

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
5. Februar 2009 (05.02.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/015663 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C13K 1/02 (2006.01) *C13F 5/00* (2006.01)
C13K 1/06 (2006.01)

(74) Anwalt: **GERBER, Wolfgang**; Gerber & Kurz, Lock-
witzer Strasse 20, 01219 Dresden (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2008/001284

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Juli 2008 (29.07.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 037 341.6 1. August 2007 (01.08.2007) DE

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **GREEN SUGAR GMBH** [DE/DE]; Bären-
steiner Strasse 16/Haus A, 01277 Dresden (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **SCHMIDT, Matthias**
[DE/DE]; Stauffenbergallee 37, 01099 Dresden (DE).
KOSE, Frank [DE/DE]; Fehrbelliner Strasse 6, 10119
Berlin (DE).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(54) **Title:** DRYING METHOD WITHIN ACID HYDROLYSIS OF PLANT BIOMASSES

(54) **Bezeichnung:** TROCKNUNGSVERFAHREN INNERHALB DER SAUREN HYDROLYSE VON PFLANZLICHEN BIO-
MASSEN

(57) **Abstract:** Disclosed is a method for hydrolyzing plant biomasses regardless of the type and origin by means of highly con-
centrated acids, primarily hydrogen chloride. Said method is characterized in that the actual hydrolysis is preceded by a preliminary
treatment of the biomass with hydrogen chloride at a concentration ranging from 15 to 25 percent such that the biomass does not
have to be dried.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Hydrolyse von pflanzlichen Biomassen unabhängig von der Art und Herkunft mit hoch-
konzentrierten Säuren, vornehmlich Salzsäure ausgezeichnet dadurch, • dass der eigentlichen Hydrolyse eine Vorbehandlung der
Biomasse mit Salzsäure im Konzentrationsbereich von 15- 25% vorgeschaltet ist und dadurch eine Trocknung der Biomasse entfällt.



WO 2009/015663 A2

Trocknungsverfahren innerhalb der sauren Hydrolyse von pflanzlichen Biomassen

Stand der Technik

Die Hydrolyse von Biomassen tritt mit Verknappung der fossilen Rohstoffe zunehmend in den Fokus des wirtschaftlichen Interesses. Ziel ist der Aufschluss aller in der pflanzlichen Biomasse nutzbaren Kohlenhydrate in einem wirtschaftlich - technischen Prozess. Die Gesamtheit aller Kohlenhydrate einer Pflanze wird zur Vereinfachung des weiteren Grönzucker genannt, da es sich bei den anvisierten Kohlenhydraten nicht nur um Zellulose, sondern auch Hemicellulosen, Stärke, Sucrose, Pectine u.a. handelt.

Die Hydrolyse kann prinzipiell auf dem biologisch/ enzymatischen und dem chemischen Wege erfolgen. Letztere Variante nutzt die hydrolytische Wirkung von Säuren unterschiedlicher Konzentration aus. Vereinfachend unterscheidet man zwei Vorgehensweisen. Eine verwendet verdünnte Säuren bei erhöhtem Druck (z.B. 5bar) und erhöhter Temperatur (z.B. 150°C). Die zweite verwendet hochkonzentrierte Säuren bei annähernd Raumtemperatur bzw. -druck. Verwendete Säuren sind vor allem Halogensäuren und Schwefelsäure.

Die Verzuckerung mit hochkonzentrierten Säuren hatte bis zum Ende der 50-iger Jahre in Deutschland und bis Ende der 80-iger Jahre in der ehemaligen Sowjetunion wirtschaftliche Bedeutung. Verzuckert wurde Holz in Form von Holzspänen oder Sägemehl. Weitere Substrate waren landwirtschaftliche Abfallprodukte, wie Getreidespelzen. Allen gemeinsam ist ein hoher Grad an Trockenheit. Dieser wurde unter anderem dadurch gewährleistet, dass der Hydrolyseapparat eine Trocknung vorgeschaltet wurde. Hintergrund dafür ist die starke Wärmeentwicklung, die sich durch Zuführung der hochkonzentrierten Säure ergibt. Diese kann bis zur Verkohlung der Biomasse führen. Der

Grünzucker kann nur mit Verlusten und unter Mitnahme von Abbauprodukten wie z.B. Furanderivaten gewonnen werden, welche wiederum im weiteren Prozess (z.B. bei der Vergärung zu Ethanol) störend wirken können. Eine Vielzahl von Patentlösungen bezeugen die wirtschaftliche Bedeutung. Um dem Erwärmungsprozess zu begegnen, wurden verschiedene Anstrengungen unternommen. So wurde beispielsweise eine organisch indifferente Flüssigkeit verwendet, in welcher das Reaktionsgut in der Schwebelage gehalten wurde, um die Wärme abzuführen. Es ergaben sich jedoch umfangreiche technische Probleme bei der Umsetzung des Konzeptes. Ein anderer Ansatz sah die Vorkühlung des zu hydrolysierenden Gutes als auch der Säure vor. Andere Verfahren führten den Wärmestrom mittels der Hydrolyselösung durch spezielle Öffnungen aus der Apparatur ab, wobei die verwendete Säure, bezüglich der Hydrolyse, an Wirkungsgrad verlor.

Der Trocknungsgrad wird in Zukunft im technischen Prozess von besonderer Bedeutung sein, da es bei einer biobasierten Wirtschaft nicht nur auf die Nutzbarmachung von Holz sondern auf die Nutzbarmachung von sämtlichen pflanzlichen Biomassen ankommen wird. Dies hat insbesondere deshalb wirtschaftliche Bedeutung, da viele Biomassen, wie Grünschnitt oder Meeresalgen feucht anfallen und bei möglichst schneller Verarbeitung dem Wassergehalt Rechnung getragen werden muss. Umgekehrt ist es wirtschaftlich vorteilhaft, wenn ein Betreiber einer Hydrolyseanlage unabhängig vom Trocknungsgrad Biomassen verwerten kann.

Die Erfindung

Diese Erfindung beschreibt eine Vorgehensweise, welche die wirtschaftliche Verwendung von Biomassen mit unterschiedlichem Trocknungsgrad für die saure Hydrolyse mit hochkonzentrierten Säuren, vornehmlich Salzsäure, ermöglicht.

Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung basiert auf dem Gedanken, dass hochkonzentrierte Säuren wasseranziehend wirken. Deshalb werden alle pflanzlichen Biomassen einer Vorbehandlung mit einer 15-25%igen Salzsäurelösung unterworfen. In diesem Konzentrationsbereich besitzt die Salzsäure eine genügend entwässernde Wirkung bei einer gleichzeitig moderaten Wärmeentwicklung. Diese Vorbehandlung hat unterschiedlichste Konsequenzen und Vorteile.

Erstens wird der Biomasse durch diese Vorbehandlung Wasser entzogen. In einem Experiment mit nasser Biomasse (60% Trockensubstanz) und hochkonzentrierter Säure (32%ige Salzsäure), wie sie üblich zur sauren Vor-Hydrolyse verwendet wird, wurde festgestellt, dass die Temperatur auf über 80°C stieg. Bei sukzessiver Verwendung von 20%iger und 32%iger Salzsäure stieg die Temperatur nicht über 40°C. Damit werden Grünzuckerverluste vermieden.

Zweitens entfällt eine Vortrocknungsapparatur. Der Wasserentzug kann in den bereits vorhandenen Hydrolysereaktoren durchgeführt werden. Die Entfernung des Wassers erfolgt bei der Aufarbeitung der Grünzuckerhydrolysate durch Verdampfung der Salzsäure und des Wassers. Die dafür benötigte Energie für eine nachgeschaltete Wasserentfernung entspricht der Energie, die bei einer Trocknung der Biomasse, z.B. in Trommeltrocknern, benötigt wird. Netto ergibt sich durch Wegfall der Trockenapparatur eine Verringerung der Investkosten für die Installation einer Hydrolyseanlage auf Salzsäurebasis.

Drittens wird mit der 15%-25%igen Salzsäure bereits eine sanfte Vorhydrolyse durchgeführt, wobei sich vor allem C5-Zucker (z.B. Xylose), Proteine und Salze lösen. In den folgenden Hydrolyseschritten erhält man Zuckerlösungen, die fast keine die Kristallisation hemmende Stoffe enthalten.

Viertens ist es durch die Begrenzung der bei der Hydrolyse entstehenden Wärme möglich, preiswerte Kunststoffe, wie PVC-C für die Konstruktion von Hydrolyse-Reaktoren zu verwenden, die anderenfalls der Belastung durch Wärme und aggressive Medien, wie hochkonzentrierte Säuren nicht standhalten würden.

Ausführungsbeispiel

Beispiel:

1 kg Miscanthus-Stroh mit einem Trockensubstanzgehalt von 75 % wird in einer Extraktionsapparatur sukzessive mit 2kg 20 %iger (A), 1,5kg 32 %iger (B) und 1 kg 41%iger (C) Salzsäure behandelt. Im Schritt A werden alle Proteine, Salze und ein Teil der Hemicellulosen in Lösung gebracht. Der Anteil von Wasser in der Biomasse trägt zur Verdünnung der Hydrolyse-Säure bei. Man erhält 2,25 kg 17,7%iger Salzsäure, in welcher 17g Salze (in Form ihrer Chloride), 20g Aminosäuren und 91g monomere Zucker, vor allem in Form von Xylose, gelöst sind. Die Temperatur im Reaktor steigt von 20°C auf 26°C. Im Schritt B werden alle Anteile der Hemicellulose und ein Teil der Cellulose in Lösung gebracht. Man erhält 1,5kg 32%ige Salzsäure, in welcher 156 g C5-Zucker (vor allem Xylose), 81 g Glucose und 14g Essigsäure (durch Deacetylierung aus Lignin) gelöst sind. Im Schritt C werden die restlichen Kohlenhydrate hydrolytisch gespalten. Man erhält 1kg 41%ige Salzsäure, in welcher 255g Glucose, 8g Cellotetrose, 7g Cellodiose und 18g Essigsäure gelöst sind. Im Reaktor verbleiben 150g salzsäurefreies Lignin.

Ansprüche

4. Verfahren zur Hydrolyse von pflanzlichen Biomassen unabhängig von der Art und Herkunft mit hochkonzentrierten Säuren, vornehmlich Salzsäure ausgezeichnet dadurch,
- dass der eigentlichen Hydrolyse eine Vorbehandlung der Biomasse mit Salzsäure im Konzentrationsbereich von 15-25% vorgeschaltet ist und dadurch eine Trocknung der Biomasse entfällt