of organic acids contributes significantly to the degradation of hemicellulose during autohydrolysis [55,56], especially if their effect is less buffered after removal of inorganics [58]. Obviously, the small amounts of organic acids released are sufficient to cleave the arabinoxylan structure into water-soluble oligomers and polymers under the low water content and mild conditions, but the degradation to sugar monomers, organic acids and aldehydes is not forced (annex D). However, it should be noted that acetic acid and furfural are volatile and are partially lost during reactor decompression (Phase 3 in Fig. 6.2c). The dilution in water and effective mass transfer of the molecules at high $LSRs$ are widely used in liquid hot water treatments to avoid sugar degradation reactions [44,61]. However, the results show that high $LSRs$ above 2 are not necessary for high oligomer yields with appropriate feedstock preparation. Considering the existing models for autohydrolysis and non-monomeric xylose as an intermediate product [41,57], an influence of DM on the hemicellulose degradation kinetics at low $LSRs$ is reasonable [55,56].

6.3.4 Hydrolysate ash content

Results. The contour plots of the ash content in the hydrolysate dry mass (A^{hyd}) are shown in Fig. 6.3j to Fig. 6.3l. The empirically recorded values are between 1.8 and 5.5 %. A significant dependence of A^{hyd} on all three investigated input parameters (Table 6.1) can be observed. The ANOVA results show the weakest correlation for A^{hyd} of all the examined response variables (Table 6.3). Nevertheless, the overall model is significant with a confidence level of 99.99 %. In addition, the *Lack of Fit* is relatively low and over 90 % of the variation in the response values can be explained by the regression model (Table 6.3). The regression coefficients in Table 6.3 show that the influence of the input parameters (T , t , DM) is invariably anti-proportional. The relationship of the actual (encoded) variables and the A^{hyd} is given in Equation (6.13).

$$A^{hyd} = 20.099 - 0.055 T - 0.275 t - 0.086 DM - 0.001 t DM + 0.004 t^2 + 0.001 DM^2 \quad (6.13)$$

Discussion. The ash content of the hydrolysate dry mass (A^{hyd}) is a minor evaluation parameter for the hydrolysis and the concept. It was questionable whether a systematic correlation for A^{hyd} that differs from the degree of solubilization (DS) (section 6.3.1) could be established at all. However, the systematic investigation of A^{hyd} is important for two reasons. The release of inorganics into the hydrolysate can influence the efficiency of the autohydrolysis and thus hypothetically determine the other results [58,62]. Furthermore, the reduction in A^{hyd} can impact the overall success of a concept in which the hemicellulose oligomers are precipitated using organic solvents; i.e., a low A^{hyd} can reduce the purification effort [63,64].

The response for the hydrolysate ash content regression model is comparatively flat and less differentiated (Fig. 6.3j to Fig. 6.3l). Nevertheless, the results show that the inorganics release is systematic and can be modeled depending on the input parameters (T , t , DM). The results suggest that the inorganics in the biomass are not released evenly (i.e., not fully coupled to the solubilization of biomass), as no direct correlation to the DS is discernible (Fig. 6.3, Table 6.3). One possible explanation for this is that the inorganics are unevenly distributed in the biomass structure; i.e., there is an easily soluble part that is already dissolved at low severity factors [65]. At higher severity factors, proportionally more organic biomass is solubilized. One further important key factor influencing the results especially of the A^{hyd} is the average particle size of the feed biomass [31]. In this work, as in the reference process [17], only coarsely chopped wheat straw was used (annex D); intensive size reduction of the biomass would presumably lead to the release of more inorganics and a higher A^{hyd} .

The dry mass content (DM) again has a significant influence on A^{hyd} , with a relative minimum at around 40 to 60 % DM (Fig. 6.3j to l). This correlation can potentially be applied in the purification of non-monomeric xylose after autohydrolysis of lignocellulose [64]. Furthermore, the prewashing of the biomass and the resulting low A^{hyd} is hypothetically a reason for the relatively high recoveries of oligomers (annex D). It is conceivable that more inorganics in the hydrolysate would increase its buffer capacity and the low concentrations of the released organic acids (annex D) would therefore no longer lead to such an effective autohydrolysis of the hemicellulose [58,60,62].

6.3.5 Compositional analysis

The output parameters defined and compared so far partly depend on the experimental procedure and are only used as a relative measure for the comparison of the hydrolysis conditions within the experimental design (section 6.2.4). To evaluate the success of the steam-based autohydrolysis for a reliable comparison, a compositional analysis for the feed biomass, the solid residue and the hydrolysate is conducted. The compositional analysis according to NREL LAP TP-510-42618 is carried out for the hydrolysate dry mass and the solid residue produced under empirically determined optimum conditions. With regard to the hemicellulose-first approach, the optimal conditions are selected from the experiments in Table 6.2 according to the following criteria with descending weighting.

- High arabinoxylan recovery as oligomeric xylose in the hydrolysate.
- Low arabinoxylan recovery as monomeric xylose in the hydrolysate.
- Low solubilization of lignin and cellulose (i.e., high recovery in the solid residue).
- High concentration of non-monomeric xylose in the hydrolysate.
- Low reaction temperature and short reaction time (i.e., low severity factor).

Results. Fig. 6.5 shows some evaluation parameters derived from the design of experiments (DoE) plotted in ascending order of the associated severity factor (Equation (6.3)). The figure shows the correlation of the parameters (degree of solubilization (*DS*), recovery of arabinoxylan as oligomeric and monomeric xylose and the concentrations of pentoses and acetic acid in the hydrolysate) with the severity factor. However, there are trend breaks that cannot be explained by the influence of the reaction temperature (*T*) and the reaction time (*t*) (i.e., severity factor) alone. The feed dry mass content (*DM*) also has a considerable influence on the results. The following trends can be recognized.

- A *DS* higher than the wheat straw arabinoxylan content can already be achieved with a severity factor of 3.4.
- From a severity factor of 3.7, *DS* continues to increase, but arabinoxylan recovery (especially as oligomers) decreases.
- At equal severity factors, a high *DM* of 60 % (i.e., water content of 40 %) leads to significantly lower solubilization rates (*DS*), recoveries of arabinoxylan (especially as oligomers) and (at severity factors above 3.7) to lower concentrations of non-monomeric xylose in the hydrolysate (run numbers 15, 9, 14, and 7 in Fig. 6.5).
- In comparison (at similar severity factors), a low *DM* of 20 % (i.e., water content of 80 %) leads to higher solubilization rates (*DS*), recoveries of arabinoxylan (especially as oligomers) and concentrations of non-monomeric xylose in the hydrolysate (run numbers 1, 10, 17, and 16 in Fig. 6.5).
- The influence of the *DM* is negligible up to a severity factor of 3.5 and distinct above 3.8.
- The results of run 16 and 17 in Fig. 6.5b suggest that an increase in temperature reduces the concentration of non-monomeric xylose more than an increase in reaction time.
- For the recovery of arabinoxylan as oligomers in the hydrolysate, a severity factor of about 3.7 and a *DM* of 40 wt% (DoE center point conditions) lead to the best results (28.5 ± 2.3 %) with the lowest possible degree of solubilization (36.0 ± 1.1 %) and the highest concentrations of non-monomeric xylose in the hydrolysate (21.3 ± 1.5 g L⁻¹).

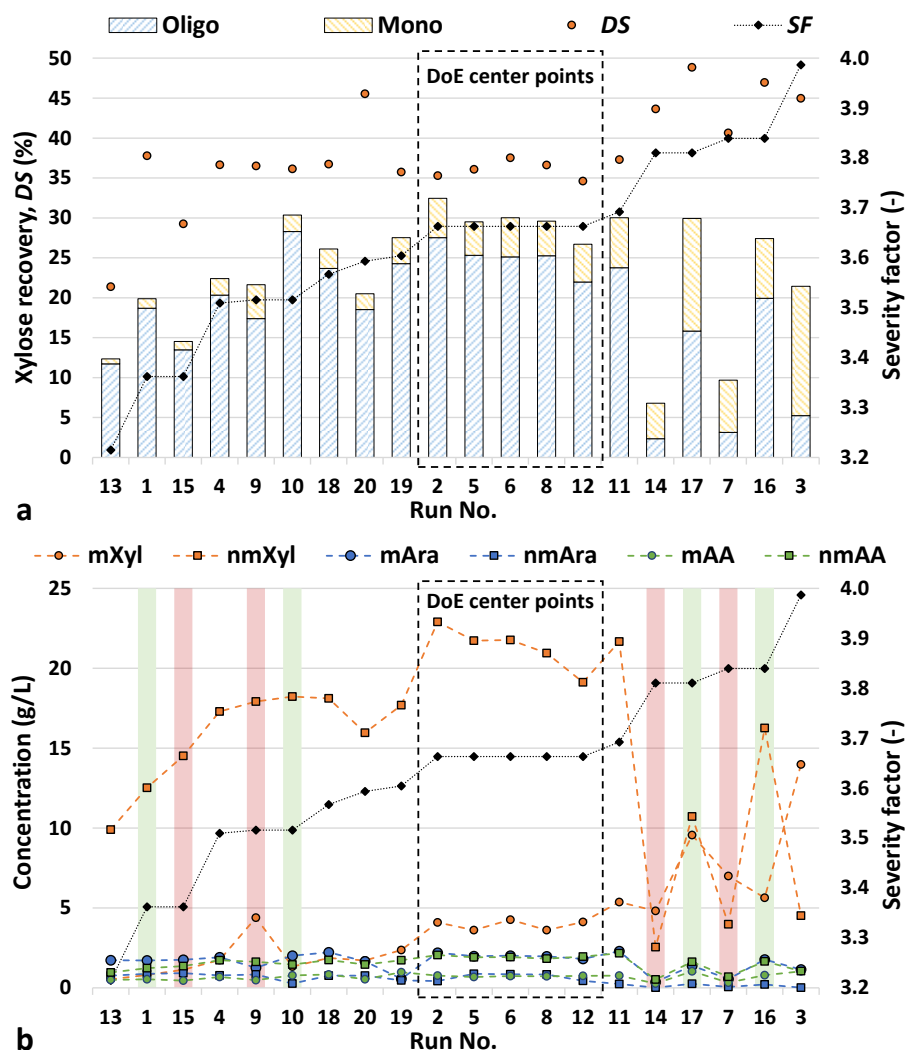


Fig. 6.5: Hydrolysis parameters vs. severity factor: Recovery of xylose oligomers (Oligo; i.e., non-monomeric xylose) and monomers (Mono) related to the total arabinoxylan in wheat straw and degree of solubilization (DS) over the design of experiments (DoE) trial number are plotted on the left (a). Concentrations of xylose (Xyl), arabinose (Ara) and acetic acid (AA) as monomers in the hydrolysate (m; circles) and released from non-monomers (nm; squares) on the left; the runs with 60 % dry mass content (DM) are marked in red, runs with 20 % DM are marked in green (b). All results are listed in ascending order according to the associated severity factor (SF) defined according to Equation (6.3) on the right.

Considering the defined criteria for optimal conditions, experiment run No. 2 provides the most favorable results and is thus selected for compositional analysis. The total xylose recovery in the hydrolysate (related to the total wheat straw arabinoxylan) after autohydrolysis and extraction at a LSR of 3 (section 6.2.2.1) is 32.5 % in this case (of which 27.5 % i.e., relative 85 % is non-monomeric xylose). The degree of solubilization is 35.3 % and the measured concentration of non-monomeric xylose is 22.9 g L⁻¹. The compositional analysis results for the feed wheat straw, the solid (washed) residue and the associated hydrolysate from experimental run No. 2 are shown in Table 6.4.

Table 6.4: Compositional analysis results. The composition of the feed (prepared wheat straw), the washed solid residue and the associated hydrolysate dry mass of the experimental run No. 2 in Fig. 6.5 according to NREL LAP TP-510-42618 (n.d. = not determined; n.i. = not identified).

Unit	Lignin	Arabinoxylan	Acetate	Glucan	Extractables	Ash	n. i.
------	--------	--------------	---------	--------	--------------	-----	-------

Wheat straw	% _{DM}	15.5	27.0	2.2	40.4	9.1	3.3	2.4
Solid residue	% _{DM}	16.9	9.6	0.0	57.2	12.9	2.5	0.9
Hydrolysate	% _{DM}	6.8	66.9	7.1	8.6	n. d.	2.5	3.4
Solubilized*	%	29.2	77.1	100.0 ^c	8.4	8.8	51.1	77.2
Recovery in residue	%	70.8	22.9	0.0	91.6	91.2	48.9	22.8
Recovery in hydrolysate	%	6.3	35.6	46.4	3.0	n. d.	10.7	20.2
Losses ^a	%	22.9	41.5	53.6	5.4	8.8	40.4	57.0
Recovery of * in hydrolysate ^b	%	21.6	46.2	46.4	36.2	n. d.	20.9	26.1

^a Losses relate to the analytically not detected components due the experimental procedure (section 6.2.2.1) as a part of the biomass is washed off and discarded

^b The share of the solubilized component recovered in the hydrolysate by the experimental procedure (section 6.2.2.1)

^c Acetate solubilization can be overestimated due to the high dilution during the determination procedure [47]

The compositional analysis confirms that the actual solubilization of the analyzed components is significantly higher compared to their recovery within the hydrolysate. The solubilization of arabinoxylan as the target fraction reflecting the major part of the hemicellulose in the wheat straw is about 77.1 %. No arabinose can be detected in the solid residue; i.e., a homo-xylan tends to remain undissolved. However, the recovery of solubilized arabinoxylan within the hydrolysate is only 46.2 % (i.e., the extraction efficiency is low). Thus, about 54 % of the solubilized arabinoxylan is not extracted, but remains on the solid residue and is washed off (annex D). The solubilization of cellulose (referred as glucan) is 8.4 %, while 91.6 % remain in the solid residue. The recovery of lignin in the solid residue is 70.8 %. However, only 21.6 % of the solubilized lignin (29.2 % of wheat straw lignin) is recovered in the hydrolysate (corresponds to 6.8 %_{DM} in the hydrolysate) being a significantly lower value compared to the recovery of the solubilized carbohydrates and acetate in the hydrolysate (Table 6.4). The hydrolysate dry mass consists of 66.9 % arabinoxylan. The arabinose-to-xylose ratio (Ara/Xyl) is 0.54 in the native hydrolysate, 0.10 in total after analytical hydrolysis, and 0.02 in soluble oligomers (annex D). Approximately 85 % of the arabinose and 15 % of the xylose in the hydrolysate are present as monomers.

Discussion. The yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}) refers only to xylose and is highly dependent on the efficiency of the extraction after autohydrolysis (Table 6.4). The results in Fig. 6.5 confirm a reasonable experimental design to be established, as an optimum in the design center could be identified (i.e., the smallest standard error and therefore the most reliable results (Fig. 6.4d) are obtained) with regard to the defined evaluation criteria. It has been shown that the dry mass content (DM) and its interactions with the severity factor significantly influence the results and the overall hemicellulose-first concept. Considering the goals of such a concept, biomass solubilization should not be maximized, but rather an optimization with regard to suitable process parameters can lead to a high recovery of non-monomeric xylose at mild hydrolysis conditions (170 °C, 40 % DM ; Fig. 6.5). This can also give rise to synergies in energy consumption of such a hydrothermal concept, which depends to a large extent on the reaction temperature and the water input [23,37].

The compositional analysis is a more appropriate method for evaluating the overall success of the autohydrolysis. The results in Table 6.4 show a high solubilization rate for arabinoxylan of 77 % after steaming at a LSR of 1.5 (40 % DM) without intensive size reduction of the biomass. Such high hemicellulose solubilisation rates are typically achieved with liquid hot water processes running at $LSRs$ of 5 to 10 after intense particle size reduction [8,51,66]. Carvalheiro et al. provide an excellent overview of autohydrolysis studies with a focus on the hemicellulose solubilization [41]. In comparison,

per 100 g wheat straw dry mass, about 20.8 g arabinoxylan can be solubilized in this study. Up to 16.7 g can be obtained as oligomers or soluble polymers in the hydrolysate after chemical-free autohydrolysis. An effective hemicellulose solubilization is also confirmed by the advanced removal of acetate and arabinose from the solid residue, which also cannot always be completely converted in liquid hot water studies [61]. The remaining homogeneous xylan in the solid residue is more difficult to dissolve; in some kinetic studies such results are described as “slow-reacting xylan” with its own kinetic constant [55,56]. The comparatively good arabinoxylan solubilization at low concentrations of monomers and degradation products can be achieved, as the *DM* significantly affects the autohydrolysis at low *LSRs* (Fig. 6.5). One possible explanation for this could be that the preparation of the biomass (section 6.2.2.1) leads to homogeneous wetting (i.e., effective heat and mass transfer) and inorganics removal. Therefore, at 20 to 40 % *DM* and the reduced buffer capacity due to inorganics removal [58], oligomers and polymers from arabinoxylan can be effectively formed, but at low temperatures of 170 °C their degradation rate to monomers and degradation products is low [56]. However, when the *DM* is increased to 60 % or the temperature (*T*) is raised to 175 °C, the concentration and recovery of non-monomeric sugars in the hydrolysate and their degree of acetylation drop considerably (Fig. 6.5b; annex D). Too low a water content may cause heat and mass transport limitations on the biomass surface, potentially leading to locally increased concentrations of reactants or organic acids [57]. Additionally, higher temperatures accelerate carbohydrate degradation by deacetylating dissolved oligomers (annex D).

The detected glucose in the hydrolysate could also partly refer to methylglucuronic acid (i.e., not cellulose based glucan) typically found within the hemicellulose of wheat straw [61]. The analytical methods used (section 6.2.3.2) are unable to separate these two molecules [67]. In this case the actual recovery for hemicellulose would be noticeably higher (than the recovery of arabinoxylan alone) and the glucan solubilization even lower than indicated in Table 6.4.

The solubilization rate of lignin (29.2 %) in Table 6.4 is presumably distorted upwards, as brownish particles are deposited in the washing water (in line with the results of [51,61]). The low recovery of the solubilized lignin in the hydrolysate (21.6 % of the dissolved lignin) suggests that it is not completely dissolved, but is also present in particles and is washed of, which has already been observed in the fixed-bed reactor under similar conditions [17].

Compared to the reference study conducted under similar conditions in a fixed-bed reactor, arabinoxylan solubilization increased by 22 % (from 63.1 % to 77.1 %) [17]. Although the share non-monomeric xylose decreased slightly from 87 to 85 %, the *DM* can be increased to 40 % (*LSR* of 1.5) and the reaction temperature (*T*) reduced from 180 to 170 °C. Low reaction temperatures and *LSRs* represent a significant advantage for a biorefinery concept, as high water and energy demands remain major challenges for autohydrolysis implementation [9,37]. Given the low formation of degradation products (annex D), this represents a promising process intensification.

6.3.6 Overall discussion

The work not only aims to provide a deeper understanding of the interactions during autohydrolysis but also explores a practical concept leveraging these relationships. Since the intensification of autohydrolysis was studied within the framework of a hemicellulose-first biorefinery concept, the key findings relevant to this context are briefly summarized and discussed.

- For a single-stage autohydrolysis, a relatively high non-monomeric xylose recovery at mild reaction conditions and a low liquid-to-solid ratio can be achieved [37,68].
- No or small amounts of relevant degradation products (furfural, HMF and formic acid) could be detected in the hydrolysate at determined optimal hydrolysis conditions (annex D).
- The solid residue appears to be free of acetate and arabinose and consists mainly of glucan and lignin; the latter is partly lost as particles and partly as soluble phenolic compounds.
- After preparation and autohydrolysis, a low-particle and low-lignin hydrolysate is produced, which enables simplified membrane-based product separation [17].
- The cellulose in the solid residue shows high potential for biological utilization (enzymatic or microbial) (annex D). The residue is low in soluble inhibitors such as aldehydes, organic acids and phenolic compounds as they are removed with the liquid hydrolysate [7,69].

The systematic investigation of autohydrolysis with saturated steam enables the promising adaptation of key parameters (T , t , DM) for wheat straw hemicellulose valorization. Leveraging the interactions of these parameters enables a high recovery of non-monomeric xylose at low water input while avoiding elevated reaction temperatures. A hemicellulose-first concept is particularly suited to these conditions, as it inherently avoids harsh reaction conditions. Intensifying autohydrolysis, particularly in terms of energy and water demand, is an important challenge for its industrial implementation [37,70]. The results demonstrate that hemicellulose potential can be utilized more effectively by avoiding energy-intensive feedstock preparation (e.g., irradiation or grinding), resource-intensive auxiliary materials (e.g., chemicals or enzymes) high water consumption and excess waste generation [17,23]. If the results and the operation with saturated steam at low water content are validated in continuous mode, this concept could effectively address critical challenges for lignocellulose biorefineries [9,70].

6.4 Conclusion

A hemicellulose-first approach offers significant benefits for wheat straw biorefineries by effectively valorizing pentose-based hemicellulose while simultaneously fractionating lignocellulose under mild conditions (165 to 175 °C). Autohydrolysis presents vast potential as a fractionation mechanism for utilizing wheat straw in a hemicellulose-first concept, as it relies solely on water and energy as auxiliaries. The use of saturated steam, without subsequent explosion, can achieve comparable results to subcritical liquid hot water while significantly reducing water input (liquid-to-solid ratios of 0.7 to 4). Considering the interactions between reaction temperature, reaction time, and dry mass content allows for the reduction of the liquid-to-solid ratio in autohydrolysis to below 2, while still achieving high solubilization of arabinoxylan (77 %), along with high recoveries (over 80 %) and concentrations (over 22 g L⁻¹) of oligomers in the hydrolysate. Intensifying autohydrolysis can enhance a hemicellulose-first concept by increasing non-monomeric arabinoxylan yield (16.7 % of wheat straw),

reducing reaction temperature (170 °C) and minimizing degradation products (furfural and HMF below the determination limit). Dry mass content, along with the severity factor, significantly influences autohydrolysis at low liquid-to-solid ratios, showing that a high water content in the reactor is not necessary for a high recovery of arabinoxylan oligomers. Prewashing the biomass at higher temperatures (over 40 °C), combined with energy input via saturated steam, likely creates favorable reaction conditions on the biomass surface. The findings emphasize the potential for optimizing autohydrolysis at low water input, offering practical applications in biorefineries. Future studies could further validate these results under continuous operation to support industrial implementation.

References

- [1] Z. Zhou, D. Liu, X. Zhao, Conversion of lignocellulose to biofuels and chemicals via sugar platform: An updated review on chemistry and mechanisms of acid hydrolysis of lignocellulose, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 146 (2021) 111169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111169>.
- [2] L.R. Lynd, G.T. Beckham, A.M. Guss, L.N. Jayakody, E.M. Karp, C. Maranas, R.L. McCormick, D. Amador-Noguez, Y.J. Bomble, B.H. Davison, C. Foster, M.E. Himmel, E.K. Holwerda, M.S. Laser, C.Y. Ng, D.G. Olson, Y. Román-Leshkov, C.T. Trinh, G.A. Tuskan, V. Upadhyay, D.R. Vardon, L. Wang, C.E. Wyman, Toward low-cost biological and hybrid biological/catalytic conversion of cellulosic biomass to fuels, *Energy & Environmental Science* 15 (2022) 938–990. <https://doi.org/10.1039/D1EE02540F>.
- [3] W.Y. Cheah, R. Sankaran, P.L. Show, Tg. Ibrahim, Tg. Nilam Baizura, K.W. Chew, A. Culaba, J.-S. Chang, Pretreatment methods for lignocellulosic biofuels production: current advances, challenges and future prospects, *Biofuel Research Journal* 7 (2020) 1115–1127. <https://doi.org/10.18331/BRJ2020.7.1.4>.
- [4] H. Etzold, L. Röder, K. Oehmichen, R. Nitzsche, Technical design, economic and environmental assessment of a biorefinery concept for the integration of biomethane and hydrogen into the transport sector, *Bioresource Technology Reports* 22 (2023) 101476. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101476>.
- [5] T. Lassmann, P. Kravanja, A. Friedl, Simulation of the downstream processing in the ethanol production from lignocellulosic biomass with ASPEN Plus® and IPSEpro, *Energy, Sustainability and Society* 4 (2014). <https://doi.org/10.1186/s13705-014-0027-3>.
- [6] L.F. Andersen, S. Parsin, O. Lüdtke, M. Kaltschmitt, Biogas production from straw—the challenge feedstock pretreatment, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2020) 379–402. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y>.
- [7] M. Scherzinger, M. Kaltschmitt, Thermal pre-treatment options to enhance anaerobic digestibility – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137 (2021) 110627. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110627>.
- [8] H.A. Ruiz, M. Conrad, S.-N. Sun, A. Sanchez, G.J.M. Rocha, A. Romani, E. Castro, A. Torres, R.M. Rodríguez-Jasso, L.P. Andrade, I. Smirnova, R.-C. Sun, A.S. Meyer, Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 299 (2020) 122685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>.
- [9] H.A. Ruiz, W.G. Sganzerla, V. Larnaudie, R.J. Veersma, G. van Erven, Shiva, L.J. Ríos-González, R.M. Rodríguez-Jasso, G. Rosero-Chasoy, M.D. Ferrari, M.A. Kabel, T. Forster-Carneiro, C. Lareo, Advances in process design, techno-economic assessment and environmental aspects for hydrothermal pretreatment in the fractionation of biomass under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 369 (2023) 128469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128469>.
- [10] Y. Yu, J. Wu, X. Ren, A. Lau, H. Rezaei, M. Takada, X. Bi, S. Sokhansanj, Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 154 (2022) 111871. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111871>.

- [11] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>.
- [12] M.F. Qaseem, H. Shaheen, A.-M. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144 (2021) 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
- [13] T. Scapini, M.S.N. Dos Santos, C. Bonatto, J.H.C. Wancura, J. Mulinari, A.F. Camargo, N. Klanovicz, G.L. Zobot, M.V. Tres, G. Fongaro, H. Treichel, Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery, *Bioresource Technology* 342 (2021) 126033. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126033>.
- [14] W. Arts, K. van Aelst, E. Cooreman, J. van Aelst, S. van den Bosch, B.F. Sels, Stepping away from purified solvents in reductive catalytic fractionation: a step forward towards a disruptive wood biorefinery process, *Energy & Environmental Science* 16 (2023) 2518–2539. <https://doi.org/10.1039/D3EE00965C>.
- [15] M.M. Abu-Omar, K. Barta, G.T. Beckham, J.S. Luterbacher, J. Ralph, R. Rinaldi, Y. Román-Leshkov, J.S.M. Samec, B.F. Sels, F. Wang, Guidelines for performing lignin-first biorefining, *Energy & Environmental Science* 14 (2021) 262–292. <https://doi.org/10.1039/D0EE02870C>.
- [16] J. Cheng, T. Chen, X. Liu, X. Zhou, Y. Zhan, C. Huang, G. Fang, C. Huang, A lignin-first biorefinery by integrated deep eutectic solvents towards formaldehyde-free plywood adhesive and monomeric sugars, *Chemical Engineering Journal* 499 (2024) 155980. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155980>.
- [17] S. Parsin, M. Kaltschmitt, Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration - A novel approach, *Bioresource Technology* 393 (2023) 130071. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130071>.
- [18] D. Sun, Z.-W. Lv, J. Rao, R. Tian, S.-N. Sun, F. Peng, Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review, *Carbohydrate Polymers* 281 (2022) 119050. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119050>.
- [19] L. Santibáñez, C. Henríquez, R. Corro-Tejeda, S. Bernal, B. Armijo, O. Salazar, Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers* 251 (2021) 117118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117118>.
- [20] C. Amorim, S.C. Silvério, K.L.J. Prather, L.R. Rodrigues, From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides, *Biotechnology Advances* 37 (2019) 107397. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [21] D.S. Naidu, S.P. Hlangothi, M.J. John, Bio-based products from xylan: A review, *Carbohydrate Polymers* 179 (2018) 28–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.064>.
- [22] L. Perez-Cantu, A. Schreiber, F. Schütt, B. Saake, C. Kirsch, I. Smirnova, Comparison of pretreatment methods for rye straw in the second generation biorefinery: Effect on cellulose, hemicellulose and lignin recovery, *Bioresource Technology* 142 (2013) 428–435. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.054>.
- [23] S. Parsin, M. Scherzinger, M. Kaltschmitt, Energy-related assessment of a hemicellulose-first concept - debottlenecking of a hydrothermal wheat straw biorefinery (2024). <https://doi.org/10.20944/preprints202412.0433.v1>.

- [24] L.C. Ferreira, P.J. Nilsen, F. Fdz-Polanco, S.I. Pérez-Elvira, Biomethane potential of wheat straw: Influence of particle size, water impregnation and thermal hydrolysis, *Chemical Engineering Journal* 242 (2014) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.041>.
- [25] H.H. Brownell, J.N. Saddler, Steam pretreatment of lignocellulosic material for enhanced enzymatic hydrolysis, *Biotechnology and Bioengineering* 29 (1987) 228–235. <https://doi.org/10.1002/bit.260290213>.
- [26] H.A. Ruiz, M. Galbe, G. Garrote, D.M. Ramirez-Gutierrez, E. Ximenes, S.-N. Sun, D. Lachos-Perez, R.M. Rodríguez-Jasso, R.-C. Sun, B. Yang, M.R. Ladisch, Severity factor kinetic model as a strategic parameter of hydrothermal processing (steam explosion and liquid hot water) for biomass fractionation under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 342 (2021) 125961. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125961>.
- [27] R.P. Overend, E. Chornet, Fractionation of lignocellulosics by steam-aqueous pretreatments, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 321 (1987) 523–536. <https://doi.org/10.1098/rsta.1987.0029>.
- [28] M.S. Tunc, Effect of Liquid to Solid Ratio on Autohydrolysis of Eucalyptus globulus Wood Meal, *BioResources* 9 (2014). <https://doi.org/10.15376/biores.9.2.3014-3024>.
- [29] A. Ferrer, A. Requejo, A. Rodríguez, L. Jiménez, Influence of temperature, time, liquid/solid ratio and sulfuric acid concentration on the hydrolysis of palm empty fruit bunches, *Bioresource Technology* 129 (2013) 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.081>.
- [30] J.Y. Zhu, X.J. Pan, Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4992–5002. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.007>.
- [31] H.A. Ruiz, D.S. Ruzene, D.P. Silva, M.A. Quintas, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Evaluation of a hydrothermal process for pretreatment of wheat straw—effect of particle size and process conditions, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86 (2011) 88–94. <https://doi.org/10.1002/jctb.2518>.
- [32] H.L. Chum, D.K. Johnson, S.K. Black, R.P. Overend, Pretreatment-Catalyst effects and the combined severity parameter, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 24-25 (1990) 1–14. <https://doi.org/10.1007/BF02920229>.
- [33] M. Pedersen, A.S. Meyer, Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening, *New Biotechnology* 27 (2010) 739–750. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2010.05.003>.
- [34] D. Gallegos, H. Wedwitschka, L. Moeller, A. Zehndorf, W. Stinner, Effect of particle size reduction and ensiling fermentation on biogas formation and silage quality of wheat straw, *Bioresource Technology* 245 (2017) 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.137>.
- [35] L. Kratky, T. Jirout, Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production, *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011) 391–399. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>.
- [36] A. Kruse, N. Dahmen, Water – A magic solvent for biomass conversion, *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>.
- [37] F. Shen, C. He, Y. Wang, J. Xu, M. Huang, L. Zhao, J. Hu, D. Tian, F. Shen, Revealing the intensification effect of circulating hydrothermal pretreatment: A sustainable route for biorefinery, *Chemical Engineering Journal* 497 (2024) 154931. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154931>.

- [38] F. Carvalheiro, Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain, *Bioresource Technology* 91 (2004) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00148-2).
- [39] P. Yue, Y. Hu, R. Tian, J. Bian, F. Peng, Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: A review, *Bioresource Technology* 343 (2022) 126075. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126075>.
- [40] T.R. Sarker, F. Pattnaik, S. Nanda, A.K. Dalai, V. Meda, S. Naik, Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis, *Chemosphere* 284 (2021) 131372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131372>.
- [41] F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F. Gírio, P. Moniz, Hydrothermal/Liquid Hot Water Pretreatment (Autohydrolysis): A Multipurpose Process for Biomass Upgrading, in: S.I. Mussatto (Ed.), *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 315–347.
- [42] M.E. Vallejos, M.D. Zambon, M.C. Area, A.A.S. Da Curvelo, Low liquid-solid ratio fractionation of sugarcane bagasse by hot water autohydrolysis and organosolv delignification, *Industrial Crops and Products* 65 (2015) 349–353. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.11.018>.
- [43] M.E. Vallejos, M.D. Zambon, M.C. Area, A.A. da Silva Curvelo, Low liquid–solid ratio (LSR) hot water pretreatment of sugarcane bagasse, *Green Chemistry* 14 (2012) 1982. <https://doi.org/10.1039/c2gc35397k>.
- [44] W.-H. Chen, S. Nižetić, R. Sirohi, Z. Huang, R. Luque, A. M Papadopoulos, R. Sakthivel, X. Phuong Nguyen, A. Tuan Hoang, Liquid hot water as sustainable biomass pretreatment technique for bioenergy production: A review, *Bioresource Technology* 344 (2022) 126207. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126207>.
- [45] F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research* (2008) 849–864.
- [46] Y. Luo, Z. Li, X. Li, X. Liu, J. Fan, J.H. Clark, C. Hu, The production of furfural directly from hemicellulose in lignocellulosic biomass: A review, *Catalysis Today* 319 (2019) 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.042>.
- [47] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, D. Templeton, and D. Crocker: NREL, Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: April 2008; Revision Date: July 2011 (Version 07-08-2011) (2011).
- [48] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton: NREL, Determination of Extractives in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date 7/17/2005 (2008).
- [49] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., DIN EN ISO 18122:2016-03, Biogene Festbrennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes (ISO_18122:2015); Deutsche Fassung EN_ISO_18122:2015, Beuth Verlag GmbH, Berlin, 2016.
- [50] H. Diedrich, A. Stahl, H. Frerichs, NCHS-Elementaranalyse: M02.001, 2019. <https://www.tuhh.de/zentrallabor/methoden/ac-methoden/m02001.html> (accessed 14 October 2024).
- [51] F. Carvalheiro, T. Silva-Fernandes, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153 (2009) 84–93. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8448-0>.

- [52] M.J. Cocero, Á. Cabeza, N. Abad, T. Adamovic, L. Vaquerizo, C.M. Martínez, M.V. Pazo-Cepeda, Understanding biomass fractionation in subcritical & supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids* 133 (2018) 550–565. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.012>.
- [53] A.M. Rahmani, P. Gahlot, K. Moustakas, A.A. Kazmi, C. Shekhar Prasad Ojha, V.K. Tyagi, Pretreatment methods to enhance solubilization and anaerobic biodegradability of lignocellulosic biomass (wheat straw): Progress and challenges, *Fuel* 319 (2022) 123726. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123726>.
- [54] A. Mittal, S.G. Chatterjee, G.M. Scott, T.E. Amidon, Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 3031–3041. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.03.011>.
- [55] D. Nabarlantz, X. Farriol, D. Montané, Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 4124–4131. <https://doi.org/10.1021/ie034238i>.
- [56] S. Liu, Woody biomass: Niche position as a source of sustainable renewable chemicals and energy and kinetics of hot-water extraction/hydrolysis, *Biotechnology Advances* 28 (2010) 563–582. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.05.006>.
- [57] A. Xia, Z. Deng, T. Qin, X. Zhu, Y. Huang, X. Zhu, Q. Liao, A reaction–diffusion coupled kinetic model for hydrothermal acid pretreatment of wheat straw, *Chemical Engineering Journal* 486 (2024) 150198. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150198>.
- [58] C. Huang, X. Wu, Y. Huang, C. Lai, X. Li, Q. Yong, Prewashing enhances the liquid hot water pretreatment efficiency of waste wheat straw with high free ash content, *Bioresource Technology* 219 (2016) 583–588. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.018>.
- [59] S. Liu, H. Lu, R. Hu, A. Shupe, L. Lin, B. Liang, A sustainable woody biomass biorefinery, *Biotechnology Advances* 30 (2012) 785–810. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.013>.
- [60] A. Singhal, C. Roslander, A. Goel, A. Ismailov, B. Erdei, O. Wallberg, J. Konttinen, T. Joronen, Combined leaching and steam explosion pretreatment of lignocellulosic biomass for high quality feedstock for thermochemical applications, *Chemical Engineering Journal* 489 (2024) 151298. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.151298>.
- [61] D. Nabarlantz, A. Ebringerová, D. Montané, Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides, *Carbohydrate Polymers* 69 (2007) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.020>.
- [62] X. Wu, W. Tang, C. Huang, C. Huang, C. Lai, Q. Yong, The effects of exogenous ash on the autohydrolysis and enzymatic hydrolysis of wheat straw, *Bioresource Technology* 286 (2019) 121411. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121411>.
- [63] R. Vegas, Alonso, Jose, L., H. Dominguez, Parajo, Juan, C., Manufacture and Refining of Oligosaccharides from Industrial Solid Wastes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie049289>.
- [64] L. Lehedé, C. Henríquez, C. Carú, A. Córdova, R.T. Mendonça, O. Salazar, Xylan extraction from hardwoods by alkaline pretreatment for xylooligosaccharide production: A detailed fractionation analysis, *Carbohydrate Polymers* 302 (2023) 120381. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.120381>.

- [65] J. Werkelin, B.-J. Skrifvars, M. Zevenhoven, B. Holmbom, M. Hupa, Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels, *Fuel* 89 (2010) 481–493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.005>.
- [66] D. Kim, J.-H. Yu, K.-S. Hong, C.-D. Jung, H. Kim, J. Kim, S. Myung, Green production of low-molecular-weight xylooligosaccharides from oil palm empty fruit bunch via integrated enzymatic polymerization and membrane separation for purification, *Separation and Purification Technology* 293 (2022) 121084. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121084>.
- [67] B. Lai, M. Plan, M. Hodson, J. Krömer, Simultaneous Determination of Sugars, Carboxylates, Alcohols and Aldehydes from Fermentations by High Performance Liquid Chromatography, *Fermentation* 2 (2016) 6. <https://doi.org/10.3390/fermentation2010006>.
- [68] A.T. Hoang, X.P. Nguyen, X.Q. Duong, Ü. Ağbulut, C. Len, P.Q.P. Nguyen, M. Kchaou, W.-H. Chen, Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: Characteristics and challenges, *Bioresource Technology* 385 (2023) 129398. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129398>.
- [69] S. Periyasamy, J. Beula Isabel, S. Kavitha, V. Karthik, B.A. Mohamed, D.G. Gizaw, P. Sivasanmugam, T.M. Aminabhavi, Recent advances in consolidated bioprocessing for conversion of lignocellulosic biomass into bioethanol – A review, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 139783. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139783>.
- [70] N. Singh, R.R. Singhanian, P.S. Nigam, C.-D. Dong, A.K. Patel, M. Puri, Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives, *Bioresource Technology* 344 (2022) 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.

7. Ergebnissynthese

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist es, ein gemäß dem Stand der Technik vorteilhaftes Konzept für die Nutzbarmachung von Weizenstroh-Lignocellulose zu erarbeiten, das ökonomisch tragfähig ist und zu einer Kreislaufwirtschaft beiträgt (Kapitel 2.1). Im Sinne dieser Zielstellung sollen zudem eine Reihe von Randbedingungen eingehalten werden, die in Kapitel 1.3 beschrieben sind.

Für die Bearbeitung dieser übergeordneten Zielsetzung werden in Kapitel 2.1 Teilziele mit Bezug auf die Lösung dieser Herausforderungen und die Beantwortung der noch offenen Forschungsfragen formuliert. Aspekte dieser Teilziele werden dann im Rahmen von Publikationen bzw. in Kapiteln dieser Arbeit (Kapitel 3 bis 6) vertieft untersucht. Im Folgenden werden die in diesen Kapiteln singular dargestellt Ergebnisse im Gesamtkontext der zu beantwortenden Fragen eingeordnet und jeweils ein Fazit im Hinblick auf die übergeordnete Zielsetzung formuliert.

7.1 Techno-ökonomische Analyse der Strohvorbehandlung

Für eine Analyse und Bewertung effektiver Vorbehandlungsoptionen für Weizenstroh werden diese in einem Konzept zur Bereitstellung von Biogas als primärem Produkt der entsprechenden Bioraffinerie anhand technischer und ökonomischer Parameter (Kapitel 3) untersucht. Eine systematische Untersuchung exemplarisch für Biogas als Primärprodukt wird dabei als zielführend angesehen, da für die Bereitstellung dieses Bioraffinerie-Produktes der eingesetzte Biomassestrom / der Feedstock (hier: Weizenstroh) vollständig und ohne spezifische Prozessschritte (in der Primärraffination oder der Sekundärraffination nach Abb. 1.2) für Cellulose, Lignin oder Hemicellulose betrachtet werden kann. Somit können die ausgewählten Behandlungsmethoden und ihre Auswirkungen direkt verglichen und ihre Eignung anhand der definierten Bewertungsparameter bewertet werden. Hierbei beschränken sich die systematische Untersuchung und der Vergleich auf die Vorbehandlungsmethoden Hammermühle (HM), Dampfexplosion (SE) und alkalische Imprägnierung (AI) nach dem aktuellen (heutigen) Stand der Technik. Die biologische Abbaubarkeit⁵ der Lignocellulose zu Biogas wird dabei als ein relatives Maß für die Desintegration / den Aufschluss der Lignocellulosestruktur angesehen, die beispielsweise auch für eine Fraktionierung des Rohstoffs Weizenstroh notwendig ist. Dabei weist die biologische Abbaubarkeit (hier: zu Biogas) unter den untersuchten Bedingungen methodenübergreifend eine Korrelation mit der Intensität der Vorbehandlung (d. h. spezifischer Energieeintrag oder (erweiterter) Schweregrad⁶ bei thermochemischen Verfahren) auf; diese Vorbehandlungs-Intensität ist somit eine repräsentative Kennzahl für eine mögliche Ausbeute ausgewählter Fraktionen des eingesetzten Lignocellulose-Rohstoffs (z. B. Cellulose und Hemicellulose). Eine maximale biologische Abbaubarkeit – und damit eine maximale Nutzung der eingesetzten Lignocellulose – ist im hier untersuchten Fall einer Biogaserzeugung die Zielgröße. Da im Rahmen der Untersuchung der Pro-

⁵ Die biologische Abbaubarkeit (eng. Biodegradability - *BD*) ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis von experimentell ermitteltem Methanpotenzial zum theoretischen Methanpotenzial (in Abhängigkeit der Zusammensetzung) nach Gleichung (3.1)

⁶ Der Schweregrad (eng. Severity Factor - *SF*) ist ein empirischer Parameter, der den Einfluss von Reaktionstemperatur und -zeit bei hydrothermischen Prozessen erfasst und quantifiziert. Der Schweregrad für die Behandlung von Lignocellulose wird nach der empirisch bestimmten Korrelation in Gleichung (3.3) berechnet.

zessaufwand und die benötigte Energie sowie die eingesetzten Hilfsstoffe in (Vorbehandlungs-)Kosten und die jeweilige Biogasausbeute in Erlösen resultieren, lassen sich die Vor- und Nachteile der Verfahren ökonomisch quantifizieren und nach einer Analyse der Gestehungskosten für das Hauptprodukt vergleichen. Diese techno-ökonomische Analyse liefert damit sowohl Bewertungsparameter für die Bereitstellung, Vorbehandlung und Nutzung des Rohstoffes (ab der Ernte) als auch Anhaltspunkte für die benötigten Hilfsstoffe sowie die bei der Vorbehandlung eingesetzte thermische und elektrische Energie (Kapitel 3).

Teilziel. Im Rahmen der Zielsetzung wurde Folgendes als erstes Teilziel definiert: *Analyse und Bewertung gängiger Vorbehandlungsmethoden für Weizenstroh und Ableitung von Anforderungen an ein alternatives (optimiertes) Nutzungskonzept im Hinblick auf die identifizierten Herausforderungen in Kapitel 1.3.*

Nach der zugrundeliegenden Hypothese kann mit einer techno-ökonomischen Analyse bewertet werden, welche Verfahren geeignet sind, um die Lignocellulosestruktur von Weizenstroh bei der Vorbehandlung effektiv für die anschließende Nutzung (hier: Biogaserzeugung) vorzubereiten / aufzuschließen. Zudem können daraus die jeweiligen Vor- und Nachteile sowie resultierende Anforderungen an ein geeignetes Nutzungskonzept abgeleitet werden.

Vorgehen. Die Vorgehensweise für die Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen zeigt schematisch Abb. 7.1; die dabei angewandten Untersuchungsmethoden sind in Kapitel 3 ausführlich beschrieben. Ausgehend von einer Datenerhebung werden demnach zunächst sowohl die Zusammensetzung als auch wesentliche Eigenschaften von Weizenstroh untersucht und die daraus resultierenden, auf dem Stand der Technik basierenden Nutzungsmöglichkeiten analysiert. Notwendige Prozessschritte, ihre jeweiligen Vor- und Nachteile sowie die daraus resultierenden Auswirkungen werden im Kontext der beispielhaften Bereitstellung von Biogas aus Weizenstroh evaluiert. Die drei Vorbehandlungsmöglichkeiten (mechanische, thermische und chemische Vorbehandlung) werden detailliert diskutiert und ihre Vor- und Nachteile umfassend gegenübergestellt. Für eine fundierte Untersuchung der Bereitstellung von Biogas aus Weizenstroh mit den unterschiedlichen Vorbehandlungsverfahren wird eine Bewertungsmethode und ein entsprechendes Bezugssystem erarbeitet. Für eine ausgehend davon realisierte techno-ökonomische Bewertung werden geeignete Bewertungsparameter definiert und die dafür benötigten Annahmen begründet getroffen. Eine durchgeführte konkrete Fallstudie sieht eine Anlage zur Bereitstellung von elektrischer Energie (Strom) aus Biogas im Maßstab von 0,5 bis 5,0 MW elektrischer Leistung mit einer ausschließlich mechanischen (Hammermühle), einer thermischen (Dampfexplosion) und einer chemischen (alkalische Imprägnierung) Strohvorbereitung vor. Die Auswirkungen dieser Verfahren auf die nachfolgenden Prozessschritte werden untersucht und bewertet, um daraus potenzielle Anforderungen für ein alternatives Nutzungskonzept abzuleiten. Für alle untersuchten Verfahren und die unterschiedlichen Anlagengrößen werden mithilfe technischer und ökonomischer Parameter die Investitionsausgaben, die Betriebskosten und die Erlöse nach Kapitel 3.3 und 3.4 bestimmt. Ferner werden für alle betrachteten Fälle die Anteile der untersuchten Prozessschritte Bereitstellung, Vorbehandlung und Fermentation an den Gesamtkosten und die relativen Anteile der Nebenprodukte (Wärme und Dünger) an den Erlösen ermittelt. Durch eine Gegenüberstellung der untersuchten Varianten und einen Vergleich der Bewertungsparameter werden potenzielle Möglichkeiten zur Optimierung von Prozessschritten und ihren Kombinationen identifiziert. Auch werden Sensitivitätsanalysen der Stromgestehungskosten als Funktion wichtiger

technischer und ökonomischer Parameter durchgeführt, um ausgehend davon wesentliche systembestimmende Einflussparameter identifizieren zu können. In der Summe dienen die Ergebnisse als Grundlage für die Erarbeitung von Anforderungen, Kriterien (Minimierung, Maximierung oder Optimierung von relevanten Parametern) und Kennzahlen für ein alternatives Nutzungskonzept für Weizenstroh unter Berücksichtigung der aufgezeigten Herausforderungen (Kapitel 1.3) und der definierten Zielsetzung (Kapitel 2.1).

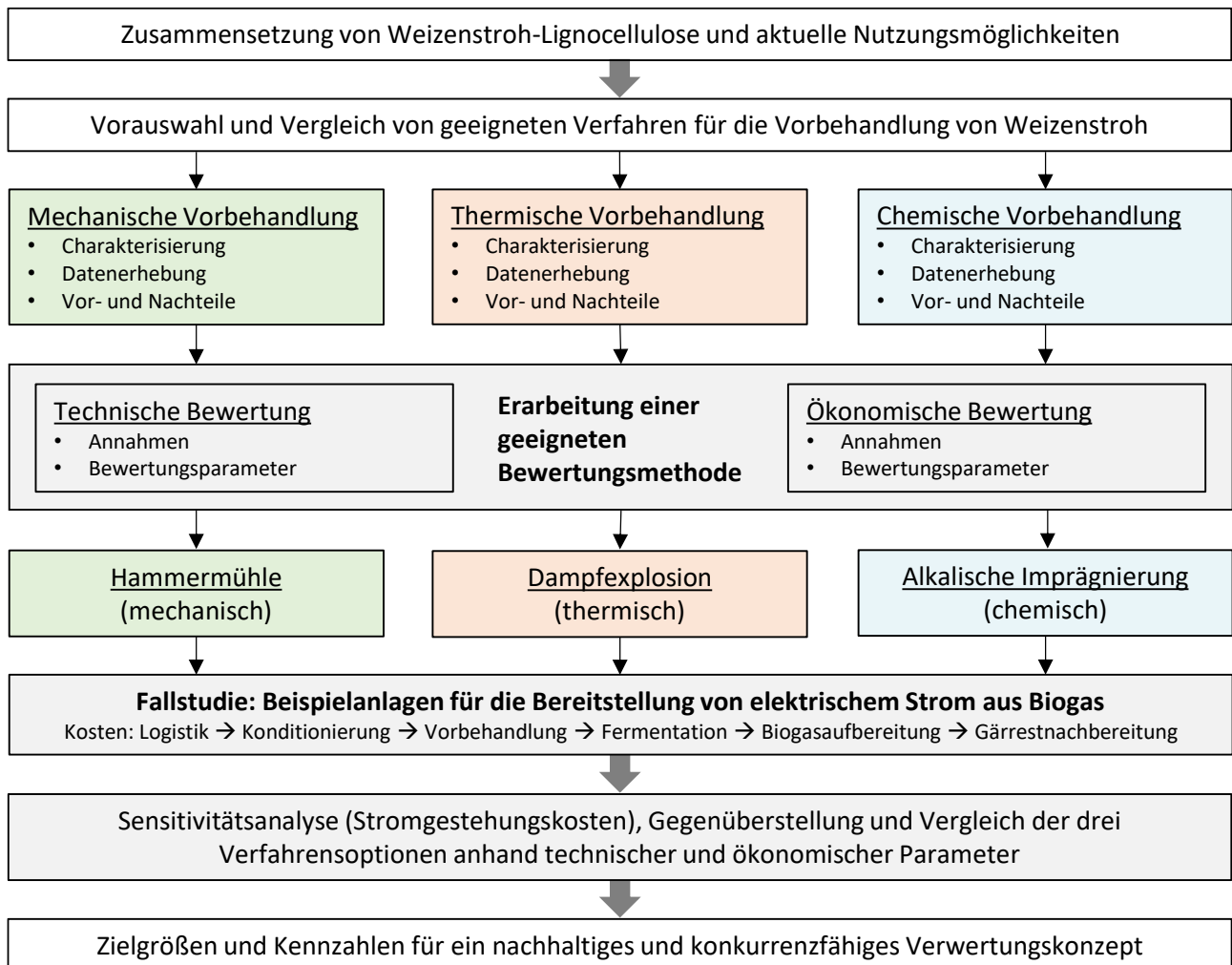


Abb. 7.1: Vorgehensweise bei der techno-ökonomischen Bewertung von geeigneten Vorbehandlungsverfahren für Weizenstroh und der Ableitung von Zielgrößen. Die drei untersuchten Vorbehandlungsverfahren sind farblich gekennzeichnet (grün - mechanisch, orange - thermisch, blau - chemisch). Die Elemente der techno-ökonomischen Bewertungsmethode sind grau unterlegt. Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss, die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar.

Ergebnisse. Im Rahmen der Untersuchungen in Kapitel 3 werden Konzepte zur Verarbeitung und Nutzung von Weizenstroh-Lignocellulose – mit einem Schwerpunkt auf der Vorbehandlung – erarbeitet. Tabelle 7.1 zeigt die entsprechenden Ergebnisse der techno-ökonomischen Analyse der untersuchten Vorbehandlungsmethoden. Für die drei Optionen und jeweils vier Anlagengrößen (0,5 bis 5,0 MW elektrischer Leistung) sind dort die entsprechenden Annuitäten für die Investitionsausgaben,

die Betriebskosten und die Erlöse gelistet. Aus Vergleichsgründen ist zusätzlich der Return on Investment (ROI = Erlöse / Kosten) als Verhältnis von jährlichen Erlösen und Kosten⁷ angegeben. Zudem sind die Anteile der Rohstoffbereitstellung, der Vorbehandlung und der Fermentation an den jährlichen Gesamtkosten dargestellt; dies gilt auch für die Anteile der Erlöse durch die Nebenprodukte Wärme⁸ und Gärrest⁹.

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Analyse der Vorbehandlungskonzepte anhand ökonomischer Faktoren über der Anlagengröße (in MW elektrischer Leistung). Gegenüberstellung der Gesteungskosten für das primäre Produkt elektrischer Strom (hier: aus Biogas, bereitgestellt durch ein / mehrere Blockheizkraftwerke (BHKW)) und die jährlichen Investitionsausgaben, Betriebskosten, Erlöse sowie der relativen Anteile nach ihrer Zusammensetzung. Der Return on Investment (ROI) ist definiert als Erlöse durch Kosten.

	MW	Hammermühle				Dampfexplosion				Alkali Imprägnierung			
		0,5	1,0	2,5	5,0	0,5	1,0	2,5	5,0	0,5	1,0	2,5	5,0
Gesteungskosten	€/kWh	0,059	0,035	0,020	0,017	0,221	0,166	0,132	0,118	0,159	0,110	0,085	0,073
Investitionsausgaben	M€/a	0,18	0,29	0,57	1,10	0,36	0,64	1,42	2,80	0,27	0,44	0,92	1,74
Betriebskosten	M€/a	0,25	0,32	0,50	0,84	0,67	0,92	1,62	2,85	0,58	0,81	1,47	2,60
Erlöse	M€/a	0,60	1,11	2,50	5,09	0,59	1,10	2,50	5,14	0,67	1,25	2,82	5,78
ROI	-	1,4	1,8	2,3	2,6	0,6	0,7	0,8	0,9	0,8	1,0	1,2	1,3
Kosten													
Bereitstellung	%	31	38	46	50	16	20	23	26	19	23	27	31
Vorbehandlung	%	34	21	11	6	68	60	55	53	61	52	46	42
Fermentation	%	35	41	44	45	18	21	22	23	21	25	26	27
Erlöse													
Biogas	%	31	34	38	40	42	45	50	52	35	38	42	44
Gärrest	%	39	38	37	35	41	41	40	38	36	36	35	33
Wärme	%	30	28	25	24	17	14	10	10	29	26	23	23

Für die ausschließlich *mechanische Vorbehandlung* (Hammermühle) von Weizenstroh lassen sich die Ergebnisse wie folgt zusammenfassen.

- Die niedrigsten Investitionsausgaben und Betriebskosten lassen sich infolge des technisch wenig komplexen Prozessdesigns und der gut skalierbaren Prozessschritte (d. h. industriell etablierte Apparate mit relativ niedrigen Investitionsvolumina) mit mechanischen Verfahren erreichen.
- Bedingt durch die vergleichsweise geringe Produktausbeute in Bezug auf die Kohlenhydrate (d. h. die am wenigsten effektive Ausnutzung des Rohstoffpotenzials) werden bei einer ausschließlich mechanischen Vorbehandlung vergleichsweise geringe Biogas-Erlöse erzielt.
- Zwar werden Kostenvorteile in Bezug auf die Investitionen und die Betriebskosten bei der Biogasproduktion deutlich, jedoch führt die höchste spezifische Nachfrage nach elektrischer Energie (mit der geringsten Biogasausbeute im Vergleich) zu der im Vergleich aller drei Konzepte geringsten Nettostrombereitstellung.

⁷ Es werden die Kosten für die Rohstoffbereitstellung (Weizenstroh, Logistik, Konditionierung), Vorbehandlung, Fermentation, Biogasaufbereitung und Gärrestnachbereitung entsprechend Kapitel 3.3 ermittelt.

⁸ Nebenprodukt bei der Verstromung des Biogases im Blockheizkraftwerk (Kapitel 3.4).

⁹ Feststoffrest nach der Fermentation für den Einsatz als Düngemittel. Die Düngemittelerlöse werden hierbei über den Wert der im Feststoffrest enthaltenen anorganischen Nährstoffe geschätzt (Kapitel 3.4).

In Bezug auf die *thermische Vorbehandlung* der eingesetzten Lignocellulose mittels Dampfexplosion lassen sich die nachfolgend diskutierten Erkenntnisse ableiten.

- Bedingt durch die infolge der Dampfexplosion erreichbare relativ hohe biologische Abbaubarkeit und die dadurch mögliche hohe Biogasausbeute (auch ohne intensive Vorbereitung und Zerkleinerung) sind hohe potenzielle Erlöse möglich.
- Hohe spezifische Betriebskosten werden durch die hohe spezifische Nachfrage nach thermischer Energie (vor allem an Hochtemperaturwärme) dieser Vorbehandlungsoption und einem entsprechend hohen Personalbedarf für das Umsetzen des relativ hohen technischen Aufwandes ermittelt.
- Eine aufwändige und teure Technologie – wie die der Dampfexplosion – bedingt hohe Investitionen; hinzu kommen die ausbleibenden Skaleneffekte infolge einer nur eingeschränkten / kaum möglichen Skalierbarkeit von Apparaten, mit denen die Dampfexplosion für Stroh realisiert werden kann.
- Vorteile dieses Aufschlussverfahrens sind kurze Verweilzeiten des Rohstoffes und der Einsatz von lediglich Wasser und Energie als Hilfsstoffe.

In Bezug auf die *chemische Vorbehandlung* durch alkalische Imprägnierung von Weizenstroh lässt sich Folgendes konstatieren.

- Die alkalische Imprägnierung ist auf die permanente Beschaffung und den laufenden Einsatz von chemischen Hilfsstoffen angewiesen; dies wirkt sich zwingend negativ auf die Betriebskosten aus (d. h. Rohstoff- und Energieverbrauch, Abwasserbehandlung).
- Das Verfahren benötigt zudem thermische Energie – wenn auch nur Niedertemperaturwärme von unter 100 °C (d. h. ggf. ist eine Nutzung von Abwärme aus anderen Industrieprozessen (falls vorhanden) zumindest teilweise möglich).
- Bei diesem Aufschlussverfahren sind lange Verweilzeiten und somit große Reaktorvolumina erforderlich, um hohe Aufschlussgrade zu erreichen.
- Der notwendige Einsatz chemischer Hilfsstoffe bei derartigen Aufschlussverfahren hat potenziell negative Effekte auf nachfolgende Prozesse auf Basis einer enzymatischen und/oder biologischen Umwandlung.

Die Sensitivitätsanalysen zeigen, dass für alle untersuchten Verfahren die Rohstoff-Bereitstellung einen wichtigen Einfluss auf die Gestehungskosten hat, wenn Primärprodukte wie elektrische Energie für den Energiemarkt (Massenmarkt mit definierten Vergütungssätzen) bereitgestellt werden. Potenzielle Erlöse für ggf. erzeugte Nebenprodukte haben jedoch ein großes Potenzial für mögliche Senkungen der Gestehungskosten, wenn diese einen Teil der gesamten Prozesskosten decken können. Von den untersuchten variierten Parametern haben die Jahresvolllaststunden der Gesamtanlage und die spezifischen Vorbehandlungskosten der jeweiligen Verfahren (abhängig von den genannten Faktoren) einen wesentlichen Einfluss auf die Gestehungskosten.

Einordnung. In der Fallstudie wird die Produktion von Biogas (und die anschließende Bereitstellung von elektrischer Energie) aus Weizenstroh untersucht. Diese Analyse hat u. a. gezeigt, dass die maximierte Ausbeute von Biogas (oder vergleichbar dazu die maximale Ausbeute eines anderen Monosubstrates wie beispielsweise Glucose bzw. Bioethanol) als alleiniges Bewertungskriterium für die Vorbehandlung der Lignocellulose oder für ein vergleichbares ganzheitliches Nutzungskonzept nicht geeignet ist [1]. Die fokussierte Nutzung einer schwer abbaubaren Rohstoffkomponente wie der Cellulose führt oft zu ihrer Überbewertung bei der Konzeptentwicklung und -bewertung; Auswirkungen auf andere Fraktionen (z. B. Hemicellulose) werden dabei hingegen über mehrere Verfahrensschritte

z. T. vernachlässigt. Diese weiteren Fraktionen, aus denen der eingesetzte biogene Rohstoff besteht, sind für eine kommerziell umsetzbare Bioraffinerie jedoch aufgrund der heterogenen Zusammensetzung des Rohstoffes und des hohen Aufschlusses aufwandes wichtig. Dabei machen die schwankenden und teilweise erheblichen Anteile der Hemicellulose und des Lignins an der gesamten Trockenmasse des eingesetzten Rohstoffes eine Verwertung der Lignocellulose bei der fokussierten Nutzung der Cellulosefraktion in vielen Anwendungsfällen wirtschaftlich unattraktiv [2].

Eine für Lignocellulose geeignete Vorbehandlung in einer potenziell umsetzbaren Bioraffinerie muss vielmehr als Optimierungsproblem verstanden werden und die (technische) Antwort auf die Frage liefern, wie hoch der Aufwand (z. B. in Form von Investitionen und Betriebskosten) für den jeweiligen Prozessschritt sein muss, damit die bereitgestellten Intermediate / Produkte eine ausreichend hohe Qualität für den kommerziell darstellbaren Betrieb bei Umsetzung aller Anforderungen haben.

Für die untersuchte Vorbehandlung von Weizenstroh unter der definierten Zielsetzung in Kapitel 2.1 sind hydrothermische Verfahren, trotz der bisherigen Nachteile der Dampfexplosion, grundsätzlich gut geeignet, da sie eine Fraktionierung der Lignocellulose unter den in Kapitel 1.3 definierten Randbedingungen ermöglichen. Damit können die biologische Abbaubarkeit und die mögliche Ausbeute für alle Fraktionen i. Allg. erheblich erhöht werden. Derartige Verfahren werden (ohne weitere Hilfsstoffe und im subkritischen Bereich [3,4]) aktuell für den Aufschluss von Lignocellulose im Wesentlichen auf zwei unterschiedliche Arten technisch umgesetzt [2,5].

- Heißwasserverfahren (Liquid-Hot-Water (LHW)), die hauptsächlich Autohydrolyse nutzen [6].
- Verfahren mit Dampfexplosion verwenden zusätzlich mechanische Effekte durch die schlagartige Dekompression (d. h. Aufschluss der kristallinen Cellulose-Fibrillen in Abb. 1.1) [7].

Der wesentlich höhere Wasser- und Energieeinsatz und die durch die bisherige technische Umsetzung begrenzte Skalierbarkeit der LHW-Verfahren würden im Fall einer Realisierung jedoch zu noch höheren Kosten als im Fall der Dampfexplosion (Tabelle 7.1) führen [8]. Somit ist der Einsatz von Wasserdampf die vielversprechendste Möglichkeit für eine potenziell umsetzbare hydrothermische Vorbehandlung von Weizenstroh im Kontext der Zielsetzung in Kapitel 2.1.

Diese Schlussfolgerungen zeigen, dass es noch erhebliche Optimierungspotenziale für die folgenden Zielgrößen im Hinblick auf die Zielsetzung und die Realisierung von hydrothermischen Verfahren in einem Nutzungskonzept für Weizenstroh gibt.

- Die Vorbehandlungskosten machen bei der Dampfexplosion mit 53 bis 68 % den Großteil der ermittelten Gesamtkosten aus und müssen daher für eine potenzielle kommerzielle Umsetzung (im Vergleich zu konventionellen Produkten) reduziert werden. Entsprechend der durchgeführten Sensitivitätsanalyse zeigen die Vorbehandlungskosten den stärksten monotonen Einfluss auf die Stromgestehungskosten (mit einem linearen Zusammenhang).
- Den stärksten monoton-inversen Einfluss auf die Stromgestehungskosten zeigen die Jahresvolllaststunden der Anlage; dies liegt hauptsächlich an den vergleichsweise hohen Investitionen für die Anlage zu Beginn des Betrachtungszeitraumes und den relativ geringen Erlösen im Verlauf der Betriebsdauer.
- Die (sehr) hohen Investitionen sind primär durch die technische Komplexität (u. a. Dekompression, industriell nicht etablierte, teure Apparate) und die Materialanforderungen bei hohen Reaktionsdrücken und -temperaturen bedingt.

- Der Einsatz von eingeschränkt skalierbaren Apparaten (z. B. das limitierte Reaktorvolumen von Rührkesseln bei hohen Reaktionsdrücken und -temperaturen) führt zu höheren spezifischen Kosten durch „numbering up“ und verhindert „Economy of Scale“- bzw. Skaleneffekte.
- Die für die Vorbehandlung benötigte spezifische (thermische) Energie muss unter kommerziellen Gesichtspunkten deutlich reduziert werden (dies gilt vor allem für die benötigte Hochtemperaturwärme), da sie zu relativ hohen Betriebskosten und damit zu reduzierten Erlösen führt.

Soll die Lignocellulose im Weizenstroh entsprechend der Zielsetzung in Kapitel 2.1 mit einer hydrothermischen Vorbehandlung aufgeschlossen werden, kann eine Anpassung der Reaktionsbedingungen (d. h. Optimierung der Reaktionstemperatur tendenziell im unteren Bereich der Dampfdruckkurve unterhalb von 200 °C [4]) zweckdienlich sein. Die Veränderung des (maximalen) Druckes und der (maximalen) Temperatur wirkt sich unmittelbar auf die Anforderungen an die Apparate und ihre Materialien – und entsprechend auf die Kosten – aus [9,10]. Für die Entwicklung eines kommerziell umsetzbaren Konzeptes ist es zudem zielführend, die benötigte Hochtemperaturwärme weitgehend zu reduzieren und die eingesetzte Niedertemperaturwärme prozessintern zu integrieren (Kapitel 7.4). Folglich sollte die Biomassebelastung in thermisch intensiven Prozessschritten maximiert bzw. die benötigten / eingesetzten Hilfsstoffe wie Lösemittel weitgehend reduziert werden; auch sollte eine effiziente und kostengünstige Rückgewinnung der thermischen Energie angestrebt werden. Eine solche Umsetzung kann beispielsweise bei der Produktion von Biopolymeren und Oligomeren aus der Hemicellulose mit ihrer potenziell hohen Wertschöpfung Synergien bieten [1].

Fazit. Rein mechanische Verfahren ermöglichen keine effektive Fraktionierung der Lignocellulose und zeigen vergleichsweise geringe Produktausbeuten für die Kohlenhydrate, bedingt durch einen wenig effektiven Aufschluss der Lignocellulose. Bei einer sehr intensiven Zerkleinerung mit dem Ziel einer möglichst hohen Ausbeute (an Biomethan im untersuchten Fallbeispiel) steigt zudem die spezifisch benötigte elektrische Energie erheblich an. Chemische Verfahren (und chemische Hilfsstoffe allgemein) können sich negativ u. a. auf die nachfolgend potenziell realisierten biologischen Prozesse (enzymatisch und mikrobiell) auswirken. Auch wenn die eingesetzten Hilfsstoffe mit geringen Beschaffungskosten verbunden sind (d. h. geringe Effekte auf die Gesteungskosten haben), führt der zusätzliche technische Aufwand für z. B. Neutralisation und Abfallaufbereitung zu ökonomischen und ökologischen Nachteilen. Thermische Energie (hauptsächlich Niedertemperaturwärme) wird zudem auch bei der chemischen Vorbehandlung teilweise in erheblichen Mengen benötigt, wenn beispielsweise große Reaktionsbehälter über relativ lange Reaktionszeiten temperiert werden müssen.

Vor dem Hintergrund der definierten Randbedingungen (Kapitel 1.3) und der Zielsetzung (Kapitel 2.1) sind damit aktuell nur hydrothermische Verfahren wie die untersuchte Dampfexplosion für den Aufschluss von Weizenstroh geeignet. Für eine ökonomisch tragbare großtechnische Umsetzung von hydrothermischen Verfahren für den Aufschluss von Lignocellulose müssen die resultierenden Kosten für die Vorbehandlung jedoch erheblich gesenkt und zudem Nebenprodukte mit einer möglichst hohen Wertschöpfung bereitgestellt werden [1,11]. Durch die fokussierte Solubilisierung der oligomeren und polymeren Hemicellulose können hypothetisch sowohl die bisherigen Nachteile der Dampfverfahren (u. a. hohe benötigte Energie, technische Komplexität durch hohe Betriebstemperaturen und -drücke) als auch die damit verbundenen Kosten reduziert werden. So kann beispielsweise ein Nutzungskonzept für Weizenstroh ressourcenschonend (d. h. ohne zusätzlich benötigte Roh- und Hilfsstoffe) und kosteneffizient umgesetzt – und gleichzeitig eine relativ hohe Wertschöpfung realisiert – werden.

Die bisher abgeleiteten Anforderungen für die weitere Konzeptentwicklung im Rahmen der Zielstellung der Arbeit (Kapitel 2.1) lassen sich wie folgt zusammenfassen.

- Die Bereitstellung von Produkten aus Weizenstroh ausschließlich für den Energiemarkt (d. h. feste, flüssige und/oder gasförmige Kraftstoffe bzw. elektrische Energie) ist nachteilig [12]; d. h. tendenziell hohe Gesteungskosten bei tendenziell zu geringen Erlösen. Die Summe der gesamten Erlöse aller erzeugbaren (Neben-)Produkte spielt für eine kommerziell darstellbare Lignocellulose-Nutzung eine wichtige Rolle; dieser Einfluss sollte bereits bei der Vorbehandlung berücksichtigt und die Wertschöpfung aus Nebenprodukten ggf. maximiert werden.
- Eine geeignete Vorbehandlung sollte eine höhere Wertschöpfung aus Nebenprodukten (d. h. diversifizierte Nutzung der resultierenden Fraktionen) möglichst ohne zusätzliche (d. h. spezifische) Betriebskosten ermöglichen; d. h. teure oder rohstoffintensive (vor allem chemische) Hilfsstoffe, die an den Rohstoffdurchsatz gekoppelt sind und positive Skaleneffekte verhindern, sollten vermieden werden.
- Der Nutzungsgrad¹⁰ bzw. Kapazitätsfaktor der gesamten Anlage hat verfahrenübergreifend eine wesentliche Bedeutung für die Gesteungskosten aller Produkte und muss maximiert werden. Mögliche Ausfallzeiten und ein Teillastbetrieb müssen unter kommerziellen Gesichtspunkten minimiert werden. Die Vorbehandlung sollte folglich kontinuierlich umsetzbar sein und tendenziell wenige (robuste) Prozessschritte beinhalten. Ausfallzeiten lassen sich u. a. durch die Nutzung industriell etablierter Technologien oder gut skalierbare (einfache) Verfahren reduzieren.
- Eine energieintensive Rohstoffvorbereitung (vor dem eigentlichen Aufschluss) ist zu vermeiden, um die Betriebskosten gering zu halten. Zudem muss die spezifische Nachfrage nach elektrischer Energie minimiert werden und die benötigte thermische Energie möglichst prozessintern durch eine weitgehende Wärmeintegration bereitgestellt werden.

7.2 Ressourcenschonende Vorbehandlung von Weizenstroh

Teilziel. In der Zielsetzung der Arbeit (Kapitel 2) wurde u. a. folgendes Teilziel formuliert: *Konzeptionierung und experimentelle Untersuchung einer geeigneten, ressourcenschonenden Vorbehandlung für Weizenstroh, die eine technische Umsetzung der definierten Anforderungen erlaubt und die Abtrennung von Hemicellulose aus Lignocellulose ermöglicht.*

Die zugrundeliegende Hypothese sieht vor, dass das ausgewählte geeignete Verfahren und die entsprechend angepassten Prozessparameter bei dem primären Lignocellulose-Aufschluss eine ressourcenschonende und effektive Fraktionierung von Weizenstroh-Lignocellulose ermöglichen soll. Ein derartiger Aufschluss sollte es auch erlauben, die Wertschöpfung des Prozesses beispielsweise durch die Nutzbarmachung der Hemicellulose-Fraktion zu steigern.

Vorgehen. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen zeigt Abb. 7.2. Die angewandten Methoden sind in Kapitel 4 ausführlich beschrieben. Auch liegen dieser Untersuchung u. a. die Erkenntnisse bzw. Schlussfolgerungen aus Kapitel 7.1 und die der jeweils durchgeführten Vorversuche zu Grunde. Ausgehend davon werden die relevanten Einflussparameter und Wirkmechanismen bei der hydrothermischen Hydrolyse mit Dampf evaluiert und Zielgrößen für ein

¹⁰ Der Jahresnutzungsgrad versteht sich als relatives Maß für die effektiven Volllaststunden in einem Zeitraum (hier ein Jahr; d. h. 8 760 theoretisch mögliche Volllaststunden).

ressourcenschonendes Nutzungskonzept mit einer angepassten Vorbehandlung von Weizenstroh für die Umsetzung der abgeleiteten Anforderungen definiert. Die vorgeschlagene Vorbehandlung besteht hierbei aus zwei Abschnitten, der Rohstoffvorbereitung und der daran anschließenden Primärhydrolyse¹¹. Für die experimentellen Untersuchungen wird ein geeignetes Konzept entwickelt und Kennzahlen für die Bewertung der im Detail untersuchten Prozessabschnitte werden definiert. Für die Bestimmung dieser Kennzahlen und Zielgrößen sowie die Bewertung der Ergebnisse werden geeignete analytische Methoden und dazugehörige Anlagen beschrieben und validiert (z. B. für die Quantifizierung von nieder- und hochmolekularen Biopolymeren wie Kohlenhydrate und Lignin in Feststoffen und in Lösemitteln). Das erarbeitete Nutzungskonzept, das im praktischen Betrieb untersucht wird, sieht eine Hydrolyse des Weizenstrohs mit Sattedampf durch einen direkten Eintrag in den Reaktor mit der Biomasse und die Bereitstellung eines möglichst partikelfreien Hemicellulose-Hydrolysats vor. Damit soll eine anschließende Filtration des Hydrolysats bei moderaten Bedingungen mit einer möglichst geringen spezifisch benötigten Membranfläche und Energie ermöglicht werden. Die Cellulose- (angegeben als Glucan) und die Lignin-Fraktion sollen dabei möglichst im Feststoff verbleiben. Um ein derartiges Konzept umzusetzen, wird entsprechend den in Kapitel 7.1 abgeleiteten Anforderungen bei der Vorbereitung des Weizenstrohs lediglich grob zerkleinert und mit Wasser über mehrere Stufen gewaschen (Kapitel 4). Eine derartige Vorbereitung ermöglicht die Entfernung von anhaftenden Partikeln und von wasserlöslichen Stoffen aus der Biomasse, die nicht zur Zielfraktion (hier: Lignocellulose) gehören und anschließend bei der Primärhydrolyse und in der Aufbereitung der Produktströme stören könnten. Bei der Vorbereitung werden im Wesentlichen Wasser (unter 100 °C) und thermische Energie (Wärme) als Hilfsstoffe eingesetzt. Das vorbereitete, feuchte Weizenstroh wird anschließend in Bezug auf die Zusammensetzung und die relevanten Komponenten analysiert. Es dient anschließend als Einsatzrohstoff für die Primärhydrolyse mit Sattedampf. Da dabei die Hemicellulose, die im Weizenstroh hauptsächlich aus Arabinoxylan besteht, gezielt in oligomerer und polymerer Form solubilisiert werden soll, wird auf hohe Temperaturen, hohe Drücke und eine schlagartige Dekompression verzichtet. Die entsprechende Primärhydrolyse wird experimentell in einem Festbettreaktor im Maßstab von 40 L (Kapitel 4.2.2) untersucht. Nach der Primärhydrolyse wird erneut Wasser als Lösemittel genutzt (entspricht der Extraktion in Abb. 7.2), um die nun solubilisierten Teile der Lignocellulose zu lösen und als Hydrolysats vom Feststoff abzutrennen. Da die hydrothermisch behandelte Biomasse ein hohes Wasserhaltevermögen aufweist, muss sie zudem abgepresst werden (experimentelles Vorgehen in Abb. 7.2). Die Zusammensetzung der Hydrolyseprodukte Feststoffrest und Hemicellulose-Hydrolysats werden in Bezug auf geeignete Vergleichsgrößen analysiert und anschließend der Zusammensetzung des Rohstoffs bilanziell gegenübergestellt. Der Erfolg der Vorbehandlung kann dann über die abgeleiteten Kennzahlen auf einer quantifizierbaren Basis verglichen und bewertet werden. Die erarbeiteten Daten und Ergebnisse sollen eine Bewertung des entwickelten Nutzungskonzeptes und der Umsetzbarkeit der definierten Zielgrößen ermöglichen und außerdem helfen, potenzielle Optimierungsparameter zu identifizieren.

¹¹ Primärhydrolyse meint im Rahmen dieser Arbeit den erstmaligen Aufschluss der Lignocellulosestruktur mittels hydrothermischer Verfahren in der Primäraffination nach Abb. 1.2. Bei der Primärhydrolyse kommt es u. a. zur Spaltung von kovalenten Bindungen zwischen den Biopolymeren in der Lignocellulose und in Abhängigkeit der Behandlungsintensität auch zur Spaltung der glykosidischen Bindungen zwischen Zuckeruntereinheiten der Kohlenhydrate und einem weiterführenden Abbau der Zuckermonomere (zu Aldehyden, Ketonen und organischen Säuren) [13].

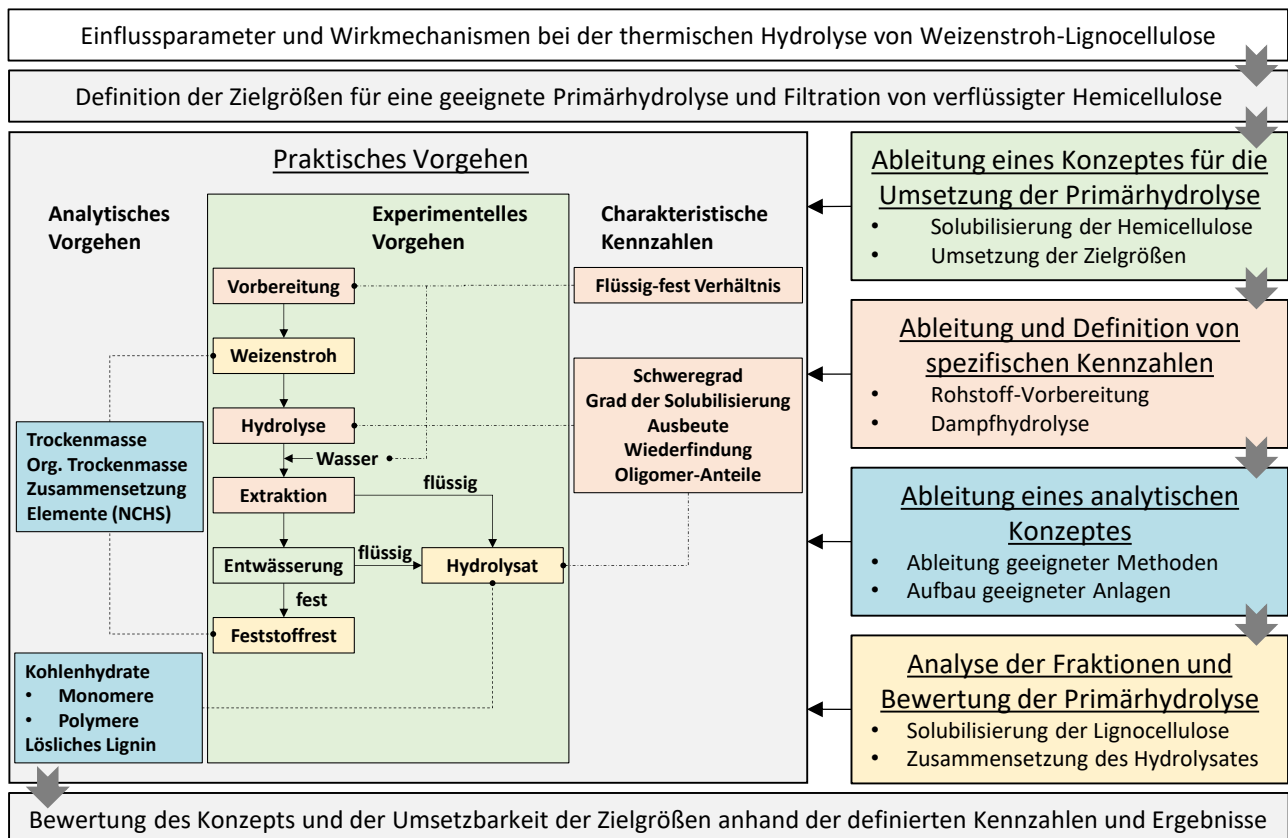


Abb. 7.2: Vorgehensweise bei der Entwicklung und der experimentellen Untersuchung einer ressourcenschonenden Vorbehandlung für Weizenstroh-Lignocellulose. Konzeptionell werden im Vorgehen vier konsekutive Aspekte unterschieden (rechts: Vorbehandlung-Konzept (grün), Kennzahlen (orange), Analytik-Konzept (blau), Bewertungs-Konzept (gelb)) und ihre Bezugsgrößen im praktischen Vorgehen (links) farblich kenntlich gemacht. Die Elemente des Vorgehens mit dem Bezugssystem (gesamtes) Nutzungskonzept (d. h. Zielgrößen, praktisches Vorgehen zur Untersuchung und Bewertung) sind grau unterlegt. Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss, die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar. Im praktischen Vorgehen stellen die Pfeile den Fluss der Biomasse und die gestrichelten / gepunkteten Linien die Bezugsgrößen der analytischen Parameter bzw. der Kennzahlen dar.

Zielgrößen. Die in Kapitel 7.1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die Umsetzung eines effektiven Nutzungskonzeptes für Lignocellulose in einem hohen Maße von einer effektiven Vorbereitung des Rohstoffs und einem anschließenden zielgerichteten Aufschluss der Lignocellulose abhängt – in diesem Fall mit dem Fokus auf die Verfügbarmachung der Hemicellulose aus Weizenstroh. Aufbauend darauf wird daher ein Konzept entwickelt, das eine energieeffiziente Solubilisierung der Hemicellulose (Arabinoxylan) unter Umsetzung der folgenden Zielgrößen (Abb. 7.2) ermöglicht.

- Das Flüssigkeit-Feststoff Verhältnis während der Primärhydrolyse soll minimiert werden.
- Die Hemicellulose-Ausbeute in oligomerer und polymerer Form soll maximiert werden.
- Die Hemicellulose-Ausbeute in monomerer Form (d. h. Xylose) soll minimiert werden.
- Die Bildung von Kohlenhydrat-Abbauprodukten (z. B. Furfural, HMF, Methansäure) soll minimiert werden.
- Die Wiederfindung von Partikeln (d. h. Trübung) und weiterer, löslicher Biomassebestandteile (z. B. Glucan, Lignin, Proteine) im Hydrolysat nach der Vorbehandlung soll minimiert werden.

Ergebnisse. Aufgrund der bisher bekannten Wirkmechanismen [2,4,14] und der vorliegenden Forschungsergebnisse (Kapitel 7.1) wird eine Primärhydrolyse mit Satttdampf nach einer spezifischen

Rohstoffvorbereitung mit Wasser (hier: mehrstufige Wäsche bei 60 °C; Kapitel 4) ohne eine intensive Zerkleinerung und ohne eine schlagartige Dekompression nach der hydrothermischen Behandlung vorgeschlagen. Die Analyseergebnisse der dabei produzierten relevanten Fraktionen zeigt Tabelle 7.2. Demnach werden durch diese Rohstoffvorbereitung der Anteil an organischer Trockenmasse im Weizenstroh erhöht (auf über 94 %), der Gehalt an anorganischen und den nicht näher spezifizierten (organischen) Rückständen reduziert und die relativen Anteile der Lignocellulose-bildenden Fraktionen (d. h. Glucan, Arabinoxylan und Lignin) erhöht. Das Weizenstroh wird nach der Wäsche ausschließlich mechanisch abgepresst; dadurch reduziert sich der Trockenmassegehalt von etwa 91 % (roh) auf etwa 37 % (gewaschen). Damit liegt das Flüssigkeit-Feststoff Verhältnis (L/S Ratio) bei der anschließenden hydrothermischen Hydrolyse rechnerisch bei 1,7 (d. h. neben dem Sattedampf und dem Wassergehalt in der Biomasse werden keine weiteren Hilfsstoffe eingesetzt).

Die Gesamtsolubilisierung der vorbereiteten (trockenen) Biomasse nach der Primärhydrolyse ist demnach mit $29,6 \pm 0,7$ % bei den untersuchten Bedingungen (180 °C und 35 min) bereits höher als die Zielgröße des Hemicellulosegehaltes von $26,4 \pm 0,9$ % (gemessen und angegeben als Arabinoxylan). Der Anteil der bei der Primärhydrolyse zu wasserlöslichen Verbindungen abgebauten Hemicellulose beträgt dabei $63,1 \pm 3,1$ %. Die parallel dazu stattfindende Solubilisierung von Biomasse-Bestandteilen wie Acetaten, Salzen, Proteinen und weiteren Stoffen lässt sich nicht vollständig verhindern, da die hydrothermische Hydrolyse nicht selektiv für bestimmte chemische (kovalente) Bindungen verläuft. Nach Tabelle 7.2 besteht das produzierte Hydrolysat hauptsächlich aus Wasser und hat einen Trockenmassegehalt von 4,5 %. Mit 57,9 % stellt Arabinoxylan den Hauptbestandteil dieser Trockenmasse im Hydrolysat dar. Verbindungen aus Cellulose (gemessen und angegeben als Glucan) und Lignin (gemessen und angegeben als phenolische Komponenten) werden nur in einem geringen Maße (5,5 und 6,8 %) im Hydrolysat detektiert. Die Xylose, als Hauptbestandteil der Hemicellulose im Hydrolysat, liegt zu 87 % in nicht-monomerer und zu 13 % in monomerer Form vor. Die solubilierte Arabinose liegt zu 30 % und die solubilierte Glucose zu 95 % in nicht-monomerer Form vor. Die Analyse der Kohlenhydrate im Hydrolysat zeigt, dass die nicht-monomeren Kohlenhydrate zu etwa 90 % aus Xylose-Untereinheiten bestehen.

Bei den gewählten Bedingungen lassen sich bereits Abbauprodukte der Pentosen im Hydrolysat (d. h. Furfural aus Xylose und Arabinose [13]) und im Kondensat (Furfural und Essigsäure; Kapitel 4.3.1) in relevanten Konzentrationen nachweisen (Tabelle 7.2). Die gemessene Trübung der produzierten Hydrolysate direkt nach der Primärhydrolyse liegt in Abhängigkeit von den Bedingungen bei 50 bis 100 NTU¹² und nach einer Vakuumfiltration mit einer 5 µm Membran bei unter 10 NTU.

Tabelle 7.2: Ergebnisse (n = 3) und zugehörige Standardabweichungen (STD) für die entwickelte Vorbehandlung von Weizenstroh-Lignocellulose mit Sattedampf bei 180 °C und 35 min Reaktionszeit (WS Weizenstroh; TM Trockenmasse; FM Frischmasse; oTM organische Trockenmasse; CB Cellobiose).

Fraktion	TM	oTM	Glucan	Arabinoxylan	Lignin	Acetat	Asche	Protein	Rest ^a
Einheit	wt% _{FM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}	wt% _{TM}
WS roh	90,9	92,1	31,3	24,2	18,6	4,5 ^d	7,9	2,3	11,1
STD	0,2	0,1	1,3	0,9	0,4	0,2	0,1	0,1	1,7
WS gewaschen	37,1	94,1	32,2	26,4	20,5	5,0 ^d	5,9	2,5	7,7

¹² Nephelometrischer Trübungswert, der mit der Methode in Kapitel 4.2.4.5 ermittelt wird. Der Trübungswert liegt für die Hydrolysate nach einer Heißwasserhydrolyse bei ähnlichen Bedingungen teilweise bei > 550 NTU [8].

STD	0,2	0,1	0,5	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	1,1
Hydrolysat	4,5	93,0	5,5	57,9	6,8	7,1	7,0	2,3	13,3
STD	0,1	0,3	0,2	1,2	0,1	0,2	0,3	0,3	1,3
Solubilisierung	29,6%	30,3%	3,5% ^c	63,1%	4,8% ^c	70,8%	17,5%	13,5%	24,9%
STD	0,7%	1,0%	0,1%	3,1%	0,1%	1,1%	0,5%	1,5%	3,5%
Analyt	CB	Glucose	Xylose	Arabinose	Ameisensäure	Essigsäure	HMF	Furfural	Ara/Xyl
Einheit	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L	--
Zusammensetzung des Hydrolysats (nativ)									
Hydrolysat	0,00	0,08	3,36	1,44	0,80	2,41	0,10	0,50	42,9%
STD	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,15%
Zusammensetzung nach analytischer Hydrolyse (gesamt)^c									
Hydrolysat	0,82	1,75	26,11	2,06	0,80	3,28	0,11	0,92	7,9%
STD	0,01	0,06	0,08	0,02	0,00	0,02	0,01	0,03	0,07%
Aus Oligomeren (bzw. bei der analytischen Hydrolyse) freigesetzt									
Hydrolysat	0,82	1,67	22,75	0,62	0,00	0,87	0,01	0,42	2,7%
STD	0,01	0,06	0,07	0,01	0,00	0,02	0,00	0,03	0,06%
S^{ol} (%) ^b	--	95	87	30	--	26	8	46	--

^a Als Rest werden alle analytisch nicht weiter spezifizierten Komponenten zusammengefasst.

^b Anteil eines in Oligo- oder Polymeren gebundenen Analyten am detektierten Gesamtgehalt des Analyten.

^c Im Hydrolysat bestimmter Gehalt, nicht durch Zusammensetzungsanalyse des Feststoffes.

^d Ohne Soxhlet-Extraktion.

^e Gesamtkonzentrationen der Analyten im Hydrolysat nach analytischer Hydrolyse mit H₂SO₄.

Einordnung. Die Ergebnisse der Konzeptionierung und der experimentellen Untersuchung werden nachfolgend in Bezug auf die in Kapitel 1.3 definierten Herausforderungen eingeordnet. Als relevant für die Konzeptentwicklung wurden dabei beispielsweise folgende Randbedingungen abgeleitet.

- Eine effektive Wertschöpfung des Konzeptes setzt die gezielte *Hemicellulose-Solubilisierung* und eine möglichst geringe über die Hemicellulose hinausgehende *Biomasse-Solubilisierung* voraus.
- Die ressourcenschonende Umsetzung des Konzeptes muss möglich sein.
- Die *ganzheitliche Verwertung* des Rohstoffes und eine vollständige Nutzung der Lignocellulose-Fractionen muss ermöglicht werden.
- Eine *Kaskadennutzung* der Nebenproduktströme und Intermediate durch etablierte Verfahren muss möglich sein.
- Eine geringe *technische Komplexität* und damit eine begrenzte Anzahl an Prozessschritten muss für das Nutzungskonzept angestrebt werden.
- Für eine *großtechnische Umsetzung* müssen die Prozessschritte kontinuierlich umsetzbar und problemlos skalierbar sein, um Skaleneffekte effektiv nutzen zu können.

Biomasse-Solubilisierung. Die experimentelle Untersuchung der Vorbehandlung von Weizenstroh mithilfe einer hydrothermischen Hydrolyse mittels Sattedampf erlaubt sowohl eine Validierung der zu Grunde liegenden Hypothesen als auch eine Quantifizierung der dazugehörigen Bewertungsparameter. Die Gesamtsolubilisierung der Biomasse liegt mit 30,3 % bereits über dem Gehalt der Zielfraktion (Arabinoxylan) in der Einsatzbiomasse (gewaschenes Weizenstroh; 26,4 % Arabinoxylan). Von den drei Hauptfraktionen der Lignocellulose (Kapitel 1.1) wird die Hemicellulose bei einer hydrothermischen Hydrolyse tendenziell auf Grund ihrer chemischen Struktur primär solubilisiert [15]; der

Anteil von Glucan und Lignin in der Hydrolysat-Trockenmasse ist im Vergleich mit dem Arabinoxylan (57,9 %) mit 5,5 bzw. 6,8 % relativ gering. Dies kann mit der im Vergleich zu Cellulose bzw. Glucan geringeren mittleren Bindungsenergie der glycosidischen Bindungen begründet werden [15–17]. Die vielzähligen Abbaureaktionen der einzelnen Biomassebestandteile, die während einer thermischen Hydrolyse stattfinden, laufen teilweise parallel (d. h. nicht sequenziell) ab und lassen sich somit prozesstechnisch nicht spezifisch isoliert umsetzen [6,13,17]. Eine vollständige und selektive Solubilisierung der Hemicellulose ohne weitere Bestandteile der ursprünglich eingesetzten Biomasse ist mit einem hydrothermischen Verfahren folglich kaum umsetzbar. Neben dem Arabinoxylan und den phenolischen Komponenten aus dem Lignin werden relevante Mengen von Acetat, anorganischen Komponenten und analytisch nicht näher differenzierten Komponenten der Biomasse solubilisiert und mit dem Hydrolysat abgetrennt.

Hemicellulose-Solubilisierung. Die Hemicellulose-Solubilisierung von $63,1 \pm 3,1$ % mit einem Dampf-basierten Verfahren ist im Kontext der in Kapitel 1.3 definierten Randbedingungen als positiv zu bewerten. In der Literatur (z. B. [2,18]) werden zwar teilweise höhere Solubilisierungsraten für Hemicellulose erreicht; diese hohe Solubilisierung gilt jedoch typischerweise für Heißwasser-basierte Verfahren, die im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit (Kapitel 2.1; d. h. technisch und ökonomisch vorteilhafte und ressourcenschonende Umsetzung) entsprechend den abgeleiteten Anforderungen in Kapitel 7.1 aber ungeeignet sind [2,6]. Eine weitere Erhöhung der Hemicellulose-Solubilisierung kann im Rahmen einer systematischen Optimierung der Primärhydrolyse unter Berücksichtigung der jeweiligen Wechselwirkungen aller wesentlichen Einflussparameter erfolgen; eine einfache weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur oder -zeit würde den Anteil der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat (87 %) reduzieren und die Bildung von Abbauprodukten aus der Zielfraktion (Arabinoxylan) fördern [13] und ist deshalb tendenziell als kontraproduktiv anzusehen. Die bisher gewählten Reaktionsbedingungen von 180 °C und 35 min im Festbettreaktor resultieren somit bereits in einem für die Zielsetzung (Kapitel 2.1) zu hohen Schweregrad (hier: 3,9) der hydrothermischen Behandlung nach Gleichung (4.3), da bereits relevante Konzentrationen von Abbauprodukten wie Furfural detektiert werden (Tabelle 7.2). Das hohe Arabinose-Xylose-Verhältnis (Ara/Xyl) im nativen Hydrolysat zeigt, dass die Arabinose aus der Hemicellulose bereits nach der Primärhydrolyse zu etwa 70 % in monomerer Form vorliegt. Das Arabinose-Xylose-Verhältnis nach der analytischen Hydrolyse ist wesentlich geringer; folglich bestehen die gelösten Oligomere und Polymere im Hydrolysat hauptsächlich aus nicht-monomerer Xylose (d. h. Xylopyranose-Untereinheiten).

Ressourcenschonende Umsetzung. Eine Rohstoffvorbereitung (ohne intensive Zerkleinerung) mit ausschließlich Wasser und thermischer Energie führt laut Tabelle 7.2 zur Entfernung von organischen und anorganischen Störstoffen und einer Erhöhung des Wassergehaltes in der originär eingesetzten Biomasse [19,20]. Eine Maximierung des Feststoffgehaltes ist jedoch nicht zielführend (d. h. eine Optimierung ist notwendig), da Vorversuche gezeigt haben, dass der Wassergehalt der Biomasse bei der Primärhydrolyse die Ausbeute der Hemicellulose in nicht-monomerer Form beeinflusst und entsprechend bei über 40 %¹³ liegen muss (Kapitel 6). Die anschließende hydrothermische Hydrolyse

¹³ In Vorversuchen führte die Primärhydrolyse von Weizenstroh mit einem geringen Wassergehalt unter 40 % zu teilweise deutlich abweichenden Ergebnissen. Im Vergleich zu Tabelle 7.2 war z. B. die Solubilisierung der Hemicellulose reduziert und die Konzentration von Zuckermomeren und ihrer Abbauprodukte erhöht. Der Trockenmassegehalt der eingesetzten Biomasse wird folglich in Kapitel 7.6 als eine der unabhängigen Eingangsvariablen bei der Primärhydrolyse mittels statistischer Versuchsplanung untersucht.

dieser feuchten Biomasse (hier: 37 % Trockenmasse bzw. 63 % Wassergehalt nach der Vorbereitung; Tabelle 7.2) mit Stattdampf erfordert somit ein Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis von 1,7 und ermöglicht es, einen Großteil der Hemicellulose (etwa 63 % des Arabinoxylans) aus dem festen Lignocellulose-Verbund in eine wasserlösliche, nicht-monomere Form zu überführen. Die folgende Extraktion der hydrothermisch behandelten Biomasse erfolgt nur mit Hilfe von (kaltem) Wasser; die frei ablaufende und bei der Entwässerung durch Pressen abgetrennte flüssige Phase bildet dabei das Hemicellulose-Hydrolysat (Abb. 7.2).

Dieses Vorgehen (d. h. Entfernung von Störstoffen, Solubilisierung der Zielfraktion mittels Satt-dampf, Extraktion der Zielfraktion; Abb. 7.2) sieht keinen intensiven Einsatz von weiteren Hilfsstoffen neben Wasser und Energie vor und führt dennoch zu vergleichsweise guten Ergebnissen in Bezug auf die definierten Zielgrößen (d. h. geringes Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis, hohe Solubilisierung von Hemicellulose, hohe Ausbeute an Oligomeren und Polymeren, geringe Konzentrationen von Abbauprodukten und geringe Trübung im Hydrolysat).

Ganzheitliche Verwertung. Die Hemicellulose-Solubilisierung und entsprechende Wiederfindung im Hydrolysat ist für ein dampfbasiertes Verfahren hoch [21,22] und die Wiederfindung von Cellulose- und Lignin-Verbindungen im Hydrolysat ist demgegenüber vergleichsweise gering [2]; d. h. das Hydrolysat ist relativ Lignin-arm [8,23]. Die Hydrolyse mit Satt-dampf zur Hemicellulose-Abtrennung schränkt eine potenzielle ganzheitliche Verwertung des Weizenstrohs somit nicht ein und ermöglicht damit eine weiterführende Nutzung der Lignin- und Cellulosefraktion in Form des Feststoffrückstandes (Kapitel 4). Zudem werden bei der Extraktion der behandelten Lignocellulose-Biomasse (d. h. nach der Primärhydrolyse; Abb. 7.2) biologisch aktive Hemmstoffe und Kohlenhydrat-Abbauprodukte, die typischerweise beim thermisch bedingten Abbau von Hemicellulose und von Lignin entstehen [13], mit dem Hydrolysat aus dem Feststoffrest entfernt (Tabelle 7.2). Dies kann vor allem bei einer weiterführenden enzymatischen und mikrobiellen Verarbeitung der Cellulose im Feststoffrest wichtig sein [13,24,25]; auch wurde trotz der vergleichsweise moderaten Reaktionsbedingungen für ein hydrothermisches Verfahren [2] die relativ hohe biologische Abbaubarkeit der Cellulose im Feststoffrest empirisch bestätigt (Abb. E.3). Die vorgeschlagene Vorbehandlung ermöglicht somit neben einer effektiven Nutzung der Hemicellulose eine daran gekoppelte Fraktionierung der Lignocellulose für die etablierten Nutzungsmöglichkeiten / Nutzungspfade von hydrothermisch behandelter Cellulose und von entsprechendem Lignin [1,24,26].

Kaskadennutzung. Das definierte Ziel der hier vorgeschlagenen Primärhydrolyse ist nicht die Maximierung der Biomasse-Solubilisierung oder der Ausbeute an Monosacchariden (typischerweise als Ziel bei der Vorbehandlung von Lignocellulose definiert), sondern der gezielte Abbau von Hemicellulose aus dem Lignocelluloseverbund zu wasserlöslichen (nicht-monomeren) Verbindungen – und das möglichst ohne weiterführende Nebenreaktionen (d. h. Abbau zu Monomeren und daraus folgenden Reaktionen [13]). Eine Bereitstellung derartiger Intermediate aus der Hemicellulose mit einer breiten Molmassenverteilung (Abb. E.1; Tabelle E.1) in Weizenstroh-Bioraffinerien nach Abb. 1.2 ermöglicht ihre anschließende Veredlung zu einer Vielzahl von Produkten und Anwendungen mit potenziell hoher Wertschöpfung [27,28]. Analog zu Ansätzen, bei denen der primäre Fokus bei der Lignocellulose-Vorbehandlung auf Lignin gelegt wird (sogenannte *Lignin-first* Verfahren [29–31]), kann die hier untersuchte Vorbehandlung als ein *Hemicellulose-first* Konzept für eine Kaskadennutzung von Weizenstroh bezeichnet werden. Den Fokus auf die Nutzung der Hemicellulose-Fraktion

bei der Primärhydrolyse zu legen ist im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit zielführend, weil sie bei einer thermischen Behandlung tendenziell als erste Hauptfraktion solubilisiert wird [15,18,32]; zudem kann sie durch die Abtrennung bei einer weitergehenden Verarbeitung von Cellulose und Lignin nicht mehr zu einem Störfaktor (z. B. durch niedrigen pH-Wert, Hemmstoffbildung, Nebenreaktionen) werden [25,33,34].

Technische Komplexität. Ohne eine geeignete Rohstoffvorbereitung und angepasste Primärhydrolyse entstehen nach einer thermischen Hydrolyse von Lignocellulose-haltigen Rohstoffen typischerweise komplexe Hydrolysate, die nur mit einem erheblichen technischen Aufwand aufbereitet werden können [35–37]; d. h. niedermolekulare Reaktionsprodukte können oft nur aufwändig aus einer derartigen Lösung entfernt werden [37,38]. Die hier untersuchte Vorbehandlung ist dagegen technisch relativ einfach umsetzbar und liefert ein Partikel- und Lignin-armes Hemicellulose-Hydrolysat (d. h. vergleichsweise geringe Trübung im Hydrolysat von 50 bis 100 NTU) für eine anschließende Aufbereitung beispielsweise mit relativ gut skalierbaren Verfahren wie der Ultrafiltration [39,40]. Niedermolekulare Verunreinigungen und Begleitstoffe können bei einer derartigen Hydrolysat-aufbereitung mit dem Permeat effektiv von der Zielfraktion mit einer vergleichsweise hohen molaren Masse abgetrennt werden [39,41]. Dies gilt nicht für andere Biopolymere im Weizenstroh wie Lignin, Cellulose und Proteine (Kapitel 4; Tabelle 7.2); ihre Abtrennung mittels Membranverfahren stellt ggf. eine Herausforderung dar. Daher sollte deren Anreicherung im Hydrolysat vermieden werden [41]. Eine Ultrafiltration von Hydrolysaten, die neben der Hemicellulose durch weitere Biopolymere kontaminiert sind, ist großtechnisch sehr aufwändig [8], da der entsprechende Aufwand direkt von der benötigten Membranfläche und somit von den Filtrationseigenschaften des flüssigen Mediums abhängt (Kapitel 5). Nach Tabelle 7.2 werden bei der hier realisierten Vorbehandlung von Weizenstroh Proteine und Verbindungen aus Cellulose und Lignin im Hydrolysat nur in einem geringen Maße detektiert (Tabelle 7.2); dies lässt auf geringe Verflüssigungsraten dieser Biomasse-Komponenten im Vergleich zur Hemicellulose schließen. Die Glucose (nach analytischer Hydrolyse in Tabelle 7.2) kann zudem auf Glucuronsäure zurückzuführen sein, die typischerweise in der Hemicellulose von Weizenstroh vorkommt und möglicherweise mit der genutzten Analytik von Glucose nicht getrennt werden kann [42]; d. h. die Freisetzung des Analyten ist möglicherweise nicht auf Cellulose bzw. Glucan, sondern auf Hemicellulose bzw. Xylan-Seitenketten zurückzuführen [43].

Großtechnische Nutzung. Aus den Herausforderungen in Kapitel 1.3 abgeleitete Randbedingungen erfordern, dass ein effektives Nutzungskonzept für Lignocellulose in einem industriell relevanten Maßstab umgesetzt werden kann (d. h. tendenziell gut skalierbare und kontinuierlich umsetzbare Prozessschritte vorsieht). Diese Forderung ist wichtig, um bei einer Skalierung die etwaigen Skaleneffekte („Economy of Scale“) nutzen zu können. Generell ist die Prozess-Skalierbarkeit von einer Vielzahl an Faktoren (z. B. dimensionslosen Kennzahlen) abhängig, die in dieser Arbeit nicht im Detail untersucht werden. Dieser Forderung wird dennoch insoweit Rechnung getragen, als dass in der Vorbehandlung weitestgehend Verfahrensschritte berücksichtigt sind, die rohstoffschonend (d. h. kein an den Durchsatz gekoppelter Einsatz von Hilfsstoffen außer Wasser und Energie) und in einem industriellen Maßstab umsetzbar sind (d. h. die benötigten technischen Lösungen und die notwendigen Apparate sind industriell etabliert). Keine etablierte Lösung existiert bisher jedoch für die technische Realisierung der Primärhydrolyse mit Stattdampf. Als eine potenzielle technische Lösung dafür wird hier der Einsatz eines in der Industrie bereits heute verbreiteten Schneckenreaktors mit einem direkten

Dampfeintrag in die Biomasse vorgeschlagen. Somit kann diese hier angedachte Lösung für die Vorbehandlung bei einer kontinuierlichen Prozessführung im Vergleich zu der potenziellen Alternative „Dampfexplosion“ die Produktauserschleusung vereinfachen (d. h. mögliche Ausfallzeiten reduzieren). Die mechanische Wirkung der schlagartigen Dekompression auf die Abbaubarkeit der Cellulose durch eine Reduktion der kristallinen Strukturen ist erst bei relativ hohen Temperaturen von über 200 °C signifikant [14,44,45]. Bei halmgutartiger Biomasse mit einer relativ großen spezifischen Oberfläche unter moderaten Reaktionsbedingungen (d. h. Temperaturen von maximal 180 °C und entsprechenden Überdrücken von unter 9 bar) ist der Nutzen des zusätzlichen mechanischen Aufbruchs der Zellwandstruktur (und damit die angestrebte Vergrößerung der Oberfläche sowie die Reduktion des Anteils der kristallinen Cellulose) durch die Dampfexplosion fraglich [14,44]. Zudem zeigen Studien, dass ohne eine derartige Explosion weniger lösliche Störstoffe und Partikel (u. a. Zell-Bruchstücke, Kompartimente) aus der Biomasse freigesetzt werden [14,20,45].

Fazit. Das entwickelte Vorbehandlungskonzept ermöglicht nicht nur eine effektive Nutzung der Hemicellulose im Weizenstroh mit einem relativ geringen technischen und rohstofflichen Aufwand, sondern auch die Realisierung von vergleichsweise guten Ergebnissen in Bezug auf die definierten Zielgrößen. Die Vorbereitung der einzusetzenden Biomasse erfolgt chemikalienfrei und erfordert keine energieintensive Bearbeitung (z. B. Zerkleinerung) oder weitere Hilfsstoffe außer Wasser und thermischer Energie. Dabei werden anhaftende Partikel und wasserlösliche Verbindungen entfernt, die nicht zur Zielfraktion gehören und bei der anschließenden Primärhydrolyse (z. B. durch Nebenreaktionen) und einer nachfolgenden Ultrafiltration (z. B. durch Membranfouling in der Hydrolysataufbereitung) als Störstoffe auftreten können. Die vorgeschlagene Primärhydrolyse verringert im Vergleich beispielsweise zu einer Dampfexplosion die technische Komplexität u. a. durch moderate Reaktionsbedingungen und ermöglicht eine weitgehende Wärmeintegration (u. a. des Überschussdampfes bzw. des Druckes). Bei der anschließenden Extraktion der solubilisierten Zielfraktion wird ebenfalls nur Wasser als Hilfsstoff genutzt und ein Partikel- und Lignin-armes Hydrolysat für die weitere Aufbereitung bereitgestellt. So ist eine hohe Solubilisierung der Hemicellulose mit hoher Wiederfindung in nicht-monomerer Form im Hydrolysat möglich und ein Feststoffrest (nach der Extraktion weitestgehend ohne Hemmstoffe) mit hoher biologischer Abbaubarkeit der Cellulose wird erzeugt (Abb. E.3). Damit erfüllt das Nutzungskonzept weitgehend die abgeleiteten Anforderungen in Kapitel 7.1 und steht im Einklang mit der definierten Zielsetzung in Kapitel 2.1.

7.3 Hydrolysataufbereitung mit Ultrafiltration

Teilziel. In der Zielsetzung der Arbeit (Kapitel 2.1) wurde u. a. folgendes Teilziel formuliert: *Konzeptionierung und experimentelle Untersuchung der technischen Möglichkeiten einer energieeffizienten Aufbereitung der abgetrennten Hemicellulose für die Umsetzung der definierten Anforderungen nach der Vorbehandlung.*

Nach der zugrundeliegenden Hypothese wird bei der vorgeschlagenen Primärhydrolyse ein großer Teil der Hemicellulose in oligomerer und polymerer Form für Anwendungen mit einer potenziell hohen Wertschöpfung im flüssigen Hydrolysat zurückgewonnen. Auch lässt sich dieses Hydrolysat vergleichsweise energieeffizient mit mechanischen Verfahren wie beispielsweise der Ultrafiltration aufbereiten.

Vorgehen. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen zeigt Abb. 7.3 und die dabei angewandten Methoden sind in Kapitel 4 beschrieben. Das Vorgehen baut dabei auf Abb. 7.2 auf und wird durch experimentelle Untersuchungen zur Hydrolysataufbereitung mittels Ultrafiltration erweitert. Auch wird eine derartige Hydrolysataufbereitung mithilfe der Ultrafiltration im Kontext der dafür konzipierten Vorbehandlung bewertet. Spezifische Kennzahlen, die für die experimentelle Untersuchung und anschließende Bewertung der Ergebnisse der Ultrafiltration geeignet sind, werden definiert. Dazu werden die dafür notwendigen analytischen Methoden etabliert und validiert. Darüber hinaus wird eine übertragbare Methodik zur Bewertung der Filtrationseigenschaften der Hydrolysate und der Umsetzbarkeit der Ultrafiltration in einem integrierten Nutzungskonzept abgeleitet. Für die Analyse der Filtrationseigenschaften werden unterschiedliche Membranen mit einer molekularen Trenngrenze zwischen 4 und 50 kDa untersucht und die Ergebnisse anhand der zuvor definierten Kennzahlen und Zielgrößen evaluiert. Alle untersuchten Membranen haben eine aktive Schicht aus Polyethersulfon-basierten (PES) Materialien, da sich in Voranalysen gezeigt hat, dass diese ein günstiges Kosten-Nutzen-Verhältnis in Bezug auf die definierte Zielsetzung (Kapitel 2.1) bieten. Die hydrophobe Polyethersulfon-Oberfläche wurde bei einigen Membranen durch die Hersteller modifiziert bzw. hydrophilisiert, um die Membraneigenschaften und die Anfälligkeit der Membranen gegenüber Fouling zu verändern [46].

Durch die Bewertung der erzielten Versuchsergebnisse lässt sich die Umsetzbarkeit der Ultrafiltration in dem vorgeschlagenen Nutzungskonzept evaluieren; als zielführend für den Einsatz der jeweiligen Membranen gilt ein hoher Gehalt an Zielkomponenten (nicht-monomere Xylose) im Retentat bei einem geringen Gehalt an gelöstem Lignin und eine hohe Permeabilität bei einem geringen Permeabilitätsverlust (vor allem durch irreversibles Fouling).

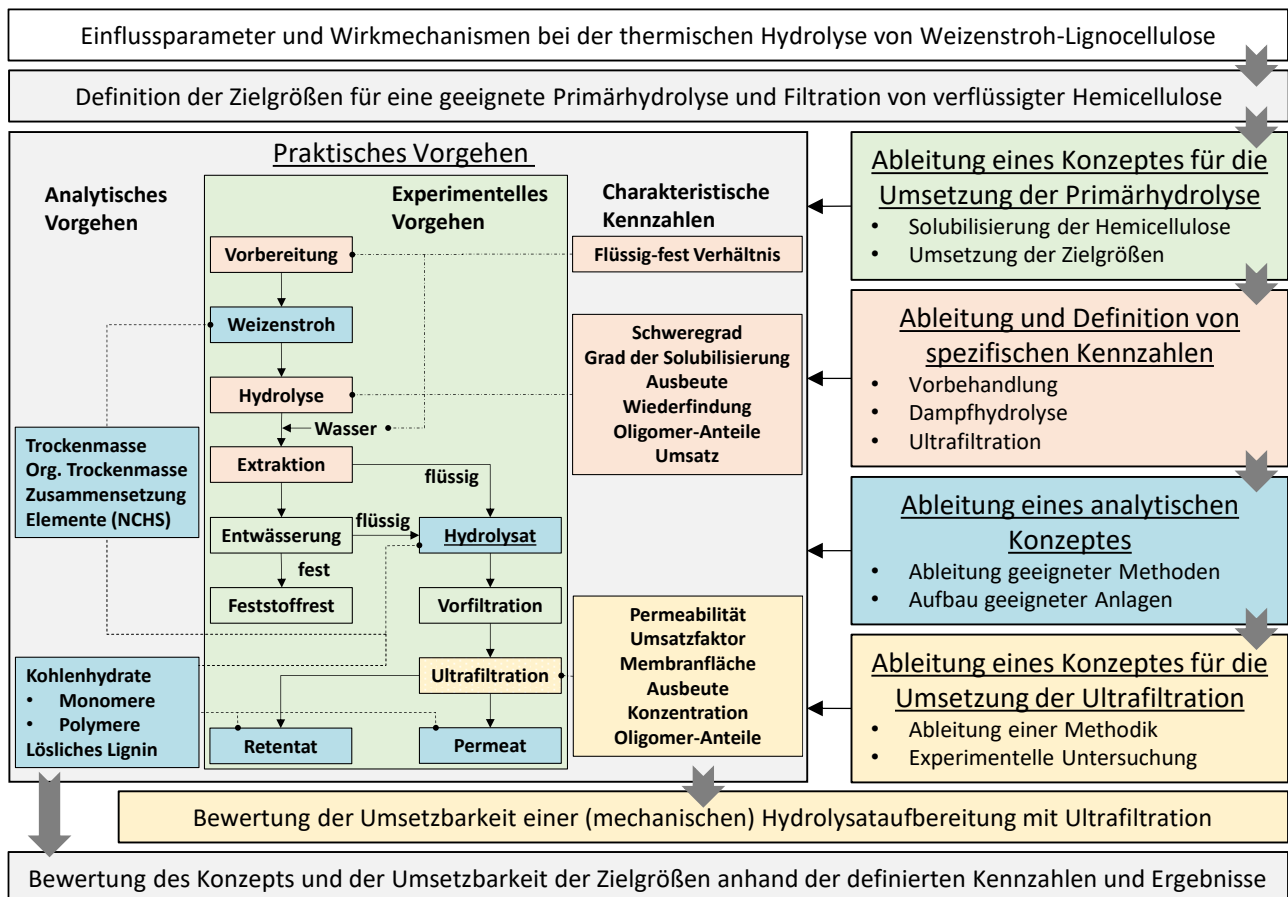


Abb. 7.3: Vorgehensweise bei der Entwicklung einer energieeffizienten Aufbereitung der Hemicellulose in der Sekundärraffination nach der Vorbehandlung. Konzeptionell werden im Vorgehen vier konsekutive Aspekte (rechts: Primärhydrolyse (grün), Kennzahlen (orange), Analytik (blau), Ultrafiltration (gelb)) unterschieden und ihre Bezugsgrößen im praktischen Vorgehen (links) farblich kenntlich gemacht. Die Elemente des Vorgehens mit dem Bezugssystem (gesamtes) Nutzungskonzept (d. h. Zielgrößen, praktisches Vorgehen zur Untersuchung und Bewertung) sind grau unterlegt. Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss, die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar. Im praktischen Vorgehen stellen die Pfeile den Fluss der Biomasse und die gestrichelten / gepunkteten Linien die Bezugsgrößen der analytischen Parameter bzw. der Kennzahlen dar.

Zielgrößen. Im Kontext der bisherigen Ergebnisse sollen im praktischen Vorgehen (Abb. 7.3) bei der Hydrolysataufbereitung mittels Ultrafiltration die folgenden Zielgrößen realisiert werden.

- Die Permeabilität¹⁴ bei der Filtration des Hydrolysats soll maximiert werden (d. h. die notwendige Membranfläche soll minimiert werden).
- Das (irreversible) Foulingpotenzial¹⁵ (d. h. Permeabilitätsabnahme) soll minimiert werden.
- Der Rückhalt¹⁶ im Retentat (d. h. Filtrationsausbeute) für nicht-monomere Xylose soll maximiert werden.

¹⁴ Die Permeabilität ist hier als auf die Fläche und den Druck normierter Durchfluss nach Gleichung (4.9) definiert.

¹⁵ Als Fouling wird die Abnahme des Durchsatzes bzw. der Permeabilität bei der Filtration durch eine Membran bezeichnet, die durch verschiedene Fouling-Mechanismen verursacht wird. Typischerweise werden reversible und irreversible Fouling-Mechanismen differenziert. Hier wird zudem Probe-Fouling (weitere Abnahme des Durchsatzes bei der Filtration der Hydrolysat-Proben) erfasst. Die Fouling-Arten werden nach der Methode in Kapitel 4.2.3.1 ermittelt.

¹⁶ Der Rückhalt der Membran für Komponenten im Feed wird im Verhältnis zum Permeat angegeben und nach Gleichung (4.12) ermittelt.

- Der Gehalt an Störstoffen im Retentat (d. h. lösliches Lignin, Wachse, Lipide usw.) soll minimiert werden.

Ergebnisse. In Bezug auf die definierte Zielsetzung wurden verschiedene charakteristische Kennzahlen wie die Permeabilität, der Rückhalt für die Zielkomponenten (nicht-monomere Xylose) und für die Störstoffe wie Lignin, das Membranfouling und die Anteile an nicht-monomeren Zuckern in den Produktströmen bestimmt. Das experimentelle Vorgehen bei der Rohstoffvorbereitung und der Primärhydrolyse führt im Ergebnis zu einem Partikel-armen Hydrolysat, dessen Trübung bei 50 bis 100 NTU liegt. Kombiniert mit hydrophilisierten Membranmaterialien (wie UH30 und UH4; Abb. 7.4A) wird eine mittlere Permeabilität (bei einem Umsatzfaktor¹⁷ von 50 %) bei der Filtration des Hydrolysats erreicht, die um den Faktor 6 bis 7 niedriger als für destilliertes Wasser (DW; d. h. ohne Fouling) ist. Auch eine effektive Anreicherung der Zielkomponenten (nicht-monomere Xylose) im Retentat in Abhängigkeit der Trenngrenze (MWCO) wird durch die Messergebnisse bestätigt (Abb. 7.4B). Die Ausbeute für die Zielfraktion im Retentat verläuft dabei mit einer monoton inversen Korrelation zur molekularen Trenngrenze der Membran; d. h. die höchste Filtrationsausbeute (aufgetragen als Rückhalt) wird für die Membranen mit der geringsten Porengröße von 4 und 5 kDa beobachtet (Rückhalt der nicht-monomeren Xylose von ca. 75 bis 80 %). Aus dem Muster der Verteilung an den Zielkomponenten auf die Produktphasen Permeat und Retentat lassen sich zudem Erkenntnisse über die Molmassenverteilung der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat ableiten. Etwa 27 % dieser nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat suggerieren demnach eine molare Masse von weniger als 4 kDa. Bei einem Umsatzfaktor von 50 % (d. h. gravimetrischer Umsatz von Feed zu Permeat) würden somit ca. 13 bis 14 % der nicht-monomeren Xylose bei der Filtration mit der am besten geeigneten UH4 Membran im Permeat als Verlust für die Isolation aus diesem Prozessschritt folgen.

Die Ergebnisse zeigen eine breite Molmassenverteilung der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat mit einem Maximalwert von 50 kDa (Abb. 7.4B). In Bezug auf die Zielsetzung ergibt sich somit die Möglichkeit einer effektiven Abscheidung von allen (Stör-)Stoffen über 50 kDa durch eine Vorfiltration – und das ohne Verluste der Zielfraktion. Die Permeabilität der UH50 Membran bei der Filtration des Hydrolysats ist gleichzeitig etwa um den Faktor 100 höher verglichen mit Membranen geringerer Porengröße (UP5, UH4, UF5), die für die Anreicherung der Zielfraktion geeignet sind.

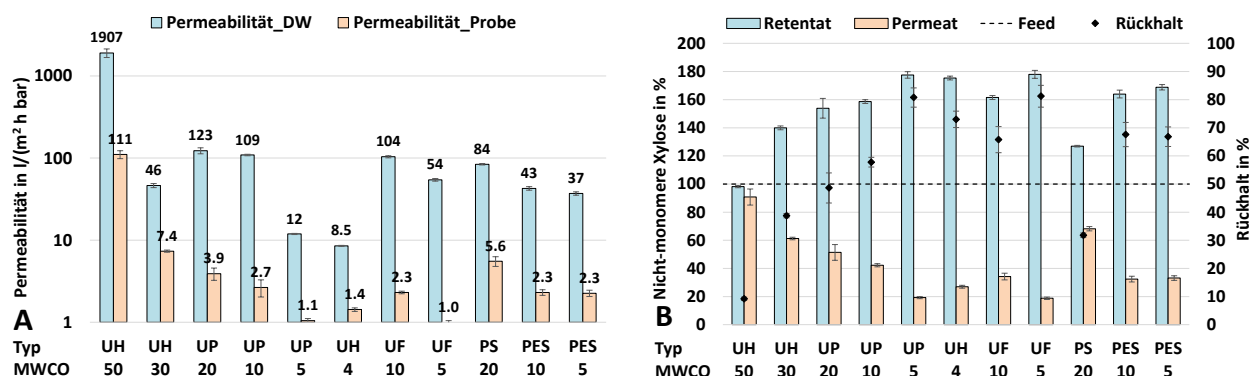


Abb. 7.4: Mittelwerte mit Standardabweichungen ($n = 3$) als Fehlerbalken für: A) Die Permeabilität der untersuchten Membranen bei der Filtration von entsalztem Wasser (DW) und der Hydrolysatproben; B) Die relativen Konzentrationen (Konzentration im Feed entspricht 100 %) der nicht-monomeren Xylose im Permeat und

¹⁷ Der Umsatzfaktor wird entsprechend der etablierten Untersuchungsmethode in Kapitel 4.2.3 und der Gleichung (4.10) definiert und liegt für die Vergleichbarkeit im praktischen Vorgehen stets bei 50 %.

Retentat nach Ultrafiltration, sowie der jeweilige berechnete Rückhalt der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) für die untersuchten Membranen (UH, UP, UF, PS, PES) mit unterschiedlicher molekularer Trenngrenze (MWCO). Die Messwerte bei einem Umsatzfaktor von jeweils 50 %.

Einordnung. Das in Kapitel 4 vorgeschlagene Nutzungskonzept für Weizenstroh sieht die Bereitstellung von Hydrolysaten mit nicht-monomerer Xylose in Form von Xylooligosacchariden (XOS)¹⁸ und wasserlöslichen Xylanen (WSX) aus der Hemicellulose nach der vorgeschlagenen Primärhydrolyse mit Sattedampf (Kapitel 7.2) vor. Die Aufbereitung des Lignin- und Partikel-armen Hydrolysats mit mechanischen Verfahren in der Sekundärraffination nach Abb. 1.2 ist effektiv umsetzbar und trägt den abgeleiteten Anforderungen nach Kapitel 7.1 adäquat Rechnung. Vor dem Hintergrund einer angestrebten Oligomer- und Polymerproduktion aus der Hemicellulosefraktion ergeben sich für so ein Konzept nutzbare Synergien in Bezug auf die Wertschöpfung und die ressourcenschonende Hemicellulose-Aufbereitung. Etablierte Ansätze mit rein thermischer Aufbereitung der Hemicellulose-Hydrolysate (z. B. durch Eindickung zu Melasse [8]) widersprechen der Zielsetzung in Kapitel 2.1 und den abgeleiteten Anforderungen an das Nutzungskonzept nach Kapitel 7.1, da der Trockenmassegehalt des Hydrolysats (experimentell) bei unter 5 %¹⁹ liegt (Tabelle 7.2). Die Produktion von Oligomeren und Polymeren mit höherem Molekulargewicht bietet nicht nur Potential für Wertschöpfung, sondern auch für effiziente Umsetzung von mechanischen Verfahren in der Produktaufbereitung.

Theoretisch ist aufgrund des Molmassenunterschiedes die Nutzung von (mechanischen) membranbasierten Verfahren für die Isolation der Zielfraktion nicht-monomere Xylose (d. h. XOS und WSX) möglich (d. h. die Trennung von niedermolekularen Verunreinigungen und vom Lösemittel Wasser). Ein mechanisches Verfahren wie die Ultrafiltration kann im Vergleich zu einer thermischen Aufbereitung mittels Verdampfung auch helfen, die zur Trennung benötigte Energie (vor allem thermische Energie) erheblich zu reduzieren. Praktisch entstehen nach einer hydrothermischen Hydrolyse (LHW und Dampfexplosion) jedoch typischerweise Hydrolysate, die für eine Filtration weniger geeignet sind und nur mit einem großen Aufwand (z. B. mehrstufige Filtration, vorgelagerte Flockung oder Adsorption mit Aktivkohle [8,23]) aufbereitet werden können. Vor allem Ligninbestandteile [8], aber auch andere Biopolymere und Biomasse-Komponenten wie Proteine, Kohlenhydrate, Lipide und Humine [46,47], machen den Einsatz von Membranen für Hemicellulose-Hydrolysate aufwändig (d. h. hohe Betriebs-, Investitions- und Instandhaltungskosten) [23,46,48].

Eine weitere wichtige Zielgröße aus prozesstechnischer Sicht ist die möglichst geringe Anfälligkeit der Membran für irreversibles Fouling (d. h. durch Rückspülung der Membran nicht umkehrbarer Permeabilitätsverlust der Membran; definiert in Kapitel 4.2.3). Ein derartiges irreversibles Fouling kann durch eine chemische Reinigung der Membranen (teilweise) kompensiert werden; dies kann die Betriebsausgaben und die Standzeiten der Membranen negativ beeinflussen [23]. Auch hierbei zeigen die hydrophilisierten Materialien der UH30, UH4 und zudem die UP5 vorteilhafte Ergebnisse im

¹⁸ Kurzkettige Xylane, (nach weit verbreiteter Definition) bestehend aus 2 bis 10 Xylopyranose-Untereinheiten.

¹⁹ Der Trockenmassegehalt im Hydrolysat ist direkt von der Ausbeute bei der Extraktion nach Abb. 7.3 (in Kapitel 4.3 detailliert beschrieben) abhängig. Die Extraktion in den experimentellen Untersuchungen ist auf Reproduzierbarkeit (d. h. nicht auf die maximale Ausbeute) ausgelegt und wird einstufig bei einem Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis von 3 mit deionisiertem Wasser durchgeführt. Die solubilisierte aber nicht extrahierte Biomasse wird anschließend abgewaschen. Untersuchungen des Waschwassers und die Massenbilanzen deuten auf eine experimentelle Ausbeute für Arabinoxylan bei der Extraktion von unter 50 % (Abb. B.1).

Vergleich zu den stärker hydrophoben Membranen (Membrantyp UF, PS und PES; Kapitel 4.2.3.1). Dabei hängt das Ergebnis nicht nur von der molekularen Trenngrenze bzw. der Porengröße, sondern auch von weiteren Faktoren (vermutlich Materialeigenschaften wie Hydrophobizität und Oberflächenladung bzw. Zeta-Potenzial [46,49]) und ihren Wechselwirkungen mit dem Filtrationsmedium ab (Kapitel 4) [41,47].

Bei günstigen Filtrationsbedingungen (d. h. niedriger Transmembrandruck (*TMP*) von 1 bis 4 bar, niedrige Temperatur (*T*) von ca. 20 °C, nativer pH-Wert von 4) lässt sich eine experimentelle Machbarkeit der Hydrolysataufbereitung mit Ultrafiltration bestätigen. Daraus können potenzielle Vorteile des Konzeptes abgeleitet werden. Die untersuchten Bedingungen erlauben zudem eine weitere Anpassung der Prozessparameter (*TMP*, *T*, pH-Wert), mit der das Ergebnis ggf. weiter optimiert werden kann. Beispielsweise kann über eine Erhöhung der Temperatur (*T*) oder des Transmembrandrucks (*TMP*) bei der Ultrafiltration die Permeabilität gesteigert und die benötigte Membranfläche weiter reduziert werden; dadurch kann z. B. der Umsatzfaktor (hier: aus Anschaulichkeitsgründen konstant bei 50 %) erhöht werden.

In der Summe wird deutlich, dass bei der Primärhydrolyse ein Hydrolysat entsteht, das vergleichsweise effektiv und ohne aufwändige Zwischenschritte (z. B. Flockung, Adsorption [8,23,41]) mit geeigneten Membranen bei hoher Permeabilität filtriert werden kann. Da die Permeabilität sich linear auf die benötigte (installierte) Membranfläche nach Gleichung (4.9) auswirkt, kann eine Ultrafiltration zur Anreicherung der Zielfraktion im Retentat und eine Vorfiltration beispielsweise mit einer 50 kDa Membran wie der UH50 mit einem verhältnismäßig geringen technischen Aufwand realisiert werden (Abb. 7.4B).

Fazit. Vor dem Hintergrund der Zielsetzung wurden die Rohstoffvorbereitung und die thermische Primärhydrolyse so konzipiert, dass ein Hemicellulose-Hydrolysat mit möglichst wenig Störstoffen (vor allem lösliche Moleküle großer molarer Masse, die nicht zur Zielfraktion gehören) und geringer Trübung für eine anschließende Ultrafiltration produziert wird. Das Hydrolysat hat nach der Vorbehandlung mit Satttdampf im Vergleich (zu Hydrolysaten nach einer Heißwasserhydrolyse oder einer Dampfexplosion) sehr gute Filtrationseigenschaften und hydrophilisierte Polysulfonmembranen sind für eine effektive Ultrafiltration sehr gut geeignet (Kapitel 4.3). Bei der anschließenden Ultrafiltration kann unter den vorgeschlagenen Bedingungen eine vergleichsweise hohe Permeabilität ohne eine aufwändige Vorbereitung realisiert werden. Somit kann eine energieeffiziente (mechanische) Abtrennung von niedermolekularen Störstoffen im Permeat und eine gleichzeitige Anreicherung der Zielfraktion im Retentat ressourcenschonend (d. h. ohne weitere Hilfsstoffe und ohne einen signifikanten Einsatz an thermischer Energie), kontinuierlich und skalierbar umgesetzt werden. Die Bereitstellung von nicht-monomerer Xylose einer breiten Molmassenverteilung (282 Da bis 50 kDa; Abb. 7.4B) in einem Konzentrat (d. h. Retentat) erfolgt dabei in nur zwei wesentlichen Prozessschritten (d. h. geringe Prozesskomplexität). Die maximale molare Masse, die experimentell bestätigt wird, liegt bei ca. 50 kDa (d. h. es erfolgt keine relevante Anreicherung von nicht-monomerer Xylose im Retentat). Die untersuchte 50 kDa Membran eignet sich folglich gut für eine effektive Vorfiltration des Hydrolysats und die untersuchte 4 kDa Membran für die Anreicherung der Zielfraktion. So kann eine relativ hohe Permeabilität mit einer Abscheidung von makromolekularen Verunreinigungen (wie partikulärem Lignin (Kapitel 4)) für weitere Anwendungen ohne Verlust der Zielfraktion umgesetzt werden.

Das beschriebene Konzept ermöglicht somit die Bereitstellung von einem Partikel- und Lignin-armen Hydrolysat für eine effektive Ultrafiltration bei moderaten Prozessbedingungen, einer hohen Wiederfindung der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) und dennoch kontinuierlichen und großtechnisch skalierbaren Prozessschritten [2].

7.4 Analyse und Bewertung der angepassten Vorbehandlung

Die Entwicklung der Vorbehandlung und der Hydrolysataufbereitung wurde bisher nach den in Kapitel 7.1 abgeleiteten Zielgrößen und der definierten Zielsetzung gestaltet und ist folglich nur qualitativ bzw. relativ zu entsprechenden Referenzverfahren ressourcenschonend und energieeffizient zu bewerten. Im Folgenden werden daher die Prozessmodellierung und -simulation für die Erstellung entsprechender Energie- und Massenbilanzen der untersuchten Prozessteile genutzt, um durch derartige weitergehende Analysen tiefergehende Aussagen machen zu können. Anhand dieser Untersuchungen sollen die kennzeichnenden Parameter des entwickelten Konzeptes quantifiziert und für eine Bewertung bzw. Einordnung und etwaige Vergleiche herangezogen werden. Da mögliche Nutzungspfade und weitergehende Prozessschritte für Cellulose und Lignin, die mit dem vorgeschlagenen Nutzungskonzept kombiniert werden können, bereits bekannt sind, wird auch hier lediglich die Vorbehandlung (d. h. Vorbereitung und Primärhydrolyse) und die Aufbereitung der Hemicellulose mit einem konventionellen Ansatz (Referenzkonzept mit thermischer Hydrolysataufbereitung) näher untersucht und bewertet. Die Prozessmodelle werden für zeitunabhängige, stationäre Prozesssimulationen (steady state) genutzt. Für alle mechanischen Operationen, die auf experimentellen und analytisch ermittelten Daten basieren, werden stationäre Short-Cut-Prozessmodelle und für thermische Operationen rigorose Gleichgewichtsmodelle und entsprechende Datenbanken genutzt.

Teilziel. In der Zielsetzung der Arbeit (Kapitel 2.1) wurde u. a. folgendes Teilziel formuliert: *Analyse und Bewertung der untersuchten Vorbehandlung mit einer konventionellen Hemicellulose-Aufbereitung.*

Die zugrundeliegende Arbeitshypothese ist, dass die Prozessmodellierung und die erstellten Massen- und Energiebilanzen sowohl wichtige Kennzahlen für die Bewertung der Vorbehandlung liefern als auch weitergehende Optimierungsmöglichkeiten der relevanten Prozessabschnitte aufzeigen werden.

Vorgehen. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen zeigt Abb. 7.5. Die angewandten Methoden sind in Kapitel 5 beschrieben. Aufbauend auf den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen wird der vorgeschlagene Referenzprozess zur Nutzung der Weizenstroh-Lignocellulose in einem industriell relevanten Maßstab detailliert modelliert; d. h. im Rahmen dieses Kapitels erfolgt eine quantitative Bewertung relevanter Prozessparameter anhand der Energie- und Massenbilanzen, um damit ggf. gegebene Unterschiede des vorgeschlagenen Nutzungskonzeptes gegenüber etablierten Konzepten aufzeigen zu können. Dazu wird ein Simulationskonzept umgesetzt, das die Bewertung des gesamten Nutzungskonzeptes durch die Übertragung der empirisch ermittelten Daten (aus dem Labormaßstab) über skalierbare Parameter in den definierten Bewertungsmaßstab vorsieht; dieses simulierte Bezugssystem wird beschrieben und abgegrenzt. Danach sollten alle wesentlichen Eingangsparameter entweder über berechenbare Modelle oder aus der empirischen Datengrundlage verfügbar sein; für alle weiteren Eingangsgrößen, für die keine skalierbaren Parameter auf

Basis der empirischen Datengrundlage ermittelt werden können, werden begründete Annahmen getroffen. Die Modellierung der Prozesse erfolgt mit einer Flow Sheet Simulation (rigoros und empirisch basiert) für einen Maßstab von 30 000 t/a an Weizenstroh Trockenmasse (30 kt_{TM}/a) mit dem Fokus auf die Hemicellulose-Nutzung. Damit wird ein Konzept modelliert, das für den verflüssigten Hemicellulosestrom nach der Primärhydrolyse eine (thermische) Eindickung auf 50 % Trockenmasse mittels einer Multi-Effekt Verdampfung in der Aufbereitung (Downstream Processing) vorsieht. Die ermittelten Massen- und Energiebilanzen ermöglichen die Bestimmung der spezifisch und absolut benötigten thermischen und elektrischen Energie (vor und nach einer Wärmeintegration) für die im Detail untersuchten Prozesssteile (Rohstoff-Vorbereitung, Primärhydrolyse und Hydrolysataufbereitung). Diese Differenzierung der Prozessbereiche ermöglicht es, Optimierungspotenziale zu identifizieren.

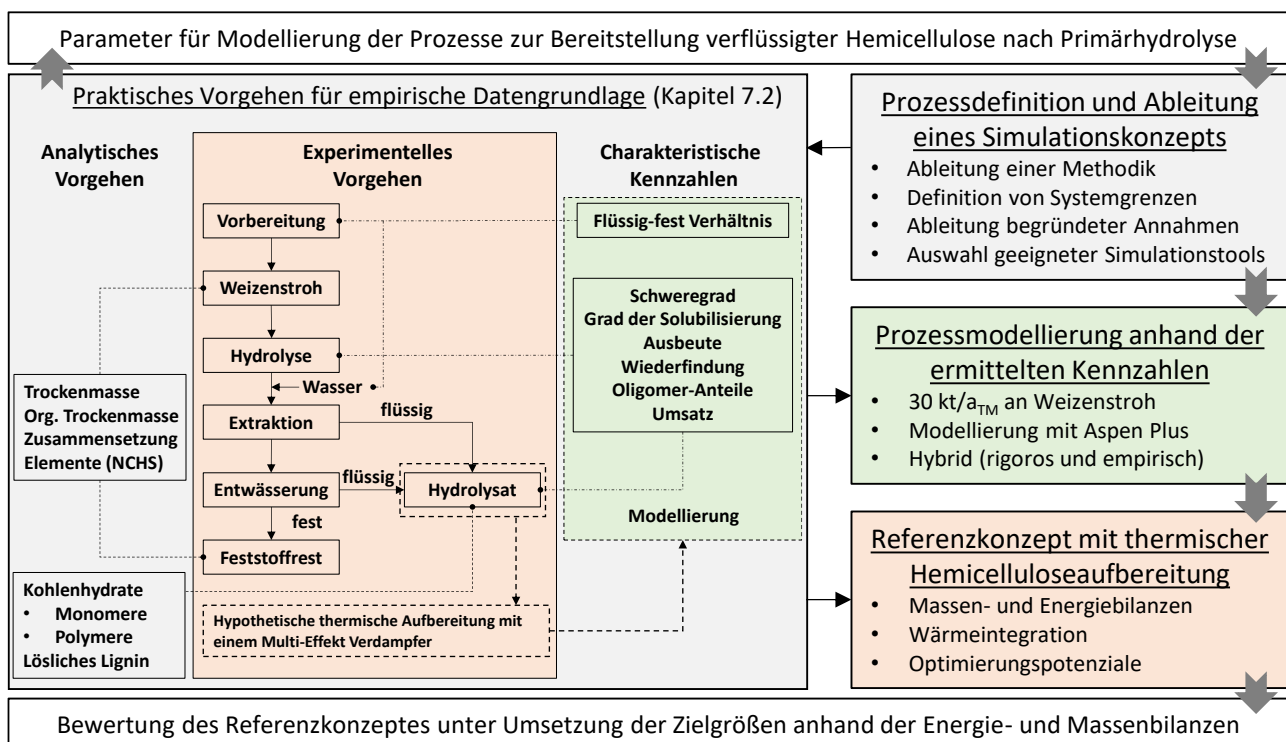


Abb. 7.5: Vorgehensweise bei der Bewertung des vorgeschlagenen Referenzkonzeptes für die Nutzung der Weizenstroh-Lignocellulose. Konzeptionell werden im Vorgehen drei konsekutive Aspekte unterschieden und ihre Datengrundlage im praktischen Vorgehen (links) farblich kenntlich gemacht. Die Randbedingungen für das Simulationskonzept definieren die Systemgrenzen und die notwendige Datengrundlage (in Grau). Die Prozessmodelle basieren dabei teilweise auf rigorosen Modellen, teilweise auf empirisch ermittelten Kennzahlen (in Grün). Das Referenzkonzept bildet folglich das experimentelle Vorgehen im definierten Maßstab von 30 kt_{TM}/a Weizenstroh ab (in Orange). Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss, die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar. Im praktischen Vorgehen stellen die Pfeile den Fluss der Biomasse und die gestrichelten / gepunkteten Linien die Bezugsgrößen der analytischen Parameter bzw. der Kennzahlen dar.

Ergebnisse. Das Referenzkonzept (Kapitel 5.2) sieht die kontinuierliche Nutzung von 30 kt_{TM}/a an Weizenstroh und die thermische Aufbereitung des Hemicellulose-Hydrolysats in einem Multi-Effekt Verdampfer auf 50 % Trockenmasse (bei angenommenen 7 500 h/a) vor; d. h. dieses Referenzkonzept bildet die Massen- und Energiebilanzen der in Kapitel 4 vorgeschlagenen Rohstoffvorbereitung,

der Primärhydrolyse mit Satttdampf und einer konventionellen (thermischen) Aufbereitung der Hemicellulosefraktion in einem industriellen Maßstab ab. Bei den angenommenen Bedingungen werden 7 250 kg/h an Hemicellulose-Hydrolysat mit 10 % Trockenmasse und der Zusammensetzung nach Tabelle 7.2 bereitgestellt. Die benötigte elektrische Energie sowie die Kühl- und Wärmeenergie des Referenzkonzeptes werden nach den Prozessteilen Vorbereitung, Hydrolyse und Hemicelluloseaufbereitung unterschieden; die jeweilige Nachfrage ist in Kapitel 5.2.2 im Detail und in Abb. 7.6 zusammenfassend veranschaulicht. Folgende Ergebnisse sind in Bezug auf die Zielsetzung relevant.

- Durch die ressourcenschonende Umsetzung der Vorbehandlung (d. h. Vorbereitung und Primärhydrolyse) wird relativ wenig Kühl- und Wärmeenergie (0,28 MWh/t Weizenstroh) benötigt.
- Die unterstellte konventionelle Hemicelluloseaufbereitung mittels Multi-Effekt Verdampfer stellt somit den Prozessteil mit der höchsten Energienachfrage (52 % der Wärme- und 89 % der Kühlenergie) dar; die Wärmenachfrage liegt spezifisch bei 0,31 MWh/t Weizenstroh.
- Die vorgeschlagene Rohstoffvorbereitung benötigt primär Niedertemperaturwärme, die sich vollständig durch eine Wärmeintegration mit nur einem zusätzlichen Wärme-Überträger (Kondensation von Überschussdampf nach der Primärhydrolyse) bereitstellen lässt.
- Die notwendige Kühl- und Wärmeleistung für die Vorbereitung nach der Wärmeintegration beträgt 58 kW bzw. 0 kW; dadurch kann die gesamte Rohstoffvorbereitung bilanziell nahezu ohne zusätzliche Energie auskommen.
- Elektrische Energie wird zu 98 % bei der Rohstoffvorbereitung nachgefragt und ist insgesamt trotz einer eher konservativen Annahme von 30 kWh/t für die Zerkleinerung gering.
- Für die Primärhydrolyse wird hauptsächlich Hochdruckdampf (250 °C) benötigt (ca. 96 % der insgesamt benötigten Leistung von 1 123 kW).
- Die spezifische Wärmenachfrage der Primärhydrolyse liegt infolge des Prozessdesigns auf einem geringen Niveau (d. h. der Eingangsstrom wird vorgewärmt, dann erfolgt ein direkter Dampfeintrag bei einer hohen Feststoffbeladung bzw. bei einem niedrigen Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis, zusätzlich ist eine Dampfdruckgewinnung und eine Wärmeintegration möglich).
- Die übrige Wärmeleistung wird in der Hydrolysataufbereitung nachgefragt und wird im Referenzkonzept durch Niederdruckdampf bei 125 °C gedeckt.

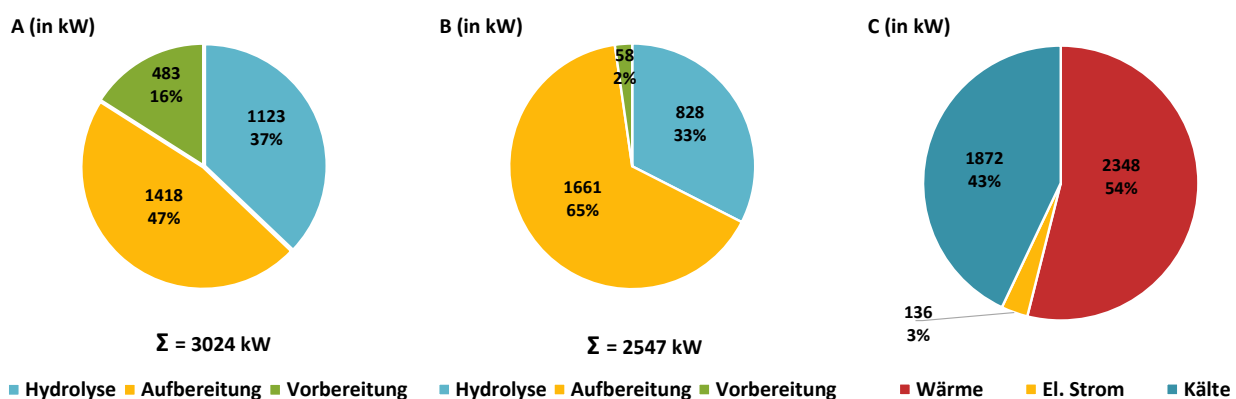


Abb. 7.6: Benötigte Leistung des Referenzkonzeptes nach Kapitel 5.2: A) Benötigte Wärmeleistung der untersuchten Prozessteile vor der Wärmeintegration; B) Benötigte Kälteleistung der untersuchten Prozessteile vor der Wärmeintegration; C) Installierte Leistung nach Wärmeintegration.

Einordnung. Die Energie- und Massenbilanzen des Referenzkonzeptes zeigen, dass auch bei einer kontinuierlichen Betriebsweise und einem einfachen und skalierbaren Prozessdesign eine ressourcenschonende Umsetzung des Konzeptes möglich ist; dies impliziert hier den Verzicht auf Chemikalien und Hilfsstoffe wie Säuren, Basen, Enzyme oder Adsorbentien [10]. Derartige Stoffe können zwar Vorteile in Bezug auf bestimmte Prozessparameter bieten (z. B. reduzierte Reaktionstemperatur durch Säuren oder Basen, hohe Selektivität von Enzymen), zeichnen sich jedoch ggf. u. a. durch hohe Kosten, einen erheblichen Rohstoffbedarf und/oder hohe Umweltbelastungen aus (d. h. potenzielle Nachteile bei einer ökologischen Bewertung (Ökobilanz bzw. Lebenszyklusanalyse)) [2,10]. Der Verzicht auf solche Hilfsstoffe geht oft mit einem erhöhten Energieeinsatz für die Zerkleinerung und die Primärhydrolyse und/oder geringeren Ausbeuten einher (Kapitel 7.1). Beides lässt sich jedoch anhand der Ergebnisse für das hier vorgeschlagene Nutzungskonzept nicht bestätigen.

Die spezifisch benötigte (thermische) Energie ist ein wichtiger Bewertungsparameter für hydrothermische Verfahren [50]. Er fällt in dem hier vorgeschlagenen Nutzungskonzept für die Vorbehandlung infolge aufeinander abgestimmter Prozessschritte und der diskutierten Wärmeintegration eher moderat aus. Beispielsweise liegt der spezifische Eintrag thermischer Energie in die Biomasse bei der Dampfhydrolyse typischerweise bei 0,5 bis 1 kWh/kg Trockenmasse [5,50]; hier liegt die spezifische Nachfrage nach thermischer Energie in der Vorbehandlung (d. h. Vorbereitung und Primärhydrolyse) unter den definierten Randbedingungen bei 0,28 kWh/kg (Kapitel 5.2.2).

Zudem werden durch die vorgeschlagene Vorbehandlung die Grundlagen einer effizienten Hydrolysataufbereitung mit potenziell hoher Wertschöpfung aus der Hemicellulose geschaffen. Bei der Heißwasserhydrolyse als einer verfahrenstechnischen Alternative, die ebenfalls gut für die Hemicellulose-Solubilisierung geeignet ist, werden ähnliche und teilweise höhere Ausbeuten für Hemicellulose aus Weizenstroh im Vergleich zu den Ergebnisse in Tabelle 7.2 erreicht; jedoch werden diese typischerweise bei Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnissen von 8 und darüber realisiert (d. h. wesentlich höhere benötigte thermische Energie von > 1 kWh/kg Trockenmasse bei einer zusätzlich eingeschränkten Skalierbarkeit) [6,8,50]. Zudem wird in experimentellen Studien dabei oft stark zerkleinertes oder pelletiertes Weizenstroh als Rohstoff verwendet [22,51,52].

Die Rohstoffvorbereitung durch eine Wäsche mit Wasser bei erhöhten Temperaturen nach Abb. 7.5 (im Modell mit 90 °C simuliert) ist von wesentlicher Bedeutung für das Gesamtkonzept. Eine derartige Vorbereitung hilft dabei, mehrere Zielgrößen mit einem geringen technischen Aufwand umzusetzen.

- Organische und anorganische Störstoffe (Tabelle 7.2), die sich negativ auf die Hydrolyse oder die anschließende Aufbereitung der Intermediate auswirken können, werden ohne Verluste der Zielfraktion (Lignocellulose) entfernt (Kapitel 7.2).
- Für eine hohe Ausbeute an nicht-monomerer Xylose aus der Hemicellulose-Fraktion bei der Primärhydrolyse wird der Wassergehalt im Weizenstroh auf über 40 % eingestellt (Kapitel 7.2).
- Die Temperatur im Einsatz-Massenstrom des Hydrolyse-Reaktors (gewaschenes Weizenstroh) wird ohne zusätzlich benötigte thermische Energie erhöht; d. h. der feuchte Massenstrom wird durch die Anlagen-integrierte Niedertemperaturwärme vorgewärmt und die entsprechende Nachfrage nach Hochtemperaturwärme durch einen direkten Dampfeintrag entfällt.

Für die Vorbereitung der Biomasse ist die Nutzung von Wasser bei 90 °C (im Modell angenommen) zielführend, da die Entfernung der Störstoffe bei erhöhten Temperaturen i. Allg. effektiver verläuft [19,20,53,54]. In den experimentellen Untersuchungen wurde bei der Rohstoff-Vorbereitung dagegen Wasser bei 60 °C in mehreren Waschstufen verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass eine effektivere Vorbereitung mit Wasser bei 90 °C zielführend ist, da die thermische Energie (d. h. Niedertemperaturwärme) dafür effektiv durch eine Wärmeintegration bereitgestellt werden kann (z. B. Nutzung der Kondensationsenthalpie des Überschussdampfes; Kapitel 5.2). Bei einer derartigen Umsetzung der Vorbereitung würde der Ausfluss der Rohstoffwäsche als Nebenstrom für eine Aufbereitung oder Entsorgung anfallen. Bei einer nur geringen Feststofffracht dieses Waschwassers kann es potenziell recycelt werden und ein etwaiger Purge-Strom eine Akkumulation organischer Verbindungen verhindern.

Als eine Zielgröße für die Primärhydrolyse wird eine möglichst hohe Feststoffbeladung (d. h. niedriges Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis) angestrebt (Kapitel 7.2). Diese Feststoffbeladung wird jedoch durch einen erforderlichen Mindestgehalt an Wasser in der Biomasse von etwa 40 % mitbestimmt. Dieser Zusammenhang wurde experimentell in Kapitel 4 ermittelt; die Ergebnisse in Kapitel 5 haben gezeigt, dass der Wassergehalt der Biomasse bei der Primärhydrolyse nicht nur die Ausbeute an nicht-monomerer Xylose (XOS / WSX) und unerwünschten Abbauprodukten, sondern auch das Energienachfrageprofil dieses Konzeptes erheblich beeinflusst. Folglich sollten die Parameter Reaktionstemperatur (T) und -zeit (t) sowie der Wassergehalt der Biomasse bei der Hydrolyse (bzw. der Trockenmassegehalt; TM) systematisch, unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkungen, untersucht werden (siehe Kapitel 7.6).

Die energetisch effektive Vorbereitung, der Verzicht auf eine intensive Zerkleinerung und auf eine schlagartige Dekompression bei hohen Temperaturen (> 200 °C) sowie das vergleichsweise geringe Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis von 1,7 mit einem Recycling des Überschussdampfes resultiert insgesamt in einer vergleichsweise geringen benötigten Energie für die Lignocellulose-Vorbehandlung [5,50,55]. Ferner bringt die nach der Primärhydrolyse noch heiße Biomasse thermische Energie für die Temperierung der anschließenden Extraktion mit Wasser mit (Abb. 7.5); diese Extraktion verläuft bei hohen Temperaturen effektiver [56]. Hier ist als Zielgröße eine möglichst hohe Extraktionsausbeute (d. h. Entfernung der solubilisierten Hemicellulose aus dem Feststoffrest) definiert. Eine effektive Extraktion der solubilisierten Hemicellulose kann beispielsweise über eine Gegenstromextraktion mit mehreren Stufen erreicht werden [57]. Bisher wurde im experimentellen Vorgehen ein stark verdünntes Hydrolysat mit etwa 3 bis 5 % an Trockenmasse gewonnen (bei einer Umgebungstemperatur von 22 ± 3 °C). Dennoch wurde für die Prozessmodellierung eine effektivere Extraktion und ein Trockenmassegehalt von 10 % im Hydrolysat unterstellt. Aber auch wenn eine mehrstufige Gegenstromextraktion Ausbeuten von über 90 % grundsätzlich erreichen kann (empirisch bestätigt [57]) und bei der erhöhten Extraktions-Temperatur nach der Primärhydrolyse hohe Konzentrationen bzw. Beladungen der Zielfraktion im Hydrolysat erreichbar sind, wird hier ein typisches Problem der Lignocellulose-Bioraffinerien deutlich. Der hohe Wasseranteil im Hydrolysat bedingt, dass die anschließende thermische Aufbereitung – auch mit einem effizienten dreistufigen Multi-Effekt-Verdampfer (im Modell bei 1,0 bar, 0,4 bar und 0,2 bar) – sehr energieintensiv ist. Die relativ große Menge an benötigter thermische Energie für die Hydrolysataufbereitung im Referenzkonzept (Abb. 7.6) bietet folglich noch Optimierungspotenzial im Sinne der Zielsetzung in Kapitel 2.1.

Fazit. Durch die aufeinander abgestimmte Vorbereitung und Primärhydrolyse lässt sich eine Hemicellulose-Solubilisierung und damit eine Ausbeute erreichen, die vergleichbar mit der Heißwasserhydrolyse (Autohydrolyse) ist [3,8]. Dabei ist die dafür benötigte spezifische Energie geringer als bei einem näherungsweise vergleichbaren Prozess mit der Dampfexplosion [50]. Somit lassen sich Vorteile beider Technologien (d. h. Heißwasserhydrolyse und Dampfexplosion) in Bezug auf die hier definierte Zielsetzung (Kapitel 2.1) kombinieren, ohne dass ihre typischen Nachteile voll zum Tragen kommen (u. a. hoher (spezifischer) Energieeinsatz, komplexe Prozessführung, eingeschränkte Skalierbarkeit, Bildung von unerwünschten Abbauprodukten, schwer aufzubereitendes Hydrolysat) [8,23,44]. Der Einsatz von Wasser und thermischer Energie (durch Integration und Recycling) in der Vorbehandlung und der Hemicelluloseaufbereitung ist dabei für das Nutzungskonzept entscheidend (d. h. es werden keine zusätzlichen Hilfsstoffe benötigt). Bei der Vorbehandlung kann zudem durch eine entsprechende Abstimmung der Zielgrößen (Kapitel 7.1 und 7.2) die spezifisch benötigte elektrische und thermische Energie weitgehend minimiert werden [8]. Durch den prozessbedingt realisierbaren geringen Feststoffgehalt im produzierten Hydrolysat nach der Primärhydrolyse ist die thermische Aufbereitung der gelösten Hemicellulose jedoch typischerweise sehr energieaufwändig (z. B. durch eine Destillation mittels eines Multi-Effekt-Verdampfers). Deshalb sollten hierfür alternative Optionen mit einer geringeren spezifischen Energienachfrage geprüft werden.

7.5 Analyse und Bewertung der angepassten Hydrolysataufbereitung

Teilziel. In der Zielsetzung der Arbeit (Kapitel 2.1) wurde u. a. das folgende Teilziel formuliert: *Analyse und Bewertung der untersuchten Vorbehandlung in Kombination mit einer nachgeschalteten Hemicelluloseaufbereitung im Rahmen eines Gesamtsystemansatzes als Teil einer entsprechenden Bio-raffinerie.*

Die damit verbundene Arbeitshypothese lässt sich unmittelbar aus den Ergebnissen der vorherigen Kapitel ableiten. Sie impliziert, dass die relativ hohe spezifisch benötigte Energie für die Hemicelluloseaufbereitung mit einem Multi-Effekt-Verdampfer (Kapitel 7.4) mithilfe von Membranverfahren potenziell merklich reduziert werden kann.

Vorgehen. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen ist in Abb. 7.7 dargestellt und die angewandten Methoden sind in Kapitel 5 beschrieben. Das Vorgehen baut auf dem in Abb. 7.5 dargestellten Konzept auf und wird durch die Untersuchung der membranbasierten Hydrolysataufbereitung mittels Ultrafiltration erweitert. Da letzteres im Kontext der dafür konzipierten Vorbehandlung bewertet werden soll, wird sowohl das praktische Vorgehen (empirische Datengrundlage) als auch die Vorgehensweise bei der Modellierung und Bewertung entsprechend erweitert. Da die entsprechenden Kennzahlen und Zielgrößen (u. a. Umsatz, Ausbeute, Fouling, Permeabilität) von den Wechselwirkungen zwischen den eingesetzten Membranen und dem Filtrationsmedium abhängen und bisher kaum rigorose Modelle für die Filtration von (komplexen) Medien wie dem Hydrolysat existieren, erfolgt die Modellierung auf Basis der Ergebnisse der empirischen Untersuchungen nach Kapitel 4. Auf dieser Datengrundlage wird ein Prozessmodell einer Ultrafiltration zur Anreicherung der Zielfraktion vor dem Multi-Effekt Verdampfer für die Hydrolysataufbereitung erstellt und mit dem Referenzkonzept (d. h. entwickelte Vorbehandlung mit rein thermischer Hydrolysatauf-

bereitung mittels Multi-Effekt Verdampfer in Kapitel 7.4) verglichen. Die daran anschließende Analyse des Konzeptes mit Ultrafiltration erfolgt dann analog zum Referenzfall. Durch die Integration der Ultrafiltration soll die noch immer relativ hohe Energienachfrage in der Hemicelluloseaufbereitung reduziert werden. Hierbei werden die potenziellen Auswirkungen einer derartigen Verfahrensmodifikation im Maßstab von 30 000 t/a Weizenstroh Trockenmasse (30 kt_{TM}/a) evaluiert. Die Ergebnisse der Massen- und Energiebilanzen werden danach dem Referenzfall gegenübergestellt, um die jeweiligen Vor- und Nachteile aufzuzeigen und zu bewerten. Neben Unterschieden in den Energie- und Massenbilanzen kommt es durch die Integration der Ultrafiltration auch zu veränderten Investitionen, die hauptsächlich durch die Anschaffungskosten der Membranmodule definiert werden. Dazu wird eine fundierte Kostenschätzung für die Membran-Module realisiert. Anschließend erfolgt eine Bewertung im Vergleich zu den quantifizierbaren weiteren Vor- und Nachteilen einer Ultrafiltration.

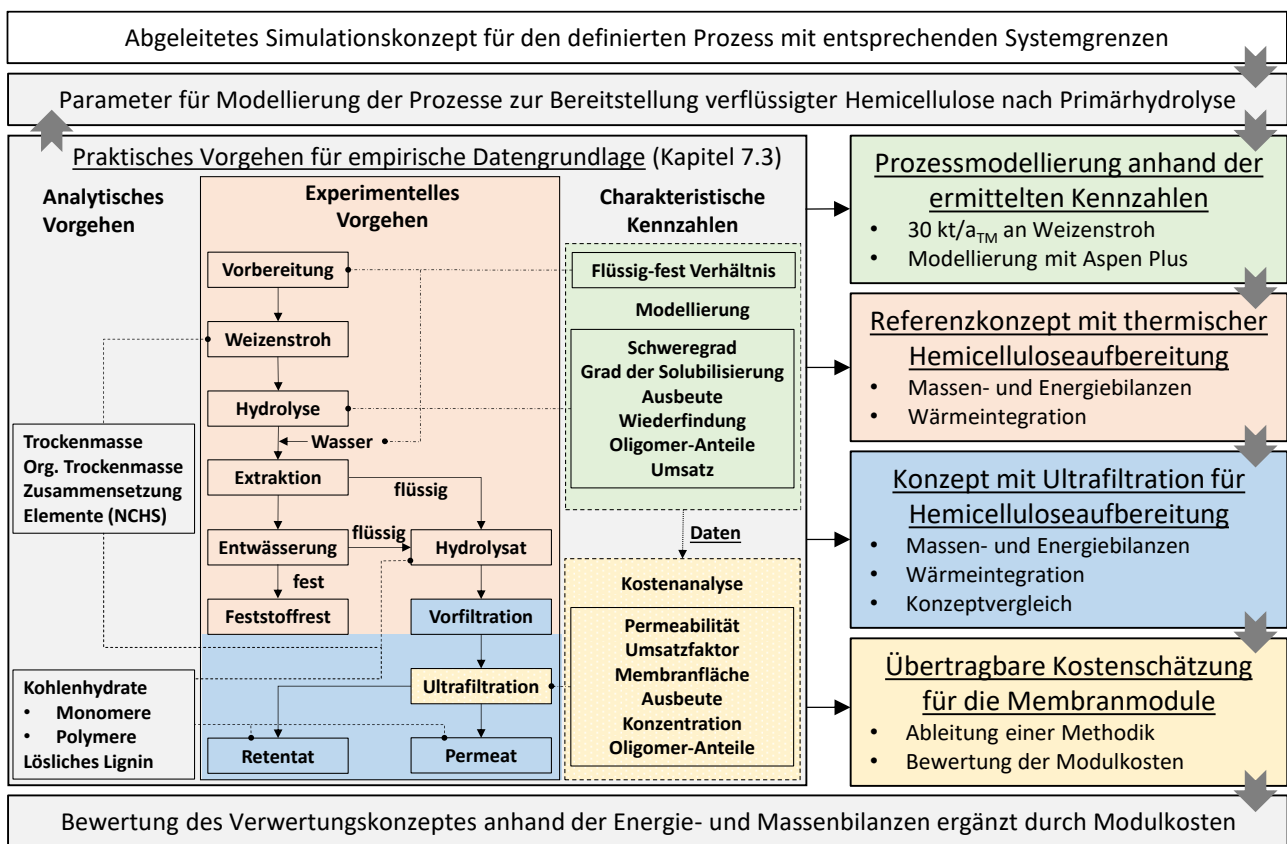


Abb. 7.7: Vorgehensweise bei der Untersuchung und Bewertung des Nutzungskonzeptes mit Ultrafiltration zur Hydrolysataufbereitung. Konzeptionell werden im Vorgehen vier konsekutive Aspekte unterschieden und ihre Datengrundlage im praktischen Vorgehen (links) farblich kenntlich gemacht. Die Prozessmodelle basieren dabei teilweise auf rigorosen Modellen, teilweise auf empirisch ermittelten Kennzahlen (in Grün). Das Referenzkonzept mit der dazugehörigen Datengrundlage ist in Orange dargestellt. Das Vergleichskonzept mit membranbasierter Hydrolysataufbereitung bildet das gesamte experimentelle Vorgehen im Maßstab von 30 kt_{TM}/a Weizenstroh ab (in Blau). Elemente und Datengrundlage der Kostenanalyse und -schätzung für die Membranmodule sind in Gelb dargestellt. Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss, die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar. Im praktischen Vorgehen stellen die Pfeile den Fluss der Biomasse und die gestrichelten / gepunkteten Linien die Bezugsgrößen der analytischen Parameter bzw. der Kennzahlen dar.

Ergebnisse. Das membranbasierte (angepasste) Nutzungskonzept sieht eine (mechanische) Ultrafiltration des Hemicellulose-Hydrolysats vor einer (thermischen) Eindickung ebenfalls auf 50 % Trockenmasse nach Kapitel 5.3 vor. Die Energie- und Massenbilanzen in Kapitel 5.3.4.2 zeigen, dass eine derartige Ultrafiltration es ermöglicht, effektiv das Hydrolysats einzudicken (d. h. Anreicherung der Zielfraktion, da die Trockenmasse hauptsächlich aus nicht-monomerer Xylose besteht; Tabelle 7.2) und damit den abzutrennenden Wasseranteil energieeffizient zu reduzieren. Die Nutzung von thermischen Verfahren (z. B. Destillation mittels Multi-Effekt-Verdampfer) für diesen nach der Ultrafiltration bereits voreingedickten Stoffstrom ist dennoch zielführend, um auch leichtflüchtige Komponenten bzw. Störstoffe (u. a. Essigsäure, Furfural) aus dem Hydrolysats zu entfernen (und ggf. als Nebenprodukte nutzbar zu machen). Durch die Integration der Ultrafiltration mit einem Umsatzfaktor von 50 % (Gleichung (5.7)) kann die benötigte Energie für die Aufbereitung erheblich reduziert werden, da der im Multi-Effekt-Verdampfer zu erwärmende und zu verdampfende Strom entsprechend vermindert wird. Dabei entsteht das Permeat als (zusätzlicher) Nebenstrom, der hauptsächlich gelöste niedermolekulare organische Verbindungen enthält; der entsprechende Gehalt an Trockenmasse und die jeweilige Zusammensetzung sind dabei u. a. von der molekularen Trenngrenze der Membran und dem Umsatzfaktor abhängig (Kapitel 5.3.4).

Die Massen- und Energiebilanzen zeigen, dass bei dem untersuchten Fallbeispiel durch eine Integration der Ultrafiltration in die Hydrolysataufbereitung im Vergleich zum Referenzfall die benötigte Wärme um etwa 29 % und die notwendige Kälte um etwa 44 % reduziert werden kann. Die Einsparung wird demnach hauptsächlich bei dem für den Betrieb des Multi-Effekt-Verdampfers benötigten Niederdruckdampf in Folge des reduzierten Wassergehaltes im Retentat realisiert (Kapitel 5.3.4.2); d. h. die spezifisch benötigte Wärme für die Hydrolysataufbereitung wird um 58 % auf 0,13 MWh/t (Weizenstroh) gesenkt.

Eine weitere wesentliche Änderung infolge der Integration der Ultrafiltration ist die leichte Reduktion des Produktmassenstroms (d. h. Retentat) bei gleichzeitiger Steigerung des Anteils der Zielfraktion; d. h. neben dem Lösemittel Wasser werden mit dem Permeat entsprechend auch niedermolekulare Komponenten und die bereits erwähnten tendenziell niedermolekularen Oligomere (als Verluste der Zielfraktion, Abb. 7.4B) abgetrennt. Dadurch reduziert sich der Massenstrom bei der definierten Zielgröße von 50 % Trockenmassegehalt (nach dem Multi-Effekt Verdampfer) um etwa 24 %. Da hauptsächlich niedermolekulare Verunreinigungen abgetrennt werden, kommt es gleichzeitig zu einer Anreicherung der hochmolekularen, nicht-monomeren, Xylose (XOS und WSX) im Retentatstrom um etwa 16 % (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3: Prozessdaten für den Vergleich des Referenzkonzeptes mit rein thermischer Hydrolysataufbereitung und des verbesserten Konzeptes mit vorgelagerter Ultrafiltration für einen Maßstab von 30 kt_{TM}/a Wei-

zenstroh und 7 500 h/a (Volllast) nach Wärmeintegration. Ziel ist die energieeffiziente Bereitstellung der Hemicellulose (besteht hauptsächlich aus Arabinoxylan) als Konzentrat aus nicht-monomerer Xylose (XOS Xylooligosaccharide, WSX wasserlösliches Xylan) mit einem hohen Gehalt an Trockenmasse (TM).

	Einheit	Membran-Prozess	Relative Änderung ^b
Thermische Energie	MWh/a	12 446	-29.3 %
Vorbereitung	%	0	
Hydrolyse	%	68	(+41.7 %)
Aufbereitung	%	32	(-38.5 %)
Hochdruckdampf (250 °C)	MWh/a (%) t/a	8 075 (65) 17 070	0 % 0 %
Niederdruckdampf (125 °C)	MWh/a (%) t/a	4 369 (35) 7 163	-54.2 % -54.2 %
Kälteenergie	MWh/a	7 921	-43.6 %
Vorbereitung	%	5	(+66.7 %)
Hydrolyse	%	24	(+200.0 %)
Aufbereitung	%	71	(-20.2 %)
Elektrische Energie	MWh/a	1 029	+0.9 %
XOS/WSX Konzentrat	t/a	7 698 ^a	-24.3 %
TM Gehalt	wt%	50	0 %
XOS/WSX Gehalt	% _{TM}	71 ^a	+16.4 %
Feststoffrest	t/a	47 733	0 %
TM Gehalt	wt%	50	0 %
Cellulose	% _{TM}	46	0 %
Lignin	% _{TM}	34	0 %

^a Angaben für den untersuchten Einsatz einer 4 kDa Membran (UH4 von Microdyn-Nadir)

^b Änderung im Vergleich zum Referenzkonzept in Kapitel 7.4

Für die Umsetzung der Ultrafiltration sind Investitionen in hauptsächlich die Membranen selbst und die entsprechenden Module (Gehäuse mit Spacer) notwendig, die dann den möglichen Einsparungen an thermischer Energie (Tabelle 7.3) gegenübergestellt werden. Dazu werden die Investitionen und die Kosten für die periodische Erneuerung der Membranen als Beschaffungskosten definiert; sie sind direkt von der benötigten Membranfläche abhängig. Für eine weiterführende techno-ökonomische Analyse können weitere Zuschlagsfaktoren für direkte und indirekte Kosten berücksichtigt und ggf. die daraus resultierenden Annuitäten berechnet werden.

Tabelle 5.5 in Kapitel 5.3.4.3 zeigt die spezifischen Membranflächen, die dazugehörigen mittleren Permeabilitäten und die erwarteten Konzentrationen der Zielfraktion im Permeat und Retentat für die untersuchten Membranen. Die daraus bestimmten Kosten als spezifische Transmembrandruck-abhängige Kostenfaktoren und die dazugehörigen Ausbeuten der Zielfraktion sind in Abb. 5.7 dargestellt. Die Kostenfaktoren (in EUR bar; Kapitel 5.3.3) sind für alle untersuchten Membranen angegeben und müssen durch den anzuwendenden Transmembrandruck (in bar) dividiert werden, der im Prozess für die Ultrafiltration aufgebracht wird, da dieser in einem weiten Bereich variieren kann. Die maximale Filtrationsausbeute für die nicht-monomere Xylose im Retentat wurde für die Membranen UP5 und UF5 mit 5 kDa MWCO festgestellt. Die im Vergleich hydrophile Membran UH4 zeigt einen ähnlich hohen Rückhalt der Zielfraktion bei der Ultrafiltration von 88 % – jedoch bei wesentlich niedrigeren benötigten Membranflächen bzw. wesentlich niedrigeren Beschaffungskosten (relative 73 % bzw. 57 % der Kosten im Vergleich zu UP5 bzw. UF5).

Einordnung. Die vorgeschlagene Vorbehandlung führt zu einem Hydrolysat mit vergleichsweise geringem Fouling-Potenzial bei der Ultrafiltration (Kapitel 7.3) und ermöglicht eine energieeffiziente und ressourcenschonende Aufbereitung; d. h. bei der Nutzung hydrophiler Membranen auf Basis von Polyethersulfon kann ein höherer Durchsatz bei weniger benötigter Membranfläche und daraus folgenden reduzierten Kosten im Vergleich zu Hydrolysaten mit einem hohen Fouling-Potential [23,35–37,54] und zu hydrophoben Membranen realisiert werden (Kapitel 5.3.4) [46,58]. Die Fouling-Eigenschaften werden u. a. durch die Vorgehensweise bei der Rohstoffvorbereitung und der Primärhydrolyse (Kapitel 7.2 und 4.3.2) beeinflusst. Auch tragen der Verzicht auf die schlagartige Dekompression nach der Primärhydrolyse und die Entwässerung durch Abpressen der behandelten Biomasse potenziell zu einer geringen Trübung und damit zu den Filtrationseigenschaften des Hydrolysats bei. Das vorgeschlagene Konzept ermöglicht somit die chemikalienfreie Bereitstellung von Biopolymeren aus der Hemicellulose mit einer Prozesssequenz geringer technischer Komplexität und mit nur wenigen Prozessschritten. Dies steht im Einklang mit der definierten Zielsetzung in Kapitel 2.1 und den abgeleiteten Anforderungen an ein Nutzungskonzept (Kapitel 7.1) im Kontext derartiger Lignocellulose-Bioraffinerien (Kapitel 1.2 und 1.3) [1,59].

Die Modellierung und Bewertung des Konzeptes mit einer membranbasierten Hydrolysataufbereitung basiert auf empirischen Daten (d. h. mechanisch getriebene Verfahren werden im Prozessmodell durch Separator-Blöcke mit den jeweiligen empirisch bestimmten Verteilungskoeffizienten für die Komponenten im jeweiligen Produktstrom abgebildet); d. h. die experimentell ermittelten Werte sind von großer Bedeutung für die erarbeiteten Ergebnisse. Die in Kapitel 5.3.4.1 abgebildeten Regressionskurven beschreiben nicht nur die Dynamik der mittleren Permeabilität bei einer Batch-Filtration und die jeweiligen Wechselwirkungen der Membranen mit dem Hydrolysat, sondern können auch für eine Extrapolation der Permeabilität für einen Umsatzfaktor über 50 % hinaus genutzt werden. In Abhängigkeit der molekularen Trenngrenze (MWCO) der eingesetzten Membranen kann dieser Umsatzfaktor bei weit über 50 % liegen. Dieser Faktor ist auch bei einer prozesstechnischen Umsetzung des Konzeptes für die insgesamt benötigte Energie in der Aufbereitung entscheidend (Abb. 7.6 und Tabelle 7.3); d. h. sollte eine Destillation des Retentats, wie im Modell angenommen, erfolgen, definiert der Umsatzfaktor den zu verdampfenden Massenstrom des Lösemittels und damit die entsprechend benötigte thermische Energie. Bei der UH50 Membran mit 50 kDa MWCO ist ein Umsatzfaktor von 100 % ohne Verlust der Zielfraktion realisierbar; deshalb eignet sie sich gut für eine Vorfiltration (Kapitel 7.3). Bei einer Trenngrenze von 4 kDa ist dagegen ab einem Umsatzfaktor von 50 bis 80 % durch den Rückhalt der Oligomere und Polymere die Viskosität im Dead-End-Modus stark erhöht und die Permeabilität folglich erheblich reduziert. Die aus den Messwerten abgeleitete mittlere Permeabilität (Gleichung (5.6)) ist entscheidend für die benötigte insgesamt zu installierende Membranfläche und somit für die jeweiligen Investitionen und den entsprechenden Energieaufwand bei der Ultrafiltration (d. h. Aufbau des Transmembrandruckes durch Pumpen oder Umwälzung im Cross-Flow-Modus [47,60]). Auch die Dynamik der abnehmenden Permeabilität in Kapitel 5.3.4.1 über dem Umsatzfaktor bestätigt die vergleichsweise guten Filtrationseigenschaften des Hydrolysats [8,23,48]. Somit ist eine deutliche Einsparung an thermischer Energie im Vergleich zum Referenzkonzept (Tabelle 7.3) bei vergleichsweise hohen Durchsätzen (d. h. geringer benötigter Membranfläche) in der Hydrolysataufbereitung möglich (Kapitel 5.3.4.3). Für die Ultrafiltration muss im Gegenzug eine wesentlich geringere elektrische Leistung (für die Pumpen mit ca. 1 bis 2 kW bei einem Transmembrandruck von 4 bar) für das betrachtete Fallbeispiel (30 kt_{TM}/a Weizenstroh) aufgebracht werden.

Nach der vorgeschlagenen Vorbehandlung sind die in Abb. 7.8 gezeigten Verfahrenspfade zur Hydrolysataufbereitung anwendbar. Unter diesen Verfahrenspfaden zeigt die Kombination aus Vorfiltration mit 50 kDa, Ultrafiltration mit 4 kDa (mit hydrophilen Membranen) und der anschließenden Destillation des Retentats bisher gute empirische Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung und ermöglicht damit eine energieeffektive Anreicherung der nicht-monomeren Xylose – und das bei geringen Ausbeuteverlusten (88 % Ausbeute für nicht-monomere Xylose bei der Filtration). Damit lässt sich ein Konzentrat mit hohen Konzentrationen an nicht-monomerer Xylose als ein Intermediat bzw. Halbfabrikat nach Abb. 1.2 für eine potenzielle weitere Veredelung bereitstellen.

Neben dem Umsatzfaktor, der Permeabilität und der notwendigen Membranfläche sind für eine erfolgreiche und zielführende Realisierung des Nutzungskonzeptes auch die Ausbeute und die Verteilung der nutzbaren Hydrolysat-Komponenten auf die Produktströme (hier Permeat und Retentat) wichtig. Die Kennzahlen sind voneinander abhängig und müssen im Kontext der Zielsetzung definiert werden. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Kennzahlen und damit die Nachfrage nach Energie und die Investitionen teilweise stark von den Wechselwirkungen der Membranoberfläche mit dem Einsatzmedium abhängen. Die Bedeutung der experimentellen Untersuchung der Wechselwirkungen bei der Ultrafiltration für die Prozesssynthese zeigt ein Vergleich der Ergebnisse der hydrophilen 4 kDa Membran UH4 (hydrophilisiertes PES²⁰) und der stärker hydrophoben 1 kDa Membran aus PES Omega (OM001076; Pall Corporation, Port Washington, USA). Die Ergebnisse der 1 kDa Membran (Tabelle C.1) zeigen, dass bei konstanten Bedingungen mit knapp 95 % eine höhere Ausbeute für nicht-monomere Xylose im Vergleich zu der UH4 Membran (ca. 88 %) erreicht wird; jedoch wird dafür durch die intensiven Fouling-Effekte bei der Filtration der Probe (Abb. C.3) für den gleichen Durchsatz eine spezifische Membranfläche benötigt, die um etwa 1 000 % größer ist. Eine derartige Membran kann potentiell für eine Kaskaden-Filtration (d. h. Filtration des Permeats einer UH4 Membran zur Erhöhung der Gesamtausbeute) zielführend eingesetzt werden.

Das bei der Ultrafiltration entstehende Permeat hat in Abhängigkeit von der molekularen Trenngrenze der Membran einen relativ geringen Trockenmassegehalt (hauptsächlich niedermolekulare Zucker und organische Säuren, Kapitel 5.3.4) und ist beispielsweise als Substrat für Fermentationen oder eine Biogasproduktion in Co-Fermentation (Biogaspotenzial von etwa $370 \pm 44 \text{ ml}_{\text{norm}}/\text{g}_{\text{CSB}}$ bei typischerweise $0,055 \text{ g}_{\text{CSB}}/\text{g}_{\text{Probe}}$)²¹ geeignet.

²⁰ Polyethersulfon

²¹ Das Biogaspotenzial wurde im Rahmen des Projektes ELBE-NH (031B0660F) in Co-Fermentation mit dem Feststoffrest bestimmt. Die Potenziale verstehen sich als Richtwerte und wurden rechnerisch auf Grundlage des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) bestimmt.

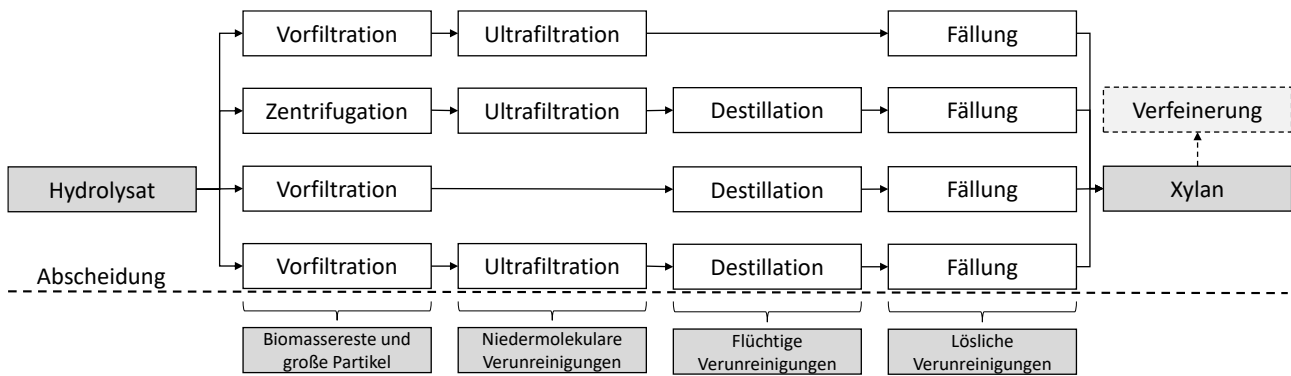


Abb. 7.8: Mögliche Prozesspfade zur Hydrolysataufbereitung (Abscheidung von Störstoffen) zum festen Xylan (d. h. nicht-monomere Xylose aus Hemicellulose) in der Sekundärraffination (Fraktionen sind in Grau, Prozessschritte in Weiß dargestellt) in Anlehnung an Abb. 1.2.

Fazit. Für die Hemicelluloseaufbereitung kann die integrierte Ultrafiltration mit nachgeschalteter Verdampfung helfen, unter geeigneten Bedingungen erhebliche Einsparungen an thermischer Energie im Vergleich zu einer ausschließlichen Destillation zu ermöglichen. Dieser Prozessschritt kann eine effektive Anreicherung der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) und die Abtrennung von verschiedenen Verunreinigungen unter günstigen Prozessbedingungen und bei einem vergleichsweise geringen Aufwand (und potenziell geringen Membrankosten) unterstützen. Einen erheblichen Einfluss auf die Nachfrage bzw. Einsparung an thermischer Energie haben der Trockenmassegehalt des Hydrolysats und der Umsatzfaktor (Gleichung (5.7)) bei der Filtration. Für die prozesstechnische Umsetzung und Bewertung einer integrierten Ultrafiltration müssen jedoch auch weitere Kennzahlen wie die notwendige Membranfläche, der Transmembrandruck und die Ausbeute der Zielfraktion berücksichtigt werden, die von den Wechselwirkungen der Membranen mit dem Einsatzmedium abhängen. Die vielversprechendsten Ergebnisse in Bezug auf Produktausbeute, Membrandurchsatz und Fouling (wichtig für den Reinigungsaufwand und die Standzeiten von installierten Membranen) bei moderaten Kosten zeigen hydrophilisierte Membranen; hierbei erscheint die untersuchte Trenngrenze (MWCO) von 4 kDa für die Anreicherung der nicht-monomeren Xylose geeignet. Bei einem Umsatzfaktor von 50 % lässt sich somit eine Filtrationsausbeute der nicht-monomeren Xylose im Retentat von etwa 88 % erreichen. Potenziell kann die Ausbeute im Retentat mit einer geringeren molekularen Trenngrenze (bei sonst ähnlichen Eigenschaften) weiter gesteigert werden.

7.6 Optimierung der Primärhydrolyse

Bisher erfolgt die Konzeptentwicklung anhand der abgeleiteten Erkenntnisse und Zielgrößen nach dem Stand des Wissens in Kapitel 1 und den Ergebnissen der techno-ökonomischen Analyse und Bewertung geeigneter Verfahren nach Kapitel 7.1. Ausgehend davon konnten bei der Umsetzung von derartigen Lignocellulose-Bioraffinerien typischerweise auftretende Herausforderungen identifiziert werden. In Kapitel 7.2 und Kapitel 7.3 werden daher mögliche Lösungsansätze und definierte Zielgrößen für die Vorbehandlung und die Aufbereitung des Hemicellulose-Hydrolysats experimentell untersucht und validiert. In Kapitel 7.4 und Kapitel 7.5 werden diese Lösungsansätze dann anhand geeigneter Kennzahlen und ihrer Massen- und Energiebilanzen analysiert und bewertet. Bisher bestätigen die experimentellen Ergebnisse und die simulierten Daten eine potenzielle Umsetzungsmöglichkeit dieses Nutzungskonzeptes und der entsprechenden Zielgrößen auch in einem industriellen Maßstab. Darüber hinaus werden bereits einige Vorteile dieses Konzeptes anhand der entsprechenden

Energie- und Massenbilanzen in Kapitel 7.5 deutlich, das sich als *Hemicellulose-first* Konzept beschreiben lässt (d. h. verfahrenstechnischer Fokus auf die Wertschöpfung aus der Hemicellulose zu Beginn der Lignocellulose-Fraktionierung). Ein solches *Hemicellulose-first* Konzept kann aber nur kommerziell umgesetzt werden, wenn die Primärhydrolyse für die Ausbeute der Hemicellulose als die instabilste der Hauptfraktionen bei thermischen Verfahren optimiert ist.

Nachdem die potenzielle Umsetzbarkeit des Konzeptes mit den beschriebenen Methoden auf einer quantifizierbaren Grundlage dargestellt ist, erfolgt nun die Optimierung des wichtigsten Teilschrittes – der Primärhydrolyse – im Sinne der Zielsetzung (d. h. Verbesserung der technischen, energetischen und ökonomischen Parameter).

Teilziel. In der Zielsetzung der Arbeit (Kapitel 2.1) wurde u. a. das folgende Teilziel formuliert: *Optimierung der Vorbehandlung für die Umsetzung der definierten Anforderungen.*

Dieses Teilziel basiert auf der Arbeitshypothese, dass sich durch eine geeignete Optimierung der thermischen Primärhydrolyse unter Berücksichtigung des Trockenmassegehaltes in der Einsatzmasse die Ausbeute der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) im Hydrolysat steigern lässt ohne die Reaktionstemperatur zu erhöhen.

Vorgehen. Die Vorgehensweise zur Untersuchung der abgeleiteten Forschungsfragen ist in Abb. 7.9 dargestellt (zu den dabei angewandten Methoden siehe Kapitel 6); d. h. ausgehend von einer Datenerhebung aus der Literatur und der generierten Ergebnisse wird die Optimierung der hydrothermischen Primärhydrolyse (Autohydrolyse mit Sattedampf) im Hinblick auf die Zielsetzung angestrebt. Dafür müssen die spezifische molekulare Zusammensetzung und die Struktur der Lignocellulose in Weizenstroh berücksichtigt und die Wirkmechanismen bei der Autohydrolyse unter den gewählten Bedingungen evaluiert werden. Die wesentlichen Einflussgrößen auf das Untersuchungssystem müssen identifiziert und davon abhängige Systemausgangsgrößen definiert werden, die es ermöglichen, das Hydrolyseergebnis qualitativ und quantitativ zu bewerten. Diese Größen dienen anschließend als Eingangs- und Ausgangsvariablen bei der systematischen Untersuchung der Dampfhydrolyse mittels statistischer Versuchsplanung (Design of Experiments; DoE). Ein entsprechender Untersuchungsraum für die Eingangsgrößen wird ebenfalls auf Grundlage vorliegender Ergebnisse und von Erkenntnissen aus Vorversuchen definiert. Das bisher in Kapitel 4 beschriebene Festbettreaktorsystem für die Primärhydrolyse (Referenz) wird dazu für eine systematische Optimierung mithilfe einer statistischen Versuchsplanung durch einen geeigneten Rollautoklaven (Kapitel 6.2.2) mit einem analogen Hydrolyseprinzip (direkter Sattedampfeintrag ohne Kontakt der Biomasse zum flüssigen Wasser und zu den Heizflächen und ohne eine schlagartige Dekompression) ersetzt.

Der wichtigste Optimierungsparameter ist die Ausbeute an Arabinoxylan (als Hauptkomponente der Hemicellulose in Weizenstroh) als Xylose-basierte Oligomere und Polymere im Hydrolysat. Als (unabhängige) Eingangsvariablen für das statistische Versuchsmodell dienen die Reaktionstemperatur (T), die Reaktionszeit (t) und der Trockenmassegehalt (DM) im Reaktor-Feed (vorbereitetes Weizenstroh). Als (abhängige) Ausgangsvariablen werden der Solubilisierungsgrad der Biomasse (DS), die Ausbeute an nicht-monomer Xylose (Y_{nmX}), der Anteil an nicht-monomerer Xylose (S_{nmX}) im Hemicellulose-Hydrolysat und der Aschegehalt in der Hydrolysatrockenmasse (A^{hyd}) (Sekundärkriterium)

definiert. Für eine erfolgreiche systematische Untersuchung der Zusammenhänge wird ein experimentelles und analytisches Konzept erarbeitet, das die Störgrößen (z. B. Schwankungen von Einflussparametern, Probeverlusten) des Untersuchungskonzeptes auf die Beziehungen zwischen Eingangs- und Ausgangsvariablen möglichst minimiert. Für reproduzierbare und konstante Ergebnisse wird eine geeignete Reaktoranlage eingesetzt und die Peripherie entsprechend angepasst (experimentelles Konzept). Auf der Grundlage der empirischen Ergebnisse werden die Zusammenhänge zwischen den Eingangs- und Ausgangsgrößen in mathematischen Modellen beschrieben und jeweils Varianzanalysen für die Bewertung der Modellgüte durchgeführt. Mit den Ergebnissen lassen sich die Hydrolysebedingungen quantitativ bewerten und ggf. ein Optimum bezüglich der Bewertungsparameter identifizieren. Mit dem Feststoffrest nach thermischer Hydrolyse unter empirisch abgeleiteten Optimalbedingungen wird eine vollständige Zusammensetzungsanalyse durchgeführt und eine Komponentenbilanz für die Fraktionen Feed, Hydrolysat und Feststoffrest ermittelt, um ein möglichst vollständiges Bild der Auswirkungen der Hydrolyse zu erhalten.

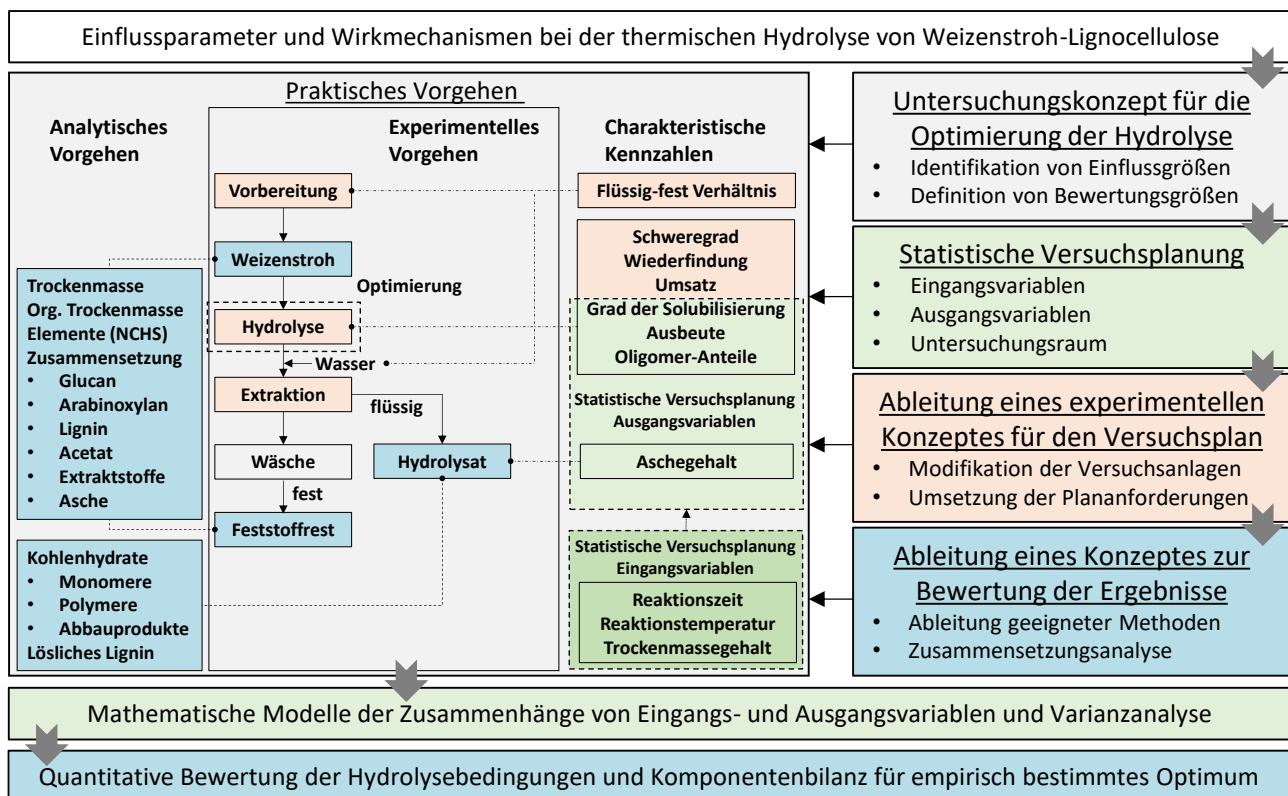


Abb. 7.9: Vorgehensweise bei der Optimierung der Primärhydrolyse von Weizenstroh-Lignocellulose mit Satteldampf nach der vorgeschlagenen Vorbereitung. Konzeptionell werden im Vorgehen vier konsekutive Aspekte (rechts: Optimierungskonzept (grau), statistische Versuchsplanung (grün), experimentelles Konzept (orange), Bewertungskonzept (blau)) unterschieden und ihre Bezugsgrößen im praktischen Vorgehen (links) farblich kenntlich gemacht. Die Elemente der Ergebnisse (unten) sind farblich ihrem Bezugskonzept zugewiesen. Breite Pfeile stellen hierbei den Arbeitsfluss und die schmalen Pfeile den Einfluss auf die Konzeptionierung und die Untersuchungsmethodik dar. Im praktischen Vorgehen stellen die Pfeile den Fluss der Biomasse und die gestrichelten / gepunkteten Linien die Bezugsgrößen der analytischen Parameter bzw. der Kennzahlen dar.

Zielgrößen. Die folgenden Zielgrößen werden als für die Optimierung wesentliche Kennzahlen definiert und mithilfe einer geeigneten Methodik (Kapitel 6) ermittelt. Sie werden anschließend als

Ausgangsvariablen der statistischen Versuchsplanung für die Bewertung der Hydrolyseergebnisse genutzt.

- Der Solubilisierungsgrad der Biomasse (DS nach Gleichung (6.4)) soll im Optimalfall dem Hemicellulosegehalt des Rohstoffes entsprechen, da die Solubilisierung weiterer Bestandteile der Biomasse keine Vorteile im Sinne der Zielsetzung mitbringt.
- Die Ausbeute an nicht-monomerer Xylose im Hemicellulose-Hydrolysat (Y_{nmX} nach Gleichung (6.6)) soll maximiert werden.
- Der Anteil der nicht-monomerer Xylose im Hemicellulose-Hydrolysat (S_{nmX} nach Gleichung (6.7)) soll ebenfalls maximiert werden.
- Der Aschegehalt in der Hydrolysatrockenmasse (A^{hyd} nach Gleichung (6.8)) soll minimiert werden (Sekundärkriterium).

Für eine vollständige Komponentenbilanz anhand einer Zusammensetzungsanalyse (Kapitel 6.2.3) wurde ein durchgeführter Versuch aus dem statistischen Versuchsplan in Kapitel 6.2.4 ausgewählt. Diese Zusammensetzungsanalyse wird mit dem gewaschenen Rohstoff (Feed), dem Feststoffrest nach der Hydrolyse und der Trockenmasse im Hydrolysat bei den empirisch ermittelten Optimalbedingungen für die Primärhydrolyse durchgeführt. Dieser Versuch mit entsprechenden Bedingungen wird dabei nach den folgenden Zielgrößen mit absteigender Relevanz ausgewählt.

- Hohe Ausbeute an nicht-monomerer Xylose im Hydrolysat.
- Geringe Ausbeute von Arabinoxylan in Form von monomerer Xylose (im Hydrolysat).
- Geringe Solubilisierung von Lignin und Cellulose (d. h. eine möglichst hohe Ausbeute im Feststoffrest).
- Hohe Konzentration an nicht-monomerer Xylose im Hydrolysat.
- Niedrige Reaktionstemperatur und kurze Reaktionszeit (d. h. niedriger Schweregrad).

Ergebnisse. Die Solubilisierung der Biomasse (DS) kann im Vergleich zur Referenz mit etwa 30 % (Kapitel 7.2) in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen im Untersuchungsraum teilweise deutlich auf maximal 49 % gesteigert werden (Kapitel 6.3.1). Die Solubilisierungsraten sind somit auch im Vergleich zu den Vorversuchen leicht erhöht (Tabelle D.1 und Tabelle D.2).

Die Ergebnisse zur Ausbeute an nicht-monomerer Xylose (Y_{nmX}) liegen (empirisch bestätigt) zwischen 3 und 32 % (bezogen auf den Arabinoxylan-Gehalt im Weizenstroh) und zeigen, dass die Solubilisierung der Hemicellulosefraktion im Weizenstroh effektiv gesteigert werden kann. Dieses Ergebnis wird mit einer einstufigen Extraktion (Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis von 3) erreicht und dient dem relativen Vergleich und der Bewertung der Hydrolysebedingungen. Dabei wird die Arabinose bereits bei der Primärhydrolyse ggf. vollständig solubilisiert (im Rahmen der analytischen Bestimmungsgrenzen; Kapitel 6.3) und zu einem großen Teil zu Monomeren abgebaut (Kapitel 4.3.1). Der relative Einfluss des Trockenmassegehaltes (DM) im untersuchten Bereich ist nicht nur signifikant, sondern größer als der der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit. Im untersuchten Bereich bildet sich ein erkennbares (lokales) Optimum für den Trockenmassegehalt in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei etwa 40 % für 175 °C und 35 bis 40 % für 170 °C, die durch die Ergebnisse der Varianzanalyse (ANOVA) (d. h. hohes Bestimmtheitsmaß für alle Koeffizienten) statistisch untermauert werden (Kapitel 6.3.2).

In Bezug auf den Anteil der nicht-monomeren Xylose (S_{nmX}) an der Gesamtxylose im Hydrolysat lässt sich ein breites Spektrum an möglichen resultierenden Werten zwischen 25 und 95 % (empirisch) und zwischen 0 und 100 % für die Modellvorhersage ableiten (Kapitel 6.3.3). Bei geringen Trockenmassegehalten von 20 % (d. h. hohen Wassergehalten) kann kein vollständiger Abbau der Oligomere laut Modell im untersuchten Raum erreicht werden. Ab 40 % Trockenmassegehalt ist dies hingegen möglich. Insgesamt führt ein Anteil an nicht-monomerer Xylose (S_{nmX}) von etwa 85 bis 95 % und ein Solubilisierungsgrad (DS) von etwa 35 bis 40 % zu den höchsten empirisch ermittelten Ausbeuten an nicht-monomerer Xylose (Y_{nmX}). Laut ANOVA kann dazu ein streng signifikantes Beschreibungsmo- dell mit hohen Determinationskoeffizienten (R^2 , $R^2_{adj.}$, $pred. R^2$) für den Untersuchungsraum (d. h. direkte Abhängigkeit von den Eingangsparametern und eine gute Vorhersagbarkeit des Ergebnisses) abgeleitet werden (Kapitel 6.3.3).

Als ein sekundärer Ausgangsparameter wird der Aschegehalt im Hydrolysat (A^{hyd}) untersucht. Auch dafür kann ein signifikantes Modell für den Zusammenhang von Eingangs- und Ausgangsgrößen abgeleitet werden, das zeigt, dass die Aschefreisetzung von den Hydrolyseparametern abhängt und zudem nicht direkt an die Biomasse-Solubilisierung (d. h. DS) gekoppelt ist. Die empirisch detektierten Aschegehalte liegen zwischen 1,8 und 5,5 %; dies entspricht einer relativen Schwankungsbreite von über 300 % (Kapitel 6.3.4). Auch hier hat der Trockenmassegehalt der Biomasse (DM) einen erheblichen Einfluss; dabei zeichnet sich ein relatives Minimum für den Aschegehalt im Untersuchungsraum bei einem Gehalt von etwa 50 bis 60 % Trockenmasse (DM) ab. Für die bisher ermittelten optimalen Hydrolyseparameter im Zentrum des definierten Untersuchungsraumes schwankt der Aschegehalt zwischen 2,5 und 3,1 % der Hydrolysatrockenmasse (A^{hyd}) (Kapitel 6.3).

Die Ergebnisse der Zusammensetzungsanalyse zeigen Tabelle 7.4 und Abb. 7.10. In Tabelle 7.4 sind die Biomassekomponenten der untersuchten Hydrolyseprodukte unter empirisch ermittelten Optimalbedingungen angegeben, die mittels einer Zusammensetzungsanalyse differenziert werden können. Ergänzend sind die bei der hydrothermischen Hydrolyse solubilierten Anteile der Komponenten und die Wiederfindung im jeweiligen Hydrolyseprodukt angegeben. Die Wiederfindung der solubilierten Komponenten im Hydrolysat dient u. a. als Maß für die Bewertung der experimentellen Extraktionsausbeute (Abb. 7.9).

Tabelle 7.4: Zusammensetzung des Rohstoffes und der Hydrolyseprodukte. Angegeben sind die Anteile an der jeweiligen Trockenmasse (TM), die Solubilisierung der Komponenten und die Wiederfindung (Wdf) im jeweiligen Hydrolyseprodukt.

	Einheit	Lignin	Arabinoxylan	Acetat	Glucan	Extraktstoffe	Asche	Rest
Weizenstroh	% _{TM}	15.5	27.0	2.2	40.4	9.1	3.3	2.4
Feststoffrest	% _{TM}	16.9	9.6	0.0	57.2	12.9	2.5	0.9
Hydrolysat	% _{TM}	6.8	66.9	7.1	8.6	n. d.	2.5	3.4
Solubiliert*	%	29.2	77.1	100.0	8.4	8.8	51.1	77.2
Wdf im Feststoffrest	%	70.8	22.9	0.0	91.6	91.2	48.9	22.8
Wdf im Hydrolysat	%	6.3	39.8	46.4	3.0	n. d.	10.7	20.2
Verluste ^a	%	22.9	41.5	53.6	5.4	8.8	40.4	57.0
Wdf der * im Hydrolysat ^b	%	21.6	46.2	46.4	36.2	n. d.	20.9	26.1

^a Die Verluste beziehen sich auf analytisch nicht erfasste Anteile aufgrund des experimentellen Verfahrens (Kapitel 6), da ein Teil der Biomasse abgewaschen und verworfen wird.

^b Anteil der solubilierten Komponente, der im Hydrolysat wiedergefunden wird.

Eine vollständige Solubilisierung der Arabinose in der Hemicellulose lässt sich empirisch mit der Zusammensetzungsanalyse nachweisen (im Rahmen der analytischen Bestimmungsgrenzen; Kapitel 6.3.5). Ein Teil des Xylans bleibt dagegen auch bei den empirisch ermittelten Optimalbedingungen für die hydrothermische Primärhydrolyse noch im Feststoffrest. Eine weitere Steigerung des Schwergades (d. h. Reaktionstemperatur und/oder -zeit) im Untersuchungsraum führt dann zur Bildung von Abbauprodukten und Verlusten der Zielfraktion. Folglich können die Bedingungen im Zentrum des Untersuchungsraumes (d. h. $T = 170\text{ °C}$, $t = 40\text{ min}$ und $DM = 40\%$; leicht abweichende Parameterkombinationen führen zu ähnlichen Ergebnissen) als ein lokales Optimum in Bezug auf die relevanten Zielgrößen betrachtet werden.

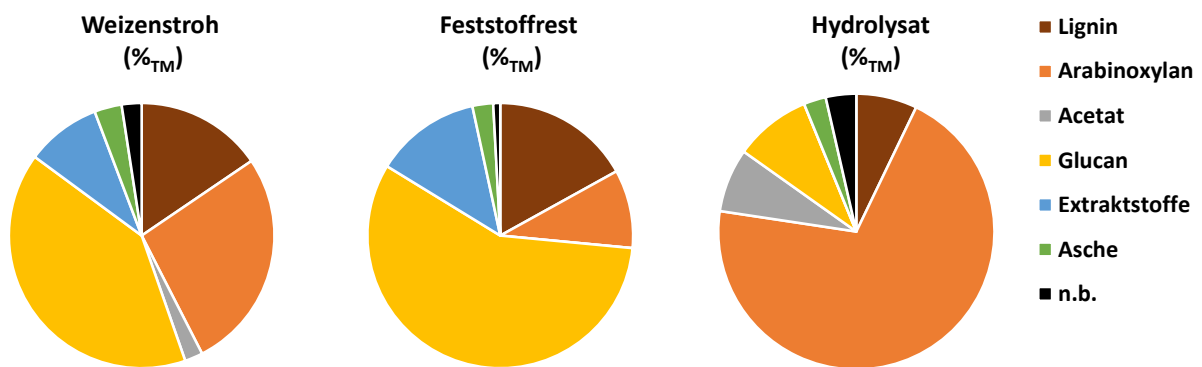


Abb. 7.10: Die Zusammensetzung für das (vorbereitete) Weizenstroh vor der Primärhydrolyse (links), den Feststoffrückstand nach Primärhydrolyse (Mitte) und die Hydrolysattrockenmasse bei empirisch ermittelten Optimalbedingungen (rechts) (n. b. nicht bestimmt).

Einordnung. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen der Primärhydrolyse mit Satttdampf in Kapitel 7.2 wird ein Optimierungsproblem bezüglich mehrerer Zielgrößen deutlich. Zunächst soll die Feststoffbeladung im Reaktor entsprechend der Zielsetzung maximiert werden. Jedoch führt die Dampfhydrolyse bei einem geringen Wassergehalt in der Biomasse von unter 40 % zu ungünstigen Ergebnissen bezüglich der Ausbeute an nicht-monomerer Xylose (Tabelle D.1); außerdem kommt es verstärkt zur Bildung von Abbauprodukten (Kapitel 4.3.1.2).

Den bisherigen experimentellen Untersuchungen der Primärhydrolyse in Kapitel 4 und Kapitel 7.2 liegen aus der Literatur und aus Vorversuchen abgeleitete Reaktionsbedingungen ($T = 180\text{ °C}$ und $t = 35\text{ min}$) zu Grunde [6,51,61,62]. Diese sind nicht in Bezug auf die in Kapitel 2.1 definierte Zielsetzung optimiert. Folglich werden geeignete Bewertungsparameter im Hinblick auf die Zielsetzung abgeleitet, mit denen sich die Primärhydrolyse und die Hemicellulose-Nutzung quantitativ bewerten lassen. Eine derartige Optimierung wurde bisher nicht realisiert, da das entwickelte experimentelle und analytische Konzept (Kapitel 7.2 und 7.3) nicht der Maximierung von Ausbeuten diente, sondern einer reproduzierbaren Untersuchung der Umsetzbarkeit. Für die in diesem Kapitel umgesetzte systematische Untersuchung der Zusammenhänge von Eingangs- und Ausgangsvariablen, für die Ableitung der entsprechenden mathematischen Modelle und für die Optimierung anhand dieser Modelle wird statistische Versuchsplanung mit einem dafür angepassten Versuchsdesign (Kapitel 6) genutzt.

Die vergleichsweise hohe Solubilisierung der Biomasse (DS) entsprechend der Ergebnisse nach Kapitel 6 liegt vermutlich nicht nur an der Kombination der Inputparameter (Reaktionstemperatur,

-zeit und Trockenmassegehalt), sondern auch an einer effektiven Durchmischung der Biomasse im Reaktor (Rollautoklav). Im vorgeschlagenen kontinuierlichen Nutzungskonzept ist ein Schneckenreaktor mit einer entsprechenden Durchmischung für die Primärhydrolyse vorgesehen; dadurch können die aktuellen Messwerte in Kapitel 6.3 als realistisch und umsetzbar angesehen werden. Ein Teil der Biomasse (vor allem Lignin) wird bei der anschließenden Wäsche des Feststoffrestes (wie auch Teile der Zielfraktion; Abb. D.1) mit dem Waschwasser abgetrennt; dieser Zusammenhang wird beispielsweise durch die Differenz der Wiederfindung des Lignins im Feststoffrest und im Hydrolysat deutlich (Tabelle 7.4). Demnach wird ein erheblicher Teil des Lignins solubilisiert (29,2 %); er liegt jedoch nicht in gelöster Form im Hydrolysat vor (6,3 von 29,2 %; Tabelle 7.4). Anzunehmen ist, dass ein Teil des Lignins im Hydrolysat gelöst und ein anderer ungelöst vorliegt (z. B. als Partikel oder da die Löslichkeit in polaren Lösemitteln zu gering ist). In einem kontinuierlichen Prozess wird keine Wäsche des Feststoffs benötigt; stattdessen wird beispielsweise eine mehrstufige Gegenstrom-Extraktion der behandelten Biomasse realisiert (Kapitel 5), da dadurch die Konzentrationsgradienten der Zielfraktion in der Biomasse und dem Lösemittel Wasser effektiv für eine hohe Ausbeute genutzt werden können [56,57]. Eine derartige Umsetzung der Extraktion verhindert die Extraktionsverluste wie bei der einstufigen Batch-Extraktion (Tabelle 7.4), die in der Untersuchung (Kapitel 6.2.2.1) umgesetzt wurde [57]. Die Kombination mit einer Vorfiltration des Hydrolysats mit beispielsweise einer 50 kDa Membran ist zudem zielführend, um Verluste durch die unlöslichen Biomasse-Komponenten potenziell zu minimieren (Kapitel 7.3); d. h. Moleküle und Partikel mit einer molaren Masse über 50 kDa können nahezu ohne Verluste an nicht-monomerer Xylose (Abb. 7.4B) aus dem Hydrolysat abgetrennt und verwertet werden. In Folge dessen ist von wesentlich geringeren Verlusten und von einer entsprechend höheren Lignin-Ausbeute auszugehen. Die Zielgrößen in Bezug auf die Feststoff-Solubilisierung sind eine möglichst hohe (idealerweise vollständige) Hemicellulose-Solubilisierung und gleichzeitig eine möglichst geringe Solubilisierung von weiteren Biomassebestandteilen (d. h. organischen und anorganischen Störstoffen für die Hemicellulose-Aufbereitung; Kapitel 4). Jedoch lässt sich die Solubilisierung von weiteren Biomassenbestandteilen mit einer nicht-selektiven hydrothermischen Hydrolyse nicht verhindern (Kapitel 7.2), aber das Ergebnis lässt sich in Bezug auf die Zielsetzung erheblich verbessern. So ist die Solubilisierung von Arabinoxylan bei den ermittelten Optimalbedingungen, im Vergleich zur Referenz (63,1 %) in Kapitel 4, um relative 22 % (auf 77,1 %) gestiegen. Zudem kann durch die Anpassung der Hydrolysebedingungen der Abbau der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) zu Monomeren auf einem geringen Niveau gehalten und der weiterführende Abbau dieser zu Furfural nahezu vollständig verhindert werden (d. h. die Furfural-Konzentration ist analytisch mittels HPLC nicht erfassbar; Tabelle D.3).

Für die Bewertung der Produktausbeute wurde die Ausbeute an nicht-monomerer Xylose (Y_{nmX}) als wichtigster Parameter in Bezug auf die Umsetzung der Ziele (Kapitel 2.1) definiert. Der deutliche Einfluss des Trockenmassegehaltes (DM) der Biomasse zeigt, dass für eine effektive Bereitstellung von Oligomeren und Polymeren aus der Hemicellulose die zielgerichtete Anpassung des Trockenmassegehaltes in der Einsatzbiomasse auf unter 60 % notwendig ist (Abb. D.5B). Die Ergebnisse bestätigen auch, dass die Arabinose-Seitenketten bereits bei der Primärhydrolyse solubilisiert werden und im Hydrolysat hauptsächlich als (freie) Monomere vorliegen (Tabelle D.5). Somit stellt nur der Xylananteil als Hauptbestandteil der Hemicellulose einen repräsentativen Bewertungsparameter für die Hydrolysebedingungen dar. Die systematische Untersuchung des Anteils der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat ist somit nicht nur ein wichtiger Faktor bei der Optimierung der Primärhydrolyse, sondern auch ein effektiver Faktor bei der Entwicklung der Prozesse zur Hemicellulose-Nutzung

in Weizenstroh. Die empirisch ermittelten Optimalbedingungen von 170 °C, 40 min und 40 % Trockenmasse können dazu beitragen, den (spezifischen) Energieeinsatz für die Vorbehandlung weiter zu senken. Für die Prozessmodelle und die Simulation in Kapitel 7.4 und 7.5 werden (ausgehend von den experimentellen Untersuchungen in Kapitel 4) für den Trockenmassegehalt 45 % und eine Hydrolysetemperatur von 180 °C angenommen. Durch die reduzierte Reaktionstemperatur einerseits und die um 5 % geringere Feststoffbeladung andererseits ist bei den ermittelten Optimalbedingungen keine wesentliche Änderung im (spezifischen) Energieeinsatz bei einer höheren Produktausbeute zu erwarten; die erhöhte Reaktionszeit von 40 min wird jedoch im kontinuierlichen Betrieb zu einer entsprechenden Verweildauer führen und einen größeren Reaktor erfordern.

In Bezug auf die definierte Zielsetzung ist ein Anteil der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat (S_{nmX}) von 100 % nicht zielführend. Hydrolyse-Bedingungen, die zu einem S_{nmX} von etwa 100 % führen, korrelieren nicht mit einer maximalen Ausbeute an nicht-monomerer Xylose im Hydrolysat (Y_{nmX}). Die maximale Ausbeute ist jedoch eine wichtige Zielgröße für das Nutzungskonzept. Im Untersuchungsraum der statistischen Versuchsplanung (Kapitel 6) hat sich gezeigt, dass ein Anteil an nicht-monomerer Xylose (S_{nmX}) von etwa 85 bis 95 % und ein Solubilisierungsgrad (DS) von etwa 35 bis 40 % zu den höchsten empirisch ermittelten Ausbeuten an nicht-monomerer Xylose (Y_{nmX}) führen. Die abgeleiteten Modelle erlauben es, etwaige Verluste des Xylanes in Form von Monomeren für die untersuchten Reaktionsbedingungen zu schätzen. Die Ergebnisse in Kapitel 6.3 und die Anteile der nicht-monomeren Xylose (Tabelle D.3 bis Tabelle D.5) zeigen, dass die Bewertung der Behandlungsintensität bei der Primärhydrolyse durch den Schweregrad (S_0) allein (d. h. Einfluss der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit nach Gleichung (6.3) in Bezug auf die Zielsetzung in Kapitel 2.1 nicht geeignet ist. Der Einfluss des Trockenmassegehaltes in der Einsatzbiomasse muss für ein effektives Nutzungskonzept ebenfalls berücksichtigt werden; der Anteil der nicht-monomeren Xylose (S_{nmX}) schwankt entsprechend der Auftragung der Ergebnisse als Box-Plot ab einem Schwellenwert von unter 60 % Trockenmasse in einem höheren Bereich (Abb. D.5C).

Der Aschegehalt im Hydrolysat (A^{hyd}) ist weniger wichtig für die Bewertung der Primärhydrolyse. Für den Erfolg des Nutzungskonzeptes kann er trotzdem von Bedeutung sein, da der Aschegehalt den Gesamtaufwand des Konzeptes für die Bereitstellung von Oligomeren und Polymeren aus der Hemicellulose erheblich beeinflussen kann. Ein reduzierter Aschegehalt kann den Anteil bzw. die Reinheit der Hemicellulose-Oligomere und -Polymere im Konzentrat und bei der anschließenden Fällung (Kristallisation) mit organischen Lösungsmitteln erhöhen und den Aufwand für die Aufbereitung des angestrebten Halbfertigproduktes erheblich reduzieren [63,64]. Bei dieser Fällung können niedermolekulare Verunreinigungen mit hoher Löslichkeit effektiv mit dem flüssigen Überstand nach Abb. 7.8 abgeschieden werden [36,38]. Hochmolekulare Verunreinigungen und Salze können dagegen bei der Zugabe von organischen Lösemitteln (d. h. Reduktion der Polarität) zusammen mit der Zielfraktion ausfallen und den Aufwand für die Aufbereitung erhöhen [63,64]. Die Reduktion des Aschegehaltes im Hydrolysat (A^{hyd}) durch die angepassten Parameter der Primärhydrolyse ist folglich nicht nur für eine nachhaltige und ressourcenschonende Umsetzung, sondern auch für die Gesteungskosten der Halbfertigprodukte und der Produkte eines derartigen Bioraffinerie-Konzeptes von Bedeutung. Die Ergebnisse in Kapitel 6.3 zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen den Eingangsparametern der Primärhydrolyse (T , t , DM) und dem Aschegehalt im Hydrolysat (A^{hyd}) besteht; gleichzeitig ist der Aschegehalt nicht strikt an die Solubilisierung der Biomasse (DS) gekoppelt. Im Vergleich zu den

Referenzbedingungen in Kapitel 4 kann bei den ermittelten Optimalbedingungen der Aschegehalt im Hydrolysat ohne zusätzlichen Aufwand von 7,0 auf 2,5 % erheblich gesenkt²² werden.

Die Ergebnisse nach der Vorgehensweise in Abb. 7.9 zeigen, dass das vorgeschlagene Nutzungskonzept für eine Multi-Produkt Bioraffinerie effektiv und bei einem vergleichsweise geringen Aufwand im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft optimiert werden kann. Beispielsweise kann eine einfach umsetzbare Anpassung der Bedingungen während der Primärhydrolyse gegenüber den Referenzbedingungen (Kapitel 4) nicht nur thermische Energie (durch Reduktion der Reaktionstemperatur) einsparen, sondern gleichzeitig helfen, die Ausbeute der nicht-monomeren Xylose wesentlich zu verbessern. Damit konnte eine wichtige Hypothese in Bezug auf die Zielsetzung der Arbeit validiert werden. Durch die Wahl geeigneter Parameterkombinationen können zudem Neben- und Abbaureaktionen reduziert und dadurch die Konzentrationen von bedeutenden Abbauprodukten bzw. Störstoffen wie Furfural, Hydroxymethylfurfural (HMF) und Ameisensäure im Hydrolysat erheblich reduziert werden (Furfural und HMF-Konzentrationen sind trotz der hohen Ausbeute an nicht-monomerer Xylose im Hydrolysat teilweise unter der Detektionsgrenze eines HPLC-Systems mit Brechungsindex-Detektor; Tabelle D.3). Damit kann neben der Ausbeute der Zielfraktion eine weitere wichtige Zielgröße der Vorbehandlung (Kapitel 7.2) optimiert werden [65]. Die übrigen gebildeten Stör- und Hemmstoffe (hauptsächlich wasserlösliche Aldehyde, Phenole und organische Säuren wie Essig- und Ameisensäure [13,66,67]) werden mit dem Hydrolysat abgetrennt und aus dem Feststoffrest entfernt; der Feststoff kann somit effektiv enzymatisch oder mikrobiologisch zu weiteren Produkten weiterverarbeitet werden [25,65] (Abb. E.3, Abb. E.4).

Die Zusammensetzungsanalyse ist nicht nur wichtig für die Bewertung der Aussagekraft der definierten Ausgangsvariablen der statistischen Versuchsplanung (Abb. 7.9), sondern auch für die Aufstellung der Massenbilanz für die Produkte nach der Primärhydrolyse und die Modellierung der Produktströme mit möglichst hoher Genauigkeit (die Massen- und Energiebilanzen in Kapitel 5 basieren teilweise auf empirischen Modellen). Mit den Ergebnissen der Optimierung und der Komponentenbilanz können die Prozessmodelle in Kapitel 5 optimiert und ggf. Prozessparameter aktualisiert werden. Somit kann die Qualität der Daten und die Belastbarkeit der Ergebnisse für eine vollständige technoökonomische Bewertung des Nutzungskonzeptes gesteigert werden. Die Ergebnisse in Abb. 7.10 zeigen, dass die entwickelte hydrothermische Hydrolyse im ermittelten Optimum in Bezug auf die Zielsetzung effektiv verläuft. Mit einer derartigen ressourcenschonenden und energieeffizienten Prozesssequenz für die skalierbare Umsetzung in einem großen Maßstab werden über 77 % des Arabinoxylans in der Biomasse solubilisiert. Anschließend liegt das Arabinoxylan zu 85 % in nicht-monomerer Form im Hydrolysat vor und stellt damit über 67 % der Trockenmasse im Hydrolysat dar. Möglicherweise ist ein Teil des detektierten Glucans zudem auch Methylglucuronsäure und damit ebenfalls auf die Hemicellulose zurückzuführen. Zudem können die Voraussetzungen für eine hohe Ausbeute der Zielfraktion mit der beschriebenen Hydrolysataufbereitung in Kapitel 7.3 verbessert werden, da durch den reduzierten Schweregrad der Primärhydrolyse von einer höheren mittleren molaren Masse der nicht-monomeren Xylose auszugehen ist; dies wird durch den hohen Anteil der nicht-monomeren Xylose im Hydrolysat (S_{nmX}) (Tabelle D.5) bei geringen Konzentrationen von Xylose-Abbauprodukten (Tabelle D.3) gestützt.

²² Dabei ist der Aschegehalt im gewaschenen Weizenstroh der Charge mit 3,3 %_{TM} bereits niedriger als in der Charge, die in Kapitel 4 genutzt wurde (5,9 %_{TM}).

Fazit. Die Optimierung der Primärhydrolyse ermöglicht im Ergebnis nicht nur ein tiefgehendes systemisches Verständnis der Hemicellulose-Solubilisierung in Abhängigkeit der Hydrolysebedingungen. Auch eine weitere Steigerung der Ausbeute der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) und eine zusätzliche Reduzierung der benötigten Energie und der Verluste der Zielfraktion im Vergleich zu den bisherigen Referenzbedingungen (Kapitel 4) sind möglich. Der empirisch ermittelte Schweregrad für die Primärhydrolyse ist vergleichsweise gering und wirkt sich somit positiv auf die relativen Anteile der Lignin- und Cellulosefraktion im Feststoffrest aus (d. h. geringere Solubilisierung und kaum oder keine Bildung von Folge- und Abbauprodukten). Für eine ganzheitliche und effektive Verwertung von Lignocellulose muss der Ansatz jedoch auch eine möglichst hohe biologische Abbaubarkeit der Cellulosefraktion für etablierte Anwendungen sicherstellen. Eine derartige hohe biologische Abbaubarkeit der Cellulosefraktion im festen Rückstand (z. B. zu Biogas oder Bioethanol) wurde bereits empirisch bestätigt (Hydrolysebedingungen: 180 °C, 30 min und 37 % Trockenmasse; Abb. E.3 und Abb. E.4).

Ein Nachteil dieser optimierten Parameter (mit einem reduzierten Schweregrad) ist eine leicht verlängerte Reaktionszeit von etwa 40 min gegenüber den Referenzbedingungen; dies dürfte entsprechend des notwendigen Durchsatzes zu einer Vergrößerung des Hydrolysereaktors führen. Unter den Optimalbedingungen muss der Reaktor beispielsweise bei einem Durchsatz von 30 kt_{TM}/a Weizenstroh (in Kapitel 5 modelliert und bewertet) etwa 6 700 kg Einsatzmasse (mit 40 % Trockenmasse bzw. 60 % Wassergehalt) aufnehmen können.

Literatur

- [1] N. Singh, R.R. Singhania, P.S. Nigam, C.-D. Dong, A.K. Patel, M. Puri, Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives, *Bioresource Technology* 344 (2022) 126415. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126415>.
- [2] T. Scapini, M.S.N. Dos Santos, C. Bonatto, J.H.C. Wancura, J. Mulinari, A.F. Camargo, N. Klanovicz, G.L. Zabet, M.V. Tres, G. Fongaro, H. Treichel, Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass for hemicellulose recovery, *Bioresource Technology* 342 (2021) 126033. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126033>.
- [3] H.A. Ruiz, M. Conrad, S.-N. Sun, A. Sanchez, G.J.M. Rocha, A. Romani, E. Castro, A. Torres, R.M. Rodríguez-Jasso, L.P. Andrade, I. Smirnova, R.-C. Sun, A.S. Meyer, Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 299 (2020) 122685. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>.
- [4] A. Kruse, N. Dahmen, Water – A magic solvent for biomass conversion, *The Journal of Supercritical Fluids* 96 (2015) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>.
- [5] H.A. Ruiz, W.G. Sganzerla, V. Larnaudie, R.J. Veersma, G. van Erven, Shiva, L.J. Ríos-González, R.M. Rodríguez-Jasso, G. Rosero-Chasoy, M.D. Ferrari, M.A. Kabel, T. Forster-Carneiro, C. Lareo, Advances in process design, techno-economic assessment and environmental aspects for hydrothermal pretreatment in the fractionation of biomass under biorefinery concept, *Bioresource Technology* 369 (2023) 128469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128469>.
- [6] F. Carvalheiro, L.C. Duarte, F. Gírio, P. Moniz, Hydrothermal/Liquid Hot Water Pretreatment (Autohydrolysis): A Multipurpose Process for Biomass Upgrading, in: S.I. Mussatto (Ed.), *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery*, Elsevier, Amsterdam, 2016, pp. 315–347.
- [7] Y. Yu, J. Wu, X. Ren, A. Lau, H. Rezaei, M. Takada, X. Bi, S. Sokhansanj, Steam explosion of lignocellulosic biomass for multiple advanced bioenergy processes: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 154 (2022) 111871. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111871>.
- [8] Lisa Schmidt, *Wertschöpfungssteigerung aus Lignocellulosen mittels thermisch-enzymatischer Hydrolyse im Hochdruck-Festbett - Ökonomische Bewertung am Beispiel von Getreidestroh*. DoctoralThesis, 2019.
- [9] M. Conrad, H. Häring, I. Smirnova, Design of an industrial autohydrolysis pretreatment plant for annual lignocellulose, *Biomass Conversion and Biorefinery* 39 (2019) 362. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00479-1>.
- [10] A.W. Bhutto, K. Qureshi, K. Harijan, R. Abro, T. Abbas, A.A. Bazmi, S. Karim, G. Yu, Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass, *Energy* 122 (2017) 724–745. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.01.005>.
- [11] P. Yue, Y. Hu, R. Tian, J. Bian, F. Peng, Hydrothermal pretreatment for the production of oligosaccharides: A review, *Bioresource Technology* 343 (2022) 126075. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126075>.
- [12] G.P. Hammond, R.V. Mansell, A comparative thermodynamic evaluation of bioethanol processing from wheat straw, *Applied Energy* 224 (2018) 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.123>.

- [13] M. Scherzinger, M. Kaltschmitt, Thermal pre-treatment options to enhance anaerobic digestibility – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137 (2021) 110627. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110627>.
- [14] T. Pielhop, J. Amgarten, P.R. von Rohr, M.H. Studer, Steam explosion pretreatment of softwood: the effect of the explosive decompression on enzymatic digestibility, *Biotechnology for Biofuels* 9 (2016) 152. <https://doi.org/10.1186/s13068-016-0567-1>.
- [15] D. Nabarlantz, X. Farriol, D. Montané, Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 4124–4131. <https://doi.org/10.1021/ie034238i>.
- [16] M.F. Qaseem, H. Shaheen, A.-M. Wu, Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 144 (2021) 110996. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110996>.
- [17] D. Shen, L. Zhang, J. Xue, S. Guan, Q. Liu, R. Xiao, Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere, *Carbohydrate Polymers* 127 (2015) 363–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.067>.
- [18] F.M. Gírio, C. Fonseca, F. Carvalheiro, L.C. Duarte, S. Marques, R. Bogel-Lukasik, Hemicelluloses for fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4775–4800. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.088>.
- [19] C. Huang, X. Wu, Y. Huang, C. Lai, X. Li, Q. Yong, Prewashing enhances the liquid hot water pretreatment efficiency of waste wheat straw with high free ash content, *Bioresource Technology* 219 (2016) 583–588. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.018>.
- [20] A.K. Biswas, W. Yang, W. Blasiak, Steam pretreatment of *Salix* to upgrade biomass fuel for wood pellet production, *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1711–1717. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.017>.
- [21] H.A. Ruiz, D.S. Ruzene, D.P. Silva, F.F.M. Da Silva, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Development and characterization of an environmentally friendly process sequence (autohydrolysis and organosolv) for wheat straw delignification, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 164 (2011) 629–641. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9163-9>.
- [22] F. Carvalheiro, T. Silva-Fernandes, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153 (2009) 84–93. <https://doi.org/10.1007/s12010-008-8448-0>.
- [23] R. Nitzsche, H. Etzold, M. Verges, A. Gröngröft, M. Kraume, Demonstration and Assessment of Purification Cascades for the Separation and Valorization of Hemicellulose from Organosolv Beechwood Hydrolyzates, *Membranes (Basel)* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/membranes12010082>.
- [24] D. Sun, Z.-W. Lv, J. Rao, R. Tian, S.-N. Sun, F. Peng, Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review, *Carbohydrate Polymers* 281 (2022) 119050. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.119050>.
- [25] S.I. Mhlongo, R. den Haan, M. Viljoen-Bloom, W.H. van Zyl, Lignocellulosic hydrolysate inhibitors selectively inhibit/deactivate cellulase performance, *Enzyme and Microbial Technology* 81 (2015) 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.07.005>.
- [26] T.R. Sarker, F. Pattnaik, S. Nanda, A.K. Dalai, V. Meda, S. Naik, Hydrothermal pretreatment technologies for lignocellulosic biomass: A review of steam explosion and subcritical water hydrolysis, *Chemosphere* 284 (2021) 131372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131372>.

- [27] C. Amorim, S.C. Silvério, K.L.J. Prather, L.R. Rodrigues, From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides, *Biotechnology Advances* 37 (2019) 107397. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [28] L. Santibáñez, C. Henríquez, R. Corro-Tejeda, S. Bernal, B. Armijo, O. Salazar, Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers* 251 (2021) 117118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117118>.
- [29] W. Arts, K. van Aelst, E. Cooreman, J. van Aelst, S. van den Bosch, B.F. Sels, Stepping away from purified solvents in reductive catalytic fractionation: a step forward towards a disruptive wood biorefinery process, *Energy & Environmental Science* 16 (2023) 2518–2539. <https://doi.org/10.1039/D3EE00965C>.
- [30] M.M. Abu-Omar, K. Barta, G.T. Beckham, J.S. Luterbacher, J. Ralph, R. Rinaldi, Y. Román-Leshkov, J.S.M. Samec, B.F. Sels, F. Wang, Guidelines for performing lignin-first biorefining, *Energy & Environmental Science* 14 (2021) 262–292. <https://doi.org/10.1039/D0EE02870C>.
- [31] J. Cheng, T. Chen, X. Liu, X. Zhou, Y. Zhan, C. Huang, G. Fang, C. Huang, A lignin-first biorefinery by integrated deep eutectic solvents towards formaldehyde-free plywood adhesive and monomeric sugars, *Chemical Engineering Journal* 499 (2024) 155980. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155980>.
- [32] F. Carvalheiro, Production of oligosaccharides by autohydrolysis of brewery's spent grain, *Bioresource Technology* 91 (2004) 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00148-2](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00148-2).
- [33] N. Banerjee, R. Bhatnagar, L. Viswanathan, Inhibition of glycolysis by furfural in *Saccharomyces cerevisiae*, *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 11 (1981) 226–228. <https://doi.org/10.1007/BF00505872>.
- [34] J.V. Vermaas, L. Petridis, X. Qi, R. Schulz, B. Lindner, J.C. Smith, Mechanism of lignin inhibition of enzymatic biomass deconstruction, *Biotechnology for Biofuels* 8 (2015). <https://doi.org/10.1186/s13068-015-0379-8>.
- [35] C. Aline Otaviano, C. Ussemame Mussagy, F. Roberto Paz-Cedeno, J. Fernando Brandão Pereira, F. Masarin, Hydrothermal pretreatment of Eucalyptus by-product and refining of xylooligosaccharides from hemicellulosic hydrolysate, *Separation and Purification Technology* 306 (2023) 122520. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122520>.
- [36] R. Vegas, Alonso, Jose, L., H. Dominguez, Parajo, Juan, C., Manufacture and Refining of Oligosaccharides from Industrial Solid Wastes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie049289>.
- [37] M.J. Vázquez, G. Garrote, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, Refining of autohydrolysis liquors for manufacturing xylooligosaccharides: evaluation of operational strategies, *Bioresource Technology* 96 (2005) 889–896. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.08.013>.
- [38] R. Vegas, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, Processing of rice husk autohydrolysis liquors for obtaining food ingredients, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) 7311–7317. <https://doi.org/10.1021/jf049142t>.
- [39] M.G. de Oliveira, M.B.S. Forte, T.T. Franco, A serial membrane-based process for fractionation of xylooligosaccharides from sugarcane straw hydrolysate, *Separation and Purification Technology* 278 (2021) 119285. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119285>.
- [40] D. Kim, J.-H. Yu, K.-S. Hong, C.-D. Jung, H. Kim, J. Kim, S. Myung, Green production of low-molecular-weight xylooligosaccharides from oil palm empty fruit bunch via integrated enzymatic polymerization and membrane separation for purification, *Separation and Purification Technology* 293 (2022) 121084. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121084>.

- [41] R. Nitzsche, A. Gröngröft, I. Goj, M. Kraume, Ultrafiltration of Beechwood Hydrolysate for Concentrating Hemicellulose Sugars and Removal of Lignin—Parameter Estimation Using Statistical Methods and Multiobjective Optimization, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59 (2020) 7875–7887. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00487>.
- [42] B. Lai, M. Plan, M. Hodson, J. Krömer, Simultaneous Determination of Sugars, Carboxylates, Alcohols and Aldehydes from Fermentations by High Performance Liquid Chromatography, *Fermentation* 2 (2016) 6. <https://doi.org/10.3390/fermentation2010006>.
- [43] A. Ebringerová, Z. Hromádková, T. Heinze, Hemicellulose, in: T. Heinze (Ed.), *Polysaccharides I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1–67.
- [44] F. Rodríguez, A. Sanchez, C. Parra, Role of Steam Explosion on Enzymatic Digestibility, Xylan Extraction, and Lignin Release of Lignocellulosic Biomass, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017) 5234–5240. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00580>.
- [45] A.T. Hoang, X.P. Nguyen, X.Q. Duong, Ü. Ağbulut, C. Len, P.Q.P. Nguyen, M. Kchaou, W.-H. Chen, Steam explosion as sustainable biomass pretreatment technique for biofuel production: Characteristics and challenges, *Bioresource Technology* 385 (2023) 129398. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129398>.
- [46] T. Hliavitskaya, T. Plisko, S. Pratsenko, A. Bilydukevich, F. Lipnizki, G. Rodrigues, M. Sjölin, 2021. Development of antifouling ultrafiltration PES membranes for concentration of hemicellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 138, 50316. <https://doi.org/10.1002/app.50316>.
- [47] N. Shamsuddin, D.B. Das, V.M. Starov, Filtration of natural organic matter using ultrafiltration membranes for drinking water purposes: Circular cross-flow compared with stirred dead end flow, *Chemical Engineering Journal* 276 (2015) 331–339. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.075>.
- [48] R. Valério, J.G. Crespo, C.F. Galinha, C. Brazinha, Effect of Ultrafiltration Operating Conditions for Separation of Ferulic Acid from Arabinoxylans in Corn Fibre Alkaline Extract, *Sustainability* 13 (2021) 4682. <https://doi.org/10.3390/su13094682>.
- [49] T. Mantel, P. Benne, S. Parsin, M. Ernst, Electro-Conductive Composite Gold-Polyethersulfone-Ultrafiltration-Membrane: Characterization of Membrane and Natural Organic Matter (NOM) Filtration Performance at Different In-Situ Applied Surface Potentials, *Membranes (Basel)* 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/membranes8030064>.
- [50] J.Y. Zhu, X.J. Pan, Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation, *Bioresource Technology* 101 (2010) 4992–5002. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.007>.
- [51] F. Carneiro, L.C. Duarte, F.M. Gírio, Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments, *Journal of Scientific & Industrial Research* (2008) 849–864.
- [52] Héctor A. Ruiz, Denise S. Ruzene, Daniel P. Silva, Fernando F. Macieira da Silva, António A. Vicente, José A. Teixeira, Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 164 (2011) 629–641. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9163-9>.
- [53] C. Hongzhang, L. Liying, Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction, *Bioresource Technology* 98 (2007) 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.02.029>.

- [54] A. Moure, P. Gullón, H. Domínguez, J.C. Parajó, Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals, *Process Biochemistry* 41 (2006) 1913–1923. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.011>.
- [55] L. Kratky, T. Jirout, Biomass Size Reduction Machines for Enhancing Biogas Production, *Chemical Engineering & Technology* 34 (2011) 391–399. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000357>.
- [56] K. Leppänen, P. Spetz, A. Pranovich, K. Hartonen, V. Kitunen, H. Ilvesniemi, Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system, *Wood Science and Technology* 45 (2011) 223–236. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0320-z>.
- [57] M. Conrad, I. Smirnova, Counter-Current Suspension Extraction Process of Lignocellulose in Biorefineries to Reach Low Water Consumption, High Extraction Yields, and Extract Concentrations, *Processes* 9 (2021) 1585. <https://doi.org/10.3390/pr9091585>.
- [58] S. Parsin, M. Kaltschmitt, Processing of hemicellulose in wheat straw by steaming and ultrafiltration - A novel approach, *Bioresource Technology* 393 (2023) 130071. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.130071>.
- [59] Z. Usmani, M. Sharma, A.K. Awasthi, T. Lukk, M.G. Tuohy, L. Gong, P. Nguyen-Tri, A.D. Goddard, R.M. Bill, S. Nayak, V.K. Gupta, Lignocellulosic biorefineries: The current state of challenges and strategies for efficient commercialization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 148 (2021) 111258. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111258>.
- [60] A. Massé, H.N. Thi, P. Legentilhomme, P. Jaouen, Dead-end and tangential ultrafiltration of natural salted water: Influence of operating parameters on specific energy consumption, *Journal of Membrane Science* 380 (2011) 192–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.07.002>.
- [61] P. Moniz, H. Pereira, T. Quilhó, F. Carvalheiro, Characterisation and hydrothermal processing of corn straw towards the selective fractionation of hemicelluloses, *Industrial Crops and Products* 50 (2013) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.06.037>.
- [62] D. Nabarlantz, A. Ebringerová, D. Montané, Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides, *Carbohydrate Polymers* 69 (2007) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.08.020>.
- [63] K. SWENNEN, C. COURTIN, B. VANDERBRUGGEN, C. VANDECASTEELE, J. DELCOUR, Ultrafiltration and ethanol precipitation for isolation of arabinoxylooligosaccharides with different structures, *Carbohydrate Polymers* 62 (2005) 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.08.001>.
- [64] F. Peng, J.-L. Ren, F. Xu, J. Bian, P. Peng, R.-C. Sun, Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009) 6305–6317. <https://doi.org/10.1021/jf900986b>.
- [65] B. Du, L.N. Sharma, C. Becker, S.-F. Chen, R.A. Mowery, G.P. van Walsum, C.K. Chambliss, Effect of varying feedstock-pretreatment chemistry combinations on the formation and accumulation of potentially inhibitory degradation products in biomass hydrolysates, *Biotechnology and Bioengineering* 107 (2010) 430–440. <https://doi.org/10.1002/bit.22829>.
- [66] L.J. Jönsson, C. Martín, Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects, *Bioresource Technology* 199 (2016) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>.
- [67] S. Larsson, E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi, N.-O. Nilvebrant, The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood,

Enzyme and Microbial Technology 24 (1999) 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(98\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(98)00101-X).

8. Schlussbetrachtung

Bioraffinerien sollen dazu beitragen, Biomasse effizienter zu nutzen. Lignocellulose-Bioraffinerien haben dabei bisher – trotz Jahrzehntelanger Forschung – keinen Marktdurchbruch erlangen können. Auch sind Nutzungskonzepte für eine primär stoffliche Nutzung der Lignocellulose in Multi-Produkt-Bioraffinerien mit hoher Wertschöpfung bisher kaum verbreitet. Vor diesem Hintergrund ist es das Ziel dieser Arbeit, ein Konzept für die Nutzung von Weizenstroh zu erarbeiten, das ressourcenschonend die bisher bekannten bzw. identifizierten Herausforderungen, die bis zum heutigen Tag einen Technologiehochlauf verhindert haben, umgeht oder kompensiert.

Ausgehend davon werden im Folgenden die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeit in Bezug auf dieses Ziel zusammengeführt. Anschließend erfolgt eine kritische Bewertung dieser Ergebnisse. Danach werden entsprechende Schlussfolgerungen gezogen und ein Ausblick bezüglich offener Forschungsfragen gegeben.

8.1 Prozesssynthese

Das Gesamtziel ist, ein gemäß dem Stand des Wissens vorteilhaftes Nutzungskonzept für Weizenstroh-Lignocellulose zu erarbeiten, das potenziell ökonomisch darstellbar (Kapitel 1.3) Wertschöpfung aus Hemicellulose ermöglichen kann (Kapitel 2.1). Basierend darauf lässt sich aus der detaillierten Untersuchung der verschiedenen Teilziele und der jeweils erarbeiteten Ergebnisse ein aggregiertes Gesamtergebnis im Hinblick auf eine Prozesssynthese ableiten. Dies wird im Folgenden dargestellt. Das abgeleitete Nutzungskonzept (ab der Rohstoffvorbereitung) ist zudem in Abb. 8.1 als Verfahrensfließschema abgebildet.

Logistik. Die Rohstoffbereitstellung ist für ein derartiges Nutzungskonzept (mit)bestimmend. Bei entsprechenden techno-ökonomischen Bewertungen derartiger Konzepte wird deutlich [1,2], dass bestimmte Biomasse-bezogene Kenngrößen (z. B. Schüttdichte) und die daraus resultierenden Konsequenzen für beispielsweise Transport und Lagerung oft unzureichend berücksichtigt werden. Die Ergebnisse in Kapitel 3 und Kapitel 7.1 bestätigen die Bedeutung der Biomasse- bzw. der Rohstoff-Logistik für ein derartiges Gesamtkonzept und geben Hinweise auf mögliche Lösungsansätze.

Vorbereitung. Die vorgeschlagene verfahrenstechnische Rohstoff-Vorbereitung (d. h. eine grobe mechanische Zerkleinerung auf 1 bis 10 cm Länge und eine anschließende Wäsche mit heißem Wasser) in der Primärraffination in Abb. 8.1 erfüllt im Gesamtkonzept u. a. drei Ziele.

- Entfernung der (anhaftenden und wasserlöslichen) organischen und anorganischen Störstoffe, die nicht zur Zielfraktion (Lignocellulose) gehören (Kapitel 7.2).
- Erhöhung des Wassergehaltes in der Biomasse, um höhere Ausbeuten der Zielfraktion bei der hydrothermischen Primärhydrolyse zu erreichen (Kapitel 7.6).
- Vorwärmung der feuchten Biomasse für die Primärhydrolyse für eine Reduktion der bei dem nachfolgenden Prozessschritt benötigten thermischen Energie (Minimierung der insgesamt benötigten Energie) (Kapitel 7.4).

Der vorgeschlagene Ansatz kommt ohne eine aufwändige oder ressourcenintensive Vorbereitung (z. B. Vermahlung) aus. Die ausschließlich für die Vorbereitung benötigte thermische Energie kann

dabei durch eine Wärmeintegration prozessintern bereitgestellt werden (Kapitel 5). Zudem erfolgt die Rohstoff-Vorbereitung chemikalienfrei (d. h. nur Wasser und Wärme werden benötigt).

Primärhydrolyse. Nach der Vorbereitung wird die feuchte Biomasse mit etwa 40 % Trockenmassegehalt bei 170 °C und 40 min (ggf. abweichende Parameterkombinationen sind nach den abgeleiteten Modellen in Kapitel 6 auch möglich) in einem geeigneten Reaktor behandelt. Diese hydrothermische Behandlung nutzt Autohydrolyse-Mechanismen und wird durch einen direkten Sattedampfeintrag in den Reaktor ohne anschließende schlagartige Dekompression realisiert; dafür eignet sich potenziell ein Schneckenreaktor (Kapitel 4). Der Verzicht auf eine schlagartige Dekompression nach der Dampfbehandlung (wie bei der Dampfexplosion) ermöglicht nicht nur die Reduktion des Schweregrades der Hydrolyse, sondern auch eine einfachere Produktauscheidung bei einer kontinuierlichen Prozessführung und eine Wärmeintegration des Überschussdampfes (Kapitel 7.4). Letzteres erlaubt die Bereitstellung der Niedertemperaturwärme für die Rohstoff-Vorbereitung und kann dadurch helfen, die für die Primärhydrolyse benötigte Hochtemperaturwärme zu reduzieren (Kapitel 7.4).

Extraktion. Die Extraktion der derart vorbehandelten Biomasse ist in den experimentellen Untersuchungen auf reproduzierbare Ergebnisse ausgelegt; daher ist die Extraktionsausbeute der experimentellen Untersuchungen niedrig und die entsprechenden Verluste vergleichsweise hoch (Kapitel 6). In einem kommerziellen Betrieb würde potenziell eine kontinuierliche Gegenstromextraktion über mehrere Stufen realisiert [3,4], um den Konzentrationsgradienten und die Ausbeute der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) zu maximieren. Durch die hohe Temperatur der vorbehandelten Biomasse (Kapitel 7.4) ist damit vermutlich eine relativ hohe Extraktionsausbeute von über 90 % bereits mit zwei bis drei Stufen bei einem Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis von 3 realisierbar; dies wurde bereits für ähnliche Hydrolysebedingungen und Weizenstroh untersucht und bestätigt [5]. Für die Entwässerung der Biomasse nach einer derartigen Extraktion gibt es diverse etablierte technische Lösungen (u. a. Filterpresse, Dekanter, Schneckenpressen). Das entstandene Hydrolysat zeigt vergleichsweise gute Filtrationseigenschaften (Kapitel 4 und 5). Der bei diesem *Hemicellulose-first* Ansatz verbleibende extrahierte Feststoffrest enthält nach der Abtrennung des Hydrolysates nur noch geringe Mengen an Hemmstoffen, die eine potenziell nachfolgende enzymatische oder mikrobielle Verwertung erschweren würden (Kapitel 7.6).

Ultrafiltration. Die Ergebnisse in Kapitel 4 und Kapitel 5 zeigen, dass in der Sekundärraffination des produzierten Hydrolysats eine Ultrafiltration effektiv umgesetzt werden kann und dazu beitragen kann, thermische Energie einzusparen. Außerdem bietet die Vorfiltration mit z. B. einer 50 kDa Membran aus hydrophilisiertem Polyethersulfon das Potenzial, Verunreinigungen über 50 kDa aus dem Hydrolysat bei einem hohen Durchsatz und einem geringen Aufwand abzutrennen (Kapitel 7.3). Wenn die Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) mittels Ultrafiltration angereichert werden soll, kann z. B. eine hydrophile 4 kDa Membran genutzt werden (Kapitel 7.3). Mit einer ähnlichen Membran mit geringerer Porengröße lässt sich die Ausbeute der nicht-monomeren Xylose (ein höherer Transmembrandruck muss aufgebracht oder eine geringere Permeabilität in Kauf genommen werden) noch steigern (Tabelle C.1, Abb. C.3). Die Ultrafiltration mit hydrophilen Membranen verläuft auch bei moderaten Bedingungen effektiv, da das Fouling-Potenzial des Hydrolysats durch die angepasste Vorbereitung und Primärhydrolyse in einer derartigen Anordnung vergleichsweise gering ist (Kapitel 7.3). Dadurch wird ein Ersparnis an thermischer Energie in der Hydrolysataufbereitung (im Vergleich zur Verdampfung) bei möglichst kleiner spezifischer Membranfläche (Kapitel 7.5) ermöglicht.

Destillation. Für die Entfernung verschiedener Störstoffe und Verunreinigungen im Hydrolysat sind verschiedene Prozessschritte und -pfade möglich (Abb. 7.8). Eine Destillation z. B. mittels Multi-Effekt-Verdampfer (MEV) hat sich als die effektivste Option nach einer Ultrafiltration gezeigt. Bei der Destillation werden flüchtige Störstoffe abgetrennt und der Trockenmassegehalt im Konzentrat – als eine wichtige prozesstechnische Zielgröße – kann wunschgemäß eingestellt werden. Im betrachteten Fall werden neben Wasser vor allem Essigsäure und ggf. Furfural (in geringen Mengen) als Leichtsieder im Kondensat abgetrennt; sie können als Nebenprodukt entsprechend verwertet werden. Die vom Multi-Effekt-Verdampfer (MEV) benötigte Energie hängt unmittelbar vom Trockenmassegehalt im Retentat (MEV-Feed) und dem Zielwert für den Trockenmassegehalt ab. Nach der Ultrafiltration und der Abscheidung von über 50 % des überschüssigen Lösemittels (Wassers) sind sowohl die Größe des Multi-Effekt-Verdampfers als auch die dafür notwendige thermische Energie erheblich reduziert (Kapitel 5).

Veredlung. Die Fällung der nicht-monomeren xylosebasierten Biopolymere aus dem Hemicellulose-Konzentrat ist ein optionaler Schritt bei der Veredelung des Intermediates nach der Destillation. Die Bereitstellung der nicht-monomeren Xylose als lagerstabiler Feststoff kann in Abhängigkeit der Anwendung erforderlich sein und zudem die Vorteile der bisherigen Hemicellulose-Aufbereitung effektiv nutzen (d. h. niedriger Gehalt an Störstoffen, hoher Anteil an Trockenmasse, hoher Gehalt an nicht-monomerer Xylose) [6,7]. Die Fällung von polaren Kohlenhydrat-Molekülen durch die Zugabe von organischen Lösemitteln wie Ethanol ist ein etabliertes Verfahren [8]. Auch andere organische Lösemittel sind einsetzbar [9]. Das vorgeschlagene Nutzungskonzept für Weizenstroh in Abb. 8.1 wurde im Hinblick auf eine Fällung mit organischen Lösemitteln als letzten Schritt der Aufbereitung entwickelt; diese wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht.

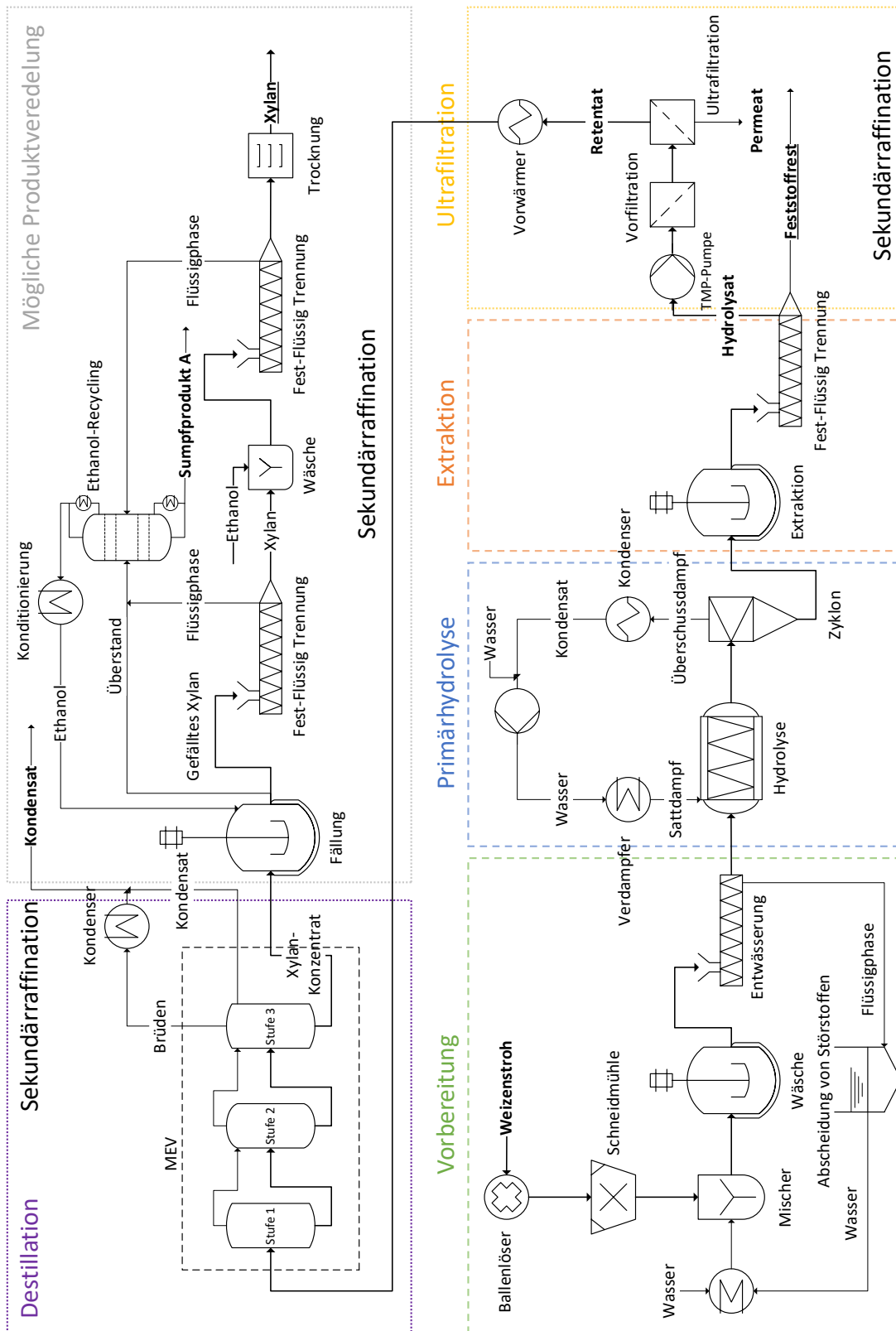


Abb. 8.1: Verfahrensfliesschema für das vorgeschlagene Nutzungskonzept nach Ergebnisbewertung. Ausgehende Produkte / Intermediate sind unterstrichen (MEV Multi-Effekt-Verdampfer; Xylan bzw. nicht-monomere Xylose als Summenparameter für alle xylosebasierten Oligomere und Polymere). Als weitere Nebenprodukte in relevanten Mengen sind Permeate bei der Ultrafiltration, Kondensate und das Sumpfprodukt A nach dem Ethanol-Recycling zu erwarten. Die Permeate und ihr Nutzungspotential werden in Kapitel 7.5 diskutiert. Die Biogaspotentiale des Feststoffrestes (Cellulignin), des Hydrolysates (C5-Hydrolysat) und des Sumpfproduktes A (Überstand der Xylan-Fällung) sind zudem in Abb. E.3 gezeigt. Der Cellulose-bezogene Umsatz bei der enzymatischen Verzuckerung des Feststoffrestes mit Cellic® Ctec3 ist in Abb. E.4 veranschaulicht.

8.2 Kritische Bewertung

Im Rahmen der Arbeit wurden z. T. Methoden und Anlagen genutzt, die entweder an die Anforderungen angepasst oder explizit für die jeweilige Aufgabenstellung modifiziert wurden. Um transparente und reproduzierbare Ergebnisse bereitzustellen, wurden die genutzten Methoden ausführlich beschrieben. Alle analytischen Ergebnisse unterliegen somit den entsprechenden Fehlern und ihrer Fortpflanzung bei der etwaigen weiterführenden Berechnung der Messwerte, die bei einer Reproduktion berücksichtigt werden müssen.

Im experimentellen Vorgehen wurden die Prozessschritte konsekutiv mit unter realistischen Bedingungen produzierten Proben ausgeführt. Jedoch kann es zu Schwankungen in der Zusammensetzung der Lignocellulose-haltigen Biomasse (hier: des Weizenstrohs) kommen; dadurch sind Abweichungen zu den ermittelten Ergebnissen möglich. Vor allem die Ergebnisse in Kapitel 7.2 und Kapitel 7.6 sind von der Zusammensetzung des Rohstoffes abhängig.

In Bezug auf die verfahrenstechnische Konzeptentwicklung sind die folgenden Aspekte und ihre systematischen Auswirkungen auf die Arbeit kritisch zu bewerten.

- Die Akkumulation von flüchtigen Komponenten wie Essigsäure und Furfural (Leichtsieder bei geringen Molanteilen in Wasser) im Prozess wurde nicht ausführlich betrachtet. Vor allem nach der Dampfhydrolyse und beim Dampfrecycling sowie im Multi-Effekt-Verdampfer dürften leicht flüchtige und korrosive Verbindungen im Kondensat vorkommen; dies kann zu Korrosion oder Ablagerungen führen.
- Bei der Primärhydrolyse wird Sattdampf direkt in den Reaktor eingetragen. Somit wird ggf. entsalztes Prozesswasser dafür benötigt; dies ist mit entsprechenden Kosten verbunden, zumal es nicht in einem geschlossenen Heizkreislauf recycelt werden kann.
- Das Reaktorvolumen für die Primärhydrolyse ist von der Verweilzeit der Biomasse abhängig. Ob die für eine kommerzielle Umsetzung potenziell benötigten, entsprechend großen Reaktoren in einem industriellen Maßstab umgesetzt werden können und gleichzeitig die Biomasse effektiv behandelt werden kann, muss validiert werden.
- Die Ergebnisse und Kennzahlen der Ultrafiltration sind von den Hydrolysebedingungen (und der Molmassenverteilung der nicht-monomeren Xylose) abhängig und somit bei wesentlichen Änderungen der Hydrolysebedingungen entsprechend zu untersuchen.
- Die Absatzmöglichkeiten für die nicht-monomere Xylose an einem (noch zu entwickelnden) Markt werden nicht untersucht. Zwar gibt es eine große Anzahl an potenziellen Anwendungen und an vorliegenden Forschungsarbeiten [10–12], trotzdem ist das Marktvolumen für derartige Oligomere und Polymere nach wie vor sehr gering. Auch sind die Anforderungen an die jeweiligen Produkte, wie sie heute bereits angeboten werden, teilweise sehr spezifisch (d. h. mittlere Molmasse, Molmassenverteilung, NMR-Spektrum, Seitengruppen); d. h. sie können mit dem hier entwickelten Ansatz nicht immer erfüllt werden. Nichtsdestotrotz bietet die Lebensmittel- und Futtermittelindustrie einen potenziellen sehr großen Markt, da die Oligomere präbiotische und die Polymere funktionelle Eigenschaften mitbringen können. Beispielsweise ist der Einsatz des pulverförmigen Xylans, das mit dem Nutzungskonzept nach Abb. 8.1 (mit Fällung und Ethanol-Extraktion) produziert werden kann, als „Novel Food“ zulässig.

8.3 Schlussfolgerungen und Ausblick

Durch geeignete und aufeinander abgestimmte Verfahrensschritte wurde ein Nutzungskonzept für Weizenstroh erarbeitet, das eine ressourcenschonende Umsetzung und eine hohe Wertschöpfung aus der Hemicellulose kombiniert. Die dafür benötigte spezifische Energie (bezogen auf die Stroh-Trockenmasse) fällt vergleichsweise gering aus; dies umgeht nicht nur eine typische Herausforderung von Lignocellulose-Bioraffinerien, sondern kann auch Vorteile bei der kommerziellen Realisierung mit sich bringen. Ausgehend davon werden nachfolgend Schlussfolgerungen in Bezug auf die Ergebnisse gezogen und ein Ausblick mit weiterhin ausstehenden Forschungsfragen gegeben.

Schlussfolgerungen. Für die (technisch, energetisch und ökonomisch) vorteilhafte Umsetzung von Weizenstroh-Bioraffinerien ist ein Rohstoff-spezifischer Ansatz zielführend, bei dem basierend auf einer Rohstoffanalyse zuerst Nutzungsoptionen evaluiert und dann daraus geeignete Nutzungskonzepte mit entsprechenden Anforderungen abgeleitet werden. Dies widerspricht zwar dem bisherigen Ansatz, Bioraffinerien möglichst universell zu gestalten; es bietet jedoch nach dem aktuellen Stand der Technik eine Möglichkeit, ein rohstoffschonendes Konzept mit einer potenziell hohen Wertschöpfung und einer stofflichen Nutzung von Lignocellulose zu kombinieren. Entscheidend dabei ist, bereits zu Beginn der Prozessentwicklung die Rohstoffeigenschaften und die Wirkmechanismen bei den jeweiligen Prozessschritten zu berücksichtigen und spezifische Zielgrößen für die Umsetzung abzuleiten, welche die Eigenschaften des Rohstoffs und die definierten Zielvorgaben adäquat berücksichtigen. Die Entwicklung eines effektiven Nutzungskonzeptes sollte somit bei der Bereitstellung des Rohstoffs beginnen und konsekutiv auf den vorherigen Prozessschritten aufbauen. Ein derartiges Vorgehen ist notwendig, da die Wahl von Verfahren bei der Vorbereitung oder der Primärhydrolyse nachfolgende Verwertungsmöglichkeiten für bestimmte makromolekulare Komponenten der Lignocellulose einschränkt oder sogar ausschließt (z. B. führt die verbreitete gezielte Maximierung der Glucose-Ausbeute aus der Cellulose bereits bei der Primärhydrolyse typischerweise zum Abbau der Hemicellulose und einem damit verbundenen hohen Aufwand in der Aufbereitung der Intermediate).

Im vorgeschlagenen Konzept wird unter den gesetzten Rahmenbedingungen das Ziel erreicht, aus der Hemicellulose ein Vorprodukt mit potenziell hoher Wertschöpfung bereitzustellen. Dabei werden nicht nur vergleichsweise hohe Ausbeuten für die Zielfraktion erreicht, sondern auch eine ressourcenschonende Umsetzung ermöglicht (d. h. wenig benötigtes Wasser und Energie, keine weiteren Hilfsstoffe für die Hemicellulose-Nutzung, keine aufwändig zu entsorgenden Abfallstoffe). Sollten die Ergebnisse in einem kontinuierlichen Betrieb (nach einer detaillierten techno-ökonomischen Analyse) unter Berücksichtigung der kritischen Bewertung bestätigt werden, dann ist eine skalierbare Möglichkeit für eine Weizenstroh-basierte Multi-Produkt-Bioraffinerie gegeben, die eine hohe Wertschöpfung aus der Hemicellulose-Fraktion bei wenig benötigter Energie ermöglicht. Zudem kann das Konzept mit etablierten Nutzungsoptionen für Cellulose und Lignin kombiniert und somit das Potenzial des Weizenstrohs als Rohstoff (Kapitel 1.1) erheblich effizienter genutzt werden als bisher.

Ausblick. Lignocellulose kann bereits heute in Multi-Produkt-Bioraffinerien genutzt werden. Lediglich der Transfer in den kommerziellen Betrieb (Technologiereifegrad 8 und 9) ist bisher mit Herausforderungen verbunden. Die vorliegende Arbeit zeigt am Beispiel von Weizenstroh, wie Nutzungskonzepte für derartige Lignocellulose-Bioraffinerien abgeleitet werden können und bietet im untersuchten Rahmen begründete Lösungen. Eine vollständige Bewertung der Realisierbarkeit ist jedoch

erst möglich, wenn die Anwendungen für die Vorprodukte aus der Hemicellulose und die damit verbundenen Kriterien bekannt sind. Ausgehend von den bisher vorliegenden Ergebnissen werden im Folgenden Vorschläge für eine Weiterführung der Arbeit im Sinne der Zielsetzung gelistet.

- Die Möglichkeiten einer Fällung der Zielfraktion (nicht-monomere Xylose) aus dem Konzentrat sollte experimentell untersucht werden. Eine Parameteroptimierung der Fällung mittels statistischer Versuchsplanung und die Ermittlung einer Massenbilanz für die Bewertung sollte hierbei sowohl die benötigte Energie bei der Fällung reduzieren als auch die mögliche Ausbeute und die Reinheit des Vorproduktes maximieren.
- Nach einer möglichen Fällung der nicht-monomeren Xylose nach Abb. 8.1 entsteht ein konzentrierter Überstand, der nach wie vor ein Wertschöpfungspotenzial bietet. Hierfür ist eine vollständige analytische Untersuchung der Zusammensetzung notwendig, da bisher lediglich das Biogaspotenzial experimentell bestimmt wurde (Abb. E.3).
- Eine vollständige Umweltbewertung (Ökobilanz) des Konzeptes ist anzustreben, um die Unterschiede bzw. Vorteile gegenüber alternativen Konzepten aufzuzeigen und eine quantitative Bewertung zu ermöglichen.
- Die Ergebnisse sollten in kontinuierlicher Betriebsweise im Pilot-Maßstab (mit dem Fokus auf die Aspekte der kritischen Bewertung) experimentell validiert werden.
- Eine Recherche und praktische Validierung von möglichen Anwendungen für die bereitgestellten Vorprodukte Xylan und Xylooligosaccharide sollte realisiert werden.
- Eine umfassende experimentelle Untersuchung und Bewertung der Wertschöpfung aus den entstehenden Nebenprodukten (vor allem die biologische Abbaubarkeit der Cellulosefraktion) unter den umzusetzenden Bedingungen wäre ein weiterer untersuchungswürdiger Aspekt.
- Eine vollständige techno-ökonomische Analyse und Bewertung des gesamten Konzeptes sollte unter Berücksichtigung der technischen Bedingungen durchgeführt werden.

Literatur

- [1] H.A. Ruiz, W.G. Sganzerla, V. Larnaudie, R.J. Veersma, G. van Erven, Shiva, L.J. Ríos-González, R.M. Rodríguez-Jasso, G. Rosero-Chasoy, M.D. Ferrari, M.A. Kabel, T. Forster-Carneiro, C. Lareo, *Advances in process design, techno-economic assessment and environmental aspects for hydrothermal pretreatment in the fractionation of biomass under biorefinery concept*, *Bioresource Technology* 369 (2023) 128469. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128469>.
- [2] L.F. Andersen, S. Parsin, O. Lüdtke, M. Kaltschmitt, *Biogas production from straw—the challenge feedstock pretreatment*, *Biomass Conversion and Biorefinery* 12 (2020) 379–402. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00740-y>.
- [3] K. Leppänen, P. Spetz, A. Pranovich, K. Hartonen, V. Kitunen, H. Ilvesniemi, *Pressurized hot water extraction of Norway spruce hemicelluloses using a flow-through system*, *Wood Science and Technology* 45 (2011) 223–236. <https://doi.org/10.1007/s00226-010-0320-z>.
- [4] J.M. Lawther, R. Sun, W.B. Banks, *Extraction, fractionation, and characterization of structural polysaccharides from wheat straw*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43 (1995) 667–675. <https://doi.org/10.1021/jf00051a021>.
- [5] M. Conrad, I. Smirnova, *Counter-Current Suspension Extraction Process of Lignocellulose in Biorefineries to Reach Low Water Consumption, High Extraction Yields, and Extract Concentrations*, *Processes* 9 (2021) 1585. <https://doi.org/10.3390/pr9091585>.
- [6] R. Vegas, J.L. Alonso, H. Domínguez, J.C. Parajó, *Processing of rice husk autohydrolysis liquors for obtaining food ingredients*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52 (2004) 7311–7317. <https://doi.org/10.1021/jf049142t>.
- [7] F. Peng, J.-L. Ren, F. Xu, J. Bian, P. Peng, R.-C. Sun, *Comparative Study of Hemicelluloses Obtained by Graded Ethanol Precipitation from Sugarcane Bagasse*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57 (2009) 6305–6317. <https://doi.org/10.1021/jf900986b>.
- [8] Z. Liu, P. Fatehi, S. Sadeghi, Y. Ni, *Application of hemicelluloses precipitated via ethanol treatment of pre-hydrolysis liquor in high-yield pulp*, *Bioresource Technology* 102 (2011) 9613–9618. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.049>.
- [9] R. Vegas, Alonso, Jose, L., H. Dominguez, Parajo, Juan, C., *Manufacture and Refining of Oligosaccharides from Industrial Solid Wastes*, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005). <https://doi.org/10.1021/ie049289>.
- [10] L. Santibáñez, C. Henríquez, R. Corro-Tejeda, S. Bernal, B. Armijo, O. Salazar, *Xylooligosaccharides from lignocellulosic biomass: A comprehensive review*, *Carbohydrate Polymers* 251 (2021) 117118. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117118>.
- [11] C. Amorim, S.C. Silvério, K.L.J. Prather, L.R. Rodrigues, *From lignocellulosic residues to market: Production and commercial potential of xylooligosaccharides*, *Biotechnology Advances* 37 (2019) 107397. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.003>.
- [12] C. Álvarez, A. González, M.J. Negro, I. Ballesteros, J.M. Oliva, F. Sáez, *Optimized use of hemicellulose within a biorefinery for processing high value-added xylooligosaccharides*, *Industrial Crops and Products* 99 (2017) 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.034>.

A. Anhang zu Kapitel 3

Tabelle A.1 Basic assumptions for techno-economic analysis of biogas plants utilizing annual plant residues

Parameter	Value	Unit
Calorific value methane	9.97	kWh/Nm^3
Specific wheat yield	4.4	$t - FM/(ha \cdot a)$
Corn / straw ratio	1	t/t
Agricultural land / total land	0.4	ha/ha
Annual temperature average	10	$^{\circ}C$

Tabelle A.2 Assumed average molar composition and molar mass of main organic feedstock components. Molar methane yields are calculated using Buswell's equation, weight specific yields assuming $22.41 Nm^3$ ideal gas/ t_i

Parameter	Molar composition					Molar mass g/mol	Methane yield	
	C	H	O	N	S		mol CH_4 / mol $_i$	$Nm^3 CH_4$ / t_i
Cellulose	6	10	5	0	0	162	3.0	415
Hemicellulose	5	8	4	0	0	132	2.5	424
Proteins	54	79	15	15	10	1190	2.7	508
Lipids / waxes	18	33	2	0	0	280	12.6	1008
Lignin	52	60	19	0	0	988	0	0

Tabelle A.3 Overview of results about the technical assessment for the case "hammer milling" for the investigated biogas plant sizes

Parameter	Unit	Plant size			
		0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Methane production	$Mio. Nm^3/a$	0.89	1.68	3.78	7.64
<u>Installed capacity</u>					
Electrical	GWh_{el}/a	3.33	6.69	16.76	35.80
Thermal T>100°C	GWh_{th}/a	2.30	3.93	7.92	15.99
Thermal T<100°C	GWh_{th}/a	2.30	3.93	7.92	15.99
<u>Net energy supply</u>					
Electrical	GWh_{el}/a	2.89	5.84	14.71	31.51
Thermal T>100°C	GWh_{th}/a	2.30	3.93	7.92	15.99
Thermal T<100°C	GWh_{th}/a	1.77	3.03	6.10	12.32
<u>Energy demand ratio</u>					
Electrical	% – EL	13.0%	12.7%	12.2%	12.0%
Thermal T>100°C	% – HT	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Thermal T<100°C	% – LT	23.0%	23.0%	23.0%	23.0%

Tabelle A.4 Overview of results about the technical assessment for the case "steam explosion" for the investigated biogas plant sizes

Parameter	Unit	Plant size			
		0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW

Methane production	<i>Mio. Nm³/a</i>	1.11	2.09	4.71	9.51
<u>Installed capacity</u>					
Electrical	<i>GWh_{el}/a</i>	4.14	8.32	20.86	44.56
Thermal T>100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	2.86	4.89	9.86	19.91
Thermal T<100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	2.86	4.89	9.86	19.91
<u>Net energy supply</u>					
Electrical	<i>GWh_{el}/a</i>	3.80	7.64	19.16	40.94
Thermal T>100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	1.47	2.28	3.98	8.03
Thermal T<100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	0.95	1.42	2.30	4.64
<u>Energy demand ratio</u>					
Electrical	% – <i>EL</i>	8.2%	8.2%	8.1%	8.1%
Thermal T>100°C	% – <i>HT</i>	48.6%	53.3%	59.6%	59.6%
Thermal T<100°C	% – <i>LT</i>	66.7%	71.0%	76.6%	76.7%

Tabelle A.5 Overview of results about the technical assessment for the case “alkaline treatment” for the investigated biogas plant sizes

Parameter	Unit	Plant size			
		0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Methane production	<i>Mio. Nm³/a</i>	1.06	1.98	4.47	9.03
<u>Installed capacity</u>					
Electrical	<i>GWh_{el}/a</i>	3.93	7.91	19.82	42.33
Thermal T>100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	2.72	4.65	9.37	18.91
Thermal T<100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	2.72	4.65	9.37	18.91
<u>Net energy supply</u>					
Electrical	<i>GWh_{el}/a</i>	3.61	7.26	18.20	38.88
Thermal T>100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	2.72	4.65	9.37	18.91
Thermal T<100°C	<i>GWh_{th}/a</i>	1.12	1.75	3.10	6.25
<u>Energy demand ratio</u>					
Electrical	% – <i>EL</i>	8.2%	8.2%	8.2%	8.1%
Thermal T>100°C	% – <i>HT</i>	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Thermal T<100°C	% – <i>LT</i>	58.8%	62.3%	66.9%	66.9%

Tabelle A.6 Specific levelled cost of electricity with specific shares of the costs / revenues for “hammer milling” pretreatment

Share of specific cost / Plant size	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Raw material supply cost	6.7	6.5	6.1	6.1
Pretreatment cost	7.3	3.6	1.4	0.7
Fermentation cost	7.5	7.0	5.9	5.5
Digestate revenue	-8.8	-7.9	-6.9	-6.3
Heat revenue	-6.7	-5.7	-4.6	-4.3
<i>LCOE</i> (€-ct/kWh)	5.9	3.5	2.0	1.7

Tabelle A.7 Specific levelled cost of electricity with specific shares of the costs / revenues for “steam explosion” pretreatment

Share of specific cost / Plant size	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Raw material supply cost	5.1	5.0	4.7	4.8
Pretreatment cost	21.5	15.1	11.4	9.6
Fermentation cost	5.7	5.3	4.5	4.2
Digestate revenue	-7.0	-6.4	-5.7	-5.2
Heat revenue	-3.2	-2.5	-1.7	-1.6
<i>LCOE</i> (€-ct/kWh)	22.1	16.6	13.2	11.8

Tabelle A.8 Specific levelled cost of electricity with specific shares of the costs / revenues for “alkali impregnation” pretreatment

Share of specific cost / Plant size	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Raw material supply cost	5.4	5.3	5.0	5.0
Pretreatment cost	17.8	11.8	8.6	7.0
Fermentation cost	6.0	5.6	4.7	4.4
Digestate revenue	-7.3	-6.7	-5.9	-5.4
Heat revenue	-5.9	-5.0	-4.0	-3.7
<i>LCOE</i> (€-ct/kWh)	15.9	11.0	8.5	7.3

Tabelle A.9 Summary of economic calculations (i.e. capital investment, operating cost, annual profit and return on investment) for the case “hammer milling” at varying plant sizes.

Parameter / Plant size	Unit	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Capital investment	<i>Mio. €/a</i>	0.177	0.293	0.572	1.096
Operating cost	<i>Mio. €/a</i>	0.250	0.324	0.504	0.842
Annual profit	<i>Mio. €/a</i>	0.694	1.211	2.734	5.564
<i>ROI = profits / costs</i>	–	1.6	2.0	2.5	2.9
Break even point	<i>years</i>	8.0	6.6	5.1	4.6

Tabelle A.10 Summary of economic calculations (i.e. capital investment, operating cost, annual profit and return on investment) for the case “steam explosion” at varying plant sizes.

Parameter / Plant size	Unit	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Capital investment	<i>Mio. €/a</i>	0.359	0.641	1.418	2.798
Operating cost	<i>Mio. €/a</i>	0.674	0.922	1.622	2.853
Annual profit	<i>Mio. €/a</i>	0.658	1.222	2.774	5.699
<i>ROI = profits / costs</i>	–	0.6	0.8	0.9	1.0
Break even point	<i>years</i>	-	42.8	24.6	19.7

Tabelle A.11 Summary of economic calculations (i.e. capital investment, operating cost, annual profit and return on investment) for the case “alkaline impregnation” at varying plant sizes.

Parameter / Plant size	Unit	0.5 MW	1.0 MW	2.5 MW	5.0 MW
Capital investment	<i>Mio. €/a</i>	0.270	0.439	0.921	1.742
Operating cost	<i>Mio. €/a</i>	0.587	0.827	1.509	2.690
Annual profit	<i>Mio. €/a</i>	0.733	1.362	3.087	6.318
<i>ROI = profits / costs</i>	–	0.9	1.1	1.3	1.4

Break even point	years	37.0	16.4	11.7	9.6
------------------	-------	------	------	------	-----

B. Anhang zu Kapitel 4

Tabelle B.1: Elemental analysis results (n = 3) and respective standard deviations (STD) for the raw materials and produced hydrolysate dry mass (DM = dry mass; WS = wheat straw).

Element	N	C	H	S	C / N	Protein
Unit	g/kg _{DM}	g/kg _{DM}	g/kg _{DM}	g/kg _{DM}		% _{DM}
Raw WS	3.7	450.0	60.7	< 2.0	120.6	2.3
STD	0.12	0.00	0.58	0.00	3.80	0.07
Washed WS	2.3	456.0	55.2	2.7	203.0	1.4
STD	0.06	4.94	4.96	0.49	7.28	0.04
DM _{Hydrolysate}	3.7	480.0	56.0	< 2.0	129.5	2.3
STD	0.40	0.00	2.00	0.00	13.20	0.25

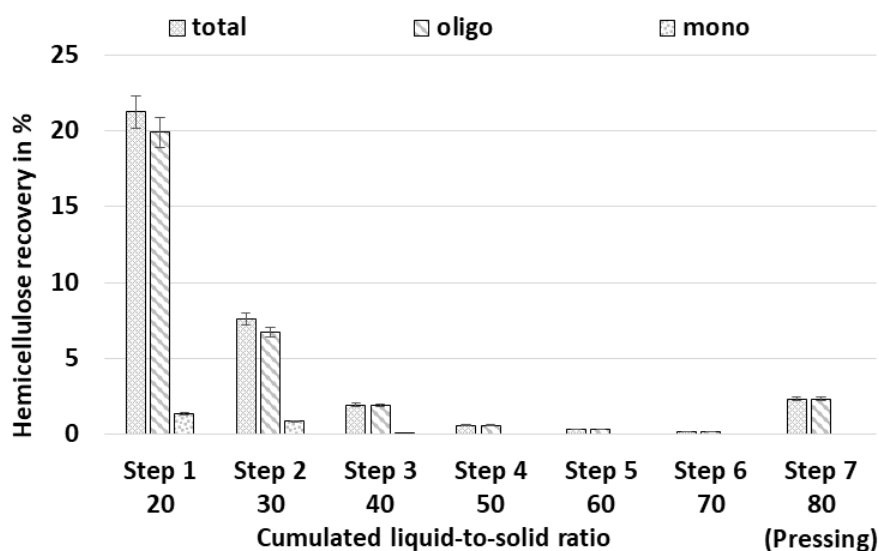


Abb. B.1: The (HPLC measured) recovery of the hemicellulose (referred as arabinoxyylan) originally contained in the solid feed biomass differentiated in total, oligomeric (oligo = XOS/WSX) and monomeric xylose in wash water effluent (i.e., extraction losses) over the liquid-to-solid ratio (washing water to initial feed dry mass). The washing steps were performed batch wise (in steps). At a liquid-to-solid ratio of 80, the solid residue was pressed off (n = 3).

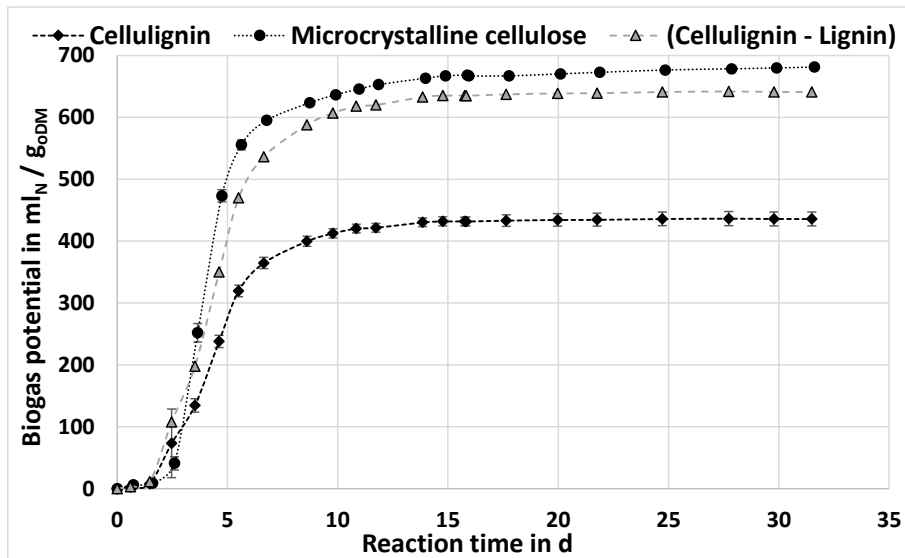


Abb. B.2: Results ($n = 3$) and respective standard deviations (error bars) for biogas potential of the washed solid residue (Cellulignin = Cellulose + Lignin) and microcrystalline cellulose as reference. Triangles show the calculated course without the lignin fraction; triplicate determinations according to VDI, 2016 (VDI 4630 – Fermentation of organic materials: Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests). Inoculum: 400 g of digested sludge from a municipal wastewater treatment plant Köhbrandhöft (Hamburg); fermentation in 500 ml bottles at 37 °C; ratio of organic components of the substrate to the organic components of the inoculum was adjusted to 0.3.



Abb. B.3: Washed wheat straw as used as feed in the experimental investigations.

C. Anhang zu Kapitel 5

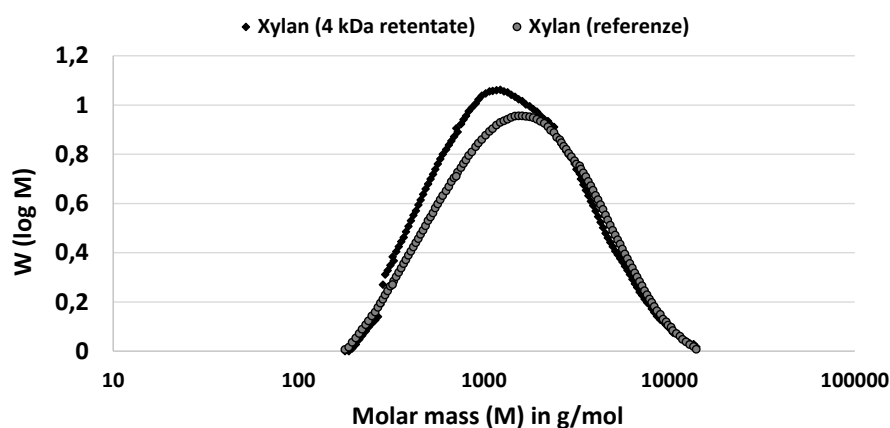


Abb. C.1: Characterization of oligomers and polymers by size exclusion chromatography (SEC). Distribution of the molecular masses ($W(\log M)$) as weighted concentration as a function of the logarithmically scaled molar mass. The 4 kDa retentate sample (filled diamond) was prepared by means of ultrafiltration (4 kDa) and subsequent distillation; the reference sample was prepared only by means of distillation on a laboratory scale. The measurement was carried out at the Institute of Organic Chemistry and Macromolecular Chemistry at the University of Jena. For the measurement (relative to pullulan) the columns NOVEMA 3000 & 300, dimethyl sulfoxide (+ 0.5 % lithium bromide) as eluent and a RI detector were used.

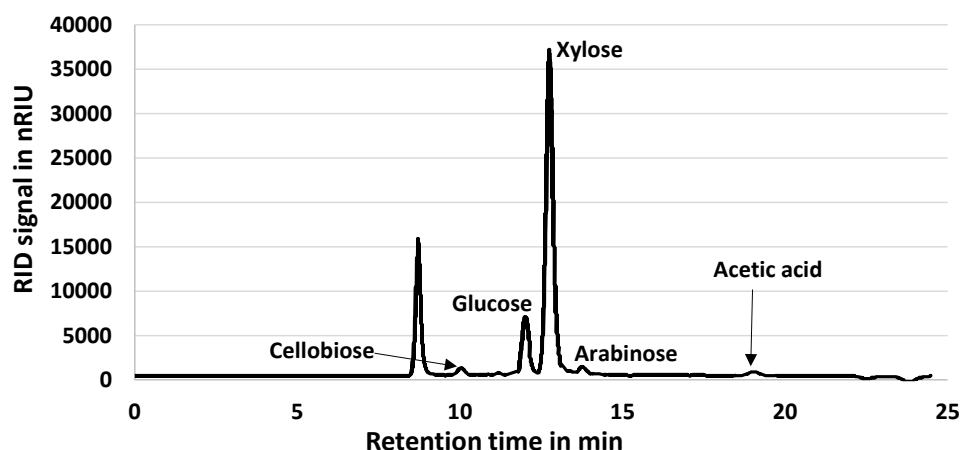


Abb. C.2: Exemplary chromatogram for the characterization and quantification of xylan from the 4 kDa retentate using HPLC (Agilent Infinity II) and a Hi Plex H⁺ column.

Tabelle C.1: Supplementary information on the filtration of the hydrolysate with a 1 kDa membrane (Pall Omega OM001076). Permeability of the fresh membrane for deionized water (DIW) compared to the fouled membrane ($n = 3$).

	Unit	Value	STD
Permeability ^a	$l/(m^2 \text{ h bar})$		
Fresh (DIW)		11.2	0.4
Sample		0.13	0.01
Fouled		1.3	0.1
Backwashed		3.6	0.2
Relative non-monomeric xylose content	%		
Feed		100.0	--
Retentate		189.6	3.44

Permeate			12.3	3.85
Non-monomeric xylose rejection	%		91.7	--
Non-monomeric xylose filtration yield	%		94.8	--

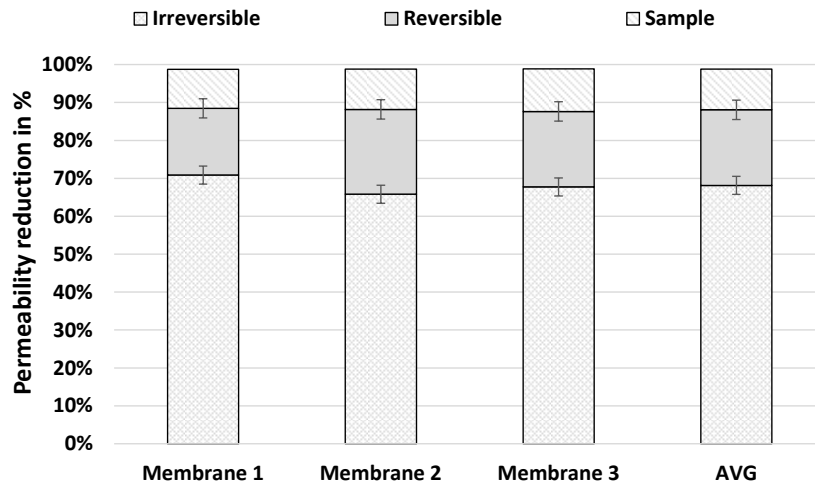


Abb. C.3: Loss of permeability of the 1 kDa membrane due to reversible, irreversible (due to backwashing) fouling effects and during filtration of the hydrolysate sample in comparison to filtration of deionized water with the fresh membrane. The results of the triple determination and the calculated average values (AVG) are shown.

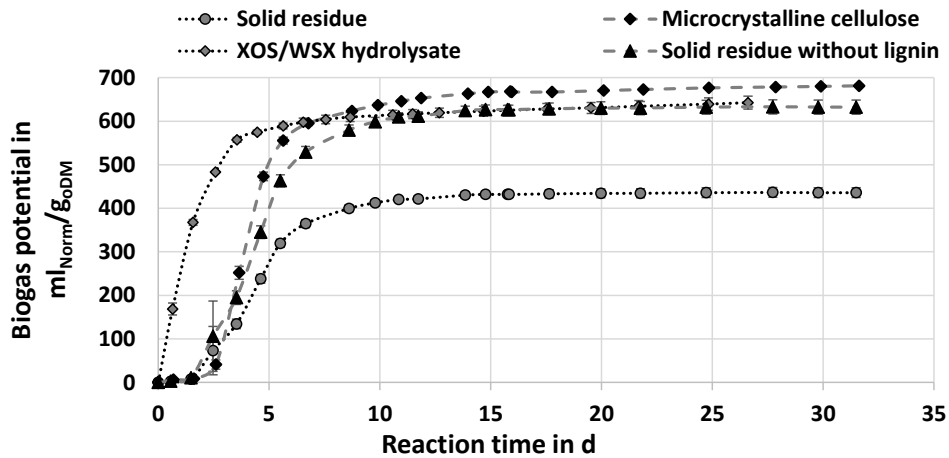


Abb. C.4: Results ($n = 3$) and respective standard deviations (error bars) for the biogas potential of the solid residue (mainly Cellulose and Lignin) and microcrystalline cellulose as a reference. Empty diamonds show the course of the experimentally produced hemicellulose hydrolysate with xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX). Triangles show the calculated course for the solid residue without the lignin fraction; triplicate determinations according to VDI, 2016 (VDI 4630 – Fermentation of organic materials: Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests). Inoculum: 400 g of digested sludge from a municipal wastewater treatment plant Köhbrandhöft (Hamburg); fermentation in 500 ml bottles at 37 °C; ratio of organic components of the substrate to the organic components of the inoculum was adjusted to 0.3. The analyses were carried out at the Technical University of Hamburg as part of the 031B0660F project.

D. Anhang zu Kapitel 6

Tabelle D.1: Investigation area and results of the preliminary experiments. A Box-Behnken design was used for the design of experiments (DoE). The reaction temperature (T), reaction time (t) und the feed dry mass content (DM) are defined as input variables. Degree of solubilization (DS in %) and the content of non-monomeric xylose (nm -Xylose in g) in the total hydrolysate volume are defined as output variables.

Run	A: T °C	B: t min	C: DM %	DS %	nm -Xylose g
1	170	30	60	32.28	2.6
2	180	30	80	33.95	0.1
3	180	30	40	37.26	2.7
4	170	20	80	25.86	3.3
5	160	30	40	18.37	2.9
6	180	40	60	39.86	0.1
7	170	30	60	30.47	1.1
8	180	20	60	34.27	1.9
9	170	30	60	29.46	2.8
10	170	20	40	23.02	4.3
11	160	30	80	12.36	0.7
12	170	40	40	38.14	5.1
13	170	30	60	30.62	1.8
14	170	40	80	29.13	0.5
15	160	40	60	20.98	1.1
16	160	20	60	9.71	0.8
17	170	30	60	31.44	2

Tabelle D.2: Analysis of variance (ANOVA) results of the response degree of solubilization (DS) in the preliminary experiments. Run No. 7 was ignored.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	1187.83	9	131.98	113.68	< 0.0001	significant
A-T	880.32	1	880.32	758.23	< 0.0001	
B-t	155.32	1	155.32	133.78	< 0.0001	
C-DS	29.99	1	29.99	25.83	0.0023	
AB	8.07	1	8.07	6.95	0.0388	
AC	1.82	1	1.82	1.57	0.2569	
BC	35.11	1	35.11	30.24	0.0015	
A ²	68.85	1	68.85	59.3	0.0003	
B ²	1.42	1	1.42	1.22	0.3108	
C ²	6.93	1	6.93	5.97	0.0503	
Residual	6.97	6	1.16			
Lack of Fit	2.63	3	0.876	0.6058	0.6547	not significant
Pure Error	4.34	3	1.45			
Cor Total	1194.79	15				
Std. Dev.	1.08	R²		0.9942		
Mean	27.92	Adjusted R²		0.9854		
C.V. %	3.86	Predicted R²		0.9584		

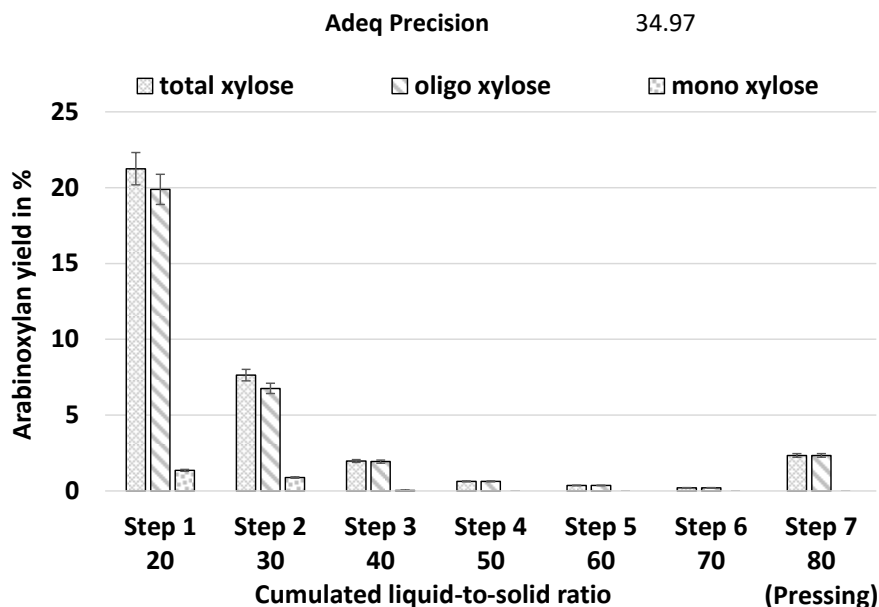


Abb. D.1: Arabinoxylan yield as total, oligomeric (oligo) and monomeric (mono) xylose in wash water effluent (i.e., extraction losses) over the liquid-to-solid ratio (washing water to initial feed dry mass). The washing steps were performed in batch steps after autohydrolysis with saturated steam ($T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, $DM = 60\%$). At a liquid-to-solid ratio of 80, the solid residue was pressed off ($n = 3$).

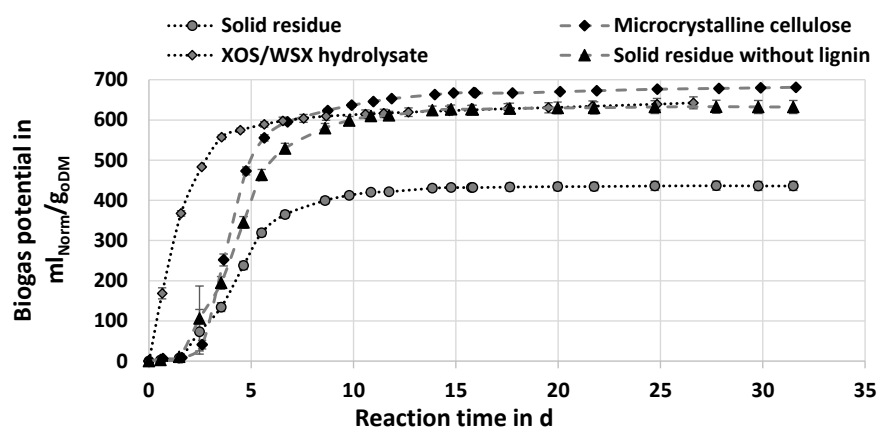


Abb. D.2: Results ($n = 3$) and respective standard deviations (error bars) for the biogas potential of the solid residue (mainly Cellulose and Lignin) and microcrystalline cellulose as a reference. Empty diamonds show the course of the experimentally produced hemicellulose hydrolysate with xylooligosaccharides (XOS) and water-soluble xylan (WSX). Triangles show the calculated course for the solid residue without the lignin fraction; triplicate determinations according to VDI, 2016 (VDI 4630 – Fermentation of organic materials: Characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests). Inoculum: 400 g of digested sludge from a municipal wastewater treatment plant Köhbrandhöft (Hamburg); fermentation in 500 ml bottles at $37\text{ }^{\circ}\text{C}$; ratio of organic components of the substrate to the organic components of the inoculum was adjusted to 0.3. The analyses were carried out at the Technical University of Hamburg as part of the 031B0660F project.



Abb. D.3: Representative sample of the wheat straw used as feed in the experimental investigations (published in 10.1016/j.biortech.2023.130071).

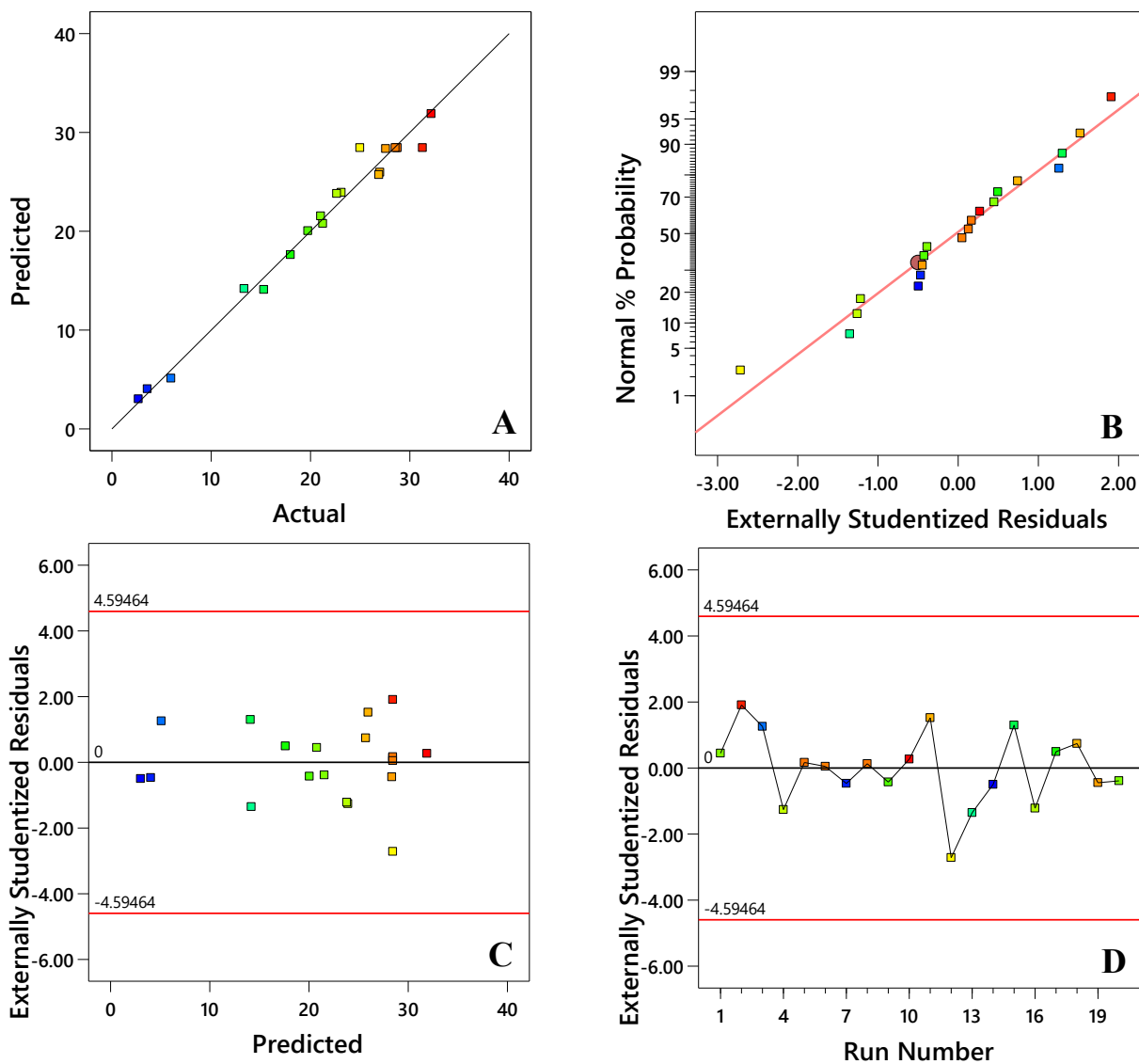


Abb. D.4: Residual analysis for the response yield of the non-monomeric xylose (Y_{nmX} ; related to the arabinoxylan content in the wheat straw) in the hydrolysate according to Equation (6.6). A) Plot of the predicted value against the (actual) measured values. B) Plot of the residuals over the statistical standard distribution. C) Plot of residuals against the trial number. D) Plot of residuals against the trial number.

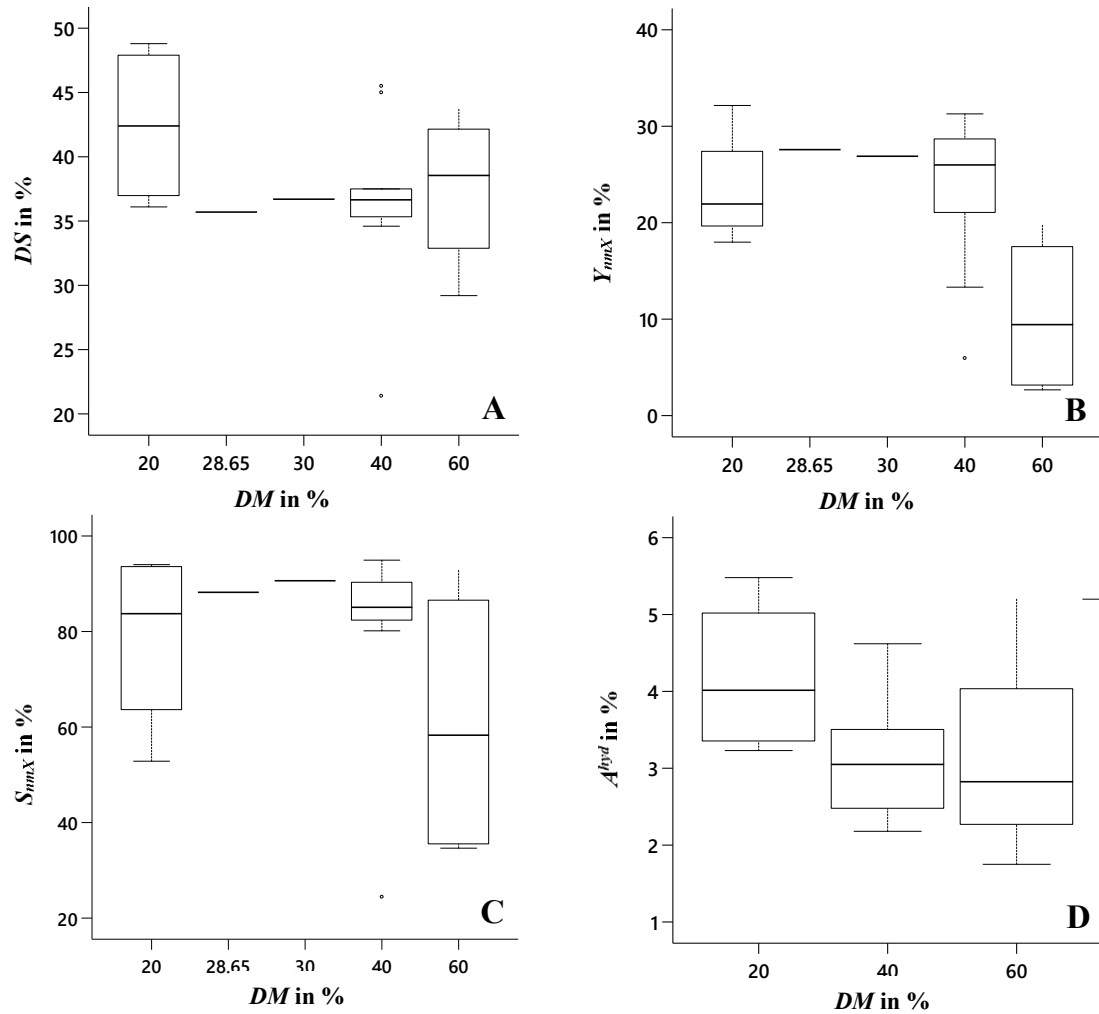


Abb. D.5: Box plots of the dependent response variables over the input variable dry mass content (DM). A) Degree of solubilization (DS); B) yield of non-monomeric xylose (Y_{nmX}); C) share of non-monomeric xylose (S_{nmX}); D) ash content in the hydrolysate dry mass (A^{hyd}).

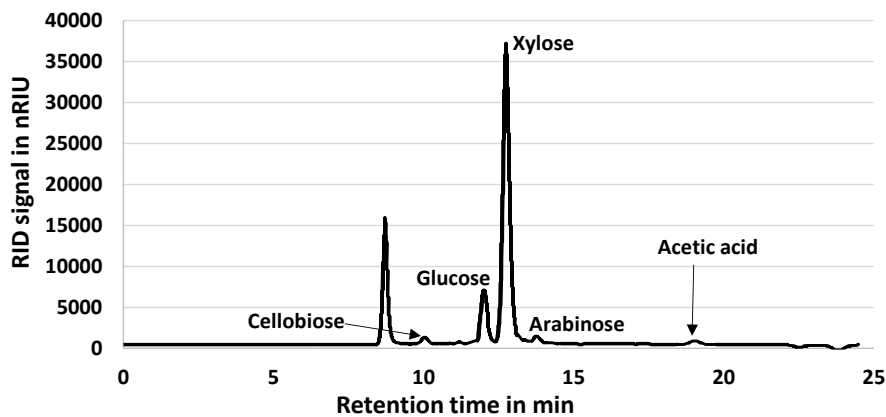


Abb. D.6: Exemplary chromatogram of the hydrolysate after analytical hydrolysis using HPLC (Agilent Infinity II) and a Hi Plex H⁺ column according to section 6.2.3.2.

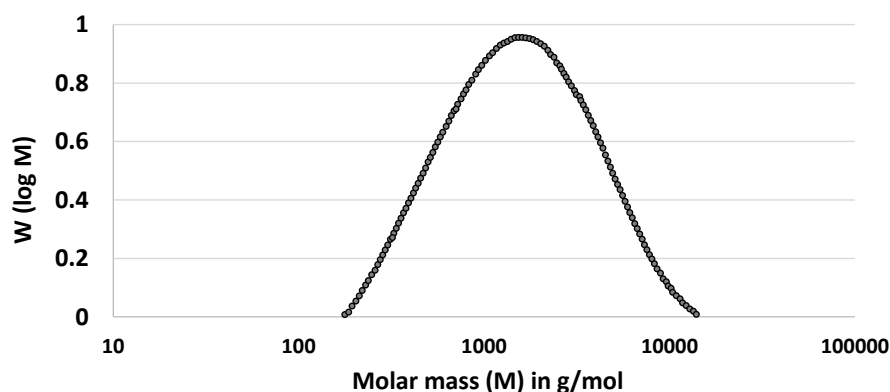


Abb. D.7: Characterization of oligomers and polymers in the hemicellulose hydrolysate by size exclusion chromatography (SEC). Distribution of the molecular masses ($W(\log M)$ - weighted concentration as a function of the logarithmically scaled molar mass). The analysis was carried out at the Institute of Organic Chemistry and Macromolecular Chemistry at the University of Jena. For the measurement (relative to pullulan), the columns NOVEMA 3000 & 300, dimethyl sulfoxide (+ 0.5 % lithium bromide) as eluent and a RI detector were used. A broad distribution of molar mass typical of autohydrolysis is obtained, with the number-average molar mass (M_n) being 1,060 g/mol and the weight-average (M_w) being 2,200 g/mol. The dispersity is about 2.1.

Tabelle D.3: Analytically determined concentrations (using HPAEC-RID) of the relevant components in the native hydrolysate (before analytical hydrolysis) according to the experimental procedure (section 6) for the design of experiments (DoE). Results as mean values of the triplicate determination with standard deviation.

DoE run	Cellobiose g/l	Glucose g/l	Xylose g/l	Arabinose g/l	Formic Acid g/l	Acetic Acid g/l	HMF g/l	Furfural g/l
Run 1	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.80 ± 0.00	1.71 ± 0.00	0.28 ± 0.00	0.53 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 2	0.00 ± 0.00	0.12 ± 0.00	4.09 ± 0.00	2.19 ± 0.00	0.63 ± 0.00	0.76 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 3	0.34 ± 0.00	0.60 ± 0.00	13.97 ± 0.00	1.15 ± 0.00	0.73 ± 0.00	1.03 ± 0.00	0.12 ± 0.00	0.16 ± 0.00
Run 4	0.00 ± 0.00	0.02 ± 0.00	1.74 ± 0.00	1.90 ± 0.00	0.50 ± 0.00	0.67 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 5	0.00 ± 0.00	0.10 ± 0.00	3.60 ± 0.00	1.97 ± 0.00	0.55 ± 0.00	0.68 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 6	0.00 ± 0.00	0.11 ± 0.00	4.26 ± 0.00	2.01 ± 0.00	0.60 ± 0.00	0.74 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.08 ± 0.00
Run 7	0.00 ± 0.00	0.26 ± 0.00	6.99 ± 0.00	0.54 ± 0.00	0.27 ± 0.00	0.32 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 8	0.00 ± 0.00	0.09 ± 0.00	3.61 ± 0.00	1.97 ± 0.00	0.59 ± 0.00	0.72 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00
Run 9	0.00 ± 0.00	0.14 ± 0.00	4.39 ± 0.00	1.25 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.48 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 10	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.00	1.33 ± 0.00	2.01 ± 0.00	0.41 ± 0.00	0.77 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 11	0.00 ± 0.00	0.18 ± 0.00	5.37 ± 0.01	2.29 ± 0.00	0.61 ± 0.00	0.76 ± 0.00	0.04 ± 0.00	0.08 ± 0.00
Run 12	0.00 ± 0.00	0.07 ± 0.00	4.11 ± 0.00	1.81 ± 0.00	0.61 ± 0.00	0.75 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.04 ± 0.03
Run 13	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.53 ± 0.00	1.72 ± 0.00	0.33 ± 0.00	0.49 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 14	0.14 ± 0.00	0.17 ± 0.00	4.81 ± 0.00	0.36 ± 0.00	0.22 ± 0.00	0.26 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 15	0.00 ± 0.00	0.03 ± 0.00	1.12 ± 0.00	1.76 ± 0.01	0.43 ± 0.00	0.45 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
Run 16	0.00 ± 0.00	0.14 ± 0.00	5.63 ± 0.00	1.77 ± 0.00	0.54 ± 0.00	0.79 ± 0.00	0.03 ± 0.00	0.09 ± 0.00
Run 17	0.00 ± 0.00	0.13 ± 0.00	9.55 ± 0.00	1.38 ± 0.00	0.66 ± 0.00	1.03 ± 0.00	0.05 ± 0.00	0.12 ± 0.00

Tabelle D.4: Analytically determined total concentrations (using HPAEC-RID) of the relevant components in the hydrolysate (after analytical hydrolysis) according to the experimental procedure (section 6) for the design of experiments (DoE). Results as mean values of the triplicate determination with standard deviation.

DoE run	Cellobiose g/l	Glucose g/l	Xylose g/l	Arabinose g/l	Formic Acid g/l	Acetic Acid g/l	HMF g/l	Furfural g/l
Run 1	0.44 ± 0.01	1.52 ± 0.01	13.32 ± 0.03	2.58 ± 0.00	0.38 ± 0.00	1.76 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.37 ± 0.04
Run 2	1.03 ± 0.03	2.62 ± 0.00	26.99 ± 0.06	2.61 ± 0.00	0.70 ± 0.00	2.81 ± 0.00	0.05 ± 0.00	1.20 ± 0.03
Run 3	0.11 ± 0.00	2.35 ± 0.01	18.49 ± 0.13	1.16 ± 0.00	0.83 ± 0.01	2.08 ± 0.01	0.06 ± 0.00	1.54 ± 0.05
Run 4	0.47 ± 0.04	2.00 ± 0.01	19.03 ± 0.23	2.67 ± 0.01	0.65 ± 0.01	2.40 ± 0.00	0.02 ± 0.00	2.00 ± 0.10
Run 5	0.99 ± 0.01	2.51 ± 0.01	25.33 ± 0.06	2.84 ± 0.01	0.61 ± 0.00	2.58 ± 0.01	0.04 ± 0.00	1.09 ± 0.02
Run 6	0.93 ± 0.03	2.31 ± 0.00	26.03 ± 0.08	2.85 ± 0.00	0.66 ± 0.00	2.66 ± 0.00	0.04 ± 0.00	1.18 ± 0.05
Run 7	0.15 ± 0.01	1.32 ± 0.00	10.97 ± 0.09	0.59 ± 0.00	0.35 ± 0.00	1.01 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.87 ± 0.03
Run 8	0.92 ± 0.01	2.09 ± 0.01	24.55 ± 0.06	2.81 ± 0.01	0.65 ± 0.00	2.54 ± 0.01	0.04 ± 0.00	1.10 ± 0.01
Run 9	0.81 ± 0.01	2.06 ± 0.00	22.30 ± 0.04	2.08 ± 0.08	0.55 ± 0.00	2.11 ± 0.00	0.04 ± 0.00	1.09 ± 0.02
Run 10	1.02 ± 0.12	1.58 ± 0.06	19.56 ± 1.07	2.27 ± 0.12	0.45 ± 0.01	2.23 ± 0.06	0.01 ± 0.01	0.60 ± 0.18
Run 11	0.67 ± 0.02	2.56 ± 0.07	27.03 ± 0.25	2.53 ± 0.02	0.76 ± 0.01	2.92 ± 0.04	0.04 ± 0.00	1.91 ± 0.01
Run 12	0.44 ± 0.01	2.09 ± 0.00	23.22 ± 0.09	2.24 ± 0.00	0.78 ± 0.00	2.70 ± 0.01	0.03 ± 0.00	2.43 ± 0.05
Run 13	0.42 ± 0.01	1.49 ± 0.00	10.42 ± 0.03	2.48 ± 0.01	0.45 ± 0.00	1.45 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.18 ± 0.01
Run 14	0.07 ± 0.00	1.06 ± 0.00	7.36 ± 0.03	0.37 ± 0.00	0.33 ± 0.00	0.79 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.98 ± 0.01
Run 15	0.47 ± 0.03	1.89 ± 0.00	15.64 ± 0.13	2.67 ± 0.01	0.58 ± 0.01	1.81 ± 0.00	0.02 ± 0.00	1.69 ± 0.07
Run 16	0.43 ± 0.01	1.60 ± 0.01	21.89 ± 0.16	1.98 ± 0.01	0.62 ± 0.00	2.45 ± 0.02	0.02 ± 0.00	1.51 ± 0.04
Run 17	0.15 ± 0.00	1.49 ± 0.00	20.27 ± 0.09	1.63 ± 0.01	0.76 ± 0.01	2.65 ± 0.01	0.02 ± 0.00	2.31 ± 0.05

Tabelle D.5: Determined concentrations of the relevant components in the hydrolysate, which are released from oligomers and polymers according to the experimental procedure (section 6) for the statistical design of experiments (DoE). Results as mean values of the triplicate determination with standard deviation.

DoE run	Cellobiose g/l	Glucose g/l	Xylose g/l	Arabinose g/l	Formic Acid g/l	Acetic Acid g/l	HMF g/l	Furfural g/l
Run 1	0.44 ± 0.01	1.52 ± 0.01	12.52 ± 0.03	0.87 ± 0.01	0.11 ± 0.00	1.23 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.37 ± 0.04
Run 2	1.03 ± 0.03	2.50 ± 0.00	22.90 ± 0.06	0.42 ± 0.00	0.07 ± 0.00	2.05 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.20 ± 0.03
Run 3	0.00 ± 0.00	1.75 ± 0.01	4.52 ± 0.13	0.01 ± 0.00	0.10 ± 0.01	1.04 ± 0.01	0.00 ± 0.00	1.38 ± 0.05
Run 4	0.47 ± 0.04	1.99 ± 0.01	17.29 ± 0.23	0.77 ± 0.01	0.15 ± 0.01	1.73 ± 0.00	0.01 ± 0.00	2.00 ± 0.10
Run 5	0.99 ± 0.01	2.42 ± 0.01	21.72 ± 0.06	0.87 ± 0.01	0.05 ± 0.00	1.90 ± 0.01	0.01 ± 0.00	1.09 ± 0.02
Run 6	0.93 ± 0.03	2.21 ± 0.00	21.77 ± 0.08	0.84 ± 0.00	0.06 ± 0.00	1.93 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.10 ± 0.05
Run 7	0.15 ± 0.01	1.06 ± 0.00	3.98 ± 0.09	0.04 ± 0.00	0.08 ± 0.00	0.69 ± 0.00	0.00 ± 0.01	0.87 ± 0.03
Run 8	0.92 ± 0.01	2.00 ± 0.01	20.95 ± 0.06	0.84 ± 0.01	0.05 ± 0.00	1.83 ± 0.01	0.03 ± 0.01	1.10 ± 0.01
Run 9	0.81 ± 0.01	1.92 ± 0.00	17.91 ± 0.04	0.82 ± 0.08	0.06 ± 0.00	1.63 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.09 ± 0.02
Run 10	1.02 ± 0.12	1.52 ± 0.06	18.23 ± 1.07	0.26 ± 0.12	0.04 ± 0.01	1.46 ± 0.06	0.01 ± 0.01	0.60 ± 0.18
Run 11	0.67 ± 0.02	2.38 ± 0.07	21.67 ± 0.26	0.24 ± 0.02	0.14 ± 0.01	2.16 ± 0.04	0.01 ± 0.00	1.83 ± 0.01
Run 12	0.44 ± 0.01	2.02 ± 0.00	19.11 ± 0.09	0.43 ± 0.00	0.16 ± 0.00	1.95 ± 0.01	0.00 ± 0.00	2.39 ± 0.08
Run 13	0.42 ± 0.01	1.49 ± 0.00	9.90 ± 0.03	0.76 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.96 ± 0.00	0.01 ± 0.00	1.18 ± 0.01
Run 14	0.00 ± 0.00	0.89 ± 0.00	2.55 ± 0.03	0.01 ± 0.00	0.12 ± 0.00	0.52 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.98 ± 0.01
Run 15	0.47 ± 0.03	1.86 ± 0.00	14.52 ± 0.13	0.91 ± 0.01	0.15 ± 0.01	1.36 ± 0.00	0.02 ± 0.00	1.69 ± 0.07
Run 16	0.43 ± 0.01	1.47 ± 0.01	16.26 ± 0.16	0.20 ± 0.01	0.09 ± 0.00	1.66 ± 0.03	0.00 ± 0.00	1.42 ± 0.04
Run 17	0.15 ± 0.00	1.36 ± 0.00	10.71 ± 0.10	0.25 ± 0.01	0.10 ± 0.00	1.62 ± 0.01	0.00 ± 0.00	2.19 ± 0.05

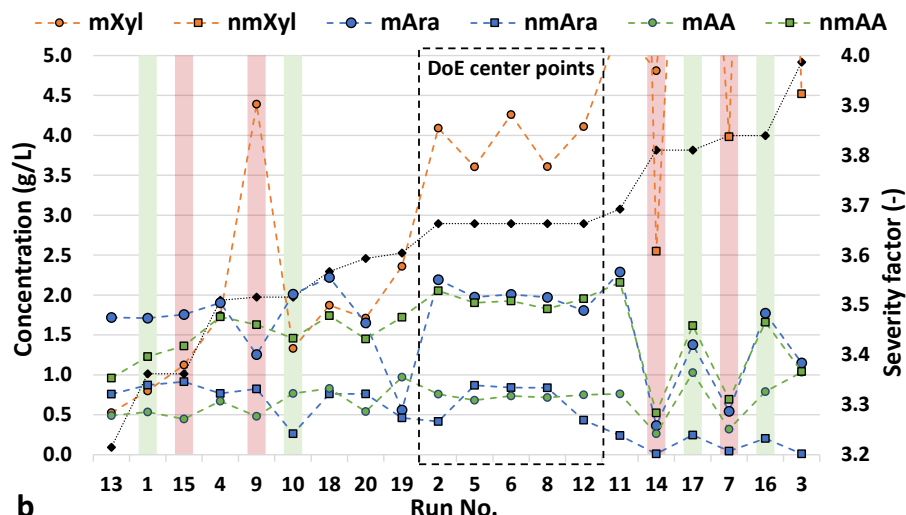


Abb. D.8: Hydrolysis parameters vs. severity factor: Concentrations of xylose (Xyl), arabinose (Ara) and acetic acid (AA) as monomers in the hydrolysate (m; circles) and released from non-monomers (nm; squares) on the left; the runs with 60 % dry mass content (DM) are marked in red, runs with 20 % DM are marked in green (b). All results are listed in ascending order according to the associated severity factor (*SF*) on the right.

E. Ergänzende Ergebnisse

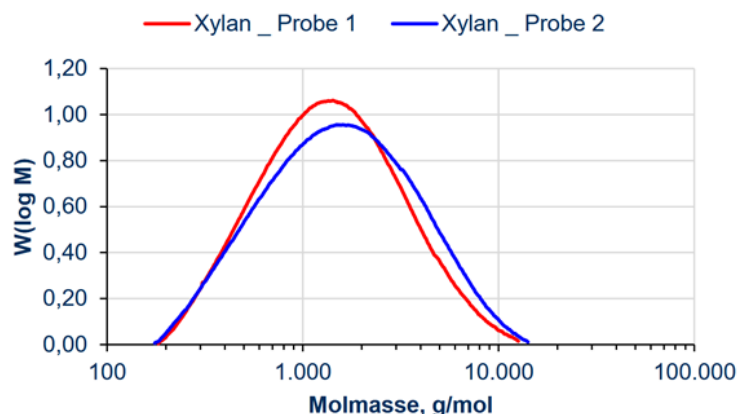


Abb. E.1: Charakterisierung der aus dem Hemicellulose-Konzentrat gefällten Oligomere und Polymere mittels Größenausschlusschromatographie (SEC). Verteilung der Molekülmassen in gefällten Xylan-Proben nach Abb. 8.1 ($W(\log M)$ als gewichtete Konzentration in Abhängigkeit von der logarithmisch skalierten molaren Masse). Probe 1 wurde dabei mittels Ultrafiltration (5 kDa) und Probe 2 nur mit Hilfe von Verdampfung und anschließender Fällung mit Ethanol im Labormaßstab hergestellt. Die Messung erfolgte am Institut für organische Chemie und makromolekulare Chemie an der Universität Jena. Für die Messung (relativ zu Pullulan) wurden die Säulen NOVEMA 3000 & 300, Dimethylsulfoxid (+ 0,5 % Lithiumbromid) als Lösemittel und ein RI-Detektor verwendet.

Tabelle E.1: Ergänzende Ergebnisse zur Charakterisierung der Xylan-Proben aus Abb. E.1. Mittlere Molmassen (Zahlenmittel M_n und Massenmittel M_w), Polydispersität und Löslichkeit in den Lösemitteln Wasser (H_2O), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMA).

Xylan	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Polydispersität (M_w/M_n)	Löslichkeit ^a			
				H_2O	DMSO	DMF	DMA
Probe 1	1,010	1,910	1,9	+	+	+	+

Probe 2	1,060	2,200	2,1	+	+ ^b	+ ^b	+ ^b
---------	-------	-------	-----	---	----------------	----------------	----------------

^a 10 mg/ml; ^b bei 60 °C

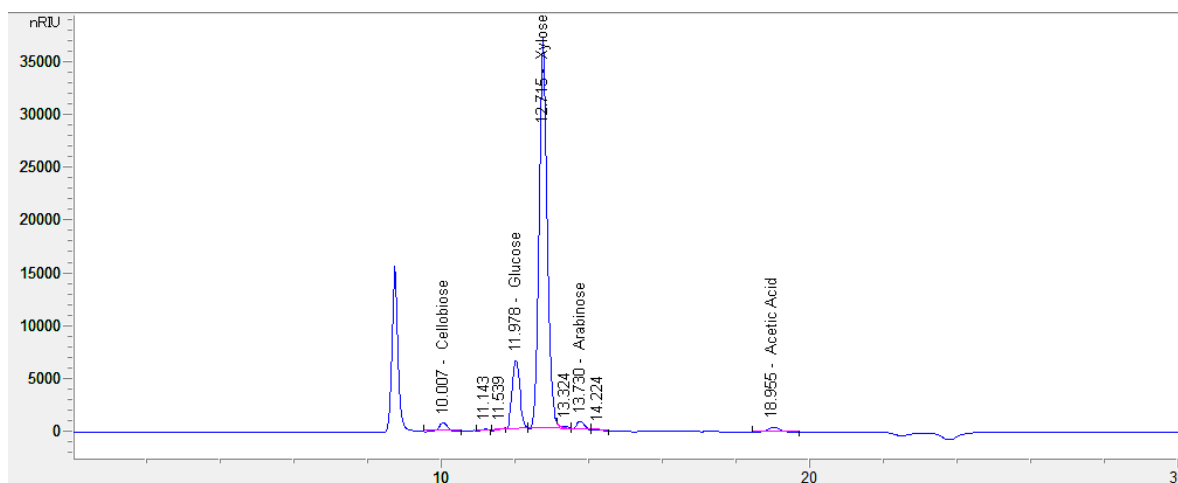


Abb. E.2: Ergänzende Ergebnisse zur Charakterisierung der nach Abb. 8.1 produzierten Xylane. Repräsentatives Chromatogramm für Probe 1 in Abb. E.1 (Signalintensität des RI-Detektors über der Retentionszeit in min) (hier gelöst in Wasser; 5 g/L). Die Messung zur Charakterisierung und Quantifizierung der Kohlenhydrate erfolgt nach analytischer Hydrolyse mit 5 mM H₂SO₄ mit der in Kapitel 4 beschriebenen Methode.

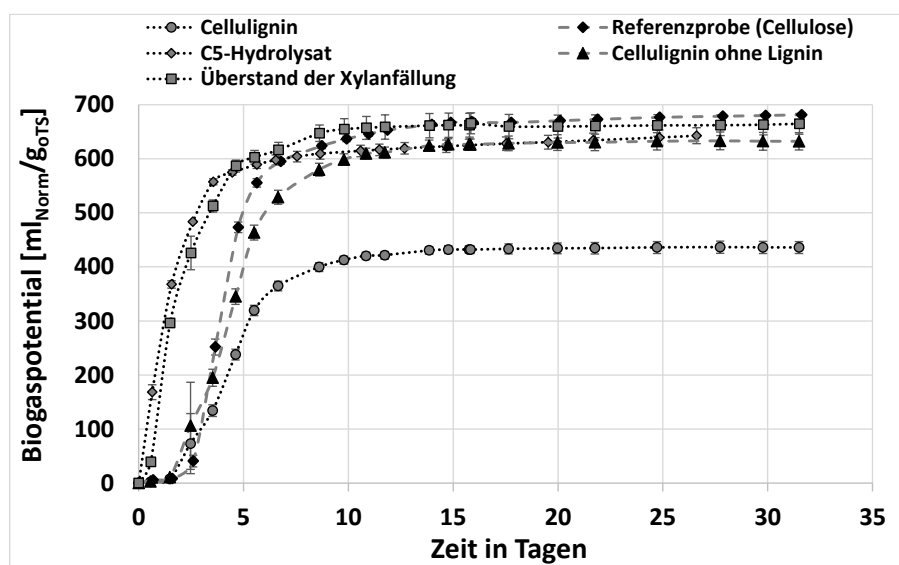


Abb. E.3: Biogaspotenziale (mit jeweiliger Standardabweichung) der untersuchten (Neben-)Produkte aus dem in Abb. 8.1 dargestellten Konzept bezogen auf die jeweilige organische Trockenmasse im Substrat. Mikrokristalline Cellulose als Referenzprobe, Feststoffrest als Cellulignin (hauptsächlich Cellulose und Lignin) und der berechnete Verlauf des Potenzials ohne Lignin-Fraktion (Cellulignin ohne Lignin); Dreifachbestimmungen nach VDI, 2016 (VDI 4630 - Vergärung organischer Stoffe: Charakterisierung des Substrats, Probenahme, Stoffdatenerfassung, Gärversuche). Inokulum: 400 g Faulschlamm aus der kommunalen Kläranlage Köhbrandhöft (Hamburg); Fermentation in 500-ml-Flaschen bei 37 °C; Verhältnis der organischen Bestandteile des Substrats zu den organischen Bestandteilen des Inokulums wurde auf 0,3 eingestellt.

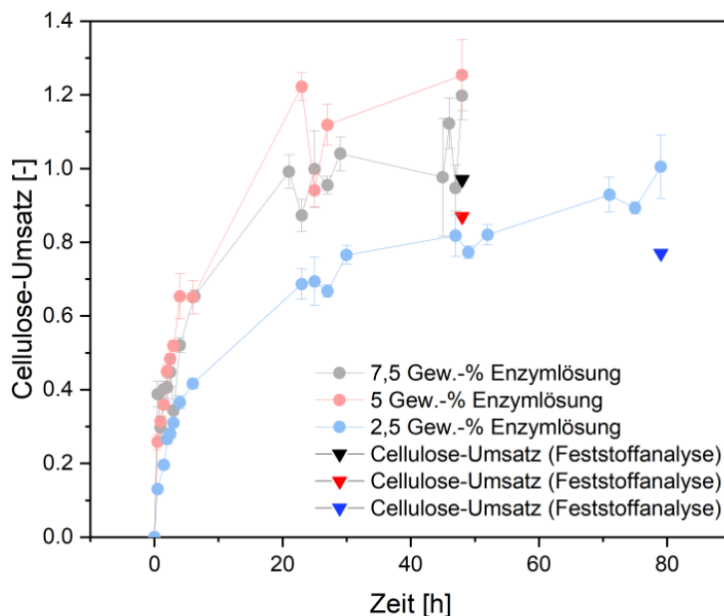


Abb. E.4: Cellulose-Umsatz zu Glucose bei der enzymatischen Hydrolyse des Cellulignins (Feststoffrest nach einer hydrothermischen Hydrolyse mit Sattedampf wie in Abb. 8.1 dargestellt). Die enzymatische Hydrolyse erfolgte hierbei mit Cellic® Ctec3 mit variierender Enzymbeladung (2,5 bis 7,5 Gew.-% der Trockenmasse im Substrat) nach einer zweistufigen Dampfhydrolyse. Ergebnisse aus Dreifachbestimmung mit zugehöriger Standardabweichung als Fehlerbalken für die 3,5-Dinitrosalicylsäure-Methode (DNS) sind als gefüllte Kreise dargestellt [185]. Ergebnisse der Feststoffanalyse sind als gefüllte Dreiecke dargestellt [71]. Die Untersuchung erfolgte im Rahmen des Projektes 031B0660F am Institut für thermische Verfahrenstechnik an der Technischen Universität Hamburg.