

Vom nachwachsenden Rohstoff zur Teppichbodenfaser

Biokonversion von Rohglycerin zu 1,3-Propandiol

Peter Wittlich, Thomas Willke und Klaus-Dieter Vorlop (Braunschweig)

In den vergangenen Jahren ist ein zunehmendes Interesse an 1,3-Propanediol als neuem Massenprodukt zu verzeichnen. Aus dieser Verbindung lassen sich Kunststoffe mit hervorragenden chemischen und mechanischen Eigenschaften herstellen. Das große Potential dieses Grundstoffes ist schon lange bekannt, eine kommerzielle Verwendung scheiterte bisher jedoch an den hohen Kosten der chemischen Synthese. Mit einem neu entwickelten Verfahren produziert der Shell-Konzern in den USA derzeit jährlich rund 2.300 t 1,3-Propanediol aus Erdöl. Die Kapazität soll in Kürze auf über 70.000 t ausgedehnt werden. Zur chemischen Synthese, die fossile Ressourcen verbraucht, gibt es eine interessante Alternative: Die biotechnologische Produktion mit Hilfe von Bakterien. Dieser Weg wird am Institut für Technologie der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) verfolgt.

Jährlich werden in der Landwirtschaft etwa 70 Millionen Tonnen Fette und Öle produziert, davon werden etwa 10 Millionen Tonnen von der oleochemischen Industrie zu Fettsäuren, Fettalkoholen oder auch Biodiesel weiterverarbeitet. Insgesamt fallen bei diesen Prozessen rund 1 Million Tonnen Rohglycerin als Nebenprodukt an. Dieses wird heute vorwiegend im Kosmetik-, Pharma- oder Nahrungsmittelbereich sowie in der chemischen Industrie verwendet.

In einem einfachen mikrobiellen Schritt kann Glycerin aber auch in das höherwertige 1,3-Propanediol (1,3-PD) umgewandelt werden. 1,3-PD wird als Zusatz für Schmierstoffe, vor allem jedoch zur Herstellung von Polytrimethylenterephthalat (PTT) verwendet, das unter dem Handelsnamen Corterra™ zu Teppichbodenfasern verarbeitet wird.

Das hier vorgestellte biotechnische Verfahren bietet die Perspektive, 1,3-PD auf Basis nachwachsender Rohstoffe (Fette und Öle) zu konkurrenzfähigen Preisen zu produzieren.

KLEINE HELFER UND GROSSE CHANCEN

Verschiedene Bakterien besitzen die Fähigkeit, Glycerin unter Sauerstoffausschluß mit hoher Ausbeute zu 1,3-Propanediol umzusetzen. Dabei sind einige robuste Bakterienarten in der Lage, auch min-

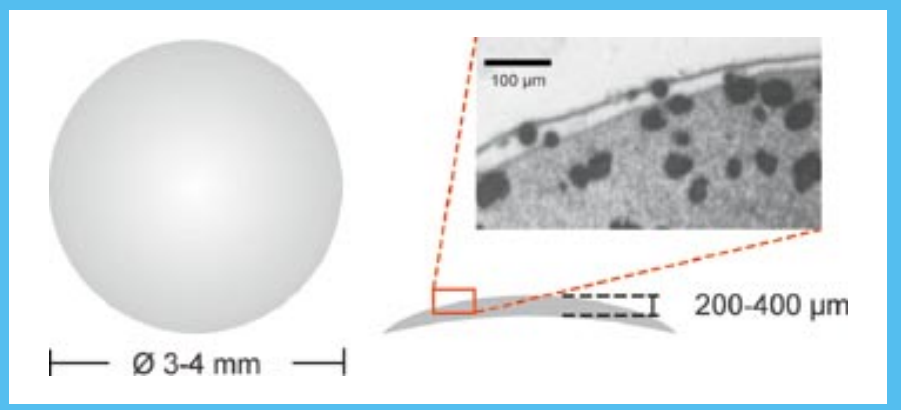
derwertige Rohglycerine, die direkt aus Fettspaltungsprozessen kommen, ohne aufwendige Aufreinigung umzusetzen. Somit besteht die Möglichkeit, sehr kostengünstige Rohstoffe zu nutzen.

Viele fermentative Prozesse sind mit erheblichen Nachteilen behaftet – aufwendige Steriltechnik, geringe Produktivität und Prozeßstabilität so-

Das Immobilisierungsverfahren bietet gleich mehrere Vorteile: Durch den Gel-Einschluß läßt sich die Menge der Bakterien, also ihre Biomasse, im Reaktor erhöhen und damit die Produktivität erheblich steigern. Die „Verpackung“ schützt die propandiolbildenden Bakterien vor schädlichen Einflüssen und Konkurrenten, so daß die Fermentation unter unsterilen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die Aufarbeitung wird erleichtert, weil die Gel-Partikel mit den aktiven Bakterien leicht aus der Fermentationslösung abgetrennt werden können. So ist der wiederholte oder auch der kontinuierliche Einsatz der Biomasse problemlos möglich.

Eine weitere Möglichkeit, die Wirtschaftlichkeit des mikrobiellen Verfahrens zu steigern, bieten sogenannte thermophile (hitze liebende) Bakterien, die Glycerin in 1,3-PD

Abb. 1: Skizze eines neuartigen linsenförmigen Gel-Partikels, links die Aufsicht, rechts ein Querschnitt mit einem Ausschnitt einer mikroskopischen Aufnahme, die Bakterienkolonien zeigt



wie die kostenintensive Aufarbeitung führen zu hohen Prozeßkosten. Eine nicht unerhebliche Vereinfachung des Prozesses kann erreicht werden, wenn die Bakterien „verpackt“, das heißt in kleine Gel-Partikel eingeschlossen sind. Dadurch befinden sich die Bakterien nicht mehr frei in der Lösung, sondern sind in den Partikeln gebunden. Der Fachbegriff dafür lautet 'Immobilisierung'.

umwandeln können. Thermophile Bakterien arbeiten bei Temperaturen von 60 bis 70 °C optimal – manche mögen's heiß! Solche Mikroorganismen sind für den Fermentationsprozeß besonders attraktiv, denn sie sind in der Lage, das aus dem vorgeschalteten Fettspaltungsprozeß mit hoher Temperatur ablaufende Rohglycerinwasser direkt umzusetzen. Das spart Kosten sowohl für die Kühlung vor und während der Fer-

mentation als auch beim anschließenden Erhitzen der Produktlösung, aus der das 1,3-PD mittels Destillation abgetrennt wird.

ZIELORIENTIERTE FORSCHUNG

Seit vier Jahren wird am FAL-Institut für Technologie zielorientiert an der Umsetzung der oben genannten Vorgaben gearbeitet. Zunächst wurden in einem ausgedehnten Screening geeignete robuste Bakterienstämme ausgewählt und für diese Mikroorganismen verschiedene Immobilisierungsmethoden getestet. Die Gel-Einschlußimmobilisate der Bakterien, also die „Verpackungen“, wurden in einer Vielzahl von Experimenten im Schüttelkolben und in Fermentationen charakterisiert und ihre Leistungsfähigkeit untersucht.

Bei der Untersuchung einer ganzen Vielzahl von Bodenproben von vielversprechenden Standorten konnten verschiedene thermophile Bakterien gefunden werden. Diese Mikroorganismen wurden teilweise näher charakterisiert. Sie müssen nun in Fermentationstests ihr Leistungspotential unter Beweis stellen.

NEUARTIGE IMMOBILISIERUNGSMETHODE

Schnell war klar, daß für die spätere technische Realisierung der biotechnischen Produktion von 1,3-Propandiol nur ein Bakterium verwendet werden könnte, daß als völlig ungefährlich eingestuft wird. Mit einem Stamm von *Clostridium butyricum* steht ein solcher 1,3-PD-Produzent zur Verfügung. *C. butyricum* ist als sogenanntes „strikt anaerobes“

Bei den Gel-Partikeln handelt es sich um linsenförmige Gebilde mit einem Durchmesser von etwa 3 mm. Unter dem Mikroskop lassen sich schwammartige Strukturen erkennen (Abb. 1). In den Hohlräumen können die Bakterienkulturen ungestört wachsen. Hergestellt werden die Partikel aus einer kommerziell erhältlichen Polymerlösung auf der Basis von Polyvinylalkohol.

Die Gel-Linsen weisen neben ihrer Eignung zur Beherbergung von Zellen noch eine Reihe weiterer Vorteile auf, die sie für Biokonversionen und andere Anwendungen empfehlen:

- Sie haben eine hohe mechanische Stabilität,
- sie lassen sich einfach von der Fermentationsbrühe abtrennen,
- ihr Stofftransportwiderstand ist aufgrund der geringen Dicke von 0,2 bis 0,4 mm gering.

VIEL HILFT VIEL !?

Bei der Herstellung der Immobilisate mit *C. butyricum* wird nur eine geringe Zahl von Bakterien im Gel eingeschlossen – etwa 0,1 g Zelltrockenmasse je Liter Gel. Durch das nachfolgende Wachstum der Bakterien im Gel erhöht sich die Biomasse auf etwa das 1000fache (Abb. 2).

In verschiedenen Experimenten konnte gezeigt werden, daß die spezifische Produktivität der Immobilisate stark von der anfänglichen Zellmasse abhängt. Werden zu viele Bakterien bei der Herstellung von Immobilisaten verwendet, führt dies zu einer sehr schlechten Ausnutzung der einzelnen Gel-Partikel. Es kommt also wie bei so vielem auf die richtige Dosis an!

Das Leistungspotential von optimal bewachsenen Immobilisaten wurde in verschiedenen Fermentationen im Labormaßstab mit einem 0,5-Liter-Fermenter untersucht (Abb. 3).

Der Fermenter wurde kontinuierlich betrieben, das heißt es floß ständig glycerinhaltige Lösung zu und gleich-

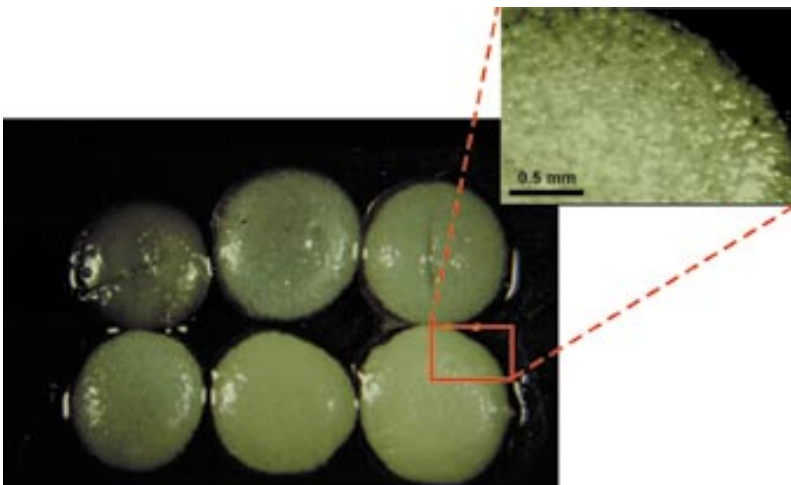


Abb. 2: Anwachsen der Bakterien in den Immobilisaten, von links oben nach rechts unten: Bildung von Bakterienkolonien aus einzelnen Zellen über 3 Tage

Es konnte gezeigt werden, daß bei Verwendung von immobilisierten Bakterien ein stabiler Prozeß unter unsterilen Bedingungen über mehrere Monate möglich ist. Bei den Untersuchungen wurde konsequent auf die Verwendung von Rohglycerin aus der Biodiesel-Herstellung (Oelmühle Connemann, Leer) gesetzt.

Bakterium empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Seine Immobilisierung in Gele ist daher nicht unproblematisch.

Mit Hilfe eines an unserem Institut entwickelten neuartigen Verfahrens konnte die Zeit für den Immobilisierungsvorgang soweit reduziert werden, daß keine weiterführenden Maßnahmen getroffen werden müssen, um die Bakterien vor Luftsauerstoff zu schützen und eine ausreichende Überlebensrate zu gewährleisten.

zeitig die gleiche Menge an Produktlösung ab. Diese Betriebsweise gewährleistet sehr gleichmäßige Bedingungen. Zudem wird auch für die spätere technische Realisierung nur ein kontinuierlicher Betrieb in Frage kommen, weil sich so höhere Produktivitäten erreichen lassen.

Die Ergebnisse der bislang durchgeführten Fermentationen sind sehr vielversprechend. Die hochgesteckten Erwartungen an die Produktivitätssteigerung durch die Immobilisierung der Bakterien haben sich voll erfüllt. Gegenüber dem Einsatz von suspendierten Zellen konnte die Raum-Zeit-Ausbeute um das Zehnfache auf über 30 kg 1,3-PD pro m³ und Stunde gesteigert werden – dies ist der höchste bislang in der Literatur berichtete Wert für die mikrobielle 1,3-PD-Herstellung.

Zudem hat sich der Einsatz von immobilisierten Biokatalysatoren als sehr günstig für die Prozeßstabilität erwiesen. Der Einsatz minderwertiger, verunreinigter Rohglycerine und das vorübergehende Auftreten von Kontaminationen im unsteril betriebenen Reaktor wurden problemlos gemeistert.

Die im einstufigen Prozeß bislang maximal erreichte Konzentration an 1,3-PD liegt bei gut 30 g/L. Hier wird durch eine geeignete Betriebsweise des Reaktors, z. B. durch einen mehrstufigen Prozeß, eine Steigerung erreichbar sein.

DER WEG ZUR TECHNISCHEN REALISIERUNG

Für das kommende Jahr ist eine Weiterentwicklung des Verfahrens in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner aus der fettverarbeitenden Industrie vorgesehen. Im Rahmen einer Pilotanlage sollen die Herstellung von Immobilisaten mit *C. butyricum* optimiert und die geeignetste Vorgehensweise bei der Biokonversion im halbertechnischen Maßstab ermittelt werden. Um das Verfahren auf der



Abb. 3: Der Versuchsaufbau im Labor für die kontinuierliche Fermentationsführung mit einem Reaktionsvolumen von 0,5 l.

Rohstoffseite auf eine breite Basis zu stellen, müssen möglichst viele verschiedene Rohglycerine direkt aus fett- und ölverarbeitenden Anlagen auf ihre Eignung für die mikrobielle Umsetzung getestet werden.

Einen weiteren sehr wichtigen Aspekt stellt die Aufarbeitung, also die Gewinnung des Endprodukts 1,3-PD, dar. Hier können die in der Pilotanlage anfallenden Produktströme eine realitätsnahe Untersuchung ermöglichen.

Die Verwertung von Glycerinen aus Fettspaltungsprozessen ist für die Produktion von 1,3-Propandiol aus verschiedenen Gründen vorteilhaft und wünschenswert:

- Für die Herstellung von Chemierohstoffen werden erneuerbare statt fossile Ressourcen genutzt.
- Die Rentabilität von Fettspaltungsprozessen, etwa im Zuge der Herstellung von Biodiesel, wird gesteigert, was zur Sicherung von Absatzmärkten für Ölsaaten führt.

Trotz dieser Vorteile wird die biotechnische Produktion von 1,3-PD nur dann realisiert werden können, wenn das Verfahren konkurrenzfähig zur chemischen Synthese ist.

Aufkonzentriertes, 60%iges Rohglycerin wird mit rund 500 DM je Tonne Glycerin gehandelt. Durch die Nutzung von stark verunreinig-

ten, jedoch sehr preiswerten Rohglycerinwässern direkt aus Fettspaltungsprozessen können die Rohstoffkosten deutlich unter diesen Preis gesenkt werden. Im Zusammenspiel mit der sehr einfachen Prozeßführung, die durch die Immobilisierung ermöglicht wird, sollte es nach unserer Einschätzung möglich sein, 1,3-Propandiol zu einem Preis von 2,50 bis 3 DM je Kilogramm biotechnisch herzustellen. Dieser Preis läge im Bereich des von Shell chemisch-synthetisch hergestellten Propandiols.

Wir sind daher zuversichtlich, mit der Immobilisierungstechnik auf einem guten Weg zu sein. Die Erfahrungen und Ergebnisse aus dem Betrieb der Pilotanlage sollten die Entscheidung für eine umweltschonende mikrobielle Herstellung von 1,3-PD aus nachwachsenden Rohstoffen fördern. Sowohl die oleochemische Industrie mit Anlagen, in denen Rohglycerin anfällt, als auch die Landwirte, die Ölsaaten anbauen, können von dieser Entscheidung profitieren. ■

Dipl.-Biotechnol. Peter Wittlich, Dr. Thomas Willeke, Prof. Dr. habil. Klaus-Dieter Vorlop, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Institut für Technologie, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig