

IM AUFTAG DES BUNDESAMTS FÜR UMWELT - AKTIONSPLAN HOLZ

BIOPRODUKTEWERK SCHWEIZ

Übersicht zu Anforderungen und Voraussetzungen
für eine Machbarkeitsprüfung

-Schlussbericht -

Auftraggeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern. Das BAFU ist ein Amt des Eidgenössischen Departments für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) der Schweiz

Autorinnen und Autoren

Ludwig Lehner, .bwc management consulting GmbH

Projektleitung

Ludwig Lehner, .bwc management consulting GmbH

Begleitgruppe

Achim Schaffer, Abteilung Wald, Sektion Holzwirtschaft & Waldwirtschaft

Alfred Kammerhofer, Abteilung Wald, Sektion Holzwirtschaft & Waldwirtschaft

Hinweis

Dieses Projekt wurde realisiert mit Unterstützung des Bundesamts für Umwelt (BAFU) im Rahmen des Aktionsplans Holz.

Gestaltung

Katharina Lehner, .bwc management consulting GmbH

Titelbild

Katharina Lehner, .bwc management consulting GmbH

©.bwc, 2018

.bwc management consulting GmbH

Kagrastr. 18a

93326 Abensberg | Deutschland

info@bwc-consulting.com

www.bwc-consulting.com

INHALT

Inhalt	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Vorwort	IX
Zusammenfassung	X
1. Auftrag	1
2. Methode und Vorgehen	1
3. Zielsetzung	2
4. Bioraffinerie.....	2
5. Bioproduktewerk.....	5
6. Kurzbeschreibung möglicher Verfahren	15
7. Anforderungen an Rahmenbedingungen	49
8. Anforderungen an eine Machbarkeitsstudie.....	50
9. Empfehlung.....	51
Literatur.....	53

INHALTSVERZEICHNIS

Inhalt	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Abbildungsverzeichnis.....	VII
Tabellenverzeichnis.....	VIII
Vorwort	IX
Zusammenfassung	X
1. Auftrag	1
2. Methode und Vorgehen	1
3. Zielsetzung	2
4. Bioraffinerie.....	2
5. Bioproduktewerk.....	5
5.1. Vision Bioproduktewerk.....	5
5.2. Produktplattformen Cellulose, Lignin, Hemicellulose	10
5.2.1. Plattform Cellulose.....	11
5.2.2. Plattform Lignin.....	12
5.2.3. Plattform Hemicellulosen.....	13
6. Kurzbeschreibung möglicher Verfahren	15
6.1. Übersicht Holzaufschlussverfahren	15
6.1.1. Schliff-Verfahren	15
6.1.2. Refiner-Verfahren	15
6.1.3. SULFAT-Verfahren.....	16
6.1.4. SULFIT-Verfahren	18
6.1.5. ORGANOSOLV-Verfahren	20
6.1.5.1. ALCELL	20
6.1.5.2. FRAUNHOFER CBP – LEUNA	22
6.1.5.3. ORGANOCELL.....	23
6.1.5.4. FORMACELL.....	25
6.1.5.5. MILOX.....	25

6.1.6.	ILS – Verfahren mit ionischen Lösungen:	26
6.2.	HYDROLYSE.....	27
6.3.	Übersicht von Herstellungsverfahren von Regeneratfasern	28
6.3.1.	VISKOSE	28
6.3.2.	LYOCELL-Verfahren	30
6.3.3.	CUPRO-Verfahren.....	32
6.4.	Stand der Entwicklung	33
6.5.	Technischer Vergleich	38
6.5.1.	Technische Einschätzung der Aufschlussverfahren.....	40
6.6.	Vergleich Produkte – Produkteigenschaften	43
6.6.1.	Eignung der Aufschlussprozesse zur Herstellung von Chemiezellstoff	43
6.7.	Vergleich Umwelteinwirkungen	44
6.7.1.	Abwasser	44
6.7.2.	Abluft.....	45
6.7.3.	Abfälle – Reststoffe	46
6.8.	Vergleich - Einschätzung Investitionskosten	47
7.	Anforderungen an Rahmenbedingungen	49
7.1.	Rohstoffversorgung	49
7.2.	Standortanforderungen.....	49
8.	Anforderungen an eine Machbarkeitsstudie.....	50
9.	Empfehlung.....	51
	Literatur.....	53

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

atro	absolut trocken
BSB ₅	Biochemische Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DES	Stark eutektische Lösungsmittel - Deep Eutectic Solvents
ECF	Elementary Chlorine Free – Bleiche von Zellstoff ohne elementarem Chlor
EJP	Einjahrespflanzen
fm	Festmeter
GJ	Gigajoule
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
ILS	Ionische Flüssigkeiten - Ionic Liquids
kWh	Kilowattstunde
LH	Laubholz
lutro	lufttrocken
m ³	Kubikmeter
NH	Nadelholz
SO ₂	Schwefeldioxid
t	Tonne
TCF	Totally Chlorine Free – Chlor freie Bleiche von Zellstoff
WSK	Wertschöpfungskette
z.B.	zum Beispiel

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1 - Vision Bioproduktewerk.....	7
Abbildung 2 – Produktplattformen Lignin, Cellulose, Hemicellulose - Auswahl an Anwendungen.....	10
Abbildung 3 - Beispiel für ein ausgewähltes Bioproduktewerk CH	11
Abbildung 4 - Vereinfachte Darstellung des Sulfatverfahrens.....	16
Abbildung 5 - Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfatablaugen	18
Abbildung 6 - Fließschema Sulfit-Verfahren.....	18
Abbildung 7 Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfit-Ablauge	19
Abbildung 8 - Prozess-Schema Alcell	21
Abbildung 9 - vereinfachtes Fließschema des Organosolv-Verfahrens nach Fraunhofer CBP-Leuna.....	22
Abbildung 10 - Gewinnung von Produkten aus dem Organosolv-Verfahren nach Fraunhofer CBP	23
Abbildung 11 – Viskoseverfahren.....	30
Abbildung 12 - Lyocellverfahren	31
Abbildung 13 - Tencel und Lenzing Lyocel Prozess	32
Abbildung 14 - Faser Model als Vorschlag zur weiteren Machbarkeitsprüfung	51
Abbildung 15 - Zucker-Modell als Vorschlag zur mittelfristigen Entwicklung	52

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 - Definition von Bioraffinerien nach Entwicklungsphasen	4
Tabelle 2 - Vor- und Nachteile von Schwefelaufschlussverfahren.....	33
Tabelle 3 - Varianten des Sulfit-Prozesses mit spezifischen Anwendungen	33
Tabelle 4 - Übersicht Holzaufschlussverfahren, geeignete Holzarten und Produkteigenschaften	36
Tabelle 5 - Stand der Verfahrensentwicklung	37
Tabelle 6 - Vergleich prozesstechnischer/technologischer Hauptmerkmale	39
Tabelle 7 – Vergleich prozesstechnischer/technologischer Hauptmerkmale.....	40
Tabelle 8 - Vergleich spezifischer Abwasseremissionen nach Abwasserreinigung.....	44
Tabelle 9- Vergleich spezifischer Emissionen in der Luft.....	45
Tabelle 10 - Luft-Emissionen einiger deutscher Sulfit-Zellstoffwerke	45
Tabelle 11 - Mögliche prozesstechnische Gerüche	46
Tabelle 12 - Reststoffe zur Beseitigung	47
Tabelle 13 - Grobe Investitionskostenschätzung in Mio. Euro	48
Tabelle 14 - Rohstoffbedarf eines Bioproduktewerks nach Größenklassen	49

VORWORT

Das Potential von Holz und seinen Bestandteilen Cellulose, Hemicellulose und Lignin zur Weiterverarbeitung in wertschöpfende Gebrauchsgegenstände ist enorm. Holz hat als Rohstoff das Zeug, ölbasierte Produkte schrittweise abzulösen. Sei es im Bereich Textilien, sei es im Bereich von Folien und Membranen für die Verpackungsindustrie oder sei es im Bereich der weißen Biotechnologie. Aus Holz und seinen Bestandteilen können viele heute noch verwendete Kunststoffe ersetzt werden. Eine Vielzahl von Waren des täglichen Bedarfs können nachhaltig aus Holz und seinen Bestandteilen erzeugt und naturverträglich wiederverwertet werden.

Wichtig ist es jetzt, mit neuen Geschäftsmodellen die gewonnenen Erkenntnisse und Erfahrungen zu umweltverträglichen Aufschluss- und Produktionsverfahren so weiter zu entwickeln, dass Holz und seine Bestandteile in integrierten Bioproduktewerken möglichst wertschöpfend genutzt werden können.

Die vorliegende Studie soll Begriffe klären, eine kurze Übersicht zu geeigneten Verfahren für mögliche künftige Bioproduktewerke in der Schweiz geben und erste Anforderungen an eine Machbarkeitsstudie für ein Bioproduktewerk in der Schweiz definieren.



Ludwig Lehner

.bwc management consulting GmbH

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Bioproduktewerk verarbeitet Holz und seine Holzbestandteile zu Produkten mit höchster Wertschöpfung. Es arbeitet höchst flexibel in weitgehend integrierten Prozessen. Ein Bioproduktewerk konzentriert sich auf die stoffliche Nutzung und erzeugt naturverträgliche und in der Natur abbaubare Produkte. Es erzeugt  Energie, Kraftstoffe, Öle, Gas nur im Nebenstrom bzw. in der Nutzungskaskade. Es arbeitet mit mechanischen, chemischen, biochemischen und biotechnologischen Verfahren, strebt in erster Linie höchste Wertschöpfung an und verfolgt das Konzept der Dezentralität und der individualisierten Produktion. Ein Bioproduktewerk orientiert sich an den höchsten Anforderungen nachhaltiger Geschäftsmodelle mit klar definierten ökonomischen, ökologischen und soziale Zielen. Es arbeitet Energie positiv und wirkt CO₂-neutral auf die Umwelt.

So könnte die Definition für künftige Bioproduktewerke in der Schweiz lauten.

Kann das funktionieren? Dezentrale Werke, die sich nicht am Maßstab des internationalen Wettbewerbs einer Skalenwirtschaft orientieren sondern an einem Geschäftsmodell, das sich auf Integration, Rohstoffeffizienz, Individualisierung, Vernetzung, Digitalisierung, Rohstoffnähe, Marktnähe und höchste Wertschöpfung konzentrieren?

Eine detaillierte Machbarkeitsstudie muss herausfinden, in welcher Größenordnung und in welcher Zusammenstellung in welchem Zeitfenster der Prozess- und Marktreife Bioproduktewerke der beschriebenen Art in der Schweiz Fuß fassen können.

In der vorliegenden Kurzstudie wird eine Übersicht zu ausgewählten Verfahren zum Holzaufschluss bzw. zur Holzspaltung und zur Herstellung von Regeneratfasern gegeben. Ein Vergleich der Verfahren nach technischen, ökologischen und ökonomischen Kriterien soll die Auswahl von Verfahren erleichtern und den Entscheidungsprozess zur Entwicklung von Anforderungen für eine Machbarkeitsstudie unterstützen.

Je nach Auswahl von Produkten aus den Produktplattformen Cellulose, Lignin, Hemicellulosen und deren Kombinationen ergeben sich gut geeignete, weniger gut geeignete und aktuell nicht geeignete Verfahren zur Vorbehandlung des Rohstoffes, zum Holzaufschluss bzw. zur Holzspaltung und zur Weiterverarbeitung der gelösten Holzbestandteile. Zur technischen Bewertung kommt die Einschätzung nach Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit der Verfahren.

Der Empfehlung zur Auswahl von Modellen für eine ausführliche Machbarkeitsprüfung soll vorangestellt werden, dass in Zentraleuropa auch heute durchaus Holzaufschlussverfahren in Werken in der Größenordnung von 100.000 bis 150.000 t at/a Zellstoffproduktion wirtschaftlich betrieben werden. In der Regel handelt es sich um integrierte Werke, die im Hauptstrom Zellstoff zur Weiterverarbeitung von Papieren bzw. Spezialpapiere herstellen. Als Beispiele sind hier die Sappi Werke in Ehingen, Stockstadt und Alfeld (alle D) zu nennen. Sappi Ehingen stellt in seiner inte-

grierten Zellstoff- und Papierfabrik in Ehingen holzfreie gestrichene grafische Papiere und Topliner für Verpackungen her. Die Gesamtkapazität der Papierherstellung in Ehingen beträgt derzeit rd. 270.000 t/a. Sappi Ehingen hat eine Zellstoffproduktionskapazität von 143.000 t at/a. Zur Zellstoffherzeugung im sauren Magnesiumhydrogensulfit-Verfahren werden etwa je zur Hälfte Fichten- und Buchenholz verwendet. Sappi Stockstadt stellte im Jahr 2017 etwa 118.954 t Zellstoff aus überwiegend Buchenholz her. Das Werk operiert ebenfalls integriert und produziert aus dem eigenerzeugten Zellstoff gestrichene und ungestrichene Fein- und Spezialpapiere. Am Standort Alfeld werden bis zu 275.000 Tonnen gestrichene und ungestrichene Spezialpapiere hergestellt. Eine integrierte Zellstoffproduktion verarbeitet Holz zu etwa 120.000 Tonnen vollständig chlorfrei gebleichtem Zellstoff für den eigenen Bedarf.

Als weiteres Beispiel gilt die Firma Bukoza in der Slowakischen Republik. Hier werden im Werk BUKOCEL gebleichter Buchenkraftzellstoff mit einer Produktionskapazität von etwa 120.000 t at/a hergestellt. Es gibt also durchaus in Europa in Betrieb befindliche Werke in Größenordnungen, die auch den Anforderungen und Rahmenbedingungen in der Schweiz grundsätzlich gerecht werden können.

Die Fragestellung für eine Machbarkeitsstudie lautet :

- Sind integrierte Werke auch bei geringerer Kapazität aus technischer, ökonomischer und ökologischer Sicht machbar und sinnvoll?
- Welche Kombination von Produkten und selche Integrationstiefe wird empfohlen?
- Welche Vorbehandlung und welches Holzaufschlussverfahren werden in der jeweiligen Kombination empfohlen?
- In welcher Reihenfolge werden nach Abwägung von Chancen und Risiken integrierte Verfahren und die Kombination von Verfahren empfohlen?

Zur Prüfung der Machbarkeit nach oben genannter Fragestellung wird eine Vorauswahl von drei Modellen empfohlen, die nach qualitativer Bewertung kurz-, mittel- und langfristig umgesetzt werden können:

– Kurzfristige Umsetzbarkeit – Faser Modell:

Das Faser Modell setzt auf den Einsatz von 100% Schweizer Buche. Es sollten Zellstoffproduktionskapazitäten von 50-, 100- und 150.000 t at/a Tonnen geprüft werden. Als Holzaufschlussverfahren sollten das Sulfat-, das Sulfit-, und Organosolverfahren (evtl. zweistufig) geprüft werden. Für die Herstellung von Regeneratfasern sollte die Möglichkeit der Verwendung des Tencel/Lyocellverfahrens oder eine patentrechtlich mögliche Abwandlung davon erwogen werden. In weiteren ergänzenden Schritten sollte auf der Cellulose-Plattform die Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose, die Herstellung von Folien, Fasern, Filmen und von Cellulosehydraten geprüft werden. Auf der Hemicellulosen-Linie und auf der Lignin-Linie sollte die Integration durch

Herstellung von Klebstoffen, Dispergiermittel, Schäumen und Gießharzen bzw. durch die Erzeugung von Xylitol, Furfural, von Folien für Verpackungszwecke etc. soweit technisch möglich und wirtschaftlich interessant komplettiert werden. Anfallende Reststoffe sollten energetisch genutzt werden. Der Einsatz zur Eigenversorgung und/oder zur Einspeisung ins öffentliche Netz leistet einen wesentlichen Beitrag zur Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit der Werke. Vor Einspeisung ins öffentliche Netz sollte geprüft werden, ob die energetische Nutzung von Holzbestandteilen nach den geltenden Richtlinien zur energetischen Nutzung von Holz in der Schweiz vergütet werden kann.

In zweiter Priorität sollte für eine mittelfristige Umsetzbarkeit das sogenannte „Zucker-Modell“ geprüft werden.

– Mittelfristige Umsetzbarkeit – Zucker Modell:

Das Zucker-Modell setzt ebenfalls auf die Verwendung von 100% Schweizer Buche. Es sollten in diesem Fall Produktionskapazitäten von 30.000, 60.000 und 90.000 Tonnen geprüft werden. Als Holzaufschlussverfahren sollten organische Verfahren (Organosolv) wegen der Möglichkeit der sehr reinen Trennung der Holzbestandteile eingesetzt werden. Es entsteht eine große Produktplattform mit einer großen Anzahl an zusätzlichen Weiterverarbeitungsprozessen. Aus Lignin kann Vanillin hergestellt werden. Aus den Pentosen Xylol bzw. Xylitol. Und aus den Hexosen kann Ethanol, Butanol, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und Monomere wie Ethen zur weiteren Polymerisierung zu Kunststoffen hergestellt werden. Das Zucker-Modell wird als mittelfristig umsetzbares Modell bewertet, weil vorab Produkte und Produktmärkte nach Bedarf, Aufnahmekapazität und Entwicklungspotential geprüft werden müssen. Gleichzeitig müssen die einzelnen Verarbeitungsprozesse in Pilot- und Demonstrationsanlagen zur Industriereife geführt werden.

Sehr vielversprechend klingen die Verfahren zum Holzaufschluss mit ionischen Lösungen. Die Verfahrensentwicklung steckt noch in den Anfängen des Labormaßstabs. Es sollte diesem Verfahren jedoch größte Aufmerksamkeit gewidmet werden. Da erst noch Erfahrungen im Pilot- und Demonstrationsmaßstab gesammelt werden müssen, wird dieses Modell für eine langfristige Entwicklung von Bioproduktwerken in der Schweiz empfohlen.

– Langfristige Umsetzbarkeit - Salz Modell:

Als Salz-Modell wird ein Modell unter Verwendung von ionischen Lösungen zum Holzaufschluss bezeichnet. Die Verwendung von ionischen Lösungen ist wie vorab erwähnt in jeder Hinsicht interessant aber noch sehr jung in seiner Entwicklung. Aufgrund des möglichen drucklosen Verfahrens und den damit erwartbaren geringeren Investitionskosten im Apparatebau sollte man hier den Bau von kleinen Anlagen bis hin zu Container-Anlagen prüfen. Das Salz-Modell setzt ebenfalls auf 100% Buche. Es können jedoch jederzeit auch Nadelhölzer eingesetzt werden. Da sich

nach bisherigen Laborversuchen alle Holzbestandteile gut lösen lassen, kann man im Salz-Modell auf alle Produkte der Bioproduktwerk-Plattform aus Cellulose, Lignin und Hemicellulose uneingeschränkt zugreifen.

Zur beschleunigten Umsetzung der Vision Bioproduktwerke für die Schweiz wird folgendes weiteres Handeln empfohlen:

- Machbarkeitsprüfung für einen Prototypen Bioproduktwerk CH – kurzfristige Umsetzbarkeit
- Entwicklung von Verfahren im Pilotstadium zur Industriereife – mittelfristige Umsetzbarkeit
- Beschleunigtes Entwickeln von neuen Holzaufschlussverfahren – langfristige Umsetzbarkeit
- Entwicklung digitaler Modelle als Netzwerkplattform für die WSK Wald und Holz Schweiz

1. Auftrag

Die Schweizer Wirtschaft hat den Ruf, innovativ und nachhaltig zu sein. Um diesem Ruf auch in Zukunft gerecht zu werden, soll Holz aus Schweizer Wäldern eine möglichst hohe Wertschöpfung in der Schweiz erfahren. Dafür sollen die Rahmenbedingungen so attraktiv gestaltet werden, dass Schweizer Holz im Inland be- und verarbeitet werden kann und nicht als einfacher Rohstoff verkauft bzw. exportiert wird. Die In-Wert-Setzung von Holz sollte im Land über die Technologieentwicklung und deren Export ins Ausland geschehen. Aus der zitierten Empfehlung zum Abschluss des umfangreichen Nationalen Forschungsprogramms NFP 66 Ressource Holz geht hervor, neue Wege zur holzbasierten „Bioraffinerie“ für die Schweiz zu finden. Damit wird auf breiter wissenschaftlicher Ebene einer Empfehlung aus der im Jahr 2013 durchgeführten Branchenanalyse – Analyse und Synthese der Wertschöpfungskette (WSK) Wald und Holz in der Schweiz- gefolgt. Als eine von zehn Handlungsempfehlungen wird hier im Schwerpunkt 6 – Stoffliche Nutzung von Laubholz - die eingehende Prüfung der Machbarkeit einer Faserproduktion in der Schweiz empfohlen. Dass es sich dabei nicht um die Prüfung eines Investitionsvorhabens für ein Zellstoffwerk in traditionellem Sinn und nach aktuellem internationalem Vorbild handeln kann, ist allen Beteiligten bewusst. Es geht darum, neue maßgeschneiderte Verfahren und Geschäftsmodelle zu entwickeln, die zur Schweiz und in die Schweiz passen und in diesem Bericht als Bioproduktwerke bezeichnet werden

Der Begriff Bioproduktewerk CH soll das Ziel des ursprünglich empfohlenen Vorhabens deutlich definieren. Es sollen speziell auf die Verhältnisse der Schweiz abgestimmte Verfahren entwickelt werden, die die Aufspaltung von Holz in seine chemischen Bestandteile technisch und wirtschaftlich möglich machen. Es soll geprüft werden, welche Produkte und Verfahren in welchem Integrationsgrad und mit welchem Wertschöpfungspotential entwickelt werden können, um ein attraktives Verhältnis von umsetzbaren Skalen in der Schweiz und einer attraktiven Wirtschaftlichkeit im internationalen Wettbewerb zu erreichen.

2. Methode und Vorgehen

Die Studie wird als Deskstudy ausgearbeitet. Es wird eine Übersicht über mögliche Verfahren, Methoden, Vorgehen und Entwicklungen in einem Bioproduktewerk CH gegeben. Die Ergebnisse der Deskstudy beziehen sich auf die angegebene Literatur und die Erfahrungen und Kenntnisse der Autoren. Es werden im Rahmen dieser Kurzstudie keine zusätzlichen Analysen oder Untersuchungen angestellt. Es werden keine Befragungen durchgeführt oder im Rahmen eines Beteiligungsprozesses die Meinung von Dritten eingeholt.

3. Zielsetzung

Ziel des Projektes ist es, im Rahmen einer Deskstudy,

- wesentliche Begriffe zu klären bzw. neu zu definieren
- eine erste Vorstellung von einem möglichen Bioproduktewerk in der Schweiz zu gewinnen
- mögliche Verfahren, Methoden, Vorgehen und Entwicklungen für ein Bioproduktewerk zu skizzieren und kurz zu beschreiben
- Anforderungen an Rahmenbedingungen zu definieren
- Investitionsbedarf, Rohstoffversorgung, Infrastruktur einzuschätzen bzw. zu beschreiben
- Anforderungen an eine Machbarkeitsstudie für eine Bioproduktewerk CH zu beschreiben

4. Bioraffinerie

Der Begriff Raffination, Raffinieren oder Raffinierung bezeichnet im allgemeinen Sinne ein technisches Verfahren zur Reinigung, Veredlung, Trennung und/oder Konzentration von Rohstoffen, Nahrungsmitteln und technischen Produkten. Das Ergebnis einer Raffination ist das Raffinat und ggf. Abfallsubstanzen. In einer Raffinerie findet man Anlagen zur Raffination von Zucker, Erdöl, Metallen, Biomasse oder anderen Stoffen [1].

Eine Bioraffinerie ist eine Raffinerie, in der Biomasse zu verschiedenen Produkten verarbeitet wird. Dieses sind zum einen stoffliche Produkte, wie Nahrungs- und Futtermittel, Kraftstoffe sowie Grund- und Feinchemikalien für die chemische Industrie. Die Produkte werden aus dem Rohstoff isoliert oder durch verschiedene chemische Verfahren aus diesem erzeugt. Zum anderen kann das Produkt Energie in Form von Strom oder Wärme sein. Das Prinzip der Bioraffinerie ist vergleichbar mit dem einer Erdölraffinerie, in der der komplex zusammengesetzte Rohstoff Erdöl in einzelne Fraktionen oder Komponenten getrennt wird. Teilweise werden diese durch chemische Verfahren in andere, besser absetzbare Verbindungen umgewandelt. Bioraffinerien sollen unter anderem Erdöl als wichtigen Rohstoff der chemischen Industrie ergänzen und ersetzen. Daneben entstehen durch die Vielzahl der verschiedenen chemischen Verbindungen in Biomasse auch neue Anwendungsmöglichkeiten. Das Konzept der Bioraffinerie mit einer ganzheitlichen und hochwertigen Nutzung der Biomasse befindet sich derzeit noch in der Entwicklung. In Ansätzen ist dieses Konzept aber bereits umgesetzt, z. B. bei der Herstellung von Zucker, Bioethanol und Biodiesel, wo versucht wird, auch die Neben- bzw. Koppelprodukte hochwertig zu nutzen. Auch Biogasanlagen werden gelegentlich als Bioraffinerie bezeichnet.

Die Internationale Energieagentur (IEA) definiert den Begriff Bioraffinerie folgendermaßen: „Bio-refinery is the sustainable processing of biomass into a spectrum of marketable products and energy“[2].

Das bedeutet, dass nach Definition der IEA eine Bioraffinerie eine Einrichtung, ein Prozess, ein Werk oder sogar ein Cluster von Einrichtungen sein kann. Danach umfasst eine Bioraffinerie die

nachhaltige Verarbeitung von Biomasse in einer Palette von biobasierten Produkten (Nahrungsmittel, Tierfutter, Chemikalien, und sonstige Stoffe) sowie Energie (Biotreibstoffe, Strom und Wärme). Eine Bioraffinerie kann verschiedene Formen von Biomasse verwerten. Dazu gehören Ausgangsmaterialien aus der Landwirtschaft, aus der Forstwirtschaft oder aus Aquakulturen. Ebenso können organische Abfälle aus Industrie, Landwirtschaft oder Haushalten genutzt werden. Das Klassifizierungssystem der IEA Bioenergy Task 42 unterscheidet zwischen mechanischen Vorbehandlungen, thermochemischen Umwandlungen, chemischen und enzymatische Umwandlungen sowie mikrobiellen Konvertierungen.

In der Vergangenheit wurden Bioraffinerien nach einer Vielzahl verschiedener Kriterien klassifiziert, wie zum Beispiel:

- Technologischer Umsetzungsstatus: konventionelle und fortschrittliche Bioraffinerien; zuerst Bioraffinerien der zweiten und dritten Generation.
- Art der verwendeten Rohstoffe: Bioraffinerien (WCBR), oleochemische Bioraffinerien, lignocellulose Rohstoff-Bioraffinerien, grüne Bioraffinerien und marine Bioraffinerien.
- Art der produzierten Hauptzwischenprodukte: Synthesegas-Plattform Bioraffinerien, Zuckerplattform Bioraffinerien.
- Hauptart der angewendeten Umwandlungsprozesse: thermochemische Bioraffinerien, biochemische Bioraffinerien, zwei Plattformkonzept Bioraffinerien.

Die IEA Bioenergy Task 42 entwickelte dann im Jahr 2008 ein eigenes Bioraffinerie-Klassifizierung System. Dieses System beruht auf einer schematischen Darstellung der gesamten Wertschöpfungskette der Biomasse von der Urproduktion bis zum Endprodukt. Die treibende Kraft für dieses Bioraffinerie-Klassifizierungssystem war der wachsende Bedarf nach einer effizienten und kosteneffektiven Produktion von Biokraftstoffen für den Verkehr, um den Biokraftstoffanteil im Verkehrssektor zu erhöhen. Mit der Produktion biobasierter Nebenprodukte sollten lediglich zusätzliche wirtschaftliche und ökologische Vorteile erzielt werden. Der Klassifizierungsansatz besteht aus vier Hauptmerkmalen - Plattform, Produkte, Rohstoff, Umwandlungsverfahren -, die es ermöglichen sollen, die verschiedenen Systeme von Bioraffinerien zu identifizieren, zu klassifizieren und zu beschreiben. Die sehr hohe Komplexität dieses Systems, das jede Verarbeitung und Konversion von Biomasse als Bioraffinerie klassifizieren und definieren will, führt zu einer schwer überschaubaren Anzahl verschiedener Arten von Bioraffinerien. Eine Bioraffinerie stellt nach dieser Definition kein komplett neues Konzept dar. Werke der Stärke-, der Papier-, der Zellstoffindustrie, Bierbrauereien, Zuckerfabriken etc., die schon seit Jahrzehnten in Betrieb sind, können nach dieser Definition als Bioraffinerien bezeichnet werden.

Wegen der großen Anzahl möglicher Konfigurationen stellt sich die Frage, nach welchen Kriterien bzw. Prinzipien Bioraffinerien konzipiert werden sollten. Grundsätzlich kann zwischen stofflich

und energetisch ausgerichteten Varianten unterschieden werden. In einer energetisch ausgerichteten Bioraffinerie wird Holz primär zur Herstellung von Energieträgern unterschiedlicher Form genutzt. Nur sekundär werden Nebenprodukte aufgewertet. Neben den Energieformen Wärme und Strom sind Bioethanol, Biodiesel, synthetische Biotreibstoffe und Methan vielversprechende Energieträger aus Biomaterialien. In stofflich ausgerichteten Bioraffinerien werden nur Prozessrückstände zu Treibstoff, Strom und Wärme verarbeitet. In erster Linie haben diese Bioraffinerien zum Ziel, hochwertige Produkte zu erzeugen.

Wie dargestellt, gibt es zahlreiche Möglichkeiten zur Konfiguration von Bioraffinerien. Grundsätzlich kann zwischen energetisch und stofflich ausgerichteten Bioraffinerien unterschieden werden. Wird eine bestehende Anlage zwecks Erweiterung des Produktspektrums zu einer Raffinerie weiterentwickelt, spricht man von einem Bottom-up-Ansatz. Wird eine Anlage komplett neu entworfen, wird von einem Top-down-Ansatz gesprochen [3]. Nach diesem Ansatz werden je nach Komplexität der Anlage drei Phasen definiert:

Phase I 	Phase II 	Phase III
ein oder wenige Zielprodukte Nebenprodukte werden kostenneutral verarbeitet, meist verbrannt	viele Zielprodukte Nebenprodukte mit möglichst hoher Wertschöpfung	viele Zielprodukte alle Produkte mit höchster Wertschöpfung
ein Rohstoff als Ausgangsmaterial	ein Rohstoff	ein, mehrere Rohstoffe
einfach planbar	teilweise integriert	hoch integriert
wenig flexibel	flexibel	höchst flexibel

Tabelle 1 - Definition von Bioraffinerien nach Entwicklungsphasen

Seit Januar 2016 existiert eine VDI-Richtlinie 6310 des Vereins Deutscher Ingenieure zur Klassifikation und mit Gütekriterien von Bioraffinerien: „Bioraffinerie“ ist ein integratives Gesamtkonzept für die Konversion von nachwachsenden Rohstoffen zu Chemikalien, Werkstoffen, Brenn- und Kraftstoffen sowie gegebenenfalls zur Erzeugung von Energie (zur Eigennutzung und/oder Auskopplung) als Beitrag zum nachhaltigen Wirtschaften unter möglichst vollständiger Ausnutzung der Biomasse.

Das Konzept einer vollständig entwickelten Bioraffinerie entspricht – in Analogie zur Erdölraffinerie – dem Einsatz verschiedener Technologien zur Herstellung eines ganzen Produktportfolios aus Biomasseeingangsstoffen. Eine vollständig entwickelte Bioraffinerie kann als Ergebnis eines sukzessiven Aufbau, Vernetzungs- oder Entwicklungsprozesses aus bestehenden Biomassekonversionsanlagen oder als Kombination von chemischen, physikalischen, thermochemischen und biotechnologischen Verfahren mit adaptierten Verfahrensschritten angesehen werden.

Angesichts der vielfältigen möglichen Rohstoffe und Konversionsverfahren lässt sich folgern, dass es nicht „die eine Bio Raffinerie“ geben kann. Es existieren vielmehr verschiedene Definitionsansätze zu deren Kategorisierung und Benennung. Dabei ist nach heutigem Diskussionsstand wesentlich, dass Bio Raffinerien komplexe Produktionssysteme sind, die in der Regel Biomasse über Zwischenprodukte (Plattformen, Zwischenprodukte) und mindestens zwei Konversions- bzw. Veredelungsschritte (Raffination) zu Produkten und Energie verarbeiten [59].

5. Bioproduktewerk

Die hohe Komplexität bei der Definition von Bio Raffinerien und die öffentliche Wahrnehmung des Begriffs Raffinerie als Anlage zur primäre Erzeugung von Kraftstoffen und Kunststoffen aus Erdöl (Erdölraffinerie = Raffinerie) veranlasste zur Einführung des neuen und vereinfachten Begriffs „Bioproduktewerk“.

Ein Bioproduktewerk

- verarbeitet Holz und die Holzbestandteile Zellulose, Hemicellulose und Lignin
- konzentriert sich auf die stoffliche Nutzung
- arbeitet hoch integriert und höchst flexibel
- erzeugt naturverträgliche und in der Natur abbaubare Produkte
- erzeugt Energie, Kraftstoffe, Öle, Gas nur im Nebenstrom bzw. in der Nutzungskaskade
- arbeitet mit mechanischen, chemischen, biochemischen und biotechnologischen Verfahren
- strebt in erster Linie höchste Wertschöpfung an
- verfolgt das Konzept der Dezentralität und der individualisierten Produktion
- wird im Top-down- Ansatz mit Phasen I – III geplant
- arbeitet Energie positiv
- arbeitet CO₂-neutral

5.1. Vision Bioproduktewerk

Cellulose, Lignin und Hemicellulose weisen derart vielseitige Eigenschaften auf, dass sie als Rohstoff und Materialien für beinahe alle Anwendungen des täglichen Lebens gebraucht werden können. In Zukunft wird Holz in dieser Vielfalt genutzt werden und für völlig neue Wertschöpfung in vielen Bereichen des täglichen Lebens sorgen können. Neue Geschäftsmodelle werden stark virtualisiert und zur ganzheitlichen Optimierung und Automatisierung von Prozessen über Produktlebenszyklen hinweg nutzbar gemacht werden. Digital unterstützte Business-Ökosysteme zwischen Branchen werden Produkte aus Cellulose, Lignin und Hemicellulose mit Mehrwert entwickeln und Märkte für biobasierte Materialien revolutionieren. Es werden drei wichtige Entwicklungen gleichzeitig ablaufen:

- Verfahren zum umweltfreundlichen Holzaufschluss und zur Holzspaltung werden sich weiter entwickeln - neuartig, einfach und günstiger als bisher sein

- eine Vielfalt neuer Produkte aus Zellulose, Lignin und Hemicellulose wird mit vernetzten, designorientierten Ansätzen neue Wertschöpfung generieren
- die Einführung digitaler Technologien in der WSK Wald und Holz wird über die reine Instrumentierung und Automatisierung von Produktionsprozessen hinaus die dezentrale Produktion in integrierten Werken (Mini Mills – Container Mills) ermöglichen.

Die Einführung digitaler Technologien wird oben erwähnte Entwicklungen beschleunigen. Bioproduktwerke werden Holz schonend und umweltfreundlich in seine Bestandteile zerlegen. In möglichst stark integrierten Werken werden aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin Produkte mit höchster Wertschöpfung erzeugt werden. Kleinere Verarbeitungseinheiten profitieren von den Synergien der Integration. Die Netto-Rentabilität dezentraler und verhältnismäßig kleiner Anlagen erreicht mit diesem neuen Geschäftsmodell ein attraktives neues Niveau. Am Endverbrauchermarkt entstehen neue Nachfragewerte in Bezug auf nachhaltige Produkte und Verfahren aus der Region. Dies ermöglicht die Entstehung neuer industrieller Interessengruppen. Produktionseinheiten werden kleiner und näher am Endkunden liegen. Dies ermöglicht neue industrielle Geschäftsmodelle durch die Kombination von High-Tech, Produkt Design und Geschäft. Die Digitalisierung verändert die Funktionsweise wie Industrie künftig funktionieren wird. Die Lieferketten zwischen Produktion, Logistik und Kunden wachsen zusammen, werden immer stärker individualisiert und erfahren durch immer stärkere Netzwerke eine zunehmende Wertschöpfung durch Individualisierung der Produktion.

Die nächste Generation der Wertschöpfung ist schlank, agil und kundenorientiert. Der Grad der Verarbeitung wird höher und die Lieferketten werden kürzer sein. Der Fokus wird sich von Prozessoptimierung und Wartung zu Co-Design von kundenspezifischen Produkten und Dienstleistungen verändern. Ein großer Anteil der Produkte wird in Kundennähe produziert und ohne Zwischenlager geliefert. Die Produktlebenszeit wird sich in Verbraucher getriebenen Produktsegmenten von Jahrzehnten auf Jahre und sogar Monate reduzieren. Kundenspezifische Anpassungen können in Wochen oder Tagen erfolgen. Die Anzahl der Produktvarianten wird von Hunderten auf Hunderttausende steigen. Die Anforderungen an Produktionssysteme und Versorgungsnetze werden sich komplett verändern. Die Möglichkeiten der Automatisierung werden in allen Schritten ausgenutzt werden, vom Produktdesign zur Produktion, vom Service bis zur direkten Interaktion mit den Kunden. Auch die Nachfrage nach produktbezogenen technischen Dienstleistungen und intelligenten Kunden-Schnittstellen werden zunehmen.

Cloud Computing steuert und verwaltet die verteilten Produktions-Netzwerke. Wir sind bereits in den ersten Phasen der Cloud-basierten Managementsysteme, die eine direkte Schnittstelle zu den Kunden herstellt und die Nachfrage vorhersagt. Der nächste Schritt wird sein, intelligente Systeme zu erstellen, die proaktives Design und Produktionsmanagement als Teil der Logistik

ermöglichen. Schließlich sind Design, Produktion und Versorgung vollständig integriert und basieren auf bekannten Bedürfnissen von Kunden und Märkten. Das führt zu minimaler Verschwendung von Ressourcen.

Der nächste Schritt wird sein, die Produktionsressourcen in einem größeren Ausmaß zu teilen, was schließlich zu Systemen mit mehreren Produkten führen wird, in denen Netzwerke von Akteuren mehrere neue Produkte produzieren können. Diese Netzwerke werden entsprechend der Kundennachfrage und der logistischen Anforderungen unter Berücksichtigung der verfügbaren Ressourcen bis zur Produktionskapazität agil konfiguriert. Wenn Produkte sehr kundenspezifisch und spezialisiert hergestellt werden und die Produktserie klein ist, wird eine Produktion mit kleineren Produktionseinheiten möglich. Im Gegensatz zur Bulk-On-Demand-Produktion können kleinere Einheiten effiziente und agile Netzwerke bilden, die voneinander profitieren. Abbildung 1 zeigt in idealisierter Form die Vision künftiger Bioproduktwerke in der Schweiz.

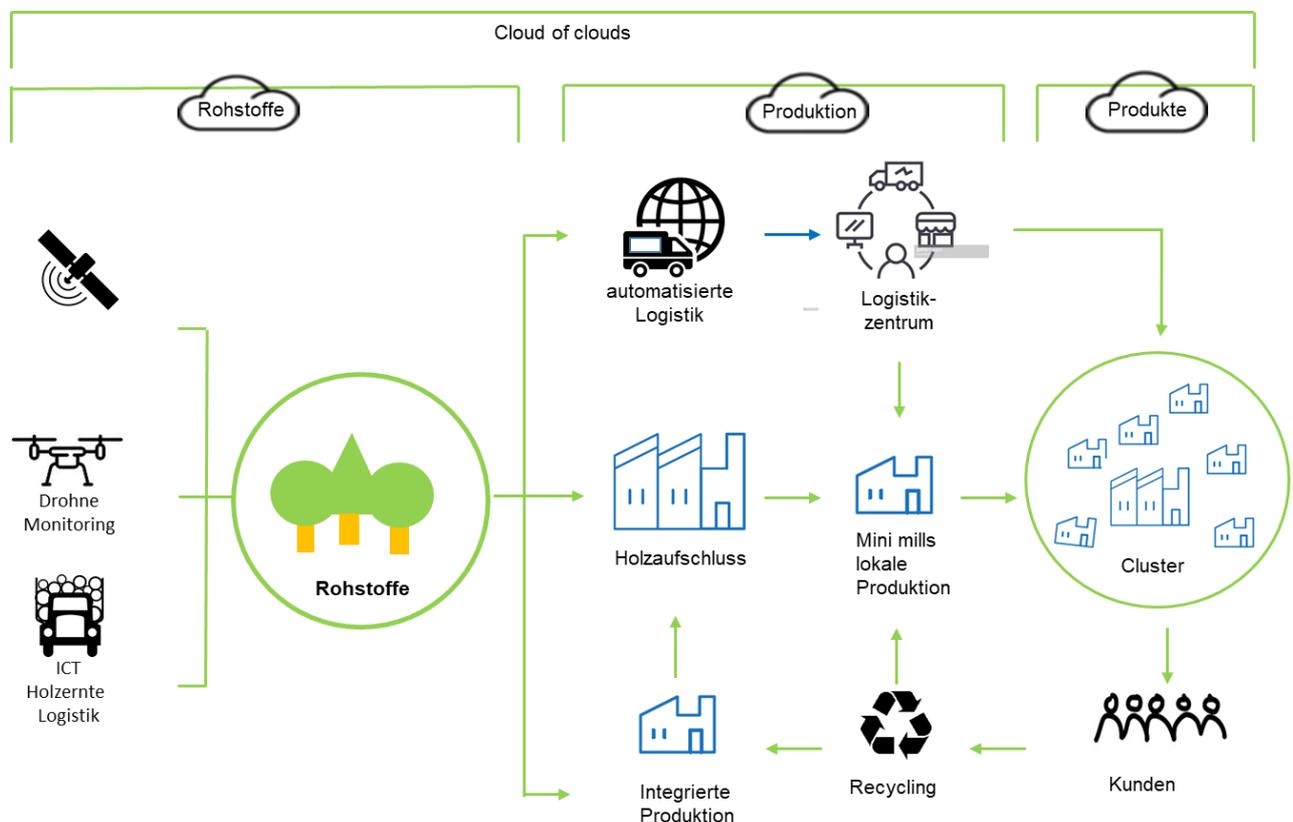


Abbildung 1 - Vision Bioproduktwerk

Quelle: .bwc 2018, verändert nach VTT 2018

Digitalisierung, Nachhaltigkeit und die Nachfrage nach neuen umweltverträglichen Produkten erfordern neue Arten von Herstellungsverfahren. Neue Verfahren mit niedrigerem Investitionsbedarf und höherem Wertschöpfungspotential ermöglichen die Weiterentwicklung vom traditionellen Holzaufschluss in einem Zellstoffwerk zum modernen Bioproduktwerk in von Markt und Geschäftsmodell definierten Größenordnungen. Unterschiedlichste Anlagengrößen bis hin zu mobilen Container-Anlagen werden eine breite Palette an Produkten bereitstellen.

Bioproduktwerke werden eine entscheidende Rolle bei der Verwertung von Zellulose, Hemicellulose und Lignin spielen. Neben dem hohen Nutzwert ist z. B. Cellulose vollständig erneuerbar, recyclingfähig, kompostierbar und kann auch verbrannt werden. Als Material ermöglicht es Eigenschaften von weich bis stark, duktil bis spröde und von wasserabsorbierend bis wasserdicht. Cellulose ist nicht nur ein faseriges Material mit inhärenten Eigenschaften für die Papierherstellung, es ist auch ein vielseitiges Konstruktionsmaterial mit einigen anderen Eigenschaften, wie superstarke Fibrillen, stark modifizierbare Oberflächen, mehrfach kristallinen Strukturen und die Fähigkeit, Verbundwerkstoffe zu bilden. Sichere, hochwertige und nachhaltige Produkte können basierend auf diesen inhärenten Eigenschaften entwickelt werden.

Der erste Schritt bei der Herstellung dieser Produkte ist die Trennung der Fasern aus Holz durch chemisches oder mechanisches Aufschließen. Der Bedarf an Cellulose zur Herstellung von Papier und Karton hat zu den heute üblichen Konzepten für Zellstoffwerke geführt. Heute wird weltweit überwiegend der Kraft-Prozess zur Erzeugung von Zellulose eingesetzt. Das Verfahren hat sich wegen seiner überlegenen Effizienz bei Faserausbeute, Chemikalienrückgewinnung und der Erzeugung von Energie im Laufe der Jahrzehnte durchgesetzt. In Zukunft werden Verfahren eingeführt, die eine einfache und agile Verwendung aller Holzbestandteile ermöglichen, geringere Kapitalinvestitionen erfordern und einen dezentrale Betrieb mit hoher Wertschöpfung erlauben.

Heute gängige Holzaufschlussprozesse verbrauchen immer noch große Mengen an Wasser. Zur Trocknung von Marktzellstoff oder zur Trocknung von Papier bei integrierten Werken wird wiederum eine große Menge an Energie verbraucht. Nassverfahren sind in der Regel teurer als Trockenverfahren. Dieser Nachteil wird heute durch Integration der Energieerzeugung und hohem Aufwand zur Wärmerückgewinnung aufgefangen. Die Investitionskosten sind allerdings erheblich. Zukünftige Bioproduktwerke werden von der Eigenstromerzeugung ähnlich profitieren wie die aktuelle Zellstoff- und Papierproduktion. Sie werden aufgrund alternativer Verfahren deutlich weniger Wasser und Energie verbrauchen und aufgrund einer einfacheren Chemikalienrückgewinnung in kleineren Anlagen einen deutlich geringeren Investitionsbedarf benötigen.

Heute eingesetzte Holzaufschlussverfahren sind anspruchsvoll und ziemlich kompliziert. Anstatt sich auf Nebenströme wie Lignin und Rinde zur energetischen Nutzung zu konzentrieren, richten sich die Verfahren eines Bioproduktwerks von Anfang an auf die möglichst hohe Wertschöpfung bei der Verarbeitung aller Holzbestandteile aus. Das Ziel ist eine möglichst hohe Rohstoffeffizienz und eine möglichst hohe Wertschöpfung. Hohe Rohstoffeffizienz wirkt sich positiv auf Wirtschaft, Umwelt und Gesellschaft aus. Mit den aktuellen Aufschlussverfahren bleibt die Rohstoffeffizienz relativ gering. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50% des Ausgangsmaterials. Bisher war das Ziel, die Ausbeute von Zellstoff und Energie zu maximieren anstatt ein breites Produktportfolio zu entwickeln, das alle Rohstoffkomponenten optimal nutzt. Künftig eingesetzte Technologien setzen auf Verfahren, die Holz unter möglichst schonenden Bedingungen in seine Bestandteile zerlegt.

Ein Abbau der nativen Polymere wird dadurch weitgehend vermieden. Es wird eine höhere Produktausbeute und eine bessere Ressourceneffizienz erreicht. Es wird erwartet, dass die Qualität der einzelnen Holzbestandteile und die funktionellen Eigenschaften der Komponenten im Bioproduktwerk den Anforderungen der jeweiligen Weiterverarbeitungsziele entsprechen und in Zukunft mehr oder weniger maßgeschneidert zur Verfügung gestellt werden kann.

Mehrere mögliche Lösungen für einen vollständigen Holzaufschluss sind möglich. Hierzu zählen verschiedene Organosolv-Verfahren und alkalische Verfahren sowie neuartige Lösungsmittel wie eutektische Lösungsmittel (DES) und ionische Flüssigkeiten (ILs). ILs und DESs sind Klassen einer neuen Generation grüner Lösungsmittel mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Eigenschaften, die zur Fraktionierung von Lignocellulosematerialien in ihre polymeren Komponenten verwendet werden können. Weil ILs Holz vollständig oder selektiv auflösen können, ist das Potenzial in der vollständigen Nutzung von Holz für Materialanwendung, wie Verbundwerkstoffe, Textilien oder Carbonfasern groß.

Der Wasserverbrauch kann im Vergleich zu herkömmlichen Holzaufschlussverfahren reduziert werden, da der Prozess auf Lösungsmittel basiert anstelle von einer Lösung in Wasser. Die neuen Produktionsanlagen können deutlich kleiner werden und integriert mit weiterverarbeitenden Betrieben an einem Standort arbeiten. Es ist davon auszugehen, dass die ersten Bioproduktwerke, die auf den beschriebenen neuartigen technologischen Lösungen und neuen Geschäftsmodellen beruhen, in den nächsten 5 bis 10 Jahren entstehen werden.

Diese Bioproduktwerke werden dezentral in der Nähe der Rohstoffquellen liegen. Ihre Produktionskapazität wird im Vergleich zu den typischen holzbasierten Kraft-Zellstoffwerken deutlich niedriger liegen. Die Bioproduktwerke werden mit Rohstoffen aus der Region versorgt. Die lokale und regionale Rohstoffversorgung wird wesentlich die Transportkosten senken. Das Produktportfolio von Bioproduktwerken wird vielseitiger sein als das von Kraft-Zellstoffwerken. Eine flexible Produktionsplanung mit verschiedenen Produkten wird die Marktrisiken senken.

Um künftige Bioproduktwerke wird sich ein Netzwerk an mittelständischen Unternehmen versammeln. Es werden sich lokale Cluster entwickeln. Denn jedes biobasierte Produkt erfordert eine spezifische Weiterverarbeitung und eine weitere Umwandlung in wertschöpfende Produkte. Ein Bioproduktwerk kann integriert von einem Unternehmer betrieben werden oder von einer Vielzahl von eigenständigen weiterverarbeitenden Betrieben und Dienstleistern. Die gemeinsame Nutzung desselben Standorts ermöglicht eine Vernetzung und Prozessintegration. Es schafft Synergien durch Integration, gemeinsamer Nutzung der Infrastrukturleistungen und durch kurze interne und externe Wege.

Trotz der Versprechen, die kleine Bioproduktwerke halten, bleiben sie kapitalintensive Investitionen, die nur durch hohe Ressourceneffizienz und durch die Erzeugung von Produkten mit hoher Wertschöpfung wirtschaftlich betrieben werden können. Allerdings steigen die Anforderungen

und die Nachfrage nach nachhaltigen und naturverträglichen Produkten exponentiell. Neue Materialien und Produkte aus Zellulose-basierten Materialien, aus Lignin und Hemizellulosen haben ein großes Potenzial, diese Anforderungen zu erfüllen. Die inhärenten Eigenschaften von Cellulose und bahnbrechende neue Technologien bieten attraktive Lösungen für die Anforderungen verschiedenster Märkte. Eine vernetzte Wertschöpfungskette Wald und Holz ermöglicht eine maßgeschneiderte Nutzung von Materialien und bietet Lösungen für die wachsende Nachfrage nach Ersatz von Kunststoffen, für den wachsenden Bedarf an naturverträglicher Verpackung und für die Bereitstellung von umweltverträglichen Werkstoffen.

5.2. Produktplattformen Cellulose, Lignin, Hemicellulose

Das Geschäftsmodell von Bioproduktwerken baut auf der möglichst vollständigen stofflichen Nutzung der drei Hauptbestandteile von Holz auf. Zur Auswahl stehen Anwendungen aus den drei Produktplattformen Lignin, Cellulose und Hemicellulose.

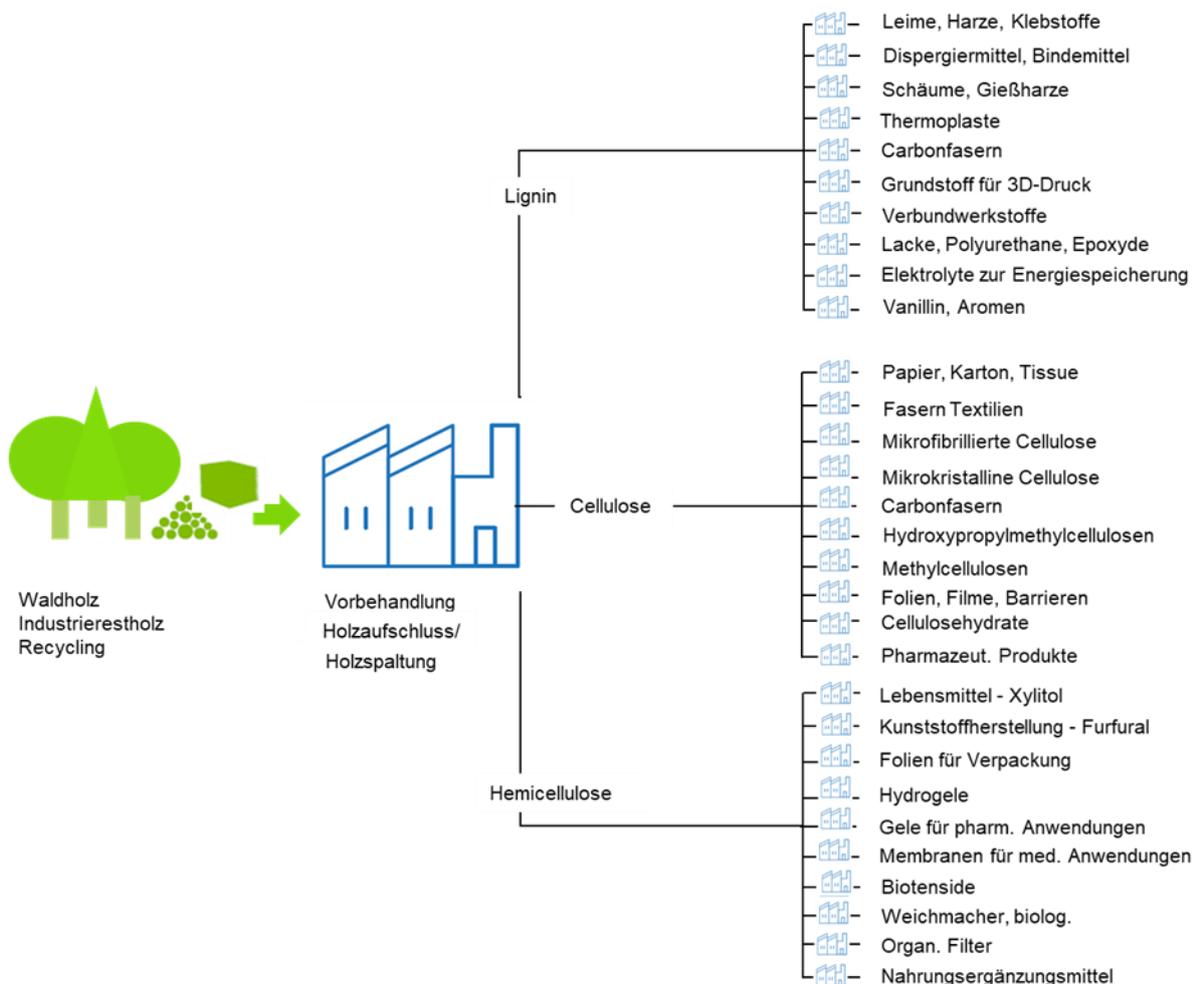


Abbildung 2 – Produktplattformen Lignin, Cellulose, Hemicellulose - Auswahl an Anwendungen

Abhängig von Strategie und Geschäftsmodell entstehen aus einer Auswahl von Anwendungen aus den Produktplattformen spezifische Bioproduktwerke. Die Anforderungen zur Herstellung der ausgewählten Produkte definieren die Verfahren zum Holzaufschluss bzw. zur Holzspaltung.

Abbildung 3 zeigt ein Beispiel für ein ausgewähltes Bioproduktwerk mit dem Fokus auf der Herstellung von Viskose, Textilfasern und Mikrofibrillierter Cellulose auf der Cellulose Plattform, die Herstellung von Xylitol und Biotensiden auf der Hemicellulosen-Plattform und die Herstellung von Klebstoffen auf der Lignin Plattform.

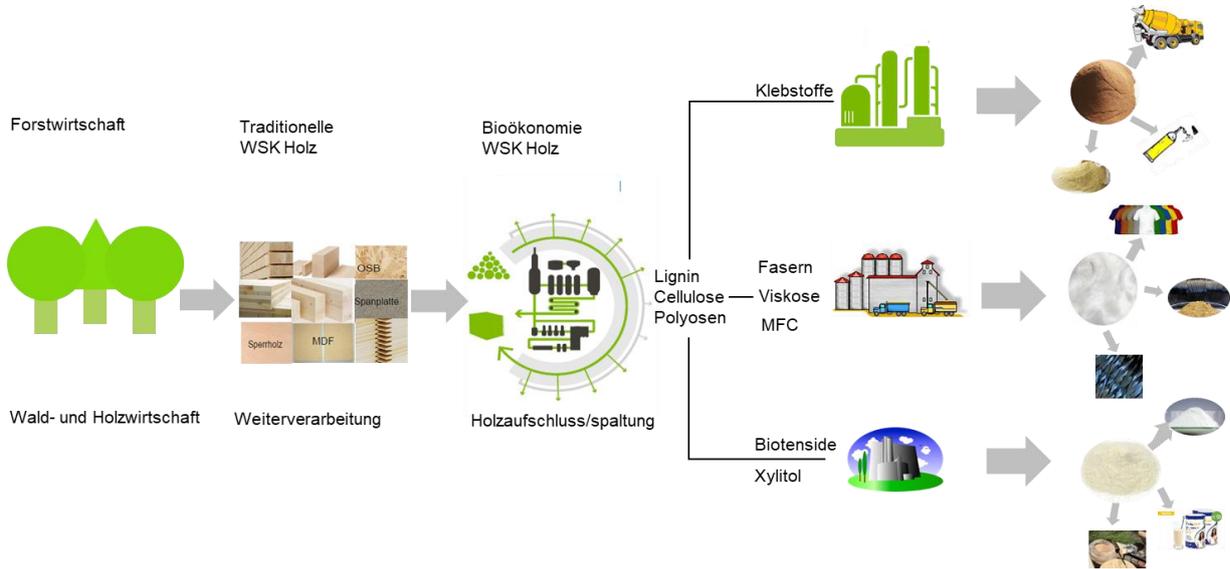


Abbildung 3 - Beispiel für ein ausgewähltes Bioproduktwerk CH

5.2.1. Plattform Cellulose

Die reine Cellulosefaser ist aufgrund ihrer Eigenschaften in der direkten Verwendung insbesondere in Polymeren und Verbundwerkstoffen begrenzt einsetzbar, weil die Faser im Vergleich zu vielen Strukturfasern relativ kurz ist. Reine Zellulose ist nicht thermoplastisch und adsorbiert aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften Wasser.

Das große Potenzial von Cellulose wird durch chemische, biochemische oder mechanisch-physikalische Modifikationen erreicht. Dadurch kommen Eigenschaften wie hohe Festigkeit, hohe Flexibilität und geringe Dichte zur Geltung. Cellulosefasern und Fibrillen bilden leicht Filme mit speziellen optischen Eigenschaften. Die Wasserempfindlichkeit und Hygroskopie von Zellulose kann als Potential genutzt werden. Beispiele für neue Produkte, die das Potential haben, heutige Produkte und Anwendungen zu ersetzen, zu verdrängen oder zu verbessern, sind z.B.:

- Verpackungsmaterialien mit verbesserter Barriere - Eigenschaften und besserer Formbarkeit, die anstelle von Kunststoffen z.B. in Verpackungsfolien verwendet werden können
- Textilien, die Baumwolle und erdölbasierte Fasern ersetzen können
- Composite, die umweltfreundlich und erschwinglich sind
- Zellulosesubstrate für die Elektronik und Sensoren, die einfacher zu recyceln sind

Neue Materialien können aus traditionellen Zellstoffen auf Zellulosebasis bestehen, aus chemischen Derivaten, aus regenerierter Zellulose oder recycelten Materialien sowie strukturierten Cellulosen. Mikrofibrillierte Cellulosen weisen viele einzigartige Eigenschaften auf, wie z. B. hohe

spezifische Oberfläche, Filmbildungsfähigkeit, Festigkeit und Leichtigkeit. Anwendungen in konventionell großvolumigen Produkten, wie bei grafischen Papieren und Verpackungspapieren, bei Farben, in Beton und Biokompositen werden aktiv untersucht. Dazu kommen Einsatzmöglichkeiten in den Bereichen Kosmetik, Medizin, Elektronik, in der chemischen und medizinischen Diagnostik, bei der Energiespeicherung und bei Membranen für die Wasser- und Gasreinigung.

5.2.2. Plattform Lignin

Lignine bilden eine Gruppe von phenolischen Makromolekülen, die sich aus verschiedenen Monomerbausteinen zusammensetzen. Es handelt sich um feste Biopolymere, die in die pflanzliche Zellwand eingelagert werden und dadurch die Verholzung der Zelle bewirken. Etwa 20 % bis 30 % der Trockenmasse verholzter Pflanzen bestehen aus Ligninen. Damit sind sie neben der Cellulose und dem Chitin die häufigsten organischen Verbindungen der Erde. Die Gesamtproduktion der Lignine wird auf etwa 20 Mrd. Tonnen pro Jahr geschätzt. Lignin wird vor allem als Koppelprodukt der Papier- und Zellstoffindustrie genutzt. Weltweit werden jährlich aktuell etwa 50 Mio. Tonnen Lignin auf diese Weise produziert. Die anfallenden Mengen an Kraft-Lignin und Ligninsulfonaten liegen dabei in gelöster Form in der jeweiligen Ablauge vor und können daraus extrahiert werden. Die Hauptverwendung für beide vorliegenden Formen von Lignin besteht derzeit in der energetischen Nutzung. Weitere Verwendungen liegen vor allem für Lignosulfonate aus dem Sulfitverfahren vor. Die technischen Lignine unterscheiden sich vor allem durch ihre molare Masse. Die direkte Verwendung von technischen Ligninen als Rohprodukte ist bisher sehr eingeschränkt. Lignin ist aufgrund seiner sehr komplexen Struktur und der damit verbundenen Inhomogenität nur sehr begrenzt für direkte Anwendungen einsetzbar. Dazu kommen hohe Verunreinigungen in den Ablaugen des Holzaufschlusses und der hohe Schwefelanteil in den Lignintypen. Die dadurch sehr aufwändige Gewinnung aus der Ablauge führt dazu, dass ungereinigtes technisches Lignin bis jetzt im Wesentlichen nur für geringer wertige Anwendungen wie die energetische Nutzung oder als unspezifische Klebstoffkomponente und Dispergiermittel verwendet wird. Stoffliche Verwendungen, die darüber hinausgehen, liegen entweder in der direkten Verwendung von Ligninsulfonaten oder in der chemischen Modifikation durch die Anwendung von Pyrolyse, Hydrolyse oder Hydrogenolyse zur Herstellung verschiedener Chemikalien.

Das beim chemischen Holzaufschluss vor allem im Sulfatverfahren in großen Mengen als Reststoff anfallende Lignin wird als Schwarzlauge hauptsächlich als Brennstoff direkt in den Zellstofffabriken genutzt. Lignin hat einen Heizwert von 23,4 MJ/kg und dient neben der Energiegewinnung für die Fabriken selbst mit einer Deckung von 100 - 140 % des Energiebedarfs auch zur Erlösoptimierung durch den Verkauf von Wärme und Elektrizität. In der Herstellung von Holzpellets als Energieträger bildet das holzeigene Lignin das Bindemittel. Große Mengen an Ligninsulfonaten werden in einem breiten Spektrum von Anwendungen eingesetzt, in denen man vor allem ihre Eigenschaften als Polyelektrolyt, ihre Adsorptionswirkung, die geringe Viskosität und die

dunkle Farbe nutzt. Der Hauptanteil der Produktion findet Verwendung als Dispergiermittel in Beton und Zement, als Zusatz zu Bohrflüssigkeiten sowie als Bindemittel in Pellets für Tiernahrung, in Düngemitteln und anderen Agrochemikalien, Spanplatten, Briketts sowie in Drucktinte und Gießsandkernen. Außerdem werden Lignosulfonate als Papieradditiv, als Dispergier- und Emulgiermittel in Lacken und Farben sowie als Zuschlagstoff in Gips und Gerbstoffen eingesetzt. Neuere Entwicklungen in der Lignosulfonat-Chemie nutzen die polyelektrolytischen Eigenschaften des Lignins und zielen auf einen Einsatz in der Medizin, der Feinchemie und der Verbesserung der Bodenwasserspeicherung. Von der Firma Tecnar wurde ein natürlicher Biowerkstoff entwickelt, der den Namen Arboform erhielt und allgemein als „Flüssigholz“ bezeichnet wird. Er basiert auf Lignin, dem Naturfasern wie Flachs oder Hanf beigemischt werden, und kann mit etablierten Kunststoffverarbeitungsformen verarbeitet werden, insbesondere im Spritzguss, der Extrusion, in Pressverfahren sowie durch Tiefziehen und Blasformen. Lignin wird zur Herstellung von Vanillin verwendet, das als naturidentischer Geschmacksstoff für Vanille eingesetzt wird. Es entsteht bei der Oxidation von Ligninsulfonaten, die wiederum durch die saure Hydrolyse aus Lignin gewonnen werden.

5.2.3. Plattform Hemicellulosen

Trotz des großen Potenzials gibt es für Hemicellulose bisher wenig kommerzielle Verwendung. Hemicellulosen sind im Gegensatz zur Cellulose in Abhängigkeit vom pflanzlichen Ursprung eine uneinheitlich aufgebaute Gruppe von Polysacchariden. Neben den Grundeinheiten aus Pentosen (Xylan, Arabinose) und Hexosen (Mannose, Glukose, Galaktose) sind viele Verzweigungen als Seitenketten (z. B. Glucuronsäure, Rhamnose, Arabinose) für Hemicellulose typisch. Bedeutendste Gruppe der Hemicellulosen sind Xylane, die meist in Einjahrespflanzen und Laubbäumen vorkommen. Als Modifikationsmöglichkeiten für Hemicellulosen sind Veretherungen, Veresterungen, Oxidationen und Pfropfpolymerisationen möglich. Neben der wachsenden Rolle bei der Energiegewinnung sind Gele und Membranen aus modifizierten Hemicellulosen in Medizin und Pharmazie als vielversprechende Anwendungen denkbar.

Hemicellulosen kommen heute im Nahrungsmittelzusatzbereich in vielfachen Zusammensetzungen als Ballaststoffe zum Einsatz. Xylanderivate finden bereits im Bereich der Lebensmittel (Xylit), Medizin (sulfonierte Xylooligomere) und Kunststoffherstellung (Furfural) Anwendung. Jedoch werden im Vergleich zu den großen Mengen an Xylanen, die in der Natur und in Reststoffen von industriellen Prozessen vorkommen, nur wenige Xylanderivate industriell für die Produktion hochwertiger Produkte genutzt. Ein Grund dafür ist die heterogene Struktur der Xylane sowie die geringe Verfügbarkeit geeigneter und preiswerter Xylane im Industriemaßstab. Mittels neuartiger Verfahren, wie der alkalischen Xylanextraktion könnten der Industrie jedoch preiswerte polymere Xylane in ausreichender Quantität und Qualität zur Verfügung gestellt werden. Dadurch kann die großtechnische Umsetzung der aktuell noch in der Entwicklungsphase befindlichen polymeren Xylananwendungen für die Industrie attraktiv werden.

Die industrielle Gewinnung von Xylose dient als Basis für die Herstellung von Xylit und Furfural. Die weltweite Produktion von Xylit liegt bei 125.000 Tonnen pro Jahr. Die Preise liegen in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad zwischen 5.000 – 20.000 US\$ pro Tonne [4]. Die Herstellung von Furfural beträgt weltweit 250.000 Tonnen pro Jahr. Im Durchschnitt liegt der Preis bei 1.000 US\$ pro Tonne [5].

Xylit – auch als Xylitol bekannt – ist ein Süßungsmittel mit gleicher Süßkraft wie Saccharose. Xylit besitzt im Vergleich zur Saccharose nur die Hälfte an Kalorien und wirkt zudem weniger kariös. Es ist bereits ein beliebtes Süßungsmittel in Zahnpasta, Kaugummi oder Produkten für Diabetiker [6].

Furfural - ist eine bedeutende Plattformchemikalie für die Produktion von pharmazeutischen und agrochemischen Produkten sowie von Furanharzen. Furanharze sind synthetisch hergestellte Harze, die durch eine lineare Polymerisation von Furfurylalkohol gebildet werden. Die dunkelbraunen bis schwarzen Harze werden aufgrund ihrer hohen Hitzebeständigkeit als Kunststoffe für Spezialanwendungen eingesetzt. In der Lebensmittelindustrie werden Xylane als Backhilfsmittel bei der Brotherstellung eingesetzt [7]. Sulfonierte Xylooligomere - wirken antiviral [8] und verhindern die Koagulation von Blut. Daher wird gegenwärtig auch die immunstabilisierende sowie entzündungshemmende Wirkstoffentwicklung auf Basis von sulfonierten Xylooligomeren erforscht. Neuartige Anwendungen für Xylane werden aktuell beim Einsatz als Papieradditiv, als Folie für den Verpackungsbereich, als Hydrogel und ph-aktives Gel im medizinischen Bereich erprobt.

Grundsätzlich eignet sich Nadelholz weniger gut zur Extraktion von Xylanen, da der Xylangehalt niedriger ist als beim Laubholz. Zudem enthalten Nadelhölzer neben Xylanen auch größere Mengen an Mannanen, so dass eine zusätzliche Trennung der verschiedenen Hemicellulosen nach der Extraktion erforderlich ist.

6. Kurzbeschreibung möglicher Verfahren

Zum Aufschluss bzw. zur Aufspaltung von Holz in seine Hauptbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin stehen etablierte Verfahren im Industriestandard und Verfahren auf unterschiedlichem Stand der Forschung und Entwicklung zur Verfügung. Zur Auswahl des jeweils geeigneten Verfahrens für Bioproduktwerk werden die Verfahren kurz beschrieben und eine Übersicht zum Stand der Entwicklung gegeben. Ergänzend werden die Verfahren einem Vergleich zur Technik, der Produkte und Produkteigenschaften, möglicher Umwelteinwirkungen, der eingeschätzten Wirtschaftlichkeit, der Mengengerüste und des Integrationspotentials unterzogen.

Zusätzlich werden Verfahren zur Holzverzuckerung und zur Herstellung von Regeneratfasern kurz beschreiben.

6.1. Übersicht Holzaufschlussverfahren

Als Holzaufschluss wird der mechanische und chemisch-technische Aufschluss von Holz bezeichnet, bei dem Cellulose (Zellstoff) gewonnen wird. Der Holzaufschluss dient bisher vor allem der Gewinnung von Papier- und Chemiezellstoff, wobei Chemiezellstoff nur einen Anteil von etwa 4 % an der weltweiten Produktion ausmacht.

Bei mechanischem Aufschluss wird Holzstoff (Holzschliff) für sogenanntes holzhaltiges Papier erzeugt. Dabei wird unterschieden ob die einzelnen Holzfasern aus Rundholz oder aus Hackschnitzeln herausgelöst werden:

6.1.1. Schliff-Verfahren

Mit dem Schliff-Verfahren werden Holzstoffe hergestellt, die unmittelbar aus dem Rundholz gewonnen werden. Dies erfolgt mit Hilfe eines rotierenden Schleifsteins, welcher die Fasern schrittweise vom Holz ablöst. Dabei wird unterschieden, ob bei Normaldruck oder bei Überdruck geschliffen wurde. Ersteres wird als Stein-Holzschliff bezeichnet, letzteres als Druckschliff.

6.1.2. Refiner-Verfahren

Mit dem Refiner-Verfahren werden Holzstoffe hergestellt, die aus Hackschnitzeln hergestellt werden. Je nach Vorbehandlung wird zwischen TMP- (Thermo-Mechanical Pulp) und CTMP-Faserstoffen (Chemo-Thermo-Mechanical Pulp) unterschieden. Während TMP-Faserstoffe nur thermisch vorbehandelt werden, werden CTMP-Faserstoffe für den Aufschluss auch mit Chemikalien vorbehandelt. Dabei wird für Nadelhölzer bevorzugt Natriumsulfit verwendet, für Laubhölzer hingegen Natriumhydroxid.

Der chemisch-technische Holzaufschluss findet traditionell vor allem mit Sulfat-, Sulfit- und Sodaverfahren statt. Bei der Produktion von Zellstoff für die Papierherstellung findet aktuell hauptsächlich das Sulfatverfahren Anwendung. Rund 85 % des in Deutschland verbrauchten Zellstoffs wird im Sulfatverfahren gewonnen. Das Sulfitverfahren wird für lediglich ca. 15 % des in Deutsch-

land verbrauchten Zellstoffs angewendet. Weltweit stammen etwa 80 % des Zellstoffs aus Anlagen mit einem konventionellen oder modifizierten Sulfatverfahren während nur etwa 6 % aus dem Sulfitverfahren stammen. Die restlichen etwa 14 % werden über das Sodaverfahren oder andere Aufschlussprozesse vor allem aus Einjahrespflanzen hergestellt.

Abseits dieser in der Papierindustrie verwendeten Verfahren gibt es eine Reihe weiterer Aufschlussverfahren, die darauf ausgerichtet sind, das bindende Lignin mit Hilfe von Lösungsmitteln, Säuren oder Enzymen aus dem Holz zu entfernen und damit den Zellstoff auszulösen. Dazu gehören insbesondere die ORGANOSOLV- Verfahren, Verfahren mit ionischen Lösungen - LICIL, ILS, ILD, Ioncell-F und ENZYMATISCHE Verfahren.

6.1.3. SULFAT-Verfahren

Der Name Sulfat-Aufschluss ist irreführend, weil als Aufschlusschemikalie Sulfid und nicht Sulfat wirkt. Statt Na_2S (Natriumsulfid) wird aber bei der Chemikalienrückgewinnung Natriumsulfat (Na_2SO_4) zugesetzt, was dem Verfahren den üblichen Namen gibt. Der häufig verwendete Begriff „Kraft-Prozess“ kommt daher, dass man mit dem Sulfat-Verfahren besonders feste Zellstoffe für die Papiererzeugung gewinnen kann.

Die aktiven Chemikalien des Sulfat-Aufschlusses sind Natriumsulfid und Natriumhydroxid. Für die Delignifizierungsreaktionen sind vor allem die Ionen HS^- und OH^- von Bedeutung. Die Delignifizierungsreaktionen der Sulfatkochung sind kompliziert und werden hier nicht näher betrachtet. Die Delignifizierungsreaktionen im Sulfatprozess verlangen hohe Temperaturen. Erst bei einer Temperatur über 130°C beginnt die Beschleunigung des Reaktionsablaufs. Deshalb liegt die typische Aufschlusstemperatur beim Sulfatprozess zwischen 150 und 170°C .

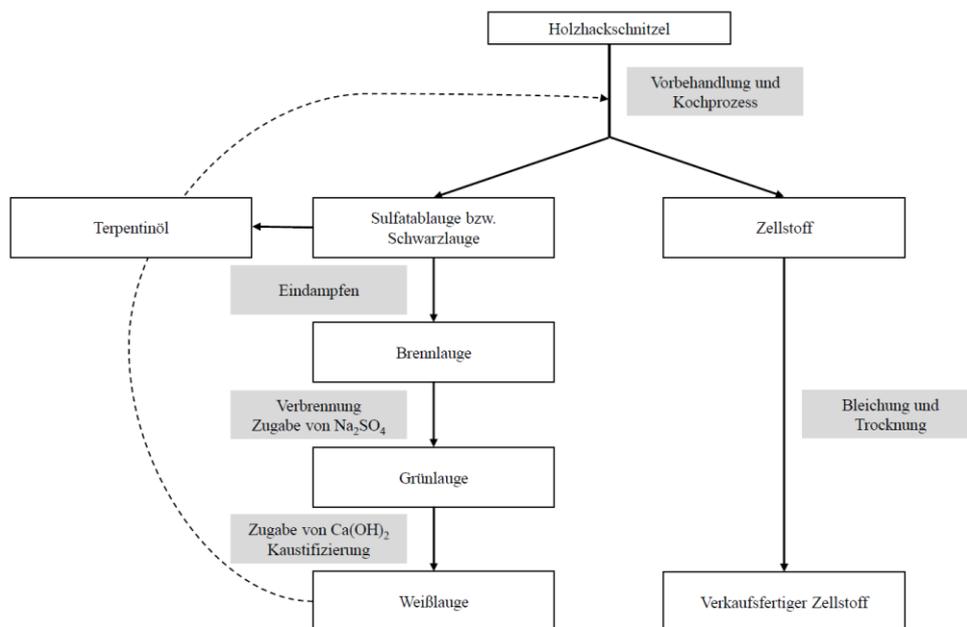


Abbildung 4 - Vereinfachte Darstellung des Sulfatverfahrens

Quelle: ZPR Rosenthal GmbH, Produktionsprozesse [9]

Der Prozess wurde über die Jahre permanent verbessert. Heute spricht man vom modifizierten Sulfat-Verfahren. Die Entwicklung hat dazu geführt, dass zwei sehr ähnliche Verfahren des kontinuierlichen Aufschlusses und zwei ebenfalls sehr ähnliche diskontinuierliche Aufschluss-Verfahren auf dem Markt existieren.

Besonderheiten des Verfahrens sind:

- beim Sulfat-Verfahren wirken NaOH und Na₂S gleichzeitig
- bedeutend bessere Delignifizierung als mit NaOH allein
- man erhält sehr feste Zellstoffe
- im Gegensatz zum Sulfit-Verfahren kann man auch harzreiche Hölzer aufschließen

Ein Vorteil des Sulfat-Prozesses ist die relative Schonung der Hemicellulosen, die nach anfänglicher Hydrolyse durch Nebenreaktionen stabilisiert werden. Bei der hohen Reaktionstemperatur nach der Aufwärmphase werden nur mehr wenig Kohlenhydrate herausgelöst. Dafür schreitet die Delignifizierung schnell voran. Nachteile dieses Verfahrens sind, neben den geringen Zellstoffausbeuten, besonders die kosten- und zeitintensive Aufreinigung des Zellstoffs (Bleichung) und der Chemikalienrückgewinnung sowie die hohen Umweltbelastungen durch Emissionen leichtflüchtiger und zum Teil schwefelhaltiger Substanzen [10] [11].

Die Abtrennung von Lignin aus der Schwarzlauge wird über das LignoBoost-Verfahren oder das LignoForce-Verfahren möglich.

Beim Aufschluss wird nur etwa die Hälfte des eingesetzten Rohmaterials Holz als direktes Hauptprodukt in Form des Zellstoffs gewonnen. Nur 40 bis 50% des eingesetzten Holzes stehen schließlich als ungebleichter Zellstoff zur Verfügung, wobei im Aufschluss noch eine Sauerstoff-Delignifizierungsstufe eingeschlossen ist. Der Rest des Ausgangsmaterials findet sich zum kleineren Teil als nicht wassermischbareres Extraktstoffgemisch, zum größten Teil gelöst oder emulgiert in der Ablauge (Schwarzlauge) wieder. Insgesamt werden etwa 15% der Cellulose, 60% der Polyosen und 90% des Lignins gelöst.

Die Ablauge (Schwarzlauge) enthält den Hauptanteil des Lignins in teilweise abgebauter Form. In etwa der gleichen Menge sind auch noch Abbauprodukte der Polysaccharide (vor allem Hydroxysäuren) und niedermolekulare Spaltstücke des Lignins und anderer akzessorischer Holzbestandteile enthalten. Aus den Ablaugen der Sulfatverfahren lassen sich z.T. noch mehr brauchbare Chemikalien und Nebenprodukte gewinnen als aus den Sulfitablaugen. Vor allem die Produkte aus harzreichen Hölzern, die im Sulfataufschluss verarbeitet werden, sind für viele Verwendungszwecke hervorragend geeignet (Harze, Terpentin, Tallöl). Andererseits gibt es für das Sulfatlignin selbst noch wenig Bedarf, während sich für die aus Sulfitaufschlüssen gewonnene Lignosulfonsäure ein Markt gebildet hat.

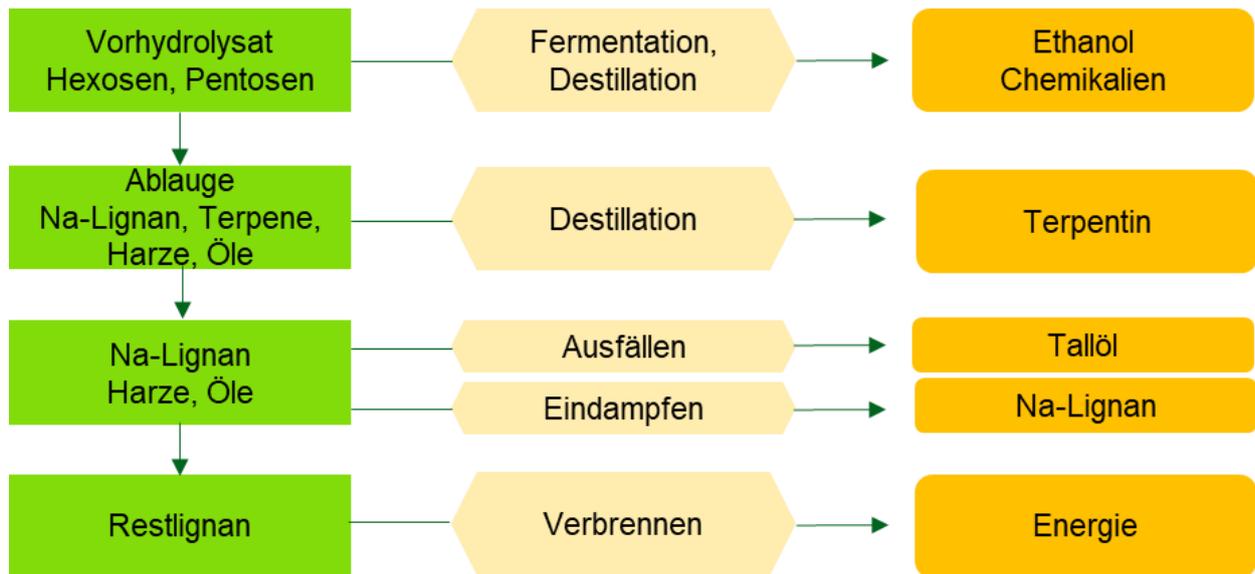


Abbildung 5 - Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfatablaugen

Quelle: .bwc 2018, nach Gruber 2011[12].

6.1.4. SULFIT-Verfahren

Beim Sulfitverfahren kann, je nach verwendetem Kation (Calcium, Magnesium, Natrium, Ammonium), das Holz im sauren oder auch neutralen Milieu aufgeschlossen werden (Holzaufschluss). Im Prozess wird das Lignin unter Molekülverkleinerung einer Sulfonierung unterworfen und wird dabei in ein wasserlösliches Salz der Ligninsulfonsäure überführt, welches leicht aus der Faser entfernt werden kann. Je nach pH-Wert werden die im Holz vorhandenen Hemicellulosen entweder durch saure Hydrolyse in Zucker (wie D-Mannose, D-Glucose, D-Xylose, L-Arabinose, D-Galactose, L-Rhamnose) umgewandelt und gehen in die wässrige Phase über, oder sie verbleiben mit der Cellulose in der Faser. Die so hergestellten, sehr hellen Zellstoffe werden heute fast ausschließlich für die Herstellung von Chemiecellulose oder Papier verwendet. Die als Nebenprodukt gebildeten Ligninsulfonate werden entweder kommerziell verwertet oder energetisch genutzt.

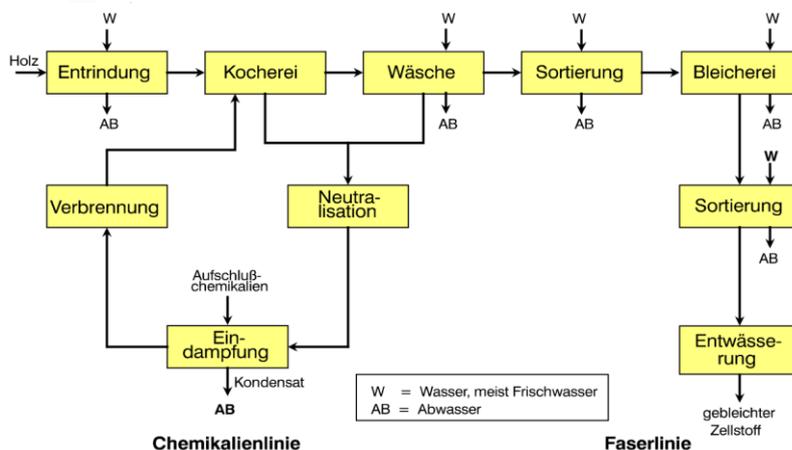


Abbildung 6 - Fließschema Sulfite-Verfahren

Man spricht im Wesentlichen vom Calciumbisulfit-Verfahren und dem Magnesiumbisulfit-Verfahren. Im Calciumbisulfit-Verfahren werden Hackschnitzel mit Calciumhydrogensulfit bei erhöhtem Druck in Druckkochern erhitzt. Das Magnesiumbisulfit-Verfahren ist kontinuierlich anwendbar. Im Gegensatz zum Calciumbisulfit-Verfahren ist beim Magnesiumbisulfit-Verfahren die Chemikalienerückgewinnung gut möglich. Das macht das Magnesiumbisulfit-Verfahren deutlich wirtschaftlicher.

Insbesondere aus Buchen- und Fichtenholz wird überwiegend mit diesem Verfahren bis heute Chemiezellstoff hergestellt, aus dem Viskose sowie Cellulosederivate wie Celluloseether und -ester entstehen. Sappi Ehingen (D) produziert mit 143.000 t/a Zellstoff aus 50%Buche/50% Fichte in einer integrierten Papierfabrik holzfrei gestrichene grafische Papiere und gestrichene Papiere als Topliner für Verpackungen.

Die Bedeutung dieses Verfahrens ist im Wesentlichen auf die sehr effiziente Delignifizierung, die gute Bleichbarkeit, die hohe Reaktivität bei der Weiterverarbeitung (bei gleichem Reinheitsgrad) und niedrige Investitionskosten zurückzuführen. Sulfitzellstoffe lassen sich in hohen Reinheitsgraden herstellen, wenn anschließend Verfahrensstufen im basischen Bereich durchlaufen werden. Aus den Sulfitabläugen lassen sich nach dem in Abbildung 6 gezeigten Schema eine Reihe von Chemikalien als Nebenprodukte isolieren, die z.T. auch als Rohstoffe für die Weiterverarbeitung in der chemischen Industrie dienen können.

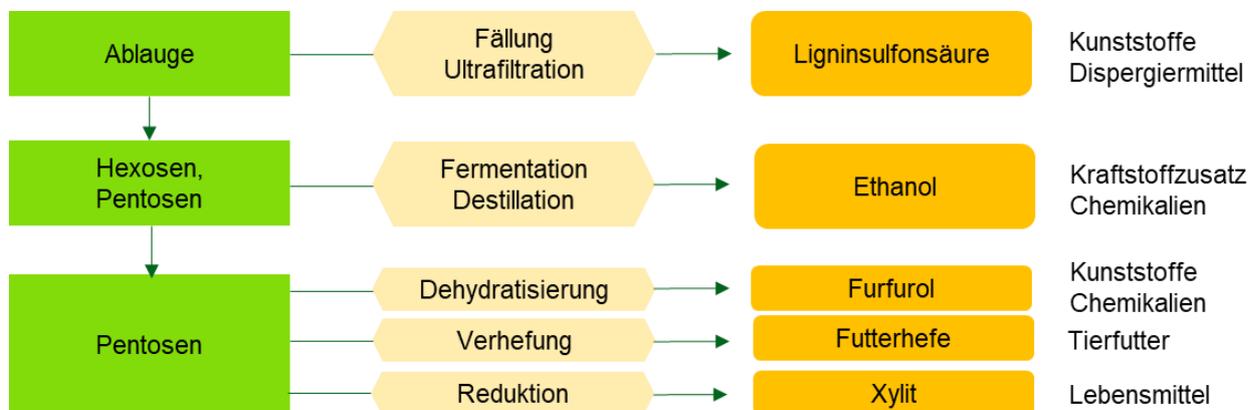


Abbildung 7 Gewinnung von Chemikalien und Nebenprodukten aus Sulfit-Ablauge

Quelle: .bwc 2018, nach Gruber 2011 [12]

6.1.5. ORGANOSOLV-Verfahren

Als Organosolv-Verfahren bezeichnet man Verfahren, die mit organischen Lösungsmitteln bevorzugt die weiteren Holzbestandteile von der Cellulose lösen. Da bei den Organosolv-Verfahren fast ausschließlich Lösemittel eingesetzt werden, erhält man ein sehr reines Lignin. Ein weiterer Vorteil der Organosolv-Verfahren ist, dass die Organosolv-Lösungsmittel durch Destillation zurückgewonnen werden. Dadurch entstehen geringere spezifische Investitionskosten für die Rückgewinnung von Aufschluss-Chemikalien. Als nachteilig stellten sich jedoch die vergleichsweise hohen Dampfdrücke der Alkohol-Wassergemische und die Brennbarkeit der Alkoholkomponenten heraus. Zudem ist dieses Verfahren aktuell auf die Verwendung von Laubhölzern beschränkt, da ein Aufschluss des Nadelholzes mit dem Organosolv-Verfahren weniger effektiv ist [13][14] [15] [16].

Von den Organosolv-Verfahren auf *Alkohol/Wasser Basis* sind ALCELL, LIGNOL, Fraunhofer CBP – Leuna und LACTONES bekannt. Zu den Organosolv-Aufschlußverfahren mit *organischen Säuren* (Carbonsäure-Prozesse) zählen ACETOSOLV, ACETOCELL, FORMACELL, ORGANOCELL, MILOX UND LignoFibre von VTT. Eine Auswahl der Verfahren wird hier kurz beschreiben:

6.1.5.1. ALCELL

Alcell ist das einfachste und ökologisch unbedenklichste Verfahren. Es verwendet einfach einen Zusatz von Alkohol (ca. 50%) als Lösungsmittel. Das vernetzte Lignin ist in diesem Lösungsmittel kaum löslich, es kann aber durch Kochen in niedrig siedenden Alkoholen (Methanol, Ethanol) geringfügig hydrolysiert und zum Teil alkohollöslich gemacht werden. Die Polyosen sind gegen Alkohol empfindlicher als Cellulose, weil sie leichter zugänglich, leichter hydrolysierbar und die Zucker, aus denen sie aufgebaut sind, besser in Alkohol löslich sind. Daher können mit diesem Verfahren besonders Laubhölzer gut aufgeschlossen werden. Schwierigkeiten gibt es dagegen mit diesem Verfahren bei harzreichen Nadelhölzern, die kaum so aufgeschlossen werden können. Durch eine mehrstufige Gegenstromextraktion mit Alkohol-Wasser-Gemischen kann eine Lösung erhalten werden, die Lignin und Kohlenhydrate enthält. Der Alkohol wird abdestilliert, worauf das Lignin ausfällt und abzentrifugiert werden kann. Man gewinnt auf diese Weise bezogen auf Holz 15-20 % Lignin 7- 8 % Xylose und 1-3 % andere Zucker.

Die erhaltenen Zellstoffe enthalten noch einen hohen Anteil an Lignin, aber relativ wenig Hemicellulosen. Das Lösungsmittel kann durch Destillation aus der Extraktionsflüssigkeit zurückgewonnen werden. Zurück bleibt ein sehr reines Lignin. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt vor allem davon ab, ob für dieses Lignin ein lukrativer Markt besteht und damit ein entsprechender Kostendeckungsbeitrag geliefert werden kann [12].

Neben hochwertigem Lignin und Zellstoff können die im Fließschema der Abbildung 8 aufgeführten Produkte als Grundstoffe für die chemische Industrie dienen. Essigsäure kann zur weiteren Verwendung als Industriechemikalie zur Herstellung von Polymeren wie Polyvinylacetat oder Celluloseacetat eingesetzt werden. Furfural kann als Grundstoff für die Arzneimittel- und Lösungsmittelchemie dienen und zur Herstellung von Kunstharzen und Chemiefaserstoffen verwendet werden. Ethanol kann als Kraftstoffzusatz, zur Erzeugung von Kunststoffen und Chemikalien eingesetzt werden.

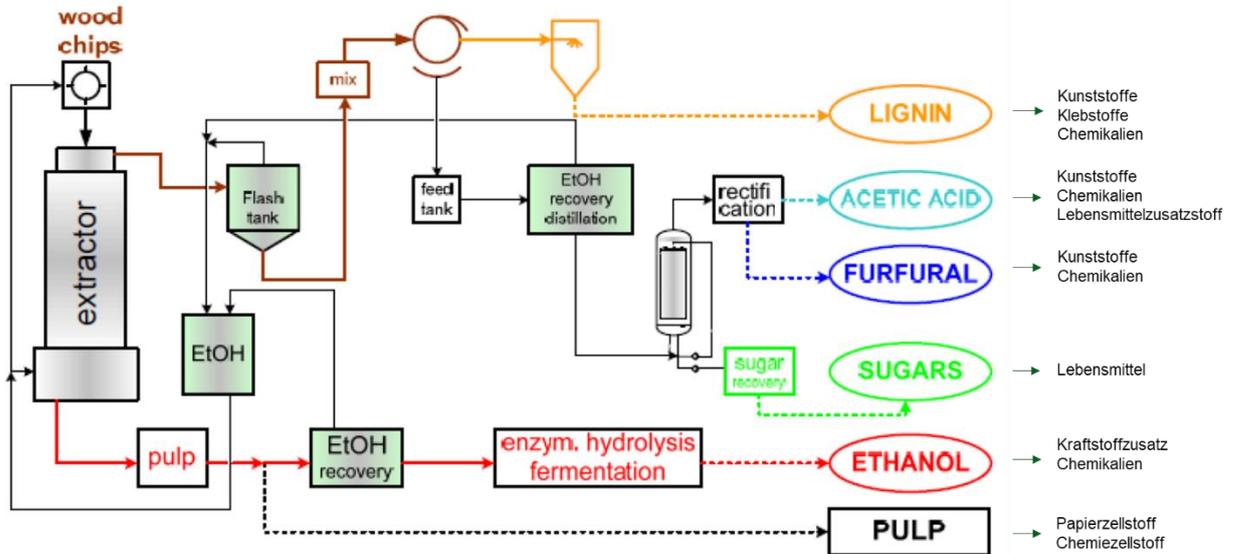


Abbildung 8 - Prozess-Schema Alcell

Quelle: Schmiedl, Detlef Dr, Fraunhofer ICT 2018 [17]

Das Alcell-Verfahren verwendet eine wässrige Ethanolllösung mit einem Ethanolgehalt zwischen 40-60% und verläuft bei Temperaturen im Bereich von 180-210 °C und bei Drücken von 20-35 bar. In mehreren Stufen wird das Holz mit immer sauberem Lösungsmittel im Sinne einer Kreuzextraktion kontaktiert. Der erhaltene und gebleichte Zellstoff ist vergleichbar mit dem des Kraft-Verfahrens. Ein Vorteil ist, dass sowohl die Hemicellulosen als auch das Lignin in hohen Ausbeuten erhalten werden (ca. 18% Ausbeute an Lignin bezogen auf den Rohstoffeinsatz) Es kann aus der Ablauge durch Verdünnung mit Wasser und Einstellen des pH-Wertes auf ca. 3 bei einer Temperatur von 95°C ausgefällt werden und liegt nach Trocknung in Pulverform vor. Das Lösungsmittel Ethanol wird mittels Flashverdampfern und Dampfkondensatoren zurückgewonnen und recycelt [54].

6.1.5.2. FRAUNHOFER CBP – LEUNA

Das Organosolv-Verfahren basiert auf der Delignifizierung von Holz unter Verwendung organischer Lösemittel. Obwohl bereits Kleinert et al. 1931 beschrieb, dass eine Delignifizierung von Holz mit Hilfe von Ethanol:Wasser-Gemischen möglich ist, wurde diesem Prozess bis vor wenigen Jahren industriell wenig Beachtung geschenkt [18]. Erst die Diskussionen über einen nahenden oder bereits überschrittenen „Peak Oil“ führten zum gesteigerten Interesse an einer ganzheitlichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe in Lignocellulose-Bioraffinerien [19] [20]. In diesen Verfahren können Cellulose, Hemicellulosen und Ligninabbauprodukte voneinander getrennt und zur energetischen oder stofflichen Nutzung verwendet werden.

Als nachteilig stellten sich jedoch die vergleichsweise hohen Dampfdrücke der Alkohol-Wassergemische und die Brennbarkeit der Alkoholkomponenten heraus. Zudem ist dieses Verfahren aktuell auf die Verwendung von Laubhölzern beschränkt, da ein Aufschluss des Nadelholzes mit dem Organosolv-Verfahren weniger effektiv ist. Wie in Abbildung 9 dargestellt, wird das Holz im Organosolv-Verfahren in der Pilotanlage in Leuna unter erhöhten Temperaturen (200°C) und erhöhtem Druck (35 bar) mit Lösemitteln aufgeschlossen. Während die Cellulose als Feststoff verbleibt, werden Ligninbruchstücke und Teile der Hemicellulosen gelöst.

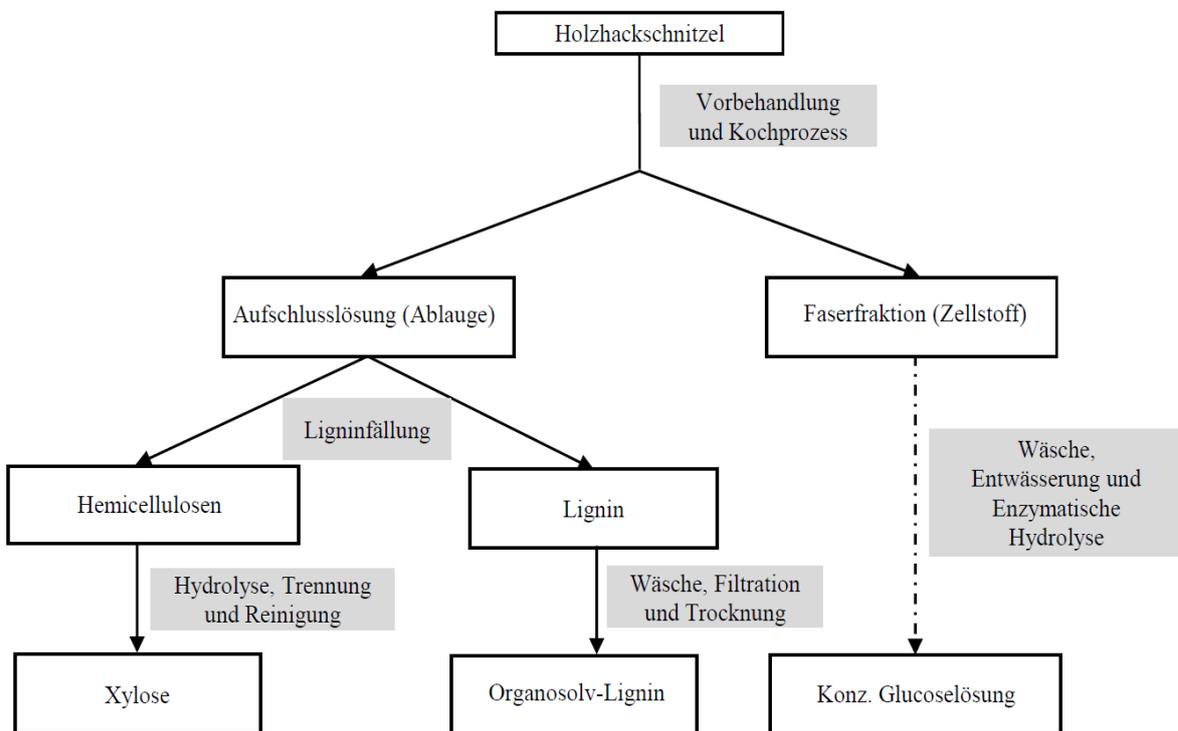


Abbildung 9 - vereinfachtes Fließschema des Organosolv-Verfahrens nach Fraunhofer CBP-Leuna

Quelle: [21] [22]

Die Ligninabbauprodukte werden anschließend durch Zugabe von Wasser oder durch Destillation des Lösungsmittels aus der Aufschlusslösung gefällt. Das organische Lösemittel kann zurückgewonnen werden. Daraufhin werden das Lignin bzw. dessen Abbauprodukte gewaschen, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. In dem Filtrat, das zurückbleibt, befinden sich Hemicellulosen, die im Rahmen des Projektes „Lignocellulose-Bioraffinerie“ am Fraunhofer-Institut CBP gereinigt und aufkonzentriert werden [23]. Im Leuna-Projekt wird die Faserfraktion durch eine enzymatische Hydrolyse „verzuckert“. Als Produkt entsteht eine konzentrierte Glucoselösung. Aus den Hemicellulosen wird Xylose erzeugt. Es verbleibt sehr reines Lignin. Als Reststoffe verbleiben Essigsäure, anorganische Verbindungen, thermische Abbauprodukte von Zuckern und Lignin, Oligomere und nicht fällbare Ligninverbindungen.

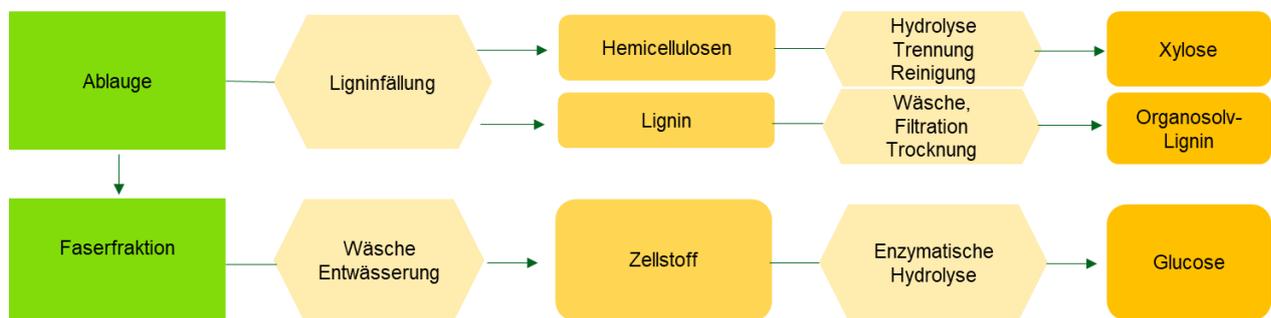


Abbildung 10 - Gewinnung von Produkten aus dem Organosolv-Verfahren nach Fraunhofer CBP

6.1.5.3. ORGANOCELL

Dieses Verfahren kombiniert die Vorteile des Lösungsmittelaufschlusses mit dem anorganischen Aufschluss. Es handelt sich um einen Zweistufen - Prozess. Anfangs sah auch das Organocell-Konzept in Kelheim (D) einen zweistufigen Prozess vor, in dem die erste Stufe als Methanol-Wasser-Extraktion und die zweite Stufe als Soda-Anthrachinon(AQ) - Kochung ablaufen sollte. Bei der industriellen Umsetzung des Prozesses ist man jedoch aus wirtschaftlichen Gründen zu einer einstufigen Soda-AQ-Kochung übergegangen, wobei Methanol als zusätzliches Lösungsmittel verwendet wurde.

Der Organocell-Prozess kann als Kombination von Alkohol- und Soda-Kochung betrachtet werden. Bekanntlich funktioniert der Soda-AQ-Aufschluss bei Laubhölzern recht gut. Er kann aber in den meisten Fällen nicht mit dem Sulfatprozess konkurrieren. Für den Aufschluss mit Nadelhölzern ist die Soda-AQ-Kochung weder qualitativ noch ökonomisch wettbewerbsfähig. Im Organocell-Verfahren scheint jedoch die Methanolzugabe die Delignifizierung so zu fördern, dass eine Stoffqualität nahe dem Sulfatzellstoff-Niveau erreicht werden kann.

Maschinen- und apparatetechnisch gesehen ähnelt der Organocell- Prozess sehr dem Sulfat - Kochprozeß, abgesehen von zusätzlichen Anforderungen, die der Methanoleinsatz stellt. Die im Organocell-Prozess ablaufenden Reaktionen der Polysaccharide sind denen des Sulfatprozesses

sehr ähnlich, mit Ausnahme der durch das Anthrachinon verursachten Stabilisierung der Kohlehydrate.

Organocell ist ein schwefelfreier Aufschlussprozess, der ohne Methanolzusatz als reiner Soda – Anthrachinon – Aufschluss für die Verarbeitung von Laubhölzern geeignet ist und durch Zugabe von Methanol zur Kochung auch bei Nadelhölzern eine ausreichende Delignifizierung erreicht. Die Delignifizierungsleistung entspricht dem Niveau des Sulfatprozesses. Ausbeute und Qualitätsselektivität der ORGANOCCELL-Kochung weichen nicht wesentlich von der des Sulfat Prozesses ab.

Das Organocell-Verfahren hat sich zum Ziel gesetzt:

- schwefel- und chlorfreie Produktion von Zellstoff
- schwefelfreie Produktion von Lignin
- geschlossene Kreisläufe
- geringer Rohstoff-, Frischwasser- und Energieverbrauch
- verminderte Prozessrückstände
- hoher Wirkungsgrad
- Produktion in kleinen Anlagen mit hoher Produktivität und hoher Wertschöpfung

Neben Papier-Zellstoff und Fluff-Zellstoff kann schwefelfreies Organocell-Lignin als Rohstoff für die chemische Industrie eingesetzt werden. Zum Beispiel als

- Emulgator; Stabilisator, Extender
- Bindemittel, Leime, Pelletiermittel
- Reaktionspartner - Phenol-, Furan-, Epoxidharze u.a.
- Niedermolekulare Verbindungen - Vanillin, Syringylaldehyd u.a.

6.1.5.4. FORMACELL

Das Formacell- Verfahren ist eine Weiterentwicklung des Acetocell-Verfahrens. Der Formacell-Aufschluss verwendet Essigsäure, der 5- 10% Ameisensäure zugesetzt werden. Mit diesem Säuregemisch wird das Lignin bei recht hohen Temperaturen (150 – 180 °C) aus dem Holz herausgelöst. Hauptsächliche Delignifizierungsreaktionen sind saure Hydrolysereaktionen und Lösung des Lignins. Da die organischen Säuren bei den Hydrolysereaktionen nicht verbraucht werden, besteht die Möglichkeit der Regenerierung und Wiederverwendung. Die saure Kochung bei hohen Temperaturen führt zu einer sauren Hydrolyse der Polysaccharide und zur Bildung von Monosacchariden und Furfural.

Der Formacell-Prozess eignet sich nach bisher vorliegenden Informationen für die Verarbeitung von Nadel- und Laubholz. Die Gewinnung von Nebenprodukten – schwefel- und alkalifreies Lignin, Furfural – ist möglich.

6.1.5.5. MILOX

Der Milox Aufschluss nutzt die selektiv delignifizierende Wirkung der aus Ameisensäure und Wasserstoffperoxid gebildeten Peroxysäure. Die Peroxysäuren haben die Fähigkeit, mit allen aromatischen Struktureinheiten des Lignins zu reagieren. Infolge der Reaktionen bilden sich phenole Hydroxyle, wodurch die Lösbarkeit des Lignins wesentlich verbessert wird.

Die Reaktionen finden in hochkonzentrierter Ameisensäure statt. Um die hohe Säurekonzentration gewährleisten zu können, müssen die Hackschnitzel vor dem Aufschlussprozess getrocknet werden. Anders als bei der Alkoholextraktion kann die Temperatur beim Milox-Prozess niedrig gehalten werden. Die Peroxysäuren reagieren sehr selektiv mit dem Lignin. Nach Sundquist und Poppius sind die Polysaccharide des Holzes gegen Peroxysäuren ziemlich beständig, so dass man mit einer zufriedenstellenden Ausbeuteselektivität rechnen kann.

Charakteristisch für den Milox-Prozess sind

- Einsatz von Ameisensäure und Wasserstoffperoxid als Aufschlusschemikalien
- 3-stufiger schwefelfreier Aufschlussprozess
- Total chlorfrei Bleiche (TCF)
- Erzeugung von Essigsäure und schwefelfreiem Lignin als Nebenprodukte

Nach dem Milox-Verfahren erzeugter gebleichter Laubholzzellstoff eignet sich sehr gut als Kurzfaserkomponente für die Herstellung von Feinpapieren. Nach dem Milox-Verfahren können auch gut Chemiezellstoffe hergestellt werden.

6.1.6. ILS – Verfahren mit ionischen Lösungen:

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind niedrig schmelzende Salze, die aus Kationen und Anionen aufgebaut sind [24]. Diese Salze besitzen aufgrund der großen Ionen und konformativen Flexibilität eine geringe freie Gibbs-Energie, die thermodynamisch bevorzugt ist. Die dadurch erhaltenen kleinen Gitterenthalpien und große Entropien rufen einen niedrigen Schmelzpunkt hervor [26]. Die Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten von Anionen und Kationen machen ILs so interessant [27]. Diese so genannten Designer Solvents sind biologisch abbaubar [28] und weisen geringe Toxizität auf [29] [30].

ILs werden als alternative Lösemittel für umweltfreundliche, nachhaltige chemische Prozesse gehandelt [31]. Im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösemitteln besitzen sie geringere Hydrophobien [32][33][34], geringe Viskosität [35][36] und eine vergrößerte elektrochemische Stabilität[37]. Sie sind thermisch stabil [38] und nicht entflammbar.

ILs genügen in vielen Punkten den von Anastas erarbeiteten Richtlinien der „Grünen Chemie“ und Nachhaltigkeit [39]. Der Einsatz von ILs vermeidet überflüssige Reaktionsschritte und gewährleistet eine rationale Nutzung der Energie. Ihre Applikation trägt sowohl zur Verbesserung der Sicherheit von Prozessen als auch zur Abfallreduzierung bei.

Im Jahr 2002 fand Rogers et al [40], dass Cellulose in BMIMCl gelöst werden kann. Dies kann als Beginn für den Einsatz von ILs in der Cellulosechemie betrachtet werden. Beim Lösen von Cellulose in IL ist es wichtig, auf die Reinheit der IL zu achten und einen möglichst niedrigen Wassergehalt zu gewährleisten. Der Mechanismus des Lösevorganges ist noch nicht detailliert geklärt. Mikroskopische Untersuchungen des Lösevorganges in unterschiedlichen ILs weisen auf den Ballooning-Effekt hin [41]. Dabei setzt zunächst der Quellvorgang ein, der so genannte Balloon wird gebildet, der bei fortschreitendem Lösevorgang wächst und schließlich zerplatzt. Mit dem „Platzen“ des Balloons setzt das eigentliche Lösen ein. Während des Lösens von Cellulose in der IL treten strukturelle Veränderungen des Biopolymers auf [42]. Rheologische Untersuchungen zeigten, dass IL/Cellulose-Lösungen sich wie Newtonsche Flüssigkeiten verhalten, deren intrinsische Viskosität mit steigender Temperatur fällt [43]. BMIMCl/Cellulose-Lösungen besitzen eine komplexe Viskosität, aber ein besseres dynamisches Modul, als NMMO, welches im Lyocell Verfahren angewendet wird [44].

Cellulose kann sehr einfach aus der IL-Lösung regeneriert werden. Die Rückgewinnung der IL erfolgt unter anderem über einen Anionen-Austausch. Dabei wird eine neue IL gebildet, die das gleiche Kation wie die Ausgangs-IL besitzt [45]. Im einfachsten Fall erfolgt das Recycling der IL durch Abtrennung des Fällungsmittels.

Zum Aufschluss für Fichtenholz wurde von Kantlehner et. al [46].ein neues druckloses Verfahren entwickelt, bei dem 1-5 prozentige Lösungen acider ionischer Flüssigkeiten in organischen Lösungsmitteln als Aufschlussmedien fungieren. Das N, N-Dimethylformamid/Schwefelsäure (1:1)-

Addukt ist eine preiswerte, ionische Flüssigkeit, die, gelöst in Methylglycol, Solketal, Tetrahydrofurfurylalkohol oder Glycamal, Holz besonders effizient aufschließt. Unter optimalen Bedingungen (150 °C, 4 h, w = 1%, Flottenverhältnis 1:5.5) werden beim Aufschluss von Holzspänen in Tetrahydrofurfurylalkohol der Faserstoff (Cellulose Gehalt 90%) mit 50 und das Rohlignin (Ligningehalt 86%, molare Masse 5700 D) mit 25% Ausbeute erhalten. Der Holzaufschluss lässt sich problemlos in den Technikums-Maßstab übertragen. Eine Optimierung der Trenn- und Aufbereitungsschritte ist notwendig, wenn das Verfahren im großtechnischen Maßstab durchgeführt werden soll. Die organischen Lösungsmittel und das der ionischen Flüssigkeit zugrunde liegende Säureamid (zumeist DMF) können destillativ nahezu vollständig zurückgewonnen und erneut verwendet werden. Mit den, in einem Fließdiagramm dargestellten Prozessschritten, lassen sich alle wesentlichen Holzbestandteile (Cellulose, Lignin, Hemicellulose, Harze) gewinnen. Beim Aufschluss qualitativ schlechter Hackschnitzel (Rindenanteile, Pilzbefall) entsteht ein relativ hoher Splitteranteil. Die aus höherwertigen Holzhackschnitzeln gewonnene Rohcellulose ist kurzfasrig (0.3-0.6 mm), auf hohe Weißgrade bleichbar und weist eine enge Faserlängenverteilung auf. Die Hemicellulose wird zum Teil bei den Holzaufschlüssen durch die verwendeten Lösungsmittel derivatisiert. Einige der dabei entstandenen komplexen Oligosaccharidgemische wurden analysiert und hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit bewertet. Aus den wässrigen Hemicellulose-Lösungen lässt sich in Biogasreaktoren Methan gewinnen. Das Lignin bzw. das Gemisch aus Hemicellulose und Lignin eignet sich u.a. zur Herstellung von Hartschaum-Materialien. Die Hemicellulose scheint sich als Nährboden bei biotechnologischen Prozessen zu eignen.

Ein großer Vorteil des Holzaufschlusses mit ionischen Lösungen ist der niedrige Schmelzpunkt das drucklose Verfahren. Drucklose Verfahren verursachen im Anlagen- und Gerätebau deutlich geringere Investitionskosten. Ionische Lösungen sind umweltfreundlich, biologisch abbaubar und nicht entflammbar. Die Aufschlussverfahren mit ionischen Lösungen stecken allerdings noch im Laborstadium. Die Übertragung der bisher positiven Erkenntnisse aus dem Labor müssen schrittweise vom Pilotprojekt über Demonstrationsanlagen zum Industriestandard entwickelt werden.

6.2. HYDROLYSE

Die Holzverzuckerung oder Holzhydrolyse wird häufig mit Verfahren zum Holzaufschluss und vor allem mit der Entwicklung von Verfahren für Bioraffinerien in Verbindung gebracht. Deswegen sollen die Verfahren der sauren Hydrolyse und der enzymatischen Hydrolyse hier kurz beschrieben werden.

Die *saure* Hydrolyse ist eine Hydrolyse mit Säuren. Es gibt hier Verfahren nach Bergius, nach Scholler, nach Madison und weitere Säureverfahren. Im Verfahren nach Bergius durchströmt eine hochkonzentrierte Salzsäurelösung das extrahierte Holz. Die Salzsäure kann durch Vakuumdestillation abgetrennt werden, so dass eine hochviskose Zuckerlösung mit 60–70 % Zuckergehalt und nur etwa 4 % Salzsäuregehalt entsteht. Im Verfahren nach Scholler durchströmt heißes

Wasser mit 1%iger Schwefelsäure bei 170 °C unter Druck das Holz. Die Zuckerlösung besitzt eine Konzentration von ca. 4 %.

Bei der *enzymatischen* Hydrolyse wird die vorbehandelte Cellulose bei 50 °C mit Hefen ca. 5–7 Tage ausgesetzt. Dabei wird die Cellulose zu 80–95 % in Glukose umgewandelt. Bestimmte Enzyme (Cellulasen) und Pilze, Bakterien können Cellulose in Zucker umwandeln. Hierfür ist jedoch vorab immer eine Vorbehandlung des Holzes notwendig, damit die Zellen aufbrechen.

Neben der Glucose entstehen eine Reihe weiterer Nebenprodukte aufgrund der im Holz neben der Cellulose vorhandenen Hemicellulosen und des Lignins. Die Holzzuckerlösungen werden aufgrund dieses hohen Verunreinigungsgrades vor allem zur Vergärung zu Alkohol oder als Nährsubstrat für die Hefefermentation verwendet. Für die Verwendung in der chemischen Industrie muss die Lösung aufwendig gereinigt und entsalzt werden. Die Ausbeute der Verzuckerung von einer Tonne trockenem Laubholz (atro) im Udic-Rheinau-Prozess liegt bei 220 kg kristalliner Glucose, 70 kg kristalliner Xylose, 280 kg Lignin und 220 kg organischen Reststoffen [47].

6.3. Übersicht von Herstellungsverfahren von Regeneratfasern

Regeneratfasern sind Fasern, die aus natürlich vorkommenden, nachwachsenden Rohstoffen über chemische Prozesse hergestellt werden. Dabei handelt es sich vor allem um Zellulosederivate aus Holz. Die überwiegend auf dem Markt vorkommenden Regeneratfasern sind Viskose, Modal, Lyocell und Cupro.

Viskose wird nach dem Viscoseverfahren aus reiner Cellulose hergestellt, die man hauptsächlich aus Eukalyptus-, Buchen- oder Pinienholz, zunehmend aber auch aus Bambus gewinnt. Modal wird nach einem modifizierten Viscoseverfahren hergestellt, bei dem ausschließlich Cellulose aus Buchenholz Verwendung findet, weshalb Fasern dieses Typs im trockenen wie nassen Zustand eine höhere Festigkeit als Viskose aufweisen. Lyocell wird in einem Nassspinnverfahren aus Cellulose hergestellt, die man zuvor mit Hilfe von N-Methylmorpholin-N-oxid-Monohydrat als Lösungsmittel verflüssigt hat. Die Faser zeichnet sich durch sehr hohe Trocken- und Nassfestigkeit aus. Cupro wird ebenfalls aus Cellulose, nur nach dem Kupferoxid-Ammoniak-Verfahren, hergestellt [48].

6.3.1. VISKOSE

Als Ausgangsmaterial für die Viskosefaserherstellung dient Chemiezellstoff, der durch chemische Aufschlussverfahren aus verschiedenen Holzsorten von Buchen, Fichten, Eukalyptus, Pinien, Bambus, einjährigen Faserpflanzen oder Baumwollintere gewonnen wird. Diese Zellstoffqualität unterscheidet sich von dem Zellstoff für die Papierherstellung dadurch, dass die Kettenlänge der Cellulosemoleküle kürzer und die Reinheit höher ist. Der Zellstoff für die Viskoseproduktion ent-

hält weniger Restlignin und weniger Hemizellulosen, bzw. Pentosane. Er hat eine bessere Reaktivität gegenüber Natronlauge und Schwefelkohlenstoff und eine bessere Löslichkeit in Natronlauge nach erfolgter Xanthogenierungsreaktion.

Für die Herstellung der Viskosefasern nach dem klassischen Viskoseverfahren muss eine Spinnlösung, die Viskose, erzeugt werden. Dazu werden die aus der Zellstoffherstellung gelieferten Zellstoffbögen zunächst in einer wässrigen Natronlauge (NaOH) eingeweicht. Dabei quillt die Cellulose (Merzerisierung) und wird in Alkalicellulose umgewandelt. Die aufgequollenen Alkalicellulosebögen werden abgepresst und anschließend mechanisch in feine Partikel zerfasert, um die Oberfläche zu vergrößern und damit die spätere Umsetzung der Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff schneller und gleichmäßiger ablaufen zu lassen. Die zerkleinerte Alkalicellulose wird danach in einen speziellen Behälter einer sogenannten Vorreife (auch als Alterung bezeichnet) unterzogen. Bei konstanter Temperatur und Luftfeuchtigkeit wird unter Einfluss von Luftsauerstoff der Polymerisationsgrad der Cellulose herabgesetzt, um damit später eine spinnfähige Viskosität der Spinnlösung einstellen zu können. Auf die vorgereiften Alkalicellulosepartikel lässt man Schwefelkohlenstoff (CS₂) einwirken. Dabei entsteht Natriumxanthogenat (Xanthat). Das orangegelbe Xanthat bildet in wässriger, verdünnter Natriumhydroxid-Lösung eine viskose Lösung. Aus dieser Zustandsbeschreibung der Lösung in diesem Reaktionsstadium leiten sich die Bezeichnungen Viskose-Lösung, und letztendlich Viskosefaser ab. Die Spinnlösung mit einer Konsistenz ähnlich der von warmem Honig, wird zwei- bis dreimal filtriert. Bei den aufeinander folgenden Filtrationen werden immer sorgfältiger die festen Verunreinigungen und die gequollenen, nicht vollständig gelösten Polymerteilchen aus der Lösung entfernt. Die verbleibenden Teilchen dürfen nicht größer als die Spindüsenlöcher sein, um die spätere Filamentbildung nicht zu gefährden. Ebenfalls werden durch Vakuumeinwirkung Luftbläschen beseitigt. Es folgt die Nachreife der Viskose-Lösung über einen längeren Zeitraum in speziellen Behältern. Im Gegensatz zur Vorreife, verringert sich dabei der Polymerisationsgrad nur noch wenig. Ziel der Nachreife ist vielmehr eine vollkommen gleichmäßige Viskoselösung. Um ein besseres Durchmischen zu erreichen, wird die Lösung im Reifebehälter oft bewegt. Während der Reife wird das Cellulosexanthogenat allmählich hydrolysiert, wodurch der Veresterungsgrad abnimmt. Es erfolgt meist eine weitere Filtration und Entlüftung der Spinnlösung. Gleichzeitig wird auch Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf abgesaugt. Die fertige Spinnlösung wird über eine Rohrleitung dem Spinnkessel zugeführt [49][50][51].

Abbildung 11 zeigt vereinfacht das Verfahren. Aus Holz wird durch ein ausgewähltes Holzaufschlußverfahren Zellstoff gewonnen. Der Zellstoff wird wie beschreiben umgewandelt und muss reifen. Es entsteht eine honigartige Masse (Viskose), die durch mikrofeine Düsen gepresst wird. Die Fasern werden ausgesponnen. Die Herstellung erfolgt heute in der Regel in möglichst geschlossenen Kreisläufen. Das heißt, dass die Abwasser- und Emissionsbelastung stark minimiert

wird und Nebenprodukte wie Natriumsulfat für die weitere Verwendung in der Waschmittelindustrie, der Glasindustrie und Lebensmittelindustrie gewonnen werden. Die eingesetzten Chemikalien werden in einem aufwendigen Verfahren zur Wiederverwendung zurückgewonnen.

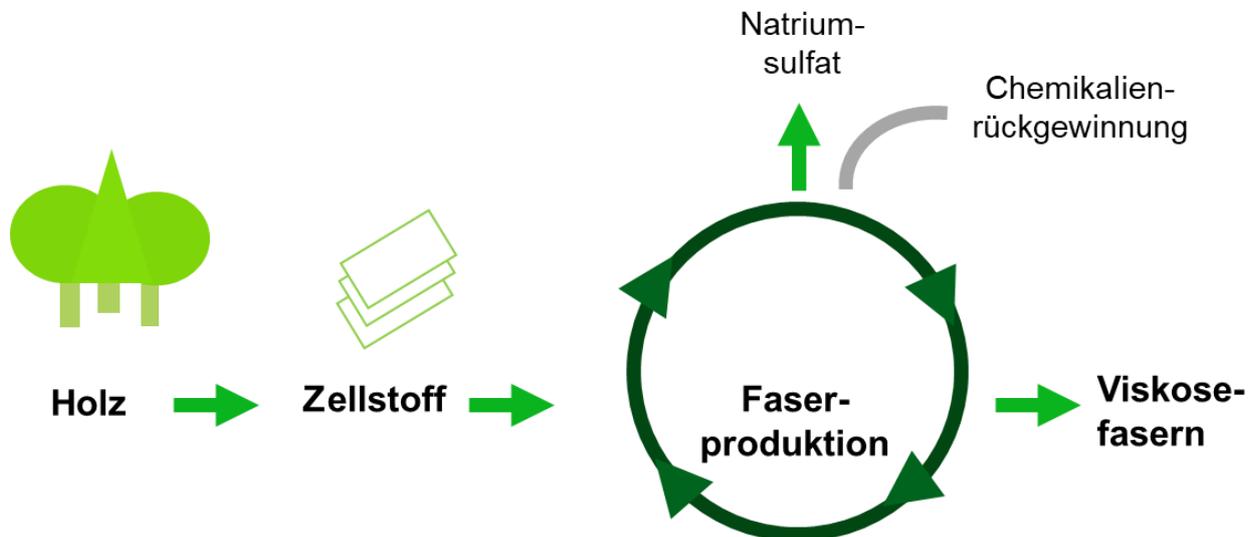


Abbildung 11 – Viskoseverfahren

Quelle: .bwc 2018, verändert nach Lenzing 2017

6.3.2. LYOCELL-Verfahren

Die Cellulose wird aus dem Rohstoff Holz extrahiert. Der so gewonnene Zellstoff wird zerkleinert und anschließend mit N-Methylmorpholin-N-oxid (NMNO), einem nicht toxischen Lösungsmittel, und Wasser in einem Rührkessel vermischt. Im Rührkessel wird unter Vakuum und erhöhter Temperatur ein Teil des Wassers aus der Pulpe entfernt. Sobald der Wassergehalt auf einen bestimmten Wert gesunken ist, löst sich die Cellulose und bildet eine Spinnlösung, die filtriert und anschließend durch Spinndüsen gepresst wird. Die so geformten Filamente werden in einem Bad mit wässriger NMNO-Lösung ausgefällt und als Faserkabel zusammengefasst. Je nach Anwendung folgen weitere Behandlungsschritte wie Reinigen, Avivieren und Trocknen, Kräuseln und Schneiden. Gegenüber anderen Cellulose-Regeneratfasern wie Viskose gilt der Herstellungsprozess aufgrund des umweltschonenden Lösungsmittels und eines geschlossenen Stoffkreislaufs als deutlich weniger umweltbelastend (Produktionsprozess von Tencel und Lenzing-Lyocell). Die Faser wird in vielen Bereichen genutzt, etwa für die Herstellung von jeansähnlichen Stoffen, Blusenstoffen, Funktionstextilien im Sportbereich, für Arbeitsbekleidung, Unterwäsche und Bettartikel sowie als Nonwovens-Produkt (Vliesstoff) für Hygiene- und Kosmetikartikel. Außerdem findet die Faser Verwendung bei Textilien im medizinischen Bereich und für Industrieprodukte. Lyocell ist eine modifizierte Cellulose-Faser und entsprechend durch Mikroorganismen biologisch abbaubar. Der biologische Abbau im Boden, im Kompost und auch im Seewasser ist nach Angaben von Lenzing nach den gültigen Richtlinien EN 14046 (2003) und ISO 14855 (2005) geprüft und

durch ein Vinçotte-Siegel zertifiziert. Auf der Basis von Zerfallsexperimenten konnte ein Gewichtsverlust und damit ein biologischer Abbau von Lyocell-Geweben von etwa 75 % innerhalb von 60 Tagen nachgewiesen werden, womit der biologische Abbau schneller ablief als bei den biologisch abbaubaren Kunststoffen PHBV, PBS und PLA sowie verschiedenen Kompositen aus diesen Materialien mit Lyocellfasern. Lenzing selbst gibt eine Zerfalldauer von 100 % in 16 Wochen an[52][53].

Abbildung 12 zeigt vereinfacht den Ablauf des Lyocell-Verfahrens. Wie beim Viskoseverfahren wird zuerst Zellstoff in einem ausgewählten Holzaufschlußverfahren gelöst. Mit Hilfe des organischen Lösungsmittel N-Methylmorpholinnoxid (NNMO) wird die Cellulose aus dem Zellstoff herausgelöst. Dieser physikalische Lyocell-Prozess ist einfacher als der Viskoseprozess und benötigt nur zwei Verfahrensstufen. Die Lösungsmittel werden auch in diesem Prozess in einem geschlossenen Kreislauf zu mehr als 99 Prozent zurückgewonnen und dem Produktionsprozess immer wieder zugeführt. Auch das Prozesswasser wird im geschlossenen Kreislauf immer wieder verwendet.

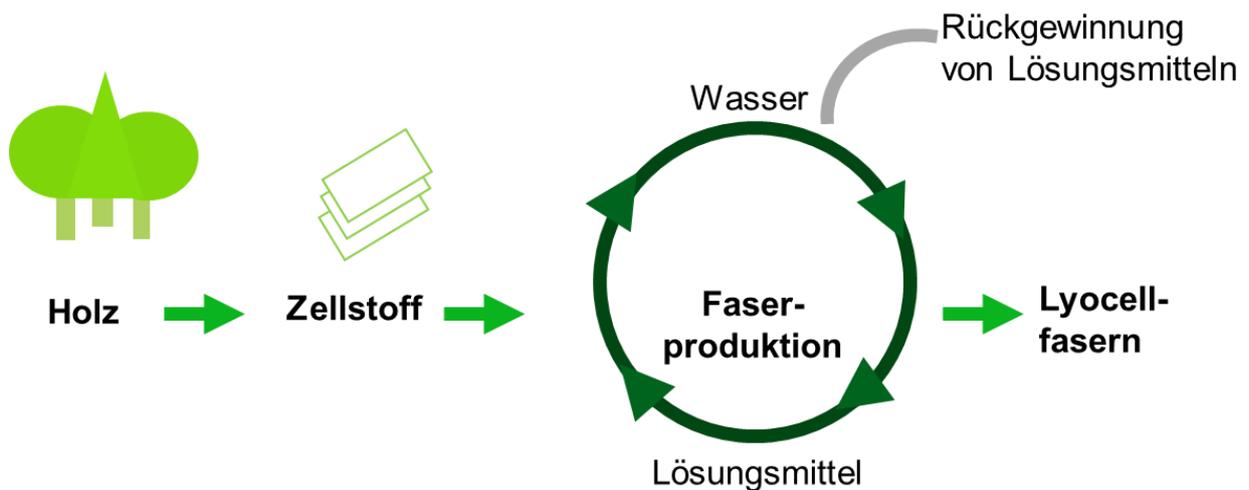


Abbildung 12 - Lyocellverfahren

Quelle: .bwc 2018, verändert nach Lenzing 2017

Tencel ist der Markenname der Lenzing AG für den Faserstoff Lyocell. Wie in Abbildung 13 gezeigt, unterscheiden sich Tencel und Lyocel leicht in einigen Schritten des Verfahrens.

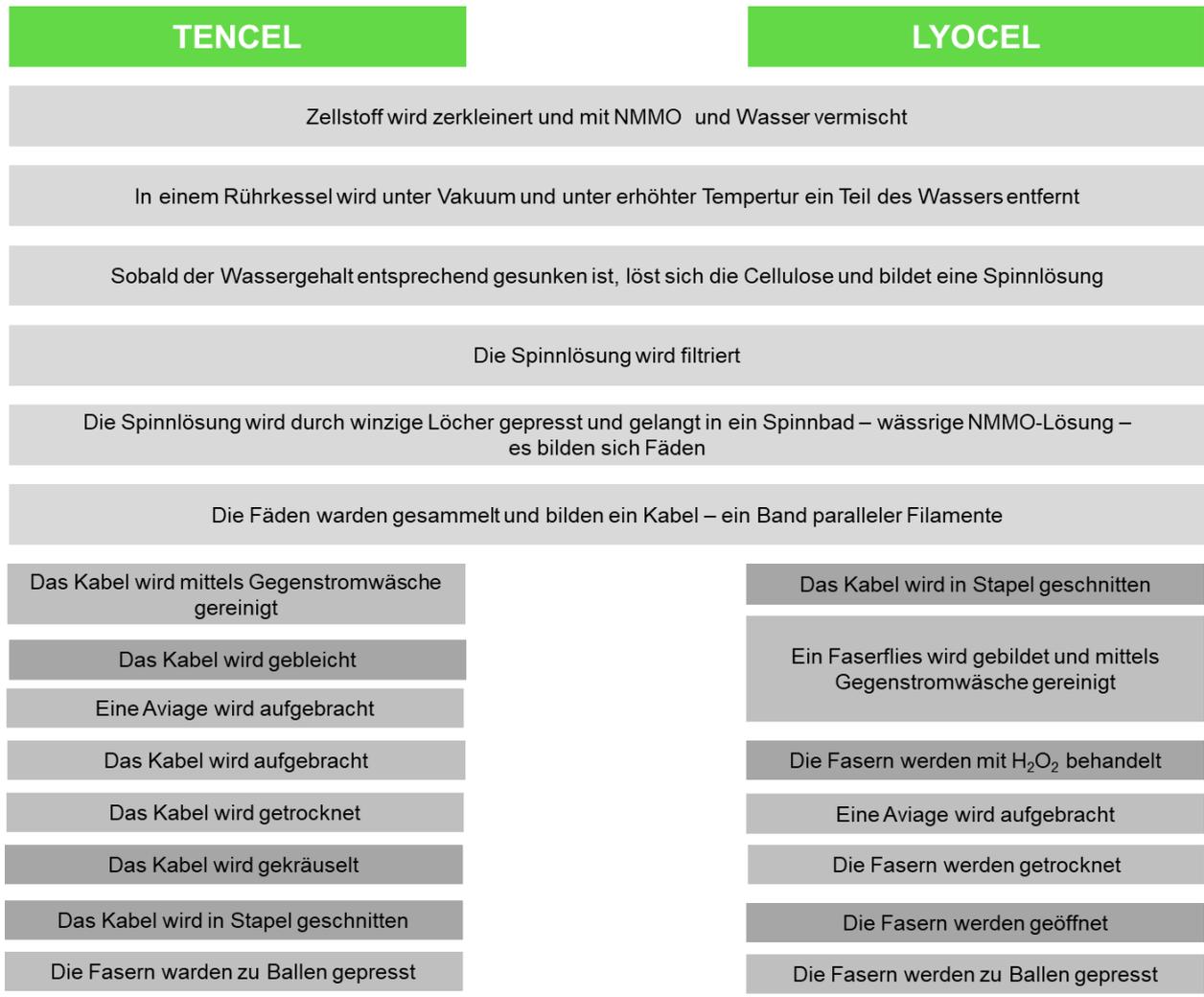


Abbildung 13 - Tencel und Lenzing Lyocel Prozess

Quelle: Lenzing 2017

6.3.3. CUPRO-Verfahren

Cupro wird nach dem Kupferoxid-Ammoniak-Verfahren (Cuoxam-Verfahren) hergestellt. Bei diesem Verfahren wird Chemiezellstoff in einer ammoniakalischen Lösung von Tetraamminkupfer(II)-hydroxid aufgelöst. Es entsteht eine zähflüssige Lösung, die 4 % Kupfer, 29 % Ammoniak und 10 % Cellulose enthält. Wird diese Flüssigkeit durch Spinnndüsen in warmes Wasser gepresst, das schnell fließt, fällt die Cellulose als sehr feiner Faden aus (Streckspinnverfahren). Die Kupferionen werden über Ionenaustauscher entfernt und die Fasern mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen.

6.4. Stand der Entwicklung

Die zurzeit weltweit angewandten Holzaufschlussverfahren sind erprobte, zuverlässige Verfahren, die den Unternehmen eine weitestgehend risikofreie Zellstoffproduktion ermöglichen. Dies ist nach wie vor der überwiegenden Nachfrage nach Cellulose für die Herstellung von Papier geschuldet. Unter den Schwefelaufschlussverfahren ist das Sulfatverfahren weiter auf dem Vormarsch. Aber auch die Sulfitverfahren, besonders in ihren modernen weiterentwickelten Varianten weisen spezifische Vorteile auf.

Verfahren	Vorteile	Nachteile
Sulfitverfahren	sehr große Prozessflexibilität hohe Ausbeute bei Nadelhölzern keine starke Geruchsbelästigung gut bleichbare Zellstoffe	harzreiche Hölzer schlecht aufzuschließen empfindlich gegen Rinde, Ast- und Kernholz niedrige Ausbeuten bei Laubhölzern schlechte Festigkeiten
Sulfatverfahren	alle Holzarten möglich hohe Festigkeiten kurze Aufschlusszeiten Extraktstoffanteile im Stoff gering	störende Emissionen, H ₂ S und Mercaptane niedrige Ausbeuten bei Nadelholz niedrige Weißgrade benötigt intensive Bleiche

Tabelle 2 - Vor- und Nachteile von Schwefelaufschlussverfahren

Quelle: E. Gruber: Grundlagen der Zellstofftechnologie [12].

Verschiedene Varianten des Sulfitverfahrens werden heute noch anwendungsspezifisch eingesetzt und zeigen hier auch ihre Vorteile gegenüber einem standardisierten Sulfat-Prozess.

Verfahren	Besondere Anwendungen
Saures Sulfit	Chemiezellstoff, Tissue, Graphische Papiere
Bisulfit	Graphische Papiere
Neutralsulfit AQ-Sulfit	Wellpappe Kraft-ähnlicher Zellstoff
Alkalisulfit	Kraft-ähnlicher Zellstoff
Zweistufige Sulfitverfahren	
Stora	Fettdichte Papiere
Sivola	Chemiezellstoff

Tabelle 3 - Varianten des Sulfit-Prozesses mit spezifischen Anwendungen

Quelle: E. Gruber: Grundlagen der Zellstofftechnologie[12].

Ähnlich verhält es sich mit alternativen Holzaufschlussverfahren. Sie kommen bisher großtechnisch aufgrund des in der Vergangenheit fehlenden Marktes nicht zur Anwendung. Künftig vielversprechende Anwendungen für die Bestandteile aus Holz und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften machen die Untersuchung alternativer Holzaufschlussverfahren nach Eigenschaften und Qualität der aufgeschlossenen Bestandteile besonders interessant.

Bekannt ist, dass bereits Ende des 19. Jahrhunderts eine Reihe von Arbeiten zur alkoholischen Extraktion des Lignins aus Holz veröffentlicht wurde. Wenig später wurden Verfahren zur Delignifizierung von Holz mit organischen Säuren beschrieben. Heute kennen wir Aufschlüsse z.B. mit Lösungsmitteln unter dem Namen Organosolv, sogenannte alkoholische Solventverfahren mit Methanol CH_3OH und Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, eine Kombination aus Sulfit und Lösungsmitteln als ASAM-Verfahren (Alkali-Sulfit-Anthrachinon-Methanol), Aufschlüsse mit organischen Säuren wie Essigsäure und Ameisensäure und alkalische Aufschlüsse mit Ammoniak und Ethanolamin. Dazu kommen Verfahren wie der Heißwasser-Explosions-Aufschluss, der Heißwasser-Dampf-Aufschluss und der Ammoniak-Aufschluss. Beim Einsatz von in der Natur vorkommenden Enzymen werden in der Regel zunächst die Polyosen, dann erst die Cellulose und zuletzt das Lignin angegriffen. Die biologisch enzymatische Holzverzuckerung kann durch das Verfahren der "Steam Explosion" beschleunigt werden. Dabei wird der Rohstoff auf Temperaturen von ca. 200 °C unter Druck erhitzt. Bei einer anschließenden schlagartigen Entspannung zerreißt die Cellulosefaser. Durch die Druckentspannung werden die Fasern für eine enzymatische Hydrolyse, d. h. einer Zerlegung in ihre einzelnen Zuckerbestandteile erst richtig zugänglich.

Seit einigen Jahren halten Versuche zum Holzaufschluss mit flüssigen Salzen, auch ionische Lösungen genannt, Einzug in die Chemielabore und Fabriken. Im Unterschied zu bekannten Lösemitteln basieren sie auf geladenen Bausteinen, positiven und negativen Ionen. Die Substanzen sind schon seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt. Erst in den Neunzigerjahren erlangten Flüssigsalze vermehrte Aufmerksamkeit. Es handelt sich um flüssige Salze, die Strom und Wärme leiten, quasi nicht verdampfen und daher auch nicht brennen. Sie sind elektrochemisch äußerst stabil und besitzen darüber hinaus hervorragende Lösungseigenschaften. Das macht sie als Lösungsmittel für besonders widerspenstige Verbindungen wie Cellulose interessant. Ebenso wie gewöhnliches Kochsalz (Natriumchlorid) bestehen Flüssigsalze aus positiv und negativ geladenen Teilchen, den Ionen. Doch während Kochsalz erst bei 800 Grad Celsius schmilzt - einer Temperatur, bei der Cellulose längst verbrannt wäre -, sind ionische Flüssigkeiten schon bei weniger als 100 Grad, oft sogar bereits bei Raumtemperatur flüssig. Das liegt an der Form der Ionen: Flüssige Salze werden aus riesigen, möglichst asymmetrischen geladenen Molekülen zusammengesetzt, deren gegenseitige Anziehungskraft viel schwächer ist als die zwischen den kleinen Natrium- und Chloridionen im Kochsalzkristall. Besonders attraktiv ist, dass sich die ionischen Flüssigkeiten maßschneidern lassen. Mit der Wahl des positiven Kations - zum Beispiel organische Stickstoffverbindungen wie Ammonium oder Imidazolium - lassen sich die Stabilität

und die physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Zähflüssigkeit oder Dichte bestimmen. Als negative Anionen kommen organische oder anorganische Teilchen, beispielsweise Chlorid oder Iodid, in Frage. Sie sind für die Chemie zuständig, also für die Reaktivität und Funktionalität der Substanz. Als der Chemiker Robin Rogers von der University of Alabama im Jahr 2002 herausfand, dass flüssige Salze Cellulose lösen, akquirierte BASF die Exklusivlizenzen der US-amerikanischen Hochschule. Denn mit den ionischen Flüssigkeiten kann die Pflanzenfaser direkt und damit schneller und in höherer Konzentration gelöst werden als mit den bisher verwendeten Chemikalien. Mindestens ebenso wichtig ist, dass keine giftigen oder brennbaren Hilfsstoffe nötig sind. Die Flüssigsalze selbst verbreiten keine gesundheitsschädlichen Dämpfe und sie lassen sich prinzipiell recyceln. Das macht sie zu einem hervorragenden Lösungsmittel, nicht nur für Cellulose. Derzeit arbeiten verschiedenste Forscher und Entwickler bei BASF, an Instituten in Finnland, Schweden und Deutschland daran, die optimale Substanz für die Celluloseverarbeitung zu finden. Das ist gar nicht so einfach. Es gibt nämlich zumindest in der Theorie 10^{18} (das ist eine Eins mit achtzehn Nullen) verschiedene Flüssigsalze. Bisher nutzen die Entwickler nur einige Handvoll gut bekannter Grundsubstanzen, die sie durch geschicktes Kombinieren und Anhängen spezieller Moleküle ihren jeweiligen Bedürfnissen anpassen. Für die Faserproduktion sollten die Salze ungiftig, geruchlos, einfach zu recyceln und bei Temperaturen zwischen 20 und 200 Grad Celsius flüssig sein. Sie dürfen die Cellulose nicht zerstören und natürlich muss das neue Verfahren mit den herkömmlichen Methoden konkurrieren können - sowohl im Hinblick auf die Faserqualität als auch auf die Kosten. Die beschriebenen Holzaufschlussverfahren eignen sich in unterschiedlicher Form und unterschiedlichem Ausmaß je nach Produkthanforderung für den Einsatz von Nadelholz, Laubholz und Einjahrespflanzen. Folgende Gegenüberstellung gibt einen einfachen Überblick über die wesentlichen Unterschiede. Tabelle 3 gibt in der Reihenfolge eine Übersicht über die in der Praxis erprobten Verfahren, Verfahren, die in Demonstrationsanlagen und Pilotanlagen geprüft werden sowie Verfahren, die sich noch im Laborstadium befinden.

Verfahren	Rohstoffe	Aufschlussmedien	Produkt - Eigenschaften
Holzschliff	NH	Wasser, Schleifstein	Papierherstellung
TMP, CTMP	NH	Refiner	Papierherstellung
Sulfat	NH, LH, EJP	Natronlauge Natriumsulfid	Papier- Chemie-, Fluffzellstoff Tallöl, Terpentine
Sulfit	NH, LH, harz- und kieselsäurearme Hölzer	Calciumhydrogensulfit, Magnesiumbisulfit	Chemie-, Fluffzellstoff, Papierzellstoff
Organocell	NH, LH, EJP	Alkohol, Natronlauge	Papierzellstoff, Lignin
Asam	NH, LH, EJP	Atriumsulfid, Alkohol	Papierzellstoff, Chemiezellstoff
Formacell	NH, LH, EJP	Essig-, Ameisensäure	Papierzellstoff, Chemiezellstoff, Lignin, Furfural
Milox	EJP	Ameisensäure, Wasserstoffperoxid	Papierzellstoff, Chemiezellstoff
Organosolv	LH, Buche (NH schwierig)	Ethanol	sehr reines Lignin, Zucker, Zellstoffe mit hohem Ligninanteil und relativ wenig Hemicellulose
Ionische Lösungen	NH, LH, EJP	Flüssige Salze – ionische Lösungen	Papierzellstoff, Chemiezellstoff, Lignin, Zucker, Aromen
Enzyme	NH, LH, EJP	ligninolytische Enzyme (LE) und cellulolytische Enzyme, z.B. Cellulase	nach dem Aufschluss wird die Cellulose enzymatisch weiter zu Glucose hydrolysiert
Steam Explosion	NH, LH, EJP	Dampf, Druck	Beschleunigung der biol. enzymatischen Holzverzuckerung

NH = Nadelholz, LH = Laubholz, EJP = Einjahrespflanzen

Tabelle 4 - Übersicht Holzaufschlussverfahren, geeignete Holzarten und Produkteigenschaften

werden, besser zugänglich zu machen. Solche Enzym-Mischungen können auch zur Vorbehandlung von Hackschnitzeln benutzt werden, wodurch die Holzstruktur flexibler wird, und Mahlenergie bei der mechanischen Defibrillierung eingespart werden kann (E. Gruber, 2011)

Enzyme wirken sehr spezifisch auf bestimmte Bindungen, wovon man in der Biotechnologie Gebrauch macht. Da Kohlenhydrate leichter zu spalten sind als Lignin, werden durch die verschiedenen in Natur vorkommenden Enzyme in der Regel zunächst die Polyosen, dann erst die Cellulose und zuletzt das Lignin angegriffen. Beim Holzaufschluss möchte man aber gerade ausschließlich das hartnäckige Lignin abbauen. Nur wenige Enzyme sind bisher bekannt, die Lignin selektiv spalten. Es handelt sich durchwegs um Oxidoreduktasen. Dazu gehören:

- Laccase: eine Polyphenoloxidase, die das Lignin oxidativ spaltet.
- Mangan-Peroxidase: benötigt Mn^{2+} -Ionen die zu Mn^{3+} oxidiert werden. Diese spalten wiederum recht selektiv das Lignin auf oxidativem Weg und werden selbst dabei wieder reduziert.
- Lignin-Peroxidase(Ligninase): dieses Enzym benötigt H_2O_2 zur Oxidation des Lignins. Das eigentliche Oxidationsmittel ist hier Wasserstoff-Peroxid.

Nicht verwechselt werden dürfen Holzaufschlussverfahren mit der enzymatischen Hydrolyse. Hier handelt es sich um eine Methode der Holzverzuckerung mit Unterstützung von Enzymen zur weiteren Herstellung (Fermentierung) von Ethanol.

6.5. Technischer Vergleich

Aus der vorausgegangenen Beschreibung zum Stand der Entwicklung geht deutlich hervor, dass sich die betrachteten Holzaufschlussverfahren in ihrem Entwicklungsstad zum Teil wesentlich unterscheiden. Die Unterschiede in der Entwicklungsphase beeinträchtigen selbstverständlich die Aussage des Vergleichs.

Am Beispiel des ILS-Verfahrens und des modifizierten Sulfatverfahrens kann die Feststellung am besten veranschaulicht werden. Während der ILS-Prozess noch in der Laborphase bzw. in den Anfängen des Pilot-Tests steckt und verschiedene Fragen – zum Beispiel die großtechnische Umsetzung – noch nicht geklärt sind, steht mit dem modifizierten Sulfat-Prozess ein Aufschluss zum Vergleich, der sich weltweit in einer Vielzahl von Produktionsanlagen bewährt hat. Wenigen bis zu fehlenden Informationen auf der einen Seite stehen also große Mengen gesicherter und detaillierter Informationen aus dem Produktionsbetrieb gegenüber. Im technischen Vergleich werden sowohl prozesstechnische als auch technologische Merkmale der einzelnen Prozesse gegenübergestellt. Für diese Gegenüberstellung wurde die Tabellenform gewählt. Die ergänzende technische Einschätzung der Verfahren wurde anhand der Maßstäbe auf den Produkt- und Rohstoffmärkten vorgenommen.

	KRITERIUM	ORGANOCELL	FORMACELL
1	Phys.-chem. Grundprinzip	Kombination von Alkohol- und Soda - Aufschluss	Aufschluss mit organischen Säuren
2	Verwendung von Schwefelverbindungen	nein	nein
3	Rohstoffe	NH, LH, EJP	NH, LH, EJP
4	Holzvorbehandlung	keine	Trocknung der Hackschnitzel
5	Einsatz wesentlicher Aufschlusschemikalien	<ul style="list-style-type: none"> - Natriumhydroxid 23-25% - Anthrachinon 0,5 % - Methanol 33 – 50% (bezogen auf atro Holz) 	<ul style="list-style-type: none"> - Essigsäure-Ameisensäure-Gemisch (85%ig) - Ameisensäureanteil 5-10%
6	Aufschlussparameter <ul style="list-style-type: none"> - Temperatur - Druck - Dauer 	<ul style="list-style-type: none"> - 160-170 °C - 13 bar - 120 min 	160 – 180 °C 60 – 120 min
7	Aufschlussgrad (Kappa)	18-20	2- 10
8	Ausbeute	41-45 %	45 . 48 %
9	Zellstoffarten	Papierzellstoff Fluff-Zellstoff Chemiezellstoff	Papierzellstoff Chemiezellstoff
10	Nebenprodukte	Lignin	Lignin, Furfural
11	Apparative Umsetzung	gelöst	Nicht gelöst
	Aufschlussreaktor	Kontinuierlicher Kocher mit Waschzone	Semikontinuierliches System, Extraktionssystem aus mehreren hintereinander geschalteten Kochern
12	Spezielle Einflüsse auf die apparative Lösung	<ul style="list-style-type: none"> - Hoher Druck im Aufschluss-system - Verwendung von Alkohol 	<ul style="list-style-type: none"> - Korrosiver Angriff bei hohen Temperaturen - Dichtungsproblem bei Aufbereitung und Bleiche des Zellstoffs in hochkonzentrierter Essig/Ameisensäure
13	Spezifischer Prozesswasserbedarf	ca. 56 m³/t (Kelheim)	0 m³/t
14	Spezifischer Energiebedarf	Wärmeenergie: ca. 18,8 GJ/t Elektroenergie: ca. 1000kWh/t	unklar

Tabelle 6 - Vergleich prozesstechnischer/technologischer Hauptmerkmale

	KRITERIUM	MILOX	SULFAT
1	Phys.-chem. Grundprinzip	Ameisensäure-Peroxid-Aufschluss	Alkalischer Aufschluss
2	Verwendung von Schwefelverbindungen	nein	ja
3	Rohstoffe	LH	NH, LH, EJP
4	Holzvorbehandlung	Trocknung der Hackschnitzel	keine
5	Einsatz wesentlicher Aufschlusschemikalien	<ul style="list-style-type: none"> - Ameisensäure, 83%ig - Wasserstoffperoxid 3,5-4,0% (bezogen auf t lutro Zellstoff) 	<ul style="list-style-type: none"> - Aktives Alkali 24% (NaOH+Na₂S bez. auf atro Holz) - Sulfidität 30..35...40%
6	Aufschlussparameter <ul style="list-style-type: none"> - Temperatur - Druck - Dauer 	<ul style="list-style-type: none"> - 60-80 °C/90-110 °C - bis 4 bar - 300 min 	<ul style="list-style-type: none"> - 170-175 °C (NH) - 8 bar - 60-90 min
7	Aufschlussgrad (Kappa)	30-35	10-20
8	Ausbeute	ca. 44-46%	ca. 41 – 45%
9	Zellstoffarten	Papierzellstoff Chemiezellstoff	Papierzellstoff Fluff-Zellstoff Chemiezellstoff
10	Nebenprodukte	Lignin, Furfural	Tallöl, Terpentin
11	Apparative Umsetzung	gelöst, nicht gebaut	gelöst, bewährt
	Aufschlussreaktor	diskontinuierlich	kontinuierlich oder diskontinuierlich möglich
12	Spezielle Einflüsse auf die apparative Lösung	Konventionelle, bewährte Ausrüstung	keine besonderen Anforderungen
13	Spezifischer Prozesswasserbedarf	15-20 m ³ /t	5-15 m ³ /t
14	Spezifischer Energiebedarf	Wärmeenergie: ca. 17,6 GJ/t Elektroenergie: ca. 752kWh/t	Wärmeenergie: ca. 13,6 GJ/t Elektroenergie: ca. 750 kWh/t

Tabelle 7 – Vergleich prozesstechnischer/technologischer Hauptmerkmale

6.5.1. Technische Einschätzung der Aufschlussverfahren

Die ergänzende technische Einschätzung der Verfahren wurde anhand der Maßstäbe auf den Produkt- und Rohstoffmärkten vorgenommen. Als Maßstab wurden die technisch bewährten Verfahren des Sulfat- und Sulfit-Aufschlusses verwendet.

ORGANOCELL

- Der Organocell - Prozess kann prinzipiell Nadelhölzer aufschließen. Im großtechnischen Betrieb gab es zwar Probleme, die aus heutiger Sicht lösbar sind.
- Hinsichtlich der Holzaufbereitung stellt das Verfahren keine besonderen Anforderungen.
- Die Ausbeute ist niedrig und liegt im Rahmen der der Ausbeute des Sulfatverfahrens
- Die Fragen der Chemikalienrückgewinnung sind gelöst. Im Vergleich zum Sulfat-Verfahren ist zusätzlich eine Anlage zur Methanolrückgewinnung notwendig.
- Besondere Anforderungen an die Anlagen resultieren aus dem hohen Druck im Aufschlusssystem und aus der Verwendung von Alkohol. Die Verwendung von Alkohol verlangt geschlossene Systeme und Explosionsschutzmaßnahmen.
- Der spezifische Wasser- und Energieverbrauch liegt relativ hoch. Daran müsste noch gearbeitet werden.

ORGANOSOLV

Als Organosolv-Verfahren sind eine Reihe von Aufschlußverfahren mit organischen Lösungsmitteln untersucht und entwickelt. Aufgrund der Vielfalt und Modifikationen der Verfahren wurde es nicht zusätzlich in den tabellarischen Vergleich aufgenommen.

- Der Organosolv-Prozess als Aufschlußverfahren mit Methanol steht für den Aufschluss von Laubhölzern. Der Aufschluss von Nadelholz gestaltet sich schwierig.
- Das Verfahren hat in Pilot- und Demonstrationsanlagen seine Reife für die großtechnische Umsetzung bewiesen.
- Das Hackgut muss vor dem Kochen aufbereitet werden
- Die Ausbeuten sind gut und liegen je nach Verfahren auch über den Ausbeuten des Sulfat-Verfahrens. Man Zellstoffe mit noch hohem Ligninanteil und relativ wenig Hemicellulose
- Der Vorteil des Verfahrens liegt in der Bereitstellung von sehr reinem und schwefelfreiem Lignin und Zuckern aus den Polyosen.

FORMACELL

Das technisch nicht ausgereifte Verfahren lässt noch viele Fragen offen.

- Das Verfahren schließt das Rohmaterial mit Hilfe organischer Säuren ohne Verwendung anorganischer Chemikalien auf.
- Das Verfahren eignet sich für den Aufschluss von Nadelholz, Laubholz und Einjahrespflanzen
- Das Niveau der Zellstoff-Qualität von Langfaser-Sulfatzellstoff wird nicht erreicht
- An die Vorbehandlung des Holzes in Bezug auf Entrindung, Hacken, Sortieren wird kein höherer Anspruch als beim Sulfat-Verfahren gestellt. Ein zusätzlicher Aufwand entsteht allerdings durch die notwendige Trocknung des Hackguts vor dem Aufschluss.
- Die Zellstoff-Ausbeute liegt mit 45% im oberen Bereich des Sulfat-Verfahrens
- Am Verfahren zur Chemikalienrückgewinnung muss noch gearbeitet werden

- Der spezifische Wasserverbrauch liegt theoretisch bei 0 m³.
- Aufgrund der hohen Korrosionsgefahr bei hohen Temperaturen und den Dichtungsproblemen an rotierenden Ausrüstungen in hochkonzentrierter organischer Säure bestehen für die Umsetzung im großtechnischen Analgenbau noch viele Fragen in Bezug auf Funktionssicherheit, Investitionsaufwand, technische Risiken und Investitionsaufwand.

MILOX

Der Milox-Prozess schließt den Faserrohstoff mit Hilfe von Ameisensäure und Wasserstoffperoxid auf.

- Das Verfahren eignet sich besonders für den Aufschluss von Laubholz.
- Milox verlangt die Trocknung der Hackschnitzel vor dem Aufschluss.
- Das Verfahren läuft unter relativ niedrigen Temperaturen und erzeugt gut bleichbaren Zellstoff
- Die Ausbeute liegt etwas unter den Werten von einem Laubholz-Sulfatzellstoff
- Fragen der Chemikalienrückgewinnung sind im Milox-Verfahren gelöst
- Die apparative Umsetzung des Verfahrens ist gelöst, wurde jedoch großtechnisch bisher nicht umgesetzt
- Der spezifische Wasserbedarf einer Milox-Fabrik wird etwas über dem einer modernen Sulfatzellstofffabrik liegen.

SULFAT

Der Sulfat-Prozess ist großtechnisch etabliert.

SULFIT

Der Sulfit-Prozess ist großtechnisch etabliert.

ILS

Der Holzaufschluss mit ionischen Lösungen steckt noch in den Kinderschuhen des Laborstadiums. Die Ergebnisse aus den Laborversuchen sind allerdings vielversprechend:

- Niedrige Temperaturen und druckloses Verfahren führen zu einem deutlich geringeren Aufwand für Anlagen- und Gerätebau
- Geringerer Investitionsaufwand ermöglicht den Bau von kleinen und dezentralen Anlagen mit spezifischer Ausrichtung auf die Produkthanforderungen
- Grüne Chemie: umweltfreundliches Verfahren
- Ionische Lösungen sind biologisch abbaubar
- Es können Nadelholz und Laubholz aufgeschlossen werden.
- Es ist geeignet für die Erzeugung von Papierzellstoff und Chemiezellstoff
- Geringer Wasserverbrauch
- Cellulose kann sehr einfach aus der IL-Lösung regeneriert werden.
- Die Rückgewinnung der ionischen Salze scheint gelöst zu sein.

6.6. Vergleich Produkte – Produkteigenschaften

Bis heute werden Verfahren zum Holzaufschluss überwiegend zur Bereitstellung von Zellstoff zur Erzeugung von grafischen Papieren, Verpackungspapieren und Hygienpapieren verwendet. Die weltweite Produktion von Chemiezellstoff hat bis heute nur einen Anteil von etwa 2% an der gesamten Zellstoffproduktion. Für Produkte aus Bioraffinerien oder aus Bioproduktwerken liegen aufgrund der bisher fehlenden Umsetzung im Industriemaßstab keine Produkte zum Vergleich vor. Für Produkte aus dem Labor, aus Pilot- und Demonstrationsanlagen liegen teilweise Informationen vor. Für einen vertretbaren Maßstab zum Vergleich von Produkten oder Produkteigenschaften ist es allerdings noch zu früh.

Abbildung 2 zu Beginn der Studie weist aber auf die Produktvielfalt eines Bioproduktwerkes hin, die ergänzend zur Erzeugung von Zellstoff oder auch anstatt der Erzeugung von Zellstoff möglich sind.

Es werden deshalb in diesem Kapitel die Verfahren nochmals nach ihrer besonderen Eignung zur Erzeugung von Produkten aus der Produkteplattform eines künftigen Bioproduktwerks zusammengefasst dargestellt. Auf die sonst üblichen und an Vielfalt kaum zu übertreffenden Vergleiche von Produkten und Produkteigenschaften von Zellstoff für die verschiedenen Anwendungen zur Papiererzeugung wird aus diesem Grunde hier verzichtet.

6.6.1. Eignung der Aufschlussprozesse zur Herstellung von Chemiezellstoff

Es werden die Eigenschaften der nach den verschiedenen Aufschlussprozessen hergestellten Chemiezellstoffe mit den Eigenschaften des Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffs verglichen und die einzelnen Aufschlussprozesse hinsichtlich ihrer Eignung für die Erzeugung von Chemiezellstoff eingeschätzt. Nach den vorliegenden Informationen kann Chemiezellstoff neben dem Sulfat-, und Sulfitverfahren nach dem Organocell-, Formacell-, und Milox-Prozess hergestellt werden.

SULFAT-VERFAHREN: Vorhydrolyse-Sulfatzellstoff kann sowohl aus Laub- als auch aus Nadelholz produziert werden. Nadelholz eignet sich allerdings weniger für Chemiezellstoffe, da wegen der schlechteren Bleichbarkeit auf eine niedrigere Kappa-Zahl abgekocht werden muß. Dabei sinkt der Alpha-Cellulosegehalt des Zellstoffs.

SULFIT-VERFAHREN: Die industrielle Herstellung der ersten holzstämmigen Chemiezellstoffe wurde mit dem Sulfitverfahren realisiert [55]. Besonders geeignet sind Harz arme Holzarten, insbesondere Laubhölzer. Harzreiche Nadelhölzer wie Kiefer, Lärche und Douglasie sind mit herkömmlichen Sulfitverfahren nur sehr schlecht oder nicht aufschliessbar [56]. Die Chemiezellstoffherstellung mit Hilfe des Sulfitverfahrens unterscheidet sich in den Prozessparametern deutlich von der Papiersulfitzellstoffherzeugung. Ziel ist es, die Hemicellulosen so weit wie möglich zu entfernen bzw. in der Bleiche extrahierbar zu machen [57].

MILOX-VERFAHREN: Milox-Zellstoff ist ein potentieller Chemiezellstoff. Die Verfahren müssen noch optimiert werden, damit sie den Qualitätsanforderungen des Endprodukts entsprechen. Alpha-Cellulosegehalt und Alkalibeständigkeit des im Labor gekochten Milox-Zellstoffs zeigen akzeptable Werte.

FORMACELL-VERFAHREN: Das Formacell-Verfahren eignet sich grundsätzlich gut für die Herstellung von Chemiezellstoff. Extraktstoffgehalt und Viskosität des Formacell-Chemiezellstoffs entsprechen den Werten des Vorhydrolyse-Sulfatzellstoffs.

ORGANOCELL-VERFAHREN: Die Entwickler des Organocell-Verfahrens informierten, dass sich Organocell-Zellstoff für die chemische Weiterverarbeitung eignet. Qualitätswerte des Zellstoffs liegen nicht vor.

ILS - IONISCHE LÖSUNGEN: Nach Auskunft von Professor Willi Kantlehner, 2018 eignet sich das Verfahren auch für die Herstellung von Chemiezellstoff. Qualitätswerte liegen hierfür noch nicht vor.

6.7. Vergleich Umwelteinwirkungen

Im Rahmen der vorliegenden Kurzstudie kann nur eine kurze Übersicht hinsichtlich der Einwirkungen von Holzaufschlussverfahren auf die Umwelt gegeben werden. Details müssen länderspezifisch und in Bezug auf das jeweilige Projekt und das gewählte Verfahren geprüft werden. Die im Folgenden verwendeten Angaben dienen als Übersicht zum Vergleich der Verfahren.

6.7.1. Abwasser

Die in Tabelle 8 für die einzelnen Verfahren genannten Abwasseremissionen müssen auf die Mindestanforderungen des Schweizer Wasserhaushaltsgesetzes geprüft werden. Eine Abwasserreinigungsanlage ist allerdings Voraussetzung zur Erzielung dieser Werte (außer beim Formacell-Verfahren).

Verfahren	Rohstoff	Volumenstrom m³/t	CSB-Fracht kg/t	BSB ₅ -Fracht kg/t	BSB ₅ /CSB
Organocell	Nadelholz	56	30	1,0	0,033
Formacell	Nadelholz	-(10)	1-3	-(<1,0)	0,05
Milox	Laubholz	15-20	<20	<1,0	0,05
Sulfat	Nadelholz	10-15	14-22	0,4 – 1,0	0,045
Spezifische Abwasseremissionen deutscher Sulfat Zellstofffabriken:					
Minimum		20	20	1,02	
Maximum		88	69	2,9	
Ø der betr. Werte		62	34	1,7	
Mindestanforderungen (D)			70	5	

Tabelle 8 - Vergleich spezifischer Abwasseremissionen nach Abwasserreinigung

Quelle: Lehner et al., 1997, Umweltverträgliche Holzaufschlußverfahren [58].

Obwohl für die einzelnen Verfahren noch großtechnische Beweise für das Erreichen der Zielwerte fehlen, dürften hinsichtlich der Einhaltung der durch die geltenden Rechtsvorschriften bestehenden Anforderungen an die Abwasserqualität keine Zweifel bestehen. Eine Prüfung ist allerdings unabdinglich.

6.7.2. Abluft

Für den Formacell- und den Milox-Prozess liegen keine Werte für Luft-Emissionen aus prozesstechnischen Anlagen vor. Emissionen sind bei diesen Holzaufschlussprozessen im Wesentlichen aus Energieerzeugungs- und Trocknungsanlagen (Hackschnitzeltrocknung, Lignintrocknung) zu erwarten. Es kann angenommen werden, dass die prozessbedingten Emissionen bei Formacell und Milox deutlich geringer sein werden als bei herkömmlichen Verfahren. Grund hierfür sind einige bei diesen Verfahren entfallende Teilanlagen wie Laugenregenerierungskessel und Kalkofen. Tabelle 8 zeigt einen den Versuch eines Vergleichs der Verfahren, soweit Angaben oder Erfahrung vorliegen.

Verfahren	Gesamtstaub kg/t	Schwefeldioxid SO ₂ kg/t	Schwefelwasserstoff, H ₂ S, kg/t	Stickoxide als NO ₂ , kg/t
ORGANOCELL	0,47	-	-	3,0
FORMACELL	X	-	-	X
MILOX	X	-	-	X
SULFAT	0,35	0,5	0,0168	2,52

Tabelle 9- Vergleich spezifischer Emissionen in der Luft

Zum Vergleich werden in der folgenden Tabelle 9 Emissionswerte deutscher Sulfitzellstoffwerke aufgezeigt, die durch permanente Optimierung zwischenzeitlich durchaus bereits bessere Werte erreichen können.

Verfahren	Gesamtstaub kg/t Zellstoff	Schwefeldioxid SO ₂ kg/t Zellstoff	Schwefelwasserstoff, H ₂ S kg/t	Stickoxide als NO ₂ , Kg/t
Minimum	0,05	0,05	1,08	1,48
Maximum	0,2	0,38	2,1	6,1
Ø der betr. Werte	0,12	0,15	1,8	3,1

Tabelle 10 - Luft-Emissionen einiger deutscher Sulfit-Zellstoffwerke

Bei den einzelnen Holzaufschlussverfahren können prozesstechnisch bedingte Gerüche auftreten. Mittels gasdicht geschlossener Apparaturen und Anlagen, Erfassungs- und Ableitungssystem für Geruchsstoffe kann weitgehend verhindert werden, dass mit Geruchsträgern belastete Gase und Dämpfe in die Umwelt gelangen.

Verfahren	Geruchsstoffe	Anfallstelle
ORGANOCELL	Prozess nahezu geruchsfrei - evtl. Methanoldämpfe	Undichtheiten im System
FORMACELL	Aerosole, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Essig- und Ameisensäuredämpfe	Holztrockner evtl. Bleicherei, Behälteröffnungen
MILOX	Aerosole, gasförmige Kohlenwasserstoffe, Essig- und Ameisensäuredämpfe	Holztrockner evtl. Bleicherei, Behälteröffnungen (Rejectausttrag)
SULFAT	geruchsintensive organische Schwefelverbindungen, wie: <ul style="list-style-type: none"> - Methylmerkaptan - Dimethylsulfid - Dimethyldisulfid - Schwefelwasserstoff 	Kocherei, Stoffwäsche Sortierung Regenerierung

Tabelle 11 - Mögliche prozesstechnische Gerüche

Über das tatsächlich auftretende Geruchspotential ließe sich trefflich spekulieren. Es hängt von der Gestaltung der Anlagen, der Funktionssicherheit der Technik und von der Führung der Produktionsprozesse ab. Heute kann generell jedes Verfahren geruchsfrei bzw. geruchsarm produzieren.

6.7.3. Abfälle – Reststoffe

In künftigen Bioproduktewerken wird man darauf achten, möglichst viele (alle) anfallenden Bestandteile des Holzes und die in den Verfahren entstehenden Reststoffe möglichst wertschöpfend und umweltfreundlich zu verwerten bzw. wieder zu verwerten. Die unter „Verfahren“ beschriebenen Rückgewinnungsanlagen kommen hier mit einer Wirkung von bis zu 99% zur Geltung und gehörten heute zum Stand der Technik.

Dennoch werden auch künftig in allen Verfahren Reststoffe und Abfälle anfallen, die es zu verwerten bzw. zu entsorgen gilt. Menge und Qualität der Abfälle hängt sehr von der Prozessgestaltung, der Qualität der Anlagen, dem Rohstoffeinsatz und der Qualität der erzeugten Produkte ab.

Die Abfallmengen können in großen Bereichen schwanken. Soweit eine thermische Verwertung möglich und sinnvoll ist, werden Reststoffe und Abfälle energetisch genutzt. Dies gilt zum Beispiel für Klärschlämme aus den biologischen Abwasserreinigungsanlagen.

Stoff	Verfahren			
	ORGANOCELL	FORMACELL	MILOX	SULFAT
Asche aus Reststoffverbrennung	X	X	X	X
Kaustizierabfall*	X	-	-	X
Schlamm aus FW-Aufbereitung	X	X	X	X

Tabelle 12 - Reststoffe zur Beseitigung

*Die Kaustifizierung ist ein Verfahren zur Herstellung der Ätzalkalien Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Für die Herstellung von Natriumhydroxid wird es auch Kalk-Soda-Prozess genannt

6.8. Vergleich - Einschätzung Investitionskosten

Aus dem unterschiedlichen Entwicklungsstand der betrachteten Holzaufschlußverfahren leiten sich technisch-ökonomische Informationen mit sehr differenzierter Qualität und Sicherheit ab. Die Aussagefähigkeit eines auf dieser Basis angestellten Vergleichs ist deshalb entsprechend eingeschränkt.

Es wird Aufgabe der Machbarkeitsstudie sein, die Investitionskosten für vergleichbar kleine Anlagen zum Aufschluss bzw. zur Aufspaltung von Holz und integrierter Anlagen zur Weiterverarbeitung der gelösten Holzbestandteile zu ermitteln. Das heißt, dass die Wirtschaftlichkeit eines künftigen Bioproduktewerkes aus dem ROI der integrierten Anlage kommen muß. Die Frage wird sein, wie klein können Anlagen in einem Bioproduktewerk gebaut werden, um den wirtschaftlichen Erfolg eines Bioproduktewerkes zu garantieren. Dabei wird es wesentlich auf die Wertschöpfung der im Bioproduktewerk erzeugten Fertigprodukte ankommen.

Die nachfolgende Tabelle 12 dient zur Orientierung und muss als grobe Einschätzung der Investitionskosten für die beschriebenen Anlagen betrachtet werden. Eine genaue Aussage kann nur im Rahmen einer Machbarkeitsstudie getroffen werden.

Die grobe Einschätzung der Investitionskosten erfolgte generell für die Variante „Neubau auf grüner Wiese“ an einem fiktiven Standort, der folgende Grundvoraussetzungen erfüllt:

- ausreichend großes Gelände mit geringen Höhenunterschieden, das ein optimales Anlagen-Layout gewährleistet
- gute Be- und Entsorgungsbedingungen (Wasser, Abwasser)
- ausgebaute Verkehrsanbindungen – Schiene, Straße
- optimale Lage aus ökologischer Sicht

Spezifikation	200 000 Jato				1 Mio. Jato
	Organocell NH	Milox LH	Sulfat LH	Vorhydro-sulfat LH	Sulfat NH
Holzaufbereitung	40	50	40	60	100
Stoffaufbereitung	120	120	110	120	260
Stoffentwässerung	50	50	50	50	140
Rückgewinnung und Krafterzeugung	120	110	120	130	300
Chemikalienanlagen	50	40	40	40	80
Fabrikanlagen	35	35	35	35	60
Serviceabteilungen	30	30	30	30	30
Fabrikgelände	20	20	20	20	30
Indirekte Kosten	50	50	50	50	140
Summe	515	505	495	535	1140
Unvorhergesehenes	30	30	30	30	60
Insgesamt	545	535	525	565	1200
Investitionskosten Euro/Jato	2.725	2675	2625	2825	1.200

Tabelle 13 - Grobe Investitionskostenschätzung in Mio. Euro

Durch den in Tabelle 13 aufgezeigten Vergleich einer groben Investitionskostenschätzung von heutigen Großanlagen zur Erzeugung von Papierzellstoffen mit verhältnismäßig kleineren Anlagen macht die Wirkung des Skaleneffekts deutlich.

Die Machbarkeitsstudie muss prüfen, welche Modelle integrierter Bioproduktewerke in welcher Größenordnung technisch möglich und wirtschaftlich tragfähig sind. Deutlich höhere Wertschöpfung und eine Summe von Synergieeffekten können in integrierten Werken den Nachteil der relativ höheren Investitionskosten pro Einheit wettmachen. Diese Annahme muss geprüft werden. Es muss geprüft werden, welche Alternativen im Anlagenbau die Investitionskosten senken und welche Synergien durch eine integrierte Wertschöpfungskette die Wirtschaftlichkeit des Betriebs erhöhen.

7. Anforderungen an Rahmenbedingungen

7.1. Rohstoffversorgung

Der Rohstoffbedarf eines Bioproduktwerks ist abhängig von der geplanten Produktionskapazität, dem gewählten Produktionsverfahren und der eingesetzten Holzart. Tabelle 13 gibt einen Überblick über den Rohstoffbedarf nach Größenklassen. Die Produktionskapazität orientiert sich an der Menge des erzeugten Zellstoffs. Als Rohstoff kann Rundholz und Hackgut aus Nadelholz (Fichte) und/oder Laubholz (Buche) eingesetzt werden.

Produktion Zellstoff t atro	Rohstoff NH fm	Rohstoff LH fm	Rohstoffmix 50NH/50LH fm
200 000	1.000 000	600 000	500 000/300 000
150 000	750 000	450 000	375 000/225 000
100 000	500 000	300 000	250 000/150 000
50 000	250 000	150 000	125 000/ 75 000
30 000	150 000	90 000	75 000/45 000

Tabelle 14 - Rohstoffbedarf eines Bioproduktwerks nach Größenklassen

Aufgrund der bekannten Holzaufkommenssituation in der Schweiz sollte die Versorgung eines Bioproduktwerkes in der Größenklasse von 100.000 t Zellstoff mit einem jährlichen Versorgungsbedarf von 300.000 fm Laubholz in Form von Buchen-Industrieholz oder Hackschnitzel gut möglich sein. Im Rahmen der Machbarkeitsstudie sollte geprüft werden, ob eine Investition ab dieser Größenordnung oder kleiner technisch und ökonomisch machbar ist.

7.2. Standortanforderungen

Für den Neubau eines Bioproduktwerks „auf grüner Wiese“ sollten folgende generelle Anforderungen an den Standort erfüllt sein:

- Ausweisung als Industriegebiet
- Flächenbedarf je nach Integrationstiefe und Kapazität 10 – 20 ha
- ausreichend großes Gelände mit geringen Höhenunterschieden - optimales Anlagen-Layout
- Rohstoffnähe
- ausreichende Ver- und Entsorgungsbedingungen - Wasser, Abwasser – Nähe zu Vorfluter
- ausgebaute Verkehrsverbindungen – Schiene, Straße
- optimale Lage aus ökologischer Sicht - Umwelteinwirkungen

8. Anforderungen an eine Machbarkeitsstudie

Eine Machbarkeitsstudie für ein Bioproduktewerk in der Schweiz sollte folgende grundlegenden Fragen klären:

1. In welcher Größenordnung kann ein Bioproduktewerk in der Schweiz wirtschaftlich betrieben werden?
 - a. Reicht eine Kapazität im Holzaufschluss von 300.000 fm Buche oder adäquat ein Rohstoffmix von 400.000 fm Fichte und Buche?
 - b. Sind Modelle mit geringeren Kapazitäten technisch und wirtschaftlich machbar und empfehlenswert?
2. Welches Modell ist oder welche Modelle sind als Prototyp/en für ein Bioproduktewerk in der Schweiz geeignet?
 - a. Auswahl geeigneter Holzaufschlussverfahren
 - b. Auswahl geeigneter Produktlinien in einer integrierten Wertschöpfungskette

Die Auswahl der Produktlinien ist vor allem für den Erfolg des Prototyps von entscheidender Bedeutung. Deshalb sollte für die ausgewählten führenden Produkte eine eingehende Marktanalyse angestellt werden und ein ausgereifter Verkaufsplan ausgearbeitet werden.

Die Machbarkeitsstudie sollte maximal drei Modelle mit Kapazitätsszenarien entwickeln und folgenden Inhalt berücksichtigen:

- Geschäftsmodell
- Rohstoffversorgungsanalyse
- Logistikkonzept
- Marktanalyse – Sales Plan
- Technisches Konzept – technische Machbarkeit
- Wirtschaftlichkeit – Investitionskostenanalyse – Betriebskostenanalyse
- Rentabilitätsanalyse - ROI
- Break-even der Modelle und Szenarien
- Sensitivitätsanalyse – ROI, Verzinsung
- Standortanalyse und Standortbewertung
- Genehmigungsfähigkeit auf Basis der Planung/en nach Schweizer Recht
- Finanzierung
- Förderfähigkeit

9. Empfehlung

Zur beschleunigten Umsetzung der Vision Bioproduktwerke für die Schweiz werden folgende Empfehlungen zum weiteren handeln in drei Schritten gegeben:

- Machbarkeitsprüfung für einen Prototypen Bioproduktwerk CH
- Weiterentwicklung umweltfreundlicher Holzaufschlussverfahren
- Digitalisierung der Wertschöpfungskette Wald und Holz in der Schweiz - Netzwerkplattform

Zur Prüfung der Machbarkeit von Bioproduktwerken wird eine Auswahl von 3 Modellen empfohlen, die nach qualitativer Bewertung kurz-, mittel-, und langfristig umgesetzt werden können:

Kurzfristige Umsetzbarkeit - Faser-Modell:

Das Faser-Modell setzt auf den Einsatz von 100% Schweizer Buche. Es sollten Faserproduktionskapazitäten von 50, 100 und 150.000 Tonnen geprüft werden. Als Holzaufschlußverfahren sollten das Sulfat-, das Sulfit-, und Organosolverfahren geprüft werden. Für die Herstellung von Regeneratfasern sollte die Möglichkeit der Verwendung des Tencel/Lyocellverfahrens oder eine patentrechtlich mögliche Abwandlung geprüft werden. In weiteren ergänzenden Schritten sollte im Faser-Modell die Herstellung von Mikrofibrillierter Cellulose, die Herstellung von Folien, Fasern, Filmen, Cellulosehydraten und Carbonfasern berücksichtigt werden.

Auf der Hemicellulosen-Linie und auf der Lignin-Linie sollten wie in Abbildung 14 dargestellt die Wertschöpfungskette des Modells soweit technisch möglich und wirtschaftlich interessant, komplettiert werden. Die Reststoffe aus der Produktion sollten energetisch genutzt zur Eigenversorgung dienen oder ins öffentliche Netz eingespeist werden. Vor Einspeisung ins öffentliche Netz sollte geprüft werden, ob die energetische Nutzung von Holzbestandteilen nach den Richtlinien zur energetischen Nutzung von Holz vergütet werden kann.

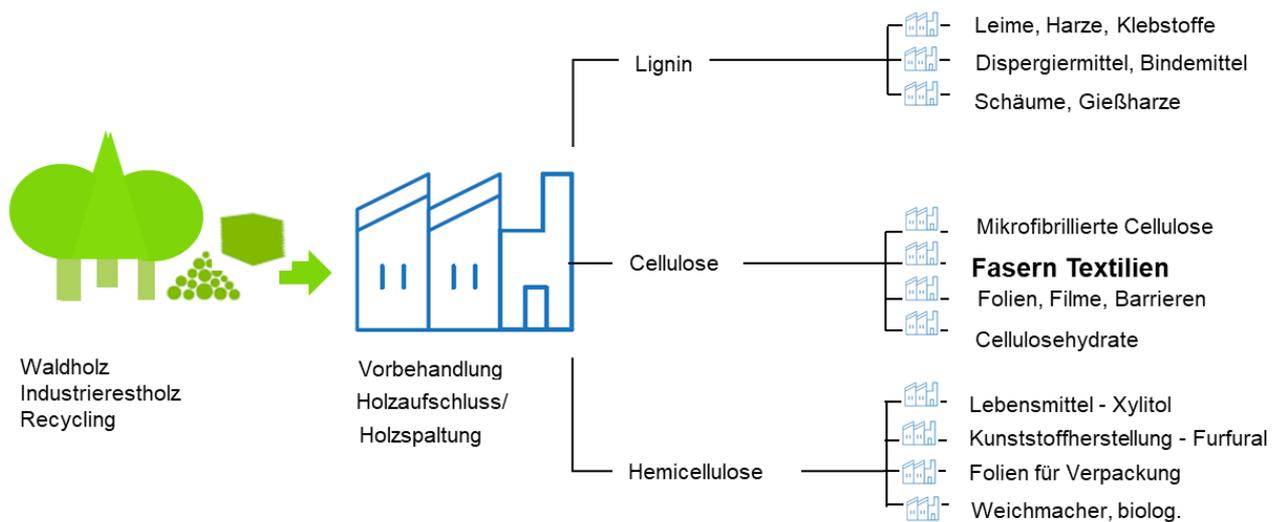


Abbildung 14 - Faser Model als Vorschlag zur weiteren Machbarkeitsprüfung

Mittelfristige Umsetzbarkeit - Zucker-Modell

Das Zucker-Modell setzt ebenfalls auf die Verwendung von 100% Schweizer Buche. Es sollte in diesem Modell die Möglichkeit zur Investition in kleinere Produktionskapazitäten von insgesamt 10.000, 20.000 und 30.000 Tonnen geprüft werden. Als Holzaufschlussverfahren sollte Organosolv wegen der sehr reinen Trennung der Holzbestandteile eingesetzt werden. Es entsteht eine große Produktplattform mit einer großen Anzahl an zusätzlichen Weiterverarbeitungsprozessen. Aus Lignin kann Vanillin hergestellt werden. Aus den Pentosen Xylol bzw. Xylitol. Und aus den Hexosen kann Ethanol, Butanol, Milchsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und Monomere wie Ethen zur weiteren Polymerisierung zu Kunststoffen hergestellt werden. Das Zucker-Modell sollte vor allem in Bezug auf die einzelnen Produktmärkte intensiv geprüft werden.

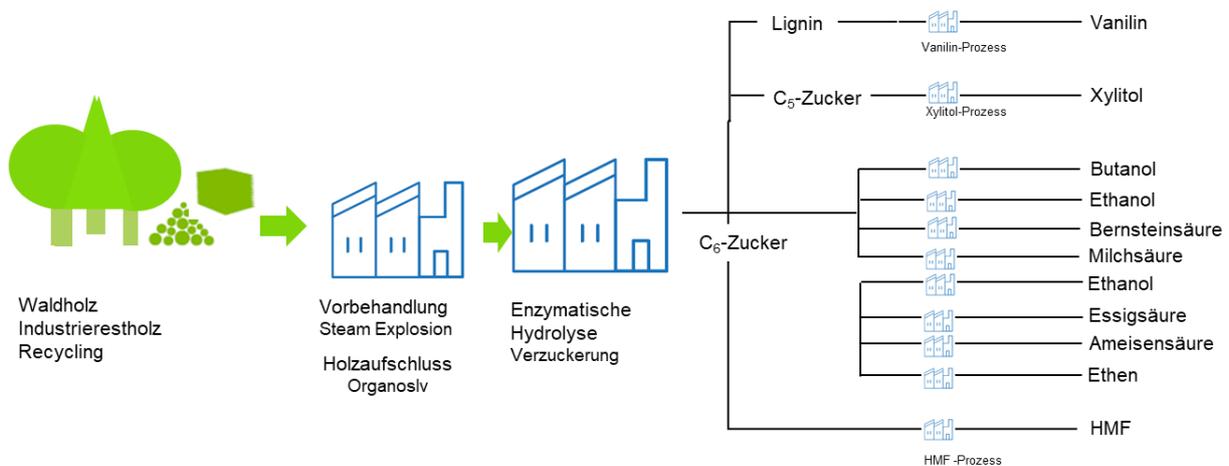


Abbildung 15 - Zucker-Modell als Vorschlag zur mittelfristigen Entwicklung

Quelle: .bwc 2018 verändert nach Marechal, EPFL und Celebi et al., 2017

Langfristige Umsetzbarkeit - Salz Modell

Als Salz-Modell wird ein Modell unter Verwendung von ionischen Lösungen zum Holzaufschluss bezeichnet. Die Verwendung von ionischen Lösungen ist wie vorab erwähnt in jeder Hinsicht interessant aber noch sehr jung in der Entwicklung. Aufgrund des möglichen drucklosen Verfahrens und der damit verbundenen geringeren Investitionskosten im Apparatebau sollte man hier den Bau von kleinen Anlagen bis hin zu Container-Anlagen prüfen. Das Salz-Modell setzt auf 100% Buche. Es können alternativ aber auch Nadelhölzer eingesetzt werden. Da sich nach bisherigen Laborversuchen alle Holzbestandteile gut lösen lassen, kann man im Salz-Modell auf alle Produkte der Bioproduktwerk-Plattform uneingeschränkt zugreifen.

LITERATUR

- 1 Brockhaus ABC Chemie, 1965
- 2 IEA Bioenergy 2009, IEA Task 42, Jungmeier et. al., 2015
- 3 BMELV, 2012
- 4 Ravella et al. 2012
- 5 Win 2005; Cai et al. 2014; Binder et al.2010
- 6 Baltes und Matissek 2001; Deutschmann und Dekker 2012
- 7 Izydorczyk und Biliaderis 1995; Ebringerova et al. 2005; Vinkx und Delcour 1996; Saeed et al. 2011
- 8 Petzold - Welcke et al. 2014; Daus et al.2011
- 9 ZPR Rosenthal GmbH, "Produktionsprozesse", zu finden unter <http://www.zpr.de/ProductionProcesses.aspx>
- 10 D. Fengel, G. Wegener; Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions, 1984
- 11 Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen; Organosolv pulping-methods and pulp properties, Biomass 1987,13,45–65
- 12 Gruber, E.; Chemische Grundlagen der Zellstoff- und Papierherstellung, 2011
- 13 T. N. Kleinert; Thermal delignification in ethanol-water mixtures, Holzforsch. Holzverwert. 1967, 19, 60–65.
- 14 Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, "Lignocellulose-Bioraffinerie - Pilotanlage für Aufschluss von Lignocellulose und stoffliche Nutzung der Komponenten", zu finden unter <http://www.cbp.fraunhofer.de/de/ausstattung/modul-lignocellulose.html>.
- 15 T. N. Kleinert; Organosolv pulping with aqueous alcohol, Tappi 1974, 57, 99–102.
- 16 E. Muurinen; Organosolv pulping: A review and distillation study related to peroxyacid pulping, Oulun Yliopisto, Oulu, 2000
- 17 Schmiedl, Detlef Dr, Fraunhofer ICT, Vorlesungsskript 2018
- 18 T. Kleinert, Tayenthal, K. V.; Über neuere Versuche zur Trennung von Cellulose und Inkrusten verschiedener Hölzer, Z. Angew. Chem. 1931, 44, 788–791
- 19 M. Crocker; Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals, RSC Publishing, Cambridge, 2010.
- 20 J. H. Lora, S. Aziz; Organosolv pulping: a versatile approach to wood refining, Tappi J. 1985, 68, 94–97.
- 21 Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, "Lignocellulose-Bioraffinerie - Pilotanlage für Aufschluss von Lignocellulose und stoffliche Nutzung der Komponenten", zu finden unter <http://www.cbp.fraunhofer.de/de/ausstattung/modul-lignocellulose.html>.
- 22 Die Bundesregierung; Roadmap Bioraffinerien: Roadmap Bioraffinerien Im Rahmen der Aktionspläne der Bundesregierung zur stofflichen und energetischen Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Rostock, 2014
- 23 Fraunhofer-Zentrum für Chemisch-Biotechnologische Prozesse CBP, "Lignocellulose-Bioraffinerie - Pilotanlage für Aufschluss von Lignocellulose und stoffliche Nutzung der Komponenten", zu finden unter <http://www.cbp.fraunhofer.de/de/ausstattung/modul-lignocellulose.html>.
- 24 P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 3772.

- 25 R. X. Li, *Green Solvents-Synthesis and Application of Ionic Liquids*, Chemical Industry Press, Beijing, 16 (2004) p. 10.
- 26 C. F. Poole *J. Chromatogr. A* 1037 (2004) 49
- 27 J. Dupont, R. F. Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667
- 28 N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. *Green Chem.* 6 (2004) 166.
- 29 B. Jastroff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chem.* 5 (2) (2003) 136.P.
- 30 Wasserscheid, R. van Hal, A. Bösmann, *Green Chem.* 4 (2002) 400.
- 31 C. F. Liu, R. C. Sun, J. L. Ren, *Fine Chem.* 23 (2006) 318
- 32 J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* 3 (2001) 156.
- 33 R. P. Swatloski, A. E. Visser, W. M. Reichert, G. A. Broker, M. Farina, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* 20 (2001) 2070.]
- 34 R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* 105 (2000) 221.
- 35 D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* 2001 (2001) 1430.
- 36 D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, *Chem. Commun.* 2001 (2001) 1430.
- 37 H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* 29 (2002) 922.
- 38 M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta* 412 (2004) 47.
- 39 P. Anastas, J. C. Warner *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, (1998) p. 30.
- 40 R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974.R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, WO 03/029329 (2003), The University of Alabama, invs.; *Chem. Abstr.* 138:289216
- 41 C. Cruissant, P. Navard, T. Heinze, *Cellulose* 15 (2008) 75.C. Cruissant, P. Navard, T. Heinze, *Carbohydr. Polym.* 72 (2008), 590.
- 42 M. Maase, U. Vagt, W. Gaschler, O.Koch, H. Kroener, *PCT Int. Appl.* (2008) WO2008119770 A1.J. Zhang, L. Lin, Y. Sun, H. Peng, C. Pang, B. He, S. Liu, J. Li, P. Ouyang, *J. Biobased Mater. Bioenerg*
- 43 M. Gericke, K. Schlufter, T. Liebert, T. Heinze, T. Budtova, *Biomacromolecule* 10 (2009) 1188.R. J. Sammons, J. R. Collier, T. G. Rials, S. Petrovan, *J. Appl. Polym. Sci.* 110 (2008) 3203.
- 44 R. J. Sammons, J. R. Collier, T. G. Rials, S. Petrovan, *J. Appl. Polym*
- 45 C. M. Buchanan, N. L. Buchanan, R. T. Hernbre, J. L. Lambert, *PCT Int. Appl.* (2008) WO 2008100566 A1
- 46 Kantlehner, Prof. Dr. W.et. al.; *Ein neues Verfahren zur Gewinnung von Lignin, Cellulose und Hemicellulose aus biogenem Material mit Hilfe neuartiger ionischer Flüssigkeiten (LICIL)*; Aalen 2016
- 47 (Hans G. Hirschberg: *Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Chemie, Technik und Betriebswirtschaft.* Springer, 1999, ISBN 3-540-60623-8, S. 441–442)
- 48 H.-P. Fink und S. Fischer: *Celluloseverarbeitung – umweltfreundliche Technologien auf dem Vormarsch.* Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung

- 49 W. Burchard: Polysaccharide – Eigenschaften und Nutzung. Springer-Verlag, 1985, ISBN 3-540-13931-1, S. 91–93., Dong Zhang (edit.): Advances in Filament yarn spinning of textiles and polymers. Woodhead Publishing, Cambridge 2014, ISBN 978-0-85709-499-5, S. 177f.
- 50 Zakhar Aleksandrovič Rogowin: Chemiefasern: Chemie – Technologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/ New York 1982, ISBN 3-13-609501-4, S. 80f.,
- 51 Zakhar Aleksandrovič Rogowin: Chemiefasern: Chemie – Technologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/ New York 1982, ISBN 3-13-609501-4, S. 90.
- 52 Wolfgang Plasser, Shayda Rahbaran: Biodegradability of wood-based cellulose fibers. Präsentation auf der Veranstaltung World of Wipes 2017, 12.-15. Juni 2017; abgerufen Oktober 2018
- 53 Mitsuhiro Shibata, Shingo Oyamada, Shi-nichi Kobayashi, Daisuke Yaginuma: Mechanical properties and biodegradability of green composites based on biodegradable polyesters and lyocell fabric. Journal of Applied Polymer Science 92 (6), 15. Juni 2004; S. 3857-3863. doi:10.1002/app.20405.
- 54 Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe, Arno Behr, Springer 2018.
- 55 Hinck et al. 1985, Sulfite Science and Technology
- 56 Sixta, H.2006e.Handbook of Pulp. Vol. 1. Wiley-VCH. Chap. 4.3 Sulfite Chemical Pulping, pages 392–482.
- 57 Hinck, J. F., Casebier, L. B., & Hamilton, J. K.1985.Sulfite Science and Technology. 3 edn. Pulp and Paper Manufacture, vol. 4. Joint Textbook Committee of the Paper Industry TAPPI. Chap. VIII Dissolving pulp manufacture, pages 213–243.
- 58 Lehner et al., 1997, Umweltverträgliche Holzaufschlußverfahren
- 59 VDI-Handbuch Biotechnologie, 2016; VDI-Richtlinien ICS 13.020.20, 65.040.20,71.020