

---

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Symbolverzeichnis.....	VIII
Zusammenfassung .....	X
Summary .....	XII
1 Einleitung.....	1
2 Konzeptentwicklung für eine grüne Bioraffinerie .....	7
2.1 Theorie .....	7
2.1.1 Die Grüne Bioraffinerie .....	7
2.1.2 Bedeutung von Gräsern als nachwachsende Rohstoffe .....	10
2.1.3 Herstellung von Grassilage.....	15
2.1.4 Herstellung von Silagepresssaft.....	17
2.1.5 Fermentative Nutzung von Silagepresssaft .....	17
2.1.6 Aufarbeitung organischer Säuren aus Silagepresssaft .....	18
2.1.7 Prinzipien der Chromatographie .....	20
2.1.8 Modellierung der chromatographischen Trennung.....	22
2.1.9 Prinzipien der Flüssig-flüssig-Extraktion .....	23
2.1.10 Aufbau der Zellwand von Gräsern .....	13
2.1.11 Vorbehandlung von Gras-Lignocellulosen .....	24
2.1.12 Enzymatische Hydrolyse von Lignocellulose .....	28
2.1.13 Modellierung der Hydrolyse .....	30
2.1.14 Detoxifizierung von Hydrolysaten .....	34
2.1.15 Ethanolherstellung .....	35
2.2 Material und Methoden.....	40
2.2.1 Grassilage.....	40
2.2.2 Herstellung des Silagepresssafts.....	40
2.2.3 Aufarbeitung organischer Säuren .....	41

---

---

2.2.3.1	Chromatographiematerialien und Extraktionsmittel .....	41
2.2.3.2	Statische Adsorptions- und Elutionsversuche .....	41
2.2.3.3	Chromatographiesäulen und -Anlagen .....	42
2.2.3.4	Flüssig-Flüssig-Extraktion der organischen Säuren .....	44
2.2.4	Vorbehandlung und Hydrolyse von Gras-Lignocellulose .....	44
2.2.4.1	Verwendete Enzyme .....	44
2.2.4.2	Vorbehandlungsmethoden .....	46
2.2.4.3	Enzymatische Hydrolyse .....	46
2.2.5	Ethanolherstellung .....	47
2.2.5.1	Verwendete Mikroorganismen .....	47
2.2.5.2	Medien .....	47
2.2.5.3	Stammhaltung .....	47
2.2.5.4	Erstellen der Vorkulturen .....	48
2.2.5.5	Anaerobe Kultivierung im 10 und 50 mL-Maßstab .....	48
2.2.5.6	Adsorption und Elution von Phenolcarbonsäuren .....	49
2.2.6	Vergärung von Reststoffen zu Biogas.....	50
2.2.7	Analytik .....	51
2.2.7.1	Zucker-Analytik.....	51
2.2.7.2	Analyse der organischen Säuren .....	51
2.2.7.3	Phenolsäure-Analytik .....	52
2.2.7.4	Ethanol-Analytik .....	53
2.2.7.5	Biogasanalytik.....	53
2.3	Ergebnisse und Diskussion .....	54
2.3.1	Durchführung und Optimierung des Pressschrittes.....	54
2.3.2	Analytik des Presssaftes.....	56
2.3.3	Chromatographische Gewinnung organischer Säuren aus Silagepresssaft.....	61
2.3.3.1	Auswahl eines geeigneten Adsorbermaterials.....	61
2.3.3.2	Elution organischer Säuren vom Amberlite IRA 400 OH <sup>-</sup> .....	62
2.3.3.3	Abtrennung organischer Säuren aus Silagepresssaft im dynamischen System .....	63
2.3.3.4	Auftrennung der Säurefraktion durch Größenausschluss-Chromatographie .....	67
2.3.3.5	Kombination von chromatographischer Abtrennung und Auftrennung der organischen Säuren .....	76

---

2.3.4	Aufarbeitung der Milchsäure durch Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	79
2.3.5	Vorbehandlung und Hydrolyse von Gras-Lignocellulose .....	84
2.3.5.1	Vorbehandlung der Silage .....	84
2.3.5.2	Hydrolyse von Silagepresskuchen .....	89
2.3.5.3	Maßstabsvergrößerung der Hydrolyse.....	99
2.3.5.4	Modellierung der Hydrolyse.....	107
2.3.6	Herstellung von Ethanol aus Grassilage .....	114
2.3.6.1	Nutzung von Silagepresssaft als Fermentationsmedium .....	114
2.3.6.2	Nutzung von Silagepresssaft zur Supplementierung von Hydrolysaten .....	117
2.3.6.3	Nutzung von Silagehydrolysaten zur Ethanolherstellung .....	119
2.3.7	Vergärung von Fermentationsreststoffen zu Biogas .....	125
2.3.8	Erstellung eines Gesamtkonzeptes "Silage-basierte grüne Bioraffinerie"	
	126	
3	Gewinnung von Dicarbonsäuren aus Buchenholzhydrolysaten.....	137
3.1	Theorie .....	137
3.1.1	Buchenholz als nachwachsender Rohstoff .....	137
3.1.2	Die deutsche Lignocellulose Bioraffinerie .....	138
3.1.3	Itaconsäure .....	140
3.1.4	Bernsteinsäure.....	145
3.2	Material und Methoden.....	149
3.2.1	Verwendete Mikroorganismen .....	149
3.2.2	Fermentationsmedien .....	149
3.2.3	Stammhaltung.....	150
3.2.4	Fermentationsbedingungen .....	150
3.2.5	Detoxifizierung .....	151
3.2.6	Aufarbeitung der Itaconsäure.....	152
3.2.7	Analytik .....	152
3.3	Ergebnisse und Diskussion .....	153
3.3.1	Itaconsäureherstellung.....	153

---

---

3.3.1.1	Detoxifizierung von Buchenholzhydrolysaten.....	153
3.3.1.2	Fermentation detoxifizierter Hydrolysate.....	160
3.3.1.3	Aufarbeitung der Itaconsäure .....	162
3.3.1.4	Stoffstrom-Simulation der Itaconsäure-Herstellung .....	165
3.3.2	Herstellung von Bernsteinsäure aus Buchenholzhydrolysaten .....	172
3.3.3	Vergärung von Hydrolyseresten zu Biogas.....	174
4	Zusammenfassung.....	175
	Literaturverzeichnis .....	180
	Abbildungsverzeichnis .....	213
	Tabellenverzeichnis.....	225
	Anhang A.....	228
	Liste der verwendeten Geräte.....	228
	Liste der verwendeten Chemikalien .....	229
	Anhang B.....	230
	Vereinfachte Nährwertanalysen der verwendeten Silagen.....	230
	Anhang C.....	231
	Presssaft-Analytik .....	232
	Anhang D.....	237
	Aufarbeitung organischer Säuren .....	237
	Modellierung der Chromatographie an Sephadex G-10 .....	241
	Flüssig-Flüssig-Extraktion .....	244
	Anhang E.....	245
	Vorbehandlung und Hydrolyse.....	245
	Modellierung der Hydrolyse .....	249
	Anhang F .....	255
	Fermentation.....	255
	Anhang G .....	257
	Gesamtkonzept grüne Bioraffinerie.....	257

---

---

Anhang H.....	259
Itaconsäureherstellung.....	259
Charakterisierung der verwendeten Schüttelkolben.....	259
Anhang I.....	262
Bernsteinsäureherstellung .....	262
Vorab veröffentlichte Publikationen .....	263
Betreute Studien- und Diplomarbeiten.....	266
Lebenslauf.....	267