



DBFZ Report Nr. 22

Die Biokraftstoffproduktion in Deutschland - Stand der Technik und Optimierungsansätze

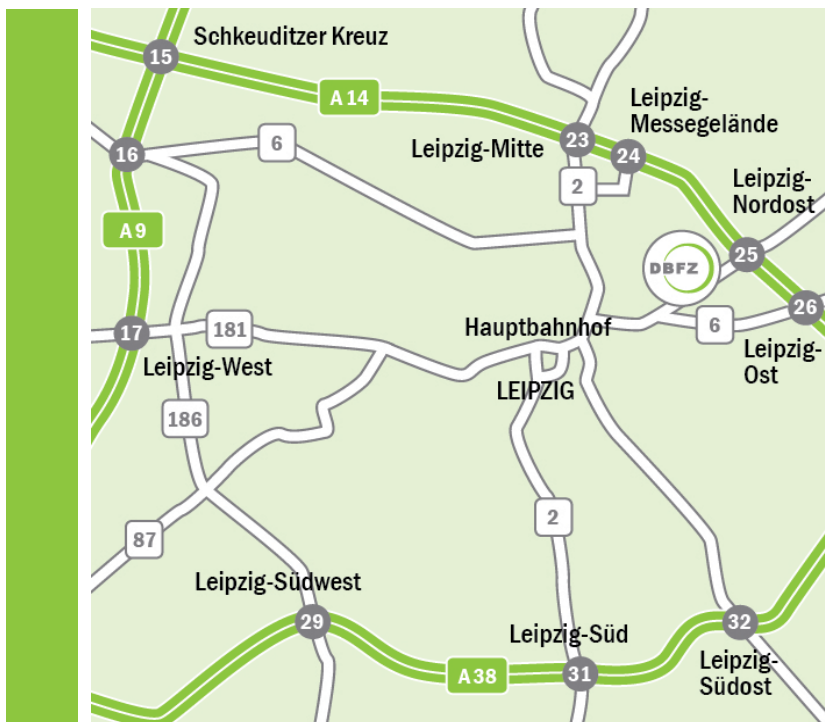
**Maria Braune, Elias Grasemann, Arne Gröngroft, Marcel Klemm,
Katja Oehmichen, Konstantin Zech**

DBFZ

Gefördert durch:

Projektträger:

Impressum / Anfahrt



Impressum

Herausgeber

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434 - 112
Fax: +49 (0)341 2434 - 133
info@dbfz.de
www.dbfz.de

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Geschäftsführung:

Prof. Dr. mont. Michael Nelles
(Wissenschaftlicher Geschäftsführer)
Daniel Mayer
(Administrativer Geschäftsführer)

DBFZ Report, Nr. 22

Die Biokraftstoffproduktion in Deutschland –
Stand der Technik und Optimierungsansätze
Autoren: Maria Braune, Elias Grasemann, Arne Gröngröft,
Marcel Klemm, Katja Oehmichen, Konstantin Zech
1. Aufl. Leipzig: DBFZ, 2016
ISBN: 978-3-9817707-8-0
ISSN: 2190-7943 (Print), 2197-4632 (Online)

Datum der Veröffentlichung:

11. Mai 2016

Herunterladen als kostenfreies PDF unter:
www.dbfz.de/publikationen

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese
Publikationen in der Deutschen Nationalbibliografie.
Detaillierte bibliografische Daten sind im Internet unter
www.dnb.de abrufbar.

Bilder: Sofern nicht am Bild vermerkt: DBFZ, Anklam
Bioethanol GmbH (Titelseite), Stefanie Bader (Karte)

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes darf
ohne die schriftliche Genehmigung des Herausgebers
vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot
fällt insbesondere auch die gewerbliche Vervielfältigung per
Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die
Vervielfältigung auf anderen digitalen Datenträgern.
© DBFZ, 2016

Anfahrt

... mit dem Zug:

Ankunft Leipzig Hauptbahnhof; Straßenbahn Linie 3/3E
(Richtung Taucha/Sommerfeld) bis Haltestelle „Bautzner
Straße“; Straße überqueren, Parkplatz rechts liegen lassen
und geradeaus durch das Eingangstor Nr. 116, nach ca.
100 m links.

... mit dem Auto:

Über die Autobahn A 14; Abfahrt Leipzig Nord-Ost, Taucha;
Richtung Leipzig; Richtung Zentrum, Innenstadt; nach bft-
Tankstelle links einfahren (siehe „... mit dem Zug“).

... mit der Straßenbahn

Linie 3/3E Richtung Taucha/Sommerfeld bis zur Haltestelle
„Bautzner Straße“ (siehe „... mit dem Zug“).

Die Biokraftstoffproduktion in Deutschland – Stand der Technik und Optimierungsansätze

Maria Braune
Elias Grasemann
Arne Gröngröft
Marcel Klemm
Katja Oehmichen
Konstantin Zech

Dieser Report entstand im Rahmen des Projektes „Optimierungspotenziale von Biokraftstoffanlagen“. Das Vorhaben wurde durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) gefördert. Projektträger war die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR) (FKZ 22403111).

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH

Torgauer Straße 116
04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133

www.dbfz.de
info@dbfz.de

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages





Zuwendungsgeber Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V.
Hofplatz 1
18276 Gülzow

Ansprechpartner: DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Tel.: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: info@dbfz.de
Internet: www.dbfz.de

M. Sc. Maria Braune
Tel.: +49 (0)341 2434-368
E-Mail: maria.braune@dbfz.de

Dipl.-Ing. Arne Gröngroft
Tel.: +49 (0)341 2434-446
E-Mail: arne.groengroeft@dbfz.de

Erstelldatum: 11.05.2016

Projektnummer DBFZ: P3430007

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2012 bis 30.09.2014

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VI
Einheiten- und Symbolverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Hintergrund und Zielstellung	1
1.2 Methodische Vorgehensweise	1
1.2.1 Gliederung der Konzepte in Anlagenbereiche	3
1.2.2 Methodik der THG-Bilanzierung	3
1.2.3 Methodik der Kostenrechnung	5
2 Biokraftstoffe in Deutschland	9
2.1 Politische Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe.....	10
2.2 Entwicklung der Bioethanolproduktion	13
2.3 Entwicklung der Biodieselproduktion	18
3 Bioethanol	23
3.1 Rohstoffe der Bioethanolproduktion	24
3.1.1 Getreide	25
3.1.2 Zuckerrüben	29
3.2 Verfahrenstechnik der Bioethanolproduktion	30
3.2.1 Verarbeitung von Getreide.....	31
3.2.2 Verarbeitung von Zuckerrüben	35
3.2.3 Fermentation	40
3.2.4 Destillation und Rektifikation	47
3.2.5 Absolutierung.....	50
3.2.6 Schlempebehandlung und -verwertung	53
3.2.7 Vinassebehandlung und -verwertung	56
4 Optimierungsansätze bei der Bioethanolproduktion	59
4.1 Kleie- und Glutenabtrennung	59
4.1.1 Kleieabtrennung.....	60
4.1.2 Glutenabtrennung.....	63
4.2 CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung	64
4.3 Biologische CO ₂ -Verwertung.....	68
4.3.1 Biologische CO ₂ -Verwertung mit Wasserstoff im Biogasprozess	68
4.3.2 Biologische CO ₂ -Verwertung im Calvin-Zyklus am Beispiel von Cyanobakterien	70
4.3.3 Biologische CO ₂ -Verwertung mittels Algen	71
4.4 Nutzung von Niedertemperaturwärme.....	74
4.5 Brüdenverdichtung	74
4.6 Absolutierung von Bioethanol mittels Membranen	76
4.7 Aufwertung von Schlempeprodukten	81
4.7.1 Dickschlempeverarbeitung zu DDG	81

4.7.2	Dünnschlempeverarbeitung zu Prozesswasser.....	81
4.7.3	Dünnschlempeverarbeitung über die anaerobe Vergärung zu Biogas	83
4.7.4	Gärrestaufbereitung.....	85
4.7.5	Biogasaufbereitung zu Biomethan und Netzeinspeisung.....	86
4.7.6	Biogasnutzung im Heizkessel oder BHKW	87
4.8	Aufwertung von Rübenschnitzeln und Vinasse	87
4.9	Weitere Optimierungsansätze	91
5	Technische Analyse der Optimierungsansätze für die Bioethanolproduktion.....	93
5.1	Referenzkonzepte	93
5.1.1	Bioethanol aus Weizen (WER).....	94
5.1.2	Massen- und Energiebilanzen der Bioethanolproduktion aus Weizen (WER)	100
5.1.3	Bioethanol aus Zuckerrüben (ZER).....	103
5.1.4	Massen- und Energiebilanzen der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben (ZER)	109
5.2	Optimierung der Bioethanolproduktion aus Weizen (WEO)	111
5.2.1	Biogaserzeugung aus Dünnschlempe (WEO_BG)	112
5.2.2	Mechanische Brüdenverdichtung (WEO_MBV).....	113
5.2.3	CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung (WEO_CO2).....	114
5.2.4	Ergebnisse (WEO).....	115
5.3	Optimierung der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben (ZEO).....	116
5.3.1	Biogaserzeugung aus Rübenschnitzeln und Vinasse (ZEO_BG)	116
5.3.2	Mechanische Brüdenverdichtung (ZEO_MBV)	118
5.3.3	CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung (ZEO_CO2)	119
5.3.4	Ergebnisse (ZEO)	119
6	THG-Emissionen bei der Bioethanolherstellung.....	123
6.1	Annahmen und Rahmenbedingungen	123
6.1.1	Bilanzgrenzen	123
6.1.2	Berücksichtigung von Nebenprodukten	124
6.1.3	Sachbilanz	124
6.1.4	Wirkungsabschätzung.....	125
6.2	THG-Bilanzen der Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (WER+WEO)	126
6.3	THG-Minderungspotenzial der Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (WER + WEO)	129
6.4	THG-Bilanzen der Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (ZER + ZEO).....	130
6.5	THG-Minderungspotenzial der Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (ZER + ZEO).....	134
6.6	Fazit.....	134
7	Ökonomische Betrachtung der Bioethanolproduktion.....	137
7.1	Annahmen.....	137
7.2	Gestehungskosten	138
7.3	THG-Minderungskosten.....	141
7.4	Fazit.....	142
8	Biodiesel.....	143
8.1	Rohstoffe der Biodieselproduktion	145

8.1.1	Ölsaaten und -pflanzen	146
8.1.2	Tierische Fette und Altspeiseöle.....	149
8.2	Verfahrenstechnik der Biodieselproduktion	150
8.2.1	Rohstoffannahme und Lagerung	150
8.2.2	Ölgewinnung	152
8.2.3	Umesterung.....	163
8.2.4	Biodieselwäsche und -trocknung.....	165
8.2.5	Glycerinaufbereitung	165
9	Optimierungsansätze der Biodieselproduktion	169
9.1	Biodiesel aus Altspeiseölen und -fetten.....	169
9.2	Pharmaglycerinaufbereitung	172
9.3	Glycerinreformierung zur Methanolbereitstellung.....	175
9.4	Biogasproduktion aus Glycerin	178
9.5	Kavitationstechnologie	179
9.6	Heterogene, saure Katalyse.....	180
9.7	Enzymatische Katalyse	181
9.8	Einsatz von überkritischem Methanol	182
9.9	In-Situ-Umesterung.....	182
9.10	Oscillatory Flow Reactor (OFR)	183
9.11	Mikrowellentechnologie.....	183
9.12	Ultraschall-Technologie.....	183
9.13	Effiziente Membrantechnik	184
10	Technische Analyse der Optimierungsansätze für die Biodieselproduktion.....	185
10.1	Referenzkonzepte Biodieselproduktion	185
10.1.1	Biodieselherstellung in kleintechnischen Anlagen (KBR).....	186
10.1.2	Massen- und Energiebilanz der kleintechnischen Biodieselproduktion (KBR).....	189
10.1.3	Biodieselherstellung in großtechnischen Anlagen (GBR)	193
10.1.4	Massen- und Energiebilanz der großtechnischen Anlagen (GBR)	197
10.2	Optimierung der Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen (KBO).....	200
10.3	Optimierung der Biodieselproduktion in großtechnischen Anlagen (GBO)	201
10.3.1	Glycerinaufbereitung zu Pharmaqualität (GBO_PHGLY)	201
10.3.2	Glycerinreformierung zu Methanol (GBO_GLYREF)	202
10.3.3	Ergebnisse (GBO)	203
11	THG-Emissionen bei der Biodieselherstellung.....	207
11.1	Annahmen und Rahmenbedingungen	207
11.1.1	Bilanzgrenzen	207
11.1.2	Berücksichtigung von Nebenprodukten	207
11.1.3	Sachbilanz	209
11.2	THG-Bilanzen der Biodieselproduktion in Kleinanlagen (KBR).....	209
11.3	THG-Minderungspotenzial der Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen (KBR)	212
11.4	THG-Bilanzen der Biodieselproduktion in Großanlagen (GBR + GBO)	213

11.5	THG-Minderung gegenüber dem Referenzmodell	216
11.6	Fazit.....	217
12	Ökonomische Betrachtung der Biodieselproduktion.....	219
12.1	Annahmen.....	219
12.2	Gestehungskosten	220
12.3	THG-Minderungskosten.....	222
12.4	Fazit.....	223
13	Zusammenfassung.....	225
13.1	Optimierungsansätze für die Bioethanolproduktion	226
13.2	Optimierungsansätze für die Biodieselproduktion	227
13.3	Schlussbetrachtung.....	228
A 1	Anhang Bioethanol.....	230
A 1.1	Basisannahmen zum Modell WER / WEO.....	230
A 1.2	Rohstoffannahmen zum Modell WER / WEO	231
A 1.3	Basisannahmen zum Modell ZER / ZEO.....	232
A 1.4	Rohstoffannahmen zum Modell ZER / ZEO	233
A 2	Anhang Biodiesel.....	234
A 2.1	Annahmen zum Modell KBR	234
A 2.2	Annahmen zum Modell GBR	234
A 2.3	Annahmen zum Modell Glycerinreformierung (GBO_PHGLY).....	235
A 2.4	Annahmen zum Modell Glycerinreformierung (GBO_GLYREF).....	235
	Literatur- und Referenzverzeichnis	237

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Erklärung
APG	Abpressgrad
ATP	Adenosin-Triphosphat
B100	Biodiesel (rein)
BD	Biodiesel
BHKW	Blockheizkraftwerk
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
BioKraftFÄndG	Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen
Biokraft-NachV	Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung
BioKraftQuG	Biokraftstoffquotengesetz
BSB	biochemischer Sauerstoffbedarf
CNG	engl. <i>compressed natural gas</i> , komprimiertes Erdgas
CO ₂ -Äq.	CO ₂ -Äquivalent
CP	Cloudpoint
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DDG	engl. <i>distiller's dried grains</i> , getrocknete Schlempe der Getreide-Bioethanolproduktion ohne lösliche Bestandteile
DDGS	engl. <i>distiller's dried grains with solubles</i> , getrocknete Schlempe der Getreide-Bioethanolproduktion einschließlich löslicher Bestandteile
DIN	Deutsches Institut für Normung
E5 / E10 / E85	Ottokraftstoff mit 5 % / 10 % / 85 % Bioethanolbeimischung
EC	elektrische Leitfähigkeit
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
EnergieStG	Energiesteuergesetz
ETBE	Ethyl-tert-butylether
ETOH	Ethanol
EUR	Euro
EU-RED	engl. <i>European Renewable Energy Directive</i> , Europäische Erneuerbare-Energien-Richtlinie 2009 / 28 / EC
FAME	engl. <i>fatty acid methyl ester</i> , Fettsäuremethylester

Abkürzung	Erklärung
FFA	engl. <i>free fatty acids</i> , Freie Fettsäuren
FM	Frischmasse
FQD	engl. <i>Fuel Quality Directive</i> , Kraftstoffqualitätsrichtlinie
GBO	Biodieselproduktion in Großanlagen – Optimiert
GBO_GLYREF	Biodieselproduktion in Großanlagen – Optimiert mit Glycerinreformierung
GBO_PHGLY	Biodieselproduktion in Großanlagen – Optimiert mit Pharmaglycerinaufbereitung
GBR	Biodieselproduktion in Großanlagen – Referenz
GHG	engl. <i>greenhouse gas</i> , Treibhausgase
GVO	gentechnisch veränderte Organismen
HEFA	engl. <i>hydroprocessed esters and fatty acids</i> , hydrierte biogene Ester und Fettsäuren
HTC	engl. <i>hydrothermal carbonization</i> , Hydrothermale Karbonisierung
HTG	engl. <i>hydrothermal gasification</i> , Hydrothermale Vergasung
HTL	engl. <i>hydrothermal liquefaction</i> , Hydrothermale Verflüssigung
HVO	engl. <i>hydrotreated vegetable oil</i> , hydrierte biogene Öle
i. d. F.	in der Fassung
i. N.	im Normzustand
ISO	Internationale Organisation für Normung
k. A.	keine Angabe
KBO	Biodieselproduktion in Kleinanlagen – Optimiert
KBR	Biodieselproduktion in Kleinanlagen – Referenz
LCA	engl. <i>life cycle assessment</i> , Lebenszyklusanalyse
LKW	Lastkraftwagen
LPG	engl. <i>liquefied petroleum gas</i> , Flüssiggas
m. A.	allozierte Gesamt-THG-Emissionswerte
MA	Mitarbeiter
max	Maximum
MBV	mechanische Brüdenverdichtung
Mio.	Million
min	Minimum
MONG	engl. <i>matter organic non-glycerol</i> , organisches, nicht-glycerinhaltiges Material
n. n.	nicht nachweisbar

Abkürzung	Erklärung
NawaRo	nachwachsende Rohstoffe
NfE	stickstofffreie Extraktstoffe
NIR	Nahinfrarotspektrometer
NRTL	engl. <i>non-random-two-liquid-model</i> (Aspen)
NRW	Nordrhein-Westfalen
o. A.	nicht-allozierte Gesamt-THG-Emissionswerte
OFR	engl. <i>oscillatory flow reactor</i>
oTS	organische Trockensubstanz
p. a.	lat. <i>pro anno</i> , pro Jahr
PBR	Photobioreaktor
PEFC	engl. <i>polymer electrolyte fuel cell</i> , Polymerelektrolytbrennstoffzelle
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
ppm	engl. <i>parts per million</i> (10^{-6})
ppmv	engl. <i>parts per million by volume</i>
PSA	engl. <i>pressure swing adsorption</i> , Druckwechseladsorption
PSKR	engl. <i>predictive-soave-redlich-kwong-model</i> (Aspen)
PVA	Polyvinylalkohol
r. F.	relative Feuchte
RME	Rapsmethylester
RSTOIC	engl. <i>stoichiometric-based reactor</i> (Aspen)
RuBisCO	Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase / Oxygenase
STEAMNBS	Wasserdampftabellen, aufgenommen vom NBS (National Bureau of Standards (USA))
TBV	thermische Brüdenverdichtung
THG	Treibhausgas
TS	Trockensubstanz
UBA	Umweltbundesamt
UCO	engl. <i>used cooking oil</i> , Altspeiseöle / -fette
UCOME	engl. <i>used cooking oil methyl ester</i> , Biodiesel auf Basis von Altspeiseölen / -fetten
UFOP	Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V.
VDB	Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e. V.
VHG	engl. <i>very high gravity</i>
WEO	Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (Weizen-Ethanol) - Optimiert

Abkürzung	Erklärung
WEO_BG	Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (Weizen-Ethanol) - Optimiert mit Biogaserzeugung aus Dünnschlempe
WEO_CO2	Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (Weizen-Ethanol) - Optimiert mit CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung
WEO_MBv	Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (Weizen-Ethanol) - Optimiert mit mechanischer Brüdenverdichtung
WER	Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (Weizen-Ethanol) - Referenz
ZER	Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (Zuckerrüben-Ethanol) - Referenz
ZEO	Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (Zuckerrüben-Ethanol) - Optimiert
ZEO_BG	Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (Zuckerrüben-Ethanol) - Optimiert mit Biogaserzeugung aus Rübenschnitzeln und Vinasse
ZEO_CO2	Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (Zuckerrüben-Ethanol) - Optimiert mit CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung
ZEO_MBv	Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (Zuckerrüben-Ethanol) - Optimiert mit mechanischer Brüdenverdichtung

Einheiten- und Symbolverzeichnis

Einheit / Symbol	Erklärung
°C	Grad Celcius (Temperatur)
a	lat. <i>annus</i> , Jahr
Å	Ångström (Länge; 4×10^{-8} cm)
bar	Bar (Druck)
C ₂ H ₆ O	Ethanol
C ₆ H ₁₂ O ₆	Sorbose
C ₁₁ H ₁₀	1-Methylnaphthalin
C ₁₆ H ₃₄	Hexadecan
CaCO ₃	Calciumcarbonat
CaO	Calciumoxid
CH ₃ OH	Methanol
CH ₄	Methan
CH ₄ N ₂ O	Ammoniumcyanat
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
ct	Eurocent
CZ	Cetanzahl
d	lat. <i>dies</i> , Tag
dm ³	Kubikdezimeter (Volumen)
dt	Dezitonne (Masse)
g	Gramm (Masse)
GJ	Gigajoule (Energie, Arbeit, Wärme)
GWh	Gigawattstunde (Energie, Arbeit, Wärme)
η	gr. <i>eta</i> (Wirkungsgrad, Ausbeute)
h	lat. <i>hora</i> , Stunde
HNO ₃	Salpetersäure
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure

Einheit / Symbol	Erklärung
H ₃ PO ₄	Phosphorsäure
ha	Hektar (Flächeninhalt)
hl	Hektoliter (Volumen)
H _u	unterer Heizwert
K	Kelvin (absolute Temperatur)
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
K ₃ PO ₄	Kaliumphosphat
kg	Kilogramm (Masse)
kHz	Kilohertz (Frequenz)
kJ	Kilojoule (Energie, Arbeit, Wärme)
kmol	Kilomol (Stoffmenge)
KOH	Kaliumhydroxid
kPa	Kilopascal (Druck)
kW	Kilowatt (Leistung)
kWh	Kilowattstunde (Energie, Arbeit, Wärme)
l	Liter (Volumen)
µg	Mikrogramm (Masse)
µm	Mikrometer (Länge)
m	Meter (Länge)
m ²	Quadratmeter (Flächeninhalt)
m ³	Kubikmeter (Volumen)
m.-%	Massenanteil (in %)
mbar	Millibar (Druck)
MeOH	Methanol
mg	Milligramm (Masse)
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
MJ	Megajoule (Energie, Arbeit, Wärme)
mm	Millimeter (Länge)
mm ²	Quadratmillimeter (Flächeninhalt)
mmol	Millimol (Stoffmenge)
mol	Mol (Stoffmenge)
MPa	Megapascal (Druck)

Einheit / Symbol	Erklärung
MW	Megawatt (Leistung)
N, N ₂	Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
NH ₃	Ammoniak
NH ₄ ⁺	Ammonium-Ion
nm	Nanometer (Länge)
Ns	Newtonsekunde (Impuls)
O ₂	Sauerstoff
PJ	Petajoule (Energie, Arbeit, Wärme)
rpm	engl. <i>revolutions per minute</i> , Umdrehungen pro Minute (Frequenz)
s	Sekunde (Zeit)
SO ₂	Schwefeldioxid
t	Tonne (Masse)
T	Temperatur
θ	gr. <i>theta</i> , Temperatur
TiO ₂	Titan(IV)-oxid
\dot{V}	Volumenstrom (in m ³ / s)
vol.-%	Volumenprozent (Volumenanteil)
ZrO ₂	Zirconium(IV)-oxid

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Zielstellung

Biokraftstoffe erweisen sich derzeit als eine der bedeutendsten erneuerbaren Alternativen im Mobilitätssektor und sollen künftig maßgeblich zu einer nachhaltigen Mobilität beitragen. Im Verkehrsbereich stellen die Bioethanolherstellung aus Getreide und Zuckerrüben sowie die Biodieselherstellung aus Raps, Soja, Palmöl und anderen Pflanzenölen aus heutiger Sicht kommerziell verfügbare und langjährig erprobte Optionen dar, fossile Energieträger zu ersetzen. Die Herstellung und Verwendung von Biokraftstoffen ist in Europa seit 2011 an besondere Anforderungen bezüglich ihrer nachhaltigen Erzeugung gebunden. Im Zuge der Debatte um die Sicherstellung nachhaltiger Biokraftstoffproduktionssysteme müssen bestehende und neue Anlagen hohen Anforderungen gerecht werden. Durch die in der Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung (Biokraft-NachV) geregelte Bemessung der Biokraftstoffquote anhand der Treibhausgas-Minderungspotenziale seit dem Jahr 2015 wird ein zusätzlicher Anreiz für die Optimierung der THG-Bilanz bestehender Biokraftstoffproduktionsanlagen gegeben. Diese Optimierungen sind mit zusätzlichen Investitionen verbunden und haben einen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Biokraftstoffanlagen.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel des Vorhabens, technische Optimierungspotenziale innerhalb der Produktionsanlagen zu untersuchen. Durch eine Bestandsaufnahme der Anlagen sowie eine Überprüfung der verfahrenstechnischen Möglichkeiten zur Senkung der THG-Emissionen und deren ökonomischen Auswirkungen sollten Verbesserungsmöglichkeiten aufgezeigt werden. Damit sollte in Bezug auf die Ökonomie, die Ökologie und den Klimaschutz eine nachhaltige Bereitstellung heimisch erzeugter Biokraftstoffe wirkungsvoll unterstützt werden. In diesem Sinne werden die Weichen für eine nachhaltige und gleichzeitig wettbewerbsfähige Ausrichtung der deutschen Biokraftstofferzeugung gestellt.

1.2 Methodische Vorgehensweise

Die Bearbeitung der oben genannten Zielstellung wurde anhand von vier aufeinander aufbauenden Arbeitspaketen verfolgt.

Verfahrenstechnische Bestandsaufnahme der Biodiesel- und Bioethanolanlagen in Deutschland Als Ausgangspunkt der Untersuchungen wurde eine Bestandsaufnahme bestehender Bioethanol- und Biodieselanlagen in Deutschland sowie eine Recherche der eingesetzten Verfahrenstechnik durchgeführt. Anhand der verfügbaren Informationen wurden für Bioethanol- und Biodieselproduktion je zwei Referenzkonzepte gebildet, in denen verfahrenstechnisch vergleichbare Anlagen zusammengefasst sind. Dazu wurde die verfügbare Fachliteratur gesichtet, Produktionsanlagen besichtigt sowie Expertise von weiteren Wissensträgern, wie Anlagenbauern und -betreibern, eingebunden. Abschließend fand ein Abgleich der Anlagenstandorte mit den entsprechenden Fachverbänden statt.

Modellierung und Bilanzierung von repräsentativen Anlagentypen Im Anschluss an die Konzeptbildung erfolgte sowohl eine Recherche zu den Betriebsparametern als auch die Festlegung von Rahmenparametern. Daraufhin wurden für alle Referenzkonzepte Fließschema-Simulationsmodelle in ASPEN Plus erstellt. Diese dienten der Berechnung von Stoff- und Energiebilanzen.

Erhebung und Analyse möglicher Optimierungsansätze zur Senkung der THG-Emissionen Dann wurde eine Übersicht verfahrenstechnischer Ansätze zur Senkung der THG-Emissionen für die Bioethanol- und Biodieselproduktion zusammengetragen. Ausgewählte Optionen wurden in die Simulationsmodelle der Referenzkonzepte integriert. Anschließend wurden die Auswirkungen auf Stoff- und Energiebilanzen im Vergleich zu den Referenzkonzepten analysiert sowie die THG-Minderungspotenziale gegenüber fossilen Kraftstoffen ausgewertet.

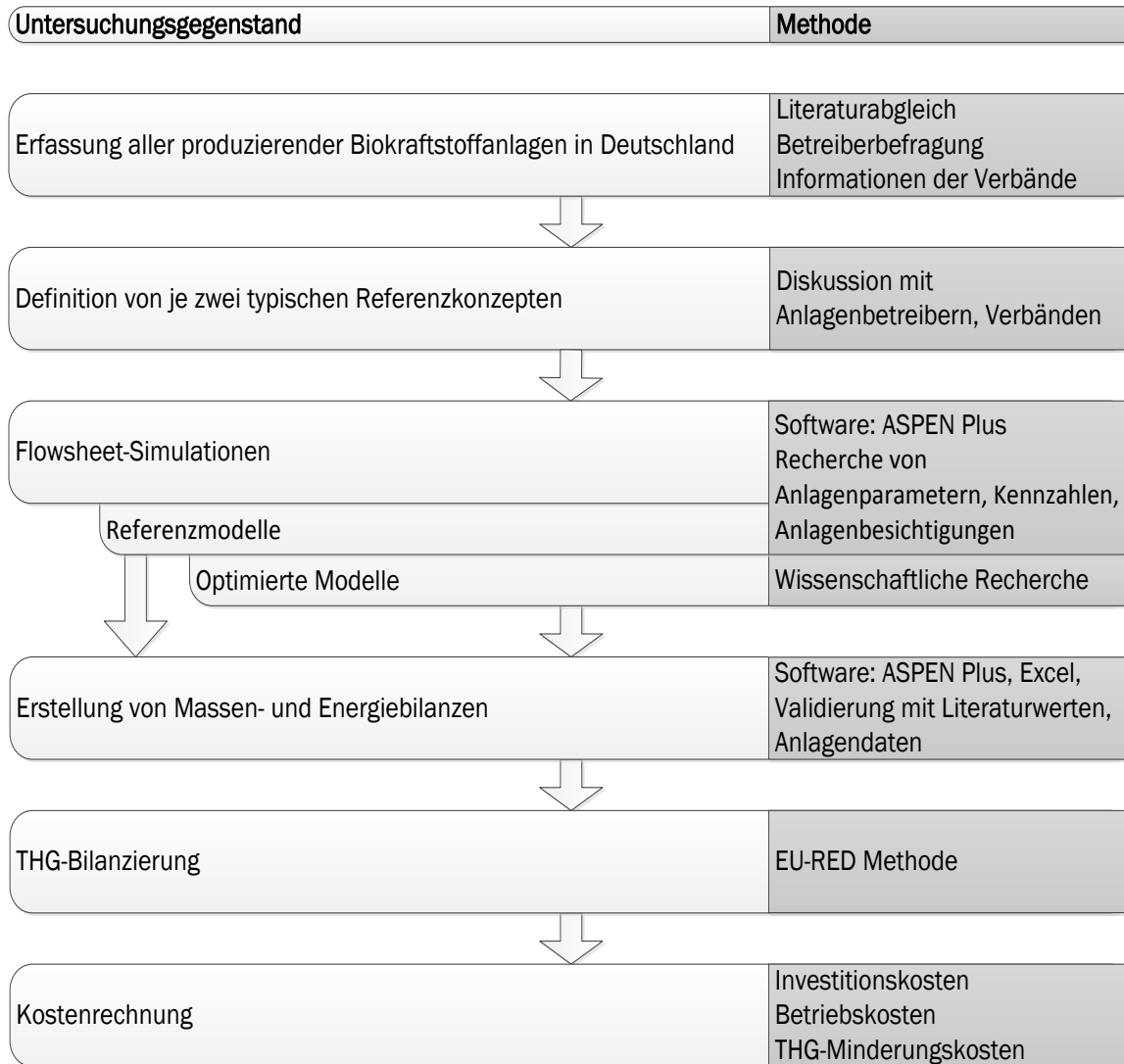


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der methodischen Vorgehensweise

Bewertung und Diskussion der Optimierungsansätze unter Berücksichtigung der THG-Minderungskosten Zuletzt erfolgte die Berechnung der Produktgestehungskosten anhand der ausgewählten Referenzkonzepte sowie der optimierten Konzepte. Abschließend wurden die anfallenden Kosten der durch die Optimierungen erreichten THG-Minderungen aufgezeigt.

Ein Schema der Vorgehensweise ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Dabei sind auf der rechten Seite jeweils die verwendeten Instrumente und Methoden genannt.

1.2.1 Gliederung der Konzepte in Anlagenbereiche

Die Darstellung der verfahrenstechnischen Prozesse mittels Flowsheet-Simulationen erfolgt, um die erarbeiteten Optimierungsansätze hinsichtlich ihrer Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik bewerten zu können. Zur bilanziellen Untersuchung der erarbeiteten Konzepte werden alle Verarbeitungsschritte den in Abbildung 1.2 dargestellten Anlagenbereichen zugeordnet.

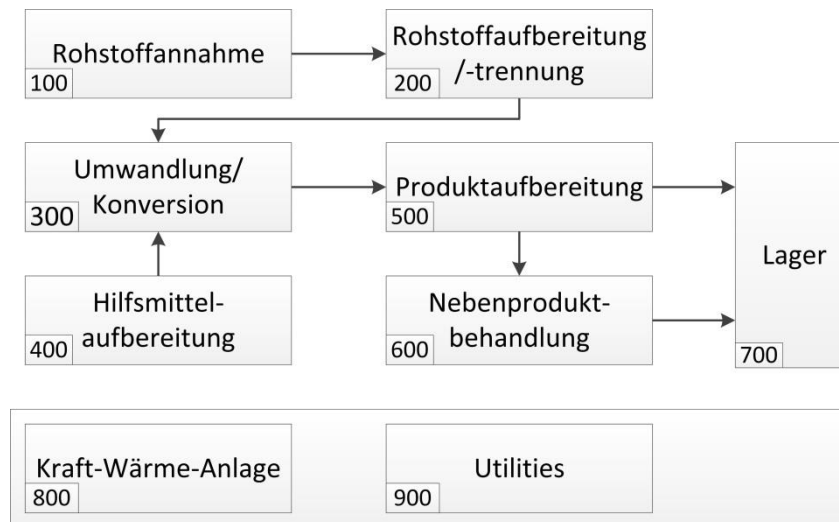


Abbildung 1.2: Gliederung der Verarbeitungsschritte in Anlagenbereiche

Der Bereich 100 umfasst alle Prozessschritte, die unmittelbar mit dem Rohstoffhandling vor der Nutzung zusammenhängen. Alle nachfolgenden Schritte der Rohstoffaufbereitung bis zur Umsetzung zum Kraftstoff (Bereich 300) sind im Bereich 200 zusammengefasst. Alle hierfür erforderlichen Hilfsstoffe und deren Zubereitung verbergen sich hinter dem Bereich 400, der Hilfsmittelaufbereitung. Die immer erforderliche Aufreinigung des Produktes bis zur geforderten Reinheit ist im Abschnitt 500 beschrieben, wonach der fertige Kraftstoff ins Lager (700) gelangt und die anfallenden Nebenprodukte im Bereich 600 bis zur Vermarktbarkeit aufbereitet werden. Nebenaggregate zur Prozesswärmebereitstellung werden im Bereich 800 abgebildet. Der allgemeine Energiebedarf (für Infrastruktur, Gebäude, etc.) ist im Bereich 900 (Utilities) zusammengefasst. Die Einteilung wird in den Kapiteln 5.1 und 10.1 bei der Beschreibung der Prozesssimulation weiter konkretisiert.

1.2.2 Methodik der THG-Bilanzierung

Im Allgemeinen kommt für die Treibhausgasbilanzierung im Rahmen einer ökologischen Bewertung das Instrument der Ökobilanzierung zum Einsatz. Für die Erstellung einer solchen Bilanz existieren die international gültigen Normen DIN ISO 14040 [1] und DIN ISO 14044 [2]. Innerhalb einer Ökobilanzierung wird der Lebensweg des untersuchten Produkts von der Rohstoffgewinnung über die Produktion sowie Nutzung bis zur Entsorgung analysiert. Dabei werden alle von der Rohstoffbereitstellung bis zur Distribution verwendeten Hilfs- und Betriebsstoffe erfasst, bilanziert und die mit der Produktion dieser Hilfs- und Betriebsstoffe sowie der sonstigen Produkte und Dienstleistungen verbundenen Emissionen berücksichtigt. Die Methodik der Ökobilanzierung kann grob in vier Bestandteile (Abbildung 1.3) unterteilt werden: (i) Festlegung von Ziel und Untersuchungsrahmen, (ii) Sachbilanz, (iii) Wirkungsabschätzung und (iv) Auswertung. Der erste Schritt – Ziel und Untersuchungsrahmen – beschreibt u. a. die Bi-

lanzgrenzen und definiert die funktionelle Einheit. In der Sachbilanz werden alle Emissionen entlang der Prozesskette innerhalb des Bilanzierungsrahmens ermittelt und im Schritt der Wirkungsabschätzung sortiert, verdichtet und im Hinblick auf mögliche Umweltwirkungen ausgewertet. Der Schritt der Auswertung dient der Interpretation der Resultate aus Sachbilanz und Wirkungsabschätzung.



Abbildung 1.3: Methodischer Ansatz nach DIN ISO 14040 [1, S. 14.040]

Da die Berechnung des THG-Minderungspotenzials eines Biokraftstoffes gegenüber einer definierten fossilen Referenz in der Erneuerbare Energien Richtlinie (EU RED) [3] und deren nationalen Umsetzung, der Biokraftstoffnachhaltigkeitsverordnung [4] klar geregelt ist, muss die in Anhang 1 der Biokraft-NachV befindliche Methode hier Anwendung finden. Die Methodik zur Berechnung der THG-Emissionen gemäß Biokraft-NachV orientiert sich im Wesentlichen am Aufbau der DIN ISO 14040, schränkt allerdings die Freiheitsgrade der Bilanzierung stark ein. Der Ansatz der Biokraft-NachV unterscheidet sich in verschiedenen Punkten von dem der DIN ISO 14040. So gibt es bei der Bilanzierung entsprechend der Biokraft-NachV u. a. klare Vorgaben bezüglich der zu betrachtenden Systemgrenzen, der Berücksichtigung erzeugter Nebenprodukte, der CO₂-Charakterisierungsfaktoren und der fossilen Referenzsysteme. Die wesentlichen Aspekte zur Berechnung der THG-Emissionen und des THG-Minderungspotenzials sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

Tabelle 1.1: Methodische Annahmen zur Berechnung des THG-Minderungspotenzials gemäß Biokraft-NachV

Systemgrenzen	Well-to-Wheel
THG-Minderungspotenzial	35 % ab Inkrafttreten 50 % ab 2017; 60 % ab 2018
Fossiles Referenzsystem	Benzin / Diesel 83,8 g CO ₂ -Äq. / MJ
Umgang mit Kuppelprodukten	Allokation nach unterem Heizwert
CO ₂ -Charakterisierungsfaktoren	IPCC 2001 (z. B. CH ₄ : 24; N ₂ O: 296)

Ziel und Untersuchungsrahmen Ziel dieser Bewertung ist es, die Treibhausgasemissionen der betrachteten Konzepte zur Biokraftstoffbereitstellung zu berechnen um sie untereinander vergleichen zu können.

Funktionelle Einheit Die funktionelle Einheit, auf die sich die gesamten Emissionen und Aufwendungen beziehen, wird in dieser Betrachtung als 1 MJ Biokraftstoff frei Tankstelle gemäß Biokraft-NachV definiert.

1.2.3 Methodik der Kostenrechnung

Verwendete Methodik der Gestehungskosten Die Ermittlung der Gestehungskosten einer Tonne Kraftstoffs erfolgt anhand eines methodischen Ansatzes, der sich an der Richtlinie 6025 des Vereins Deutscher Ingenieure e. V. (VDI) orientiert. Dabei werden alle wesentlichen Kosten, die während des Herstellungsprozesses entstehen, mit Erlösen, die aus dem Verkauf von Nebenprodukten erzielt werden können, verrechnet. Unter Berücksichtigung der erzeugten Kraftstoffmenge lassen sich dann deren spezifische Gestehungskosten ableiten. Dieser Ansatz ist in Abbildung 1.4 grafisch dargestellt.

Die Systemgrenze, die dabei gleichermaßen für alle untersuchten Kraftstoffoptionen gilt, ist die der Konversionsanlage einschließlich der Rohstofflagerung und -konditionierung. Das heißt, dass die Kosten der Vorkette über Marktpreise einfließen und die Kosten der Kraftstoffdistribution nicht berücksichtigt werden.

Die Kapitalkosten errechnen sich aus den erforderlichen Investitionen in den Konversionsanlagen unter Berücksichtigung von Zinsen, der Länge des Betrachtungszeitraumes usw. Dabei werden periodische und nichtperiodische Zahlungen innerhalb des Betrachtungszeitraumes mit Hilfe der Annuitätenmethode in periodisch konstante Zahlungen transformiert. Zu den variablen Betriebskosten zählen die Kosten für Rohmaterial, Hilfs- und Betriebsstoffe sowie der eingesetzten Energieträger. Dazu kommen die Kosten der Entsorgung von Rest- und Abfallstoffen, die wie die anderen variablen Betriebskosten mit der Auslastung der jeweiligen Anlage schwanken. Die fixen Betriebskosten ergeben sich aus den Ausgaben für Personal, Instandhaltung und Versicherung, da diese im Gegensatz zu den variablen Betriebskosten nicht unmittelbar von der Auslastung der Konversionsanlage abhängen.

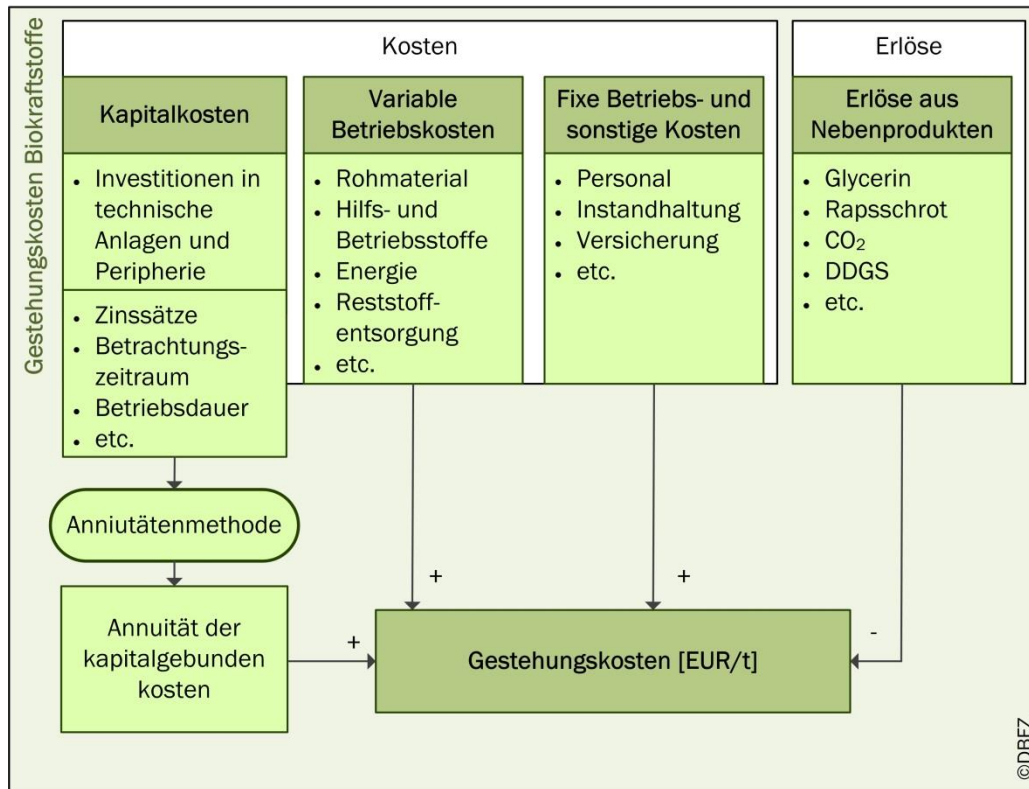


Abbildung 1.4: Methodischer Ansatz zur Berechnung der Gestehungskosten

Von der Summe der Kosten werden Erlöse, die aus dem Verkauf von Nebenprodukten erzielt werden können, abgezogen. Die so ermittelten Netto-Kosten werden anschließend auf die jährlich erzeugte Kraftstoffmenge verteilt und somit die spezifischen Kraftstoffgestehungskosten abgeleitet. Die relative Vorteilhaftigkeit der untersuchten Biokraftstoffoptionen untereinander wird schließlich durch den Vergleich der einzelnen Kraftstoffgestehungskosten abgeschätzt.

Methodik zur Berechnung der Treibhausgasminderungskosten Die THG-Minderungskosten werden aufbauend auf den ermittelten Gestehungskosten und THG-Minderungspotenzialen der einzelnen Biokraftstoffoptionen ermittelt. Hierzu dient ein vereinfachter Ansatz, in dem die Gestehungskosten und THG-Emissionen der Biokraftstoffe denen der jeweiligen fossilen Referenz gegenübergestellt werden. Der Ansatz ist in der nachfolgenden Gleichung dargestellt:

$$k_{THGM} = \frac{k_{BK} - k_{Ref}}{e_{Ref} - e_{BK}}$$

- k_{THGM} = Treibhausgasminderungskosten
- k_{BK} = Gestehungskosten des Biokraftstoffs
- k_{Ref} = Gestehungskosten der fossilen Referenz
- e_{BK} = Emissionen des Biokraftstoffs
- e_{Ref} = Emissionen der fossilen Referenz

Für die Emissionen der fossilen Referenz werden hierbei Werte der europäischen Erneuerbare-Energien-Richtlinie (EU-RED) herangezogen. Für die Gestehungskosten der fossilen Referenz werden die durchschnittlichen Produktendpreise der jeweiligen Kraftstoffe entsprechend der Rotterdamer Notie-

rung von Mai 2013 bis April 2014 unterstellt. Die fossile Referenz des Biodiesels ist dabei Dieselkraftstoff und die des Bioethanols ist Benzin (Ottokraftstoff). Für die Ermittlung der THG-Minderungskosten werden durchschnittliche Gestehungskosten von 57,66 ct/l (16,07 EUR/GJ) für fossilen Dieselkraftstoff und 53,71 ct/l (16,54 EUR/GJ) für fossiles Benzin angenommen [5].

2 Biokraftstoffe in Deutschland

Die Konversion von biogenen Rohstoffen in Biokraftstoffe kann in drei große Verfahrensgruppen eingeteilt werden: Physikalisch-chemische Verfahren, biochemische Verfahren und thermochemische Verfahren. Je nach Art der zu verarbeitenden Rohstoffe und Anforderungen an die Kraftstoffe sind unterschiedliche Technologien für die Produktion von Biokraftstoffen einsetzbar (siehe Abbildung 2.1). Der Stand von Wissenschaft und Technik bei den einzelnen Umwandlungspfaden unterscheidet sich jedoch stark.

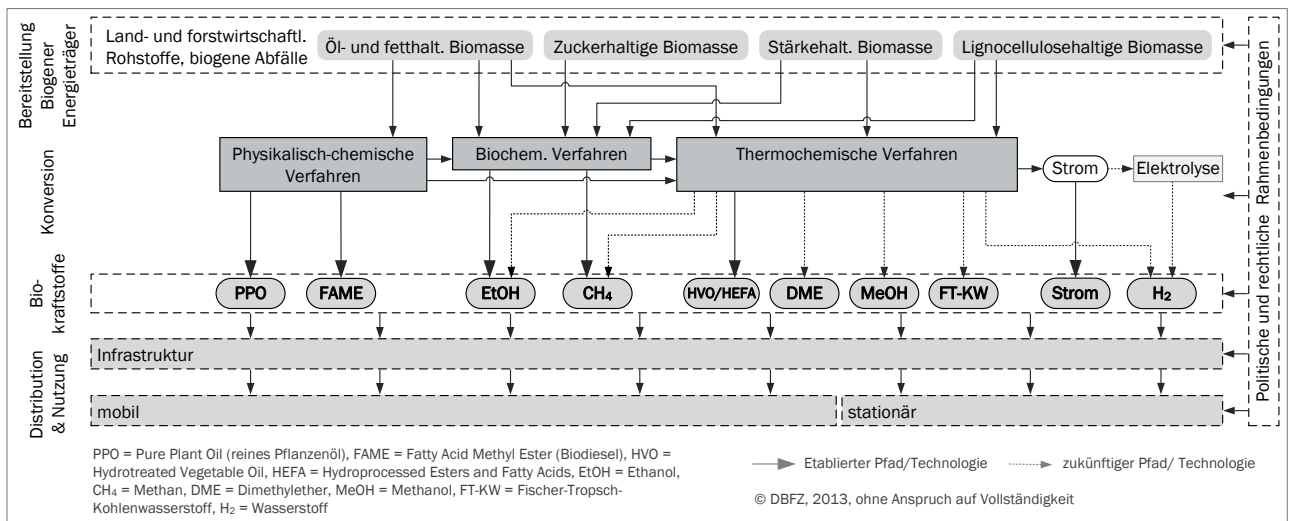
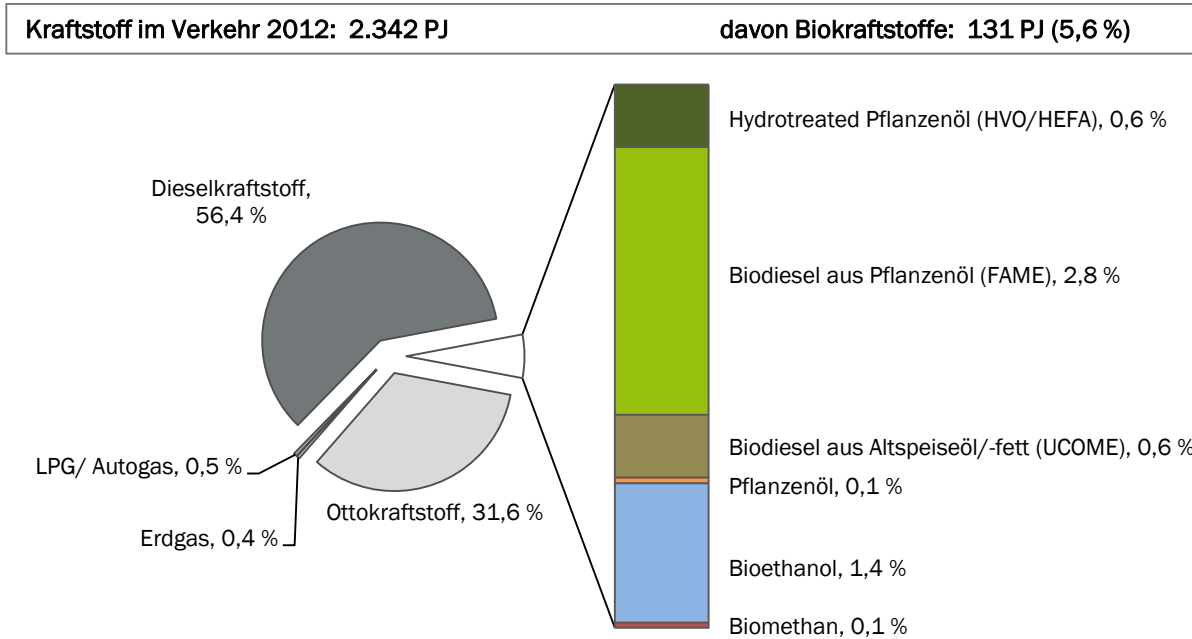


Abbildung 2.1: Übersicht über Biokraftstoffpfade [6, S. 1]

Unter Biokraftstoffen der heutigen Generation werden Kraftstoffe biogener Herkunft betrachtet, die derzeit bereits in bedeutenden Mengen auf dem Kraftstoffmarkt zur Verfügung stehen. Dabei stellen sowohl Bioethanol als auch Biodiesel die wichtigsten Vertreter dar. In zunehmendem Maß etablieren sich hydrierte biogene Öle (engl.: *Hydrotreated Vegetable Oil*, Abk.: HVO) und hydrierte biogene Ester und Fettsäuren (engl.: *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*, Abk.: HEFA). Folgendermaßen stellen sich auch die Marktzahlen dar:

Im Jahr 2012 wurden in Deutschland insgesamt 3,8 Mio. t Biokraftstoffe (131 PJ) in den Verkehr gebracht, was 5,6 % des Gesamtverbrauchs an Kraftstoffen (53 Mio. t, 2.342 PJ) ausmachte (siehe Abbildung 2.2). Im Wesentlichen wurden diese flüssigen Biokraftstoffe in Form von Biodiesel (FAME oder HVO) und Bioethanol sowie als gasförmiges Biomethan vermarktet und teilen sich bezogen auf den Gesamteinsatz von 5,6 % folgendermaßen auf: Biodiesel (FAME), eingesetzt als Beimischung zum fossilen Diesel oder als Reinkraftstoff, ist mit einem Anteil von 2,8 % der mengenmäßig wichtigste Biokraftstoff in Deutschland. Der Einsatz von Bioethanol erfolgt fast vollständig über die Beimischung zu dem konventionellen Ottokraftstoff als E5 oder E10 und betrug 2012 rund 1,4 %. Die hydrierten Pflanzenöle weisen einen Anteil von 0,6 % auf. Pflanzenöle, z. B. aus Raps gewonnen, können auch direkt als Kraftstoff genutzt werden. Der Einsatz war jedoch im Jahr 2012 mit anteilig 0,1 %, genauso wie der Einsatz von Biomethan, lediglich in speziellen Marktnischen vorzufinden.



Datenquellen: BAFA, BLE 2013, BMF 2013, DVFG 2014, Bundestag 17/14641

© DBFZ, 08/2014

Abbildung 2.2: Kraftstoffverbrauch des Jahres 2012 in Deutschland nach Energiegehalt, geänderte Darstellung auf Basis von [7]

Die Entwicklung der Biokraftstoffbranche ist stark von den politischen Rahmenbedingungen abhängig. Diese werden im nachfolgenden Kapitel 2.1 thematisiert. Auf die speziellen Entwicklungen im Bioethanol- und Biodieselsektor auf dem deutschen Markt wird in den Kapiteln 2.2 bzw. 2.3 gesondert eingegangen.

2.1 Politische Rahmenbedingungen für Biokraftstoffe

Ohne staatliche Unterstützung und entsprechende gesetzliche Rahmenbedingungen sind Biokraftstoffe gegenüber fossilen Kraftstoffen in der Regel nicht konkurrenzfähig. Vor allem aus strategischen und klimapolitischen Gründen gibt es weltweit zahlreiche politische Maßnahmen, die die Produktion und Verwendung von Biokraftstoffen in unterschiedlichem Maße fördern. In Deutschland handelt es sich dabei in erster Linie um vorgeschriebene Mindestanteile an Biokraftstoffen, die seit dem Jahr 2007 eingehalten werden müssen, wenn Kraftstoffe in den Verkehr gebracht werden (Biokraftstoffquotengesetz, Abk.: BioKraftQuG). Die genaue Ausgestaltung dieses stark regulierten Marktes ist im Laufe der Zeit durch eine steigende Zahl rechtlicher Regelungen und Vorschriften gelenkt und beeinflusst worden. Nachfolgend werden entscheidende Gesetzgebungen in der Biokraftstoffbranche aufgeführt.

EU-RED, § 37 BImSchG und 36. BImSchV (Quotenregelung) Zur Umsetzung der EU-Richtlinie 2003 / 30 / EG zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor und der EU-Richtlinie 2003 / 96 / EG zur Restrukturierung der gemeinschaftlichen Rahmenvorschriften zur Besteuerung von Energieerzeugnissen und elektrischem Strom wurde 2006 das Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutz-Gesetzes (BImSchG) und zur Änderung energie- und strom-steuerrechtlicher Vorschriften (BioKraftQuG) erlassen. Die derzeit gültige Erneuerbare Energien Richtlinie (EU-RED) 2009 / 28 / EG ersetzt seit April 2009 die Vorgängerrichtlinie 2003 / 30 / EG. In der novellierten Versi-

on ist das gemeinsame Ziel der EU-Staaten von 10 % erneuerbaren Energien im Verkehrssektor bis zum Jahr 2020 definiert.

Das *Biokraftstoffquotengesetz* verpflichtet die Mineralölwirtschaft einen wachsenden Mindestanteil von Biokraftstoffen, bezogen auf die jährliche Gesamtabsatzmenge an Otto- und Dieselmotorkraftstoff (einschließlich des Biokraftstoffanteils) eines Unternehmens, in den Verkehr zu bringen. Der Mindestanteil an Biokraftstoffen kann durch eine Beimischung zum konventionellen Kraftstoff (z. B. als E5 oder E10) oder durch das Inverkehrbringen reinen Biokraftstoffs erbracht werden. Die Quotenverpflichtung ist durch das betroffene Unternehmen selbst oder einen sich dazu verpflichtenden Dritten (Übertragung der Quote) zu erfüllen. Außerdem erfolgt durch das BioKraftQuG die Neuregelung der Steuerentlastung von Biokraftstoffen durch § 50 im Energiesteuer-Gesetz (EnergieStG), wobei für Biodiesel und reines Pflanzenöl bis 2012 jährlich sinkende Steuerentlastungen festgeschrieben wurden. Die steigenden Mindestanteile von Biokraftstoffen in Benzin und Diesel wurden im BlmschG vorgeschrieben.

Durch das *Gesetz zur Änderung der Förderung von Biokraftstoffen* (BioKraftFändG) erfolgte eine Verringerung der Quote für Biokraftstoffe. So war für das Jahr 2009 eine energiebezogene Gesamtquote von 5,25 % zu erfüllen. Von 2010 bis 2014 ist die Biokraftstoffquote auf 6,25 % festgelegt. Die Mindestquote für den Anteil Biokraftstoffe an Ottokraftstoffen liegt, statt wie bisher bei 3,6 %, nun bei 2,8 %. Die Mindestquote Biodiesel bleibt konstant bei 4,4 %. Zudem ist es möglich, dass Biomethan zur Quotenerfüllung angerechnet werden kann. Dies erfolgt analog der Anrechnung von Reinkraftstoffen durch vertragliche Übertragung der Quotenverpflichtung. Die Verpflichtung zur Erfüllung der Quote liegt weiterhin bei den Inverkehrbringern von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen und orientiert sich auch an der Gesamtmenge flüssiger Kraftstoffe. Für Biokraftstoffmengen, die auf die Quote angerechnet werden, muss die volle Energiesteuer entrichtet werden. Bei einer Quotenübertragung entsprechend rückwirkend.

Ab 2015 erfolgt zur Minimierung der THG-Emissionen durch Biokraftstoffe eine Umstellung von der energetischen Biokraftstoffquote auf eine THG-Quote. Verankert ist diese Maßnahme im BioKraftFändG vom 15. Juli 2009. Die zu erreichende THG-Minderung durch die Beimischung von Biokraftstoffen zu Otto- und Dieselmotorkraftstoff beträgt 3 %. Diese THG-Minderung soll ab dem Jahr 2017 4,5 % und ab dem Jahr 2020 7 % betragen (BioKraftFändG i. d. F. von 2009). Der Übergang von der Mengen- zur THG-Quote sowie dementsprechende Biokraftstoffmengen bis 2020 sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Trotz Anstieg der THG-Quote von 3 % auf 4,5 % (Vermeidung von Treibhausgasemissionen durch in Verkehr gebrachten Kraftstoff gegenüber fossiler Referenz) nimmt der absolute Bedarf an Biokraftstoffen durch die steigende spezifisch erforderliche THG-Vermeidung bei Biokraftstoffen (von 35 % ab 2015 auf 50 % in 2017) wahrscheinlich nicht stark zu. Mit steigender THG-Quote in 2020 von 4,5 % auf 7 % steigt der Biokraftstoffbedarf wiederum entsprechend an. Der Gesamtbedarf an Biokraftstoffen für die Quotenerfüllung sinkt in Abhängigkeit davon, wie stark die in Verkehr gebrachten Biokraftstoffe ab 2015 die spezifischen THG-Vermeidungsanforderungen übererfüllen.

Das heißt also, die maximal benötigte Biokraftstoffmenge ergibt sich aus der Erfüllung der Mindestanforderungen von 35 % (2015 / 2016) sowie 50 % (ab 2017 für Bestandsanlagen und 60 % für Neuanlagen) THG-Emissionsminderung. Bei Erfüllung dieser Mindestanforderungen steigt der Biokraftstoffbedarf in 2015 zunächst an. Werden Biokraftstoffe mit höherem THG-Minderungspotenzial zur Quotenerfüllung eingesetzt, wie dies bereits in 2011 und 2012 der Fall war, ist die erforderliche Menge ab 2015 entsprechend geringer. Beispielsweise bliebe beim Einsatz von Biokraftstoffen ausschließlich aus Abfall- und Reststoffen (theoretische Annahme: 80 % THG-Minderung) der Mengenbedarf bis

2019 unter dem der derzeitigen energetischen Quote von 6,25 %. In 2020 würde er auf etwa 200 PJ / a steigen.

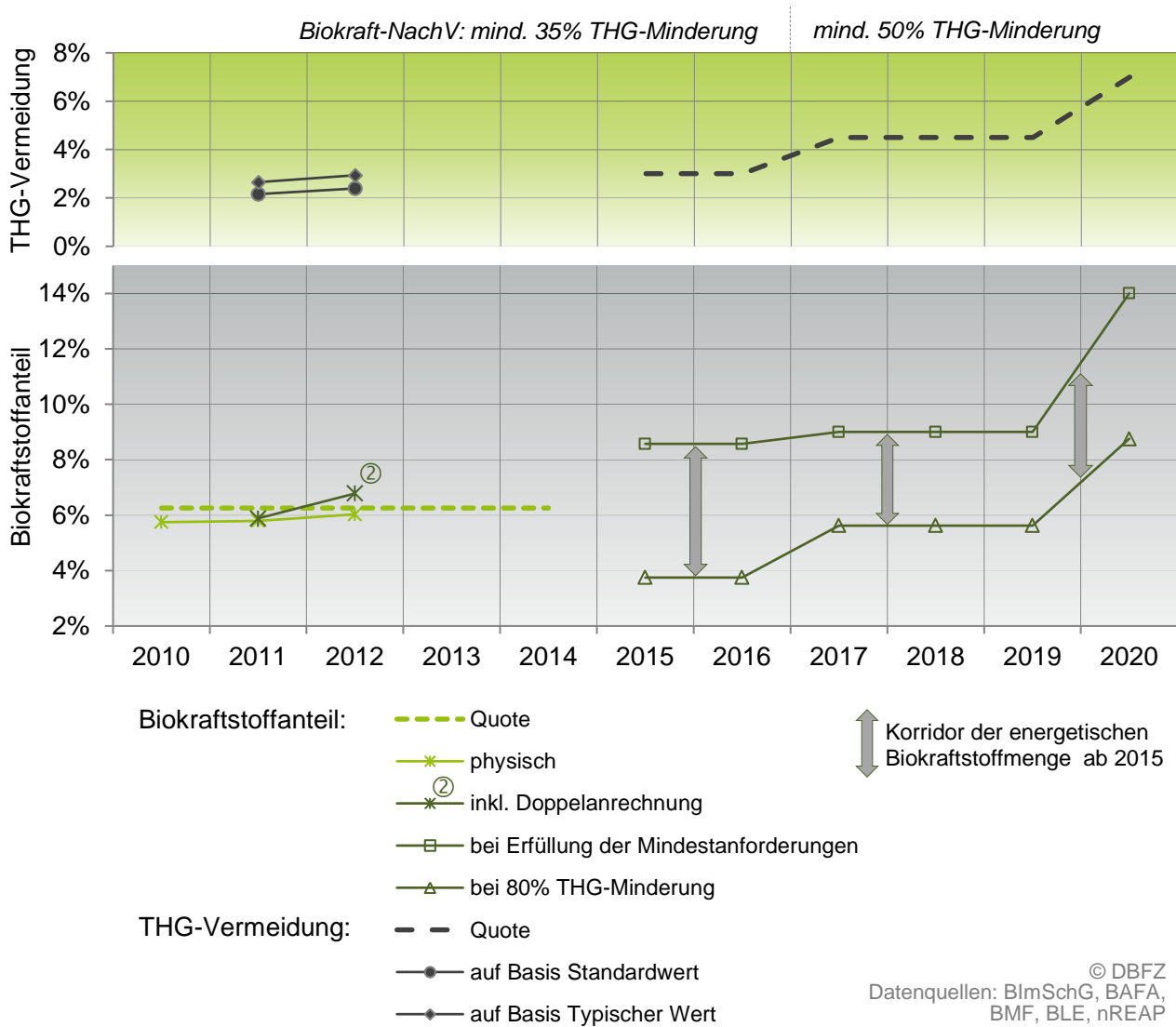


Abbildung 2.3: Biokraftstoffquote und -bedarf in Deutschland bis 2020 [8]

In Abhängigkeit von der Klimarelevanz der eingesetzten Biokraftstoffe ergeben sich die in Abbildung 2.3 dargestellten Bandbreiten für die benötigten Mengen zur Quotenerfüllung. Biokraftstoffe, wie sie laut Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) nach Art und Menge in Deutschland genutzt wurden, erreichten in 2012 auf Basis der Standardwerte 2,4 % THG-Minderung sowie auf Basis der typischen Werte nach RED 2,9 % THG-Minderung. Da Anlagenbetreiber weiter zunehmend eigene THG-Bilanzen erstellen werden, kann der Standardwert zukünftig nur als untere Grenze betrachtet werden [6, S. 3 f.].

Energiesteuergesetz Im § 50 des EnergieStG sind die Steuerentlastungen für Biokraftstoffe (Pflanzenöl und Biodiesel) verankert, die seit 2007 einer gestaffelten Erhöhung unterliegen. Zusätzlich erfolgt im Gesetz eine Auflistung besonders förderungswürdiger Biokraftstoffe, die von der Energiesteuer befreit sind. Dazu zählen:

- synthetische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische, die mittels thermo-chemischer Biomasse-Umwandlung gewonnen werden (z. B. Fischer-Tropsch-Diesel);
- Alkohole, die durch biotechnologische Verfahren zum Aufschluss von Zellulose gewonnen werden;
- Energieerzeugnisse, die einen Bioethanolanteil von mindestens 70 vol.-% enthalten.

Kraftstoffgemische mit einem geringeren Bioethanolanteil unterliegen einer Vollbesteuerung. Biome-
than ist als Kraftstoff bis 2015 steuerbefreit (EnergieStG i. d. F. von 2006).

Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung Um die Vorgaben der EU-Richtlinien 2009 / 30 / EG und 2009 / 28 / EG zu erfüllen, sind bei der Bio-kraftstoffproduktion bestimmte Nachhaltigkeitskriterien zu berücksichtigen. Diese sind in der *Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung* (Biokraft-NachV, seit 30.09.2009 in Kraft) entsprechend geregelt. Eine Energiesteuerentlastung für Biokraftstoffe und eine Anrechenbarkeit der Biokraftstoffe auf die Quote können nur gewährleistet werden, wenn die bei der Kraftstoffherstellung eingesetzte Biomasse ökologischen sowie sozialen Anforderungen an eine nachhaltige Produktion (nachhaltige Landwirtschaft) sowie den Schutz natürlicher Lebensräume erfüllt. Zusätzlich muss der Biokraftstoff eine bestimmte Treibhausgasmin-
derung aufweisen [6, S. 8].

Der Nachweis der nachhaltigen Biomasseproduktion muss seit 2011 über installierte Zertifizierungssysteme erbracht werden. Die Berechnung der THG-Emissionen erfolgt nach der in der Verordnung festgelegten Methodik. Der Nachweis über die Einhaltung dieser Anforderungen erfolgt über dafür installierte Zertifizierungssysteme (Biokraft-NachV i. d. F. von 2009).

2.2 Entwicklung der Bioethanolproduktion

In Deutschland wurden die ersten Anlagen zur Produktion von Ethanol für den Kraftstoffsektor im Jahr 2005 in Betrieb genommen [9]. In den Jahren bis 2010 erfolgte der Bau weiterer Produktionsanlagen. Einige konnten jedoch nie über einen längeren Zeitraum betrieben werden und sind mittlerweile außer Betrieb. Derzeit findet an sechs Standorten in Deutschland die Erzeugung von Bioethanol für den Kraftstoffsektor statt (siehe Tabelle 2.1). Weiterführende Informationen zur Entwicklung der Branche in den letzten Jahren können dem DBFZ Report Nr. 11 entnommen werden [6].

In der größten deutschen Bioethanolanlage mit Standort in Zeitz werden als Rohstoffe sowohl Getreide als auch Zuckerrübensäfte eingesetzt. Die Bioethanolanlagen in Zeitz, Klein Wanzleben sowie Anklam befinden sich in unmittelbarer Nähe einer Zuckerfabrik und verarbeiten die am Standort anfallenden Rübensäfte. Die Anlagen in Zörbig und Schwedt setzen vor allem Getreide ein (Weizen, Roggen, Triticale). Der Standort Straubing ist eine Demonstrationsanlage. Die Produktionsmengen fallen mit 1.000 t/a vergleichsweise gering aus. Es ist allerdings die einzige Anlage, in der lignocellulosehaltige Rohstoffe zur Ethanolproduktion eingesetzt werden. Die Lage der Produktionsstandorte ist auf der Karte in Abbildung 2.5 dargestellt.

Tabelle 2.1: Bioethanolproduzenten in Deutschland (Stand 05 / 2014)

Betreiber	Standort	Rohstoff	Produktionskapazität t/a
CropEnergies AG	Zeitz	Getreide / Zuckerrüben	284.400
Verbio Ethanol Schwedt GmbH & Co. KG	Schwedt / Oder	Getreide	200.000
Fuel21 GmbH & Co. KG (Nordzucker AG)	Klein Wanzleben	Zuckerrüben	102.700
Verbio Ethanol Zörbig GmbH & Co. KG	Zörbig	Getreide	79.000
Anklam Bioethanol GmbH (Suiker Unie Anklam)	Anklam	Zuckerrüben	52.550
Süd-Chemie AG (Clariant)	Straubing	Lignocellulose	1.000
Gesamtkapazität der Anlagen in Betrieb 2014			719.650

Obwohl in den letzten Jahren kein Anlagenzubau mehr stattgefunden hat, kann ein leichter Zuwachs der Bioethanolproduktion verzeichnet werden, da die bestehenden Kapazitäten besser ausgelastet und zu höheren Ausbeuten hin optimiert wurden (siehe Abbildung 2.4). Im Jahr 2013 stand in Deutschland eine installierte Produktionskapazität von 900.000 t/a Bioethanol zur Verfügung, demnach fast 230.000 t/a mehr als produziert wurden. Der Bioethanolabsatz lag in 2013 bei 1,194 Mio. t, was eine Reduzierung um 55.000 t im Vergleich zum Vorjahr bedeutete. Circa 520.000 t Bioethanol wurden aus anderen Ländern importiert.

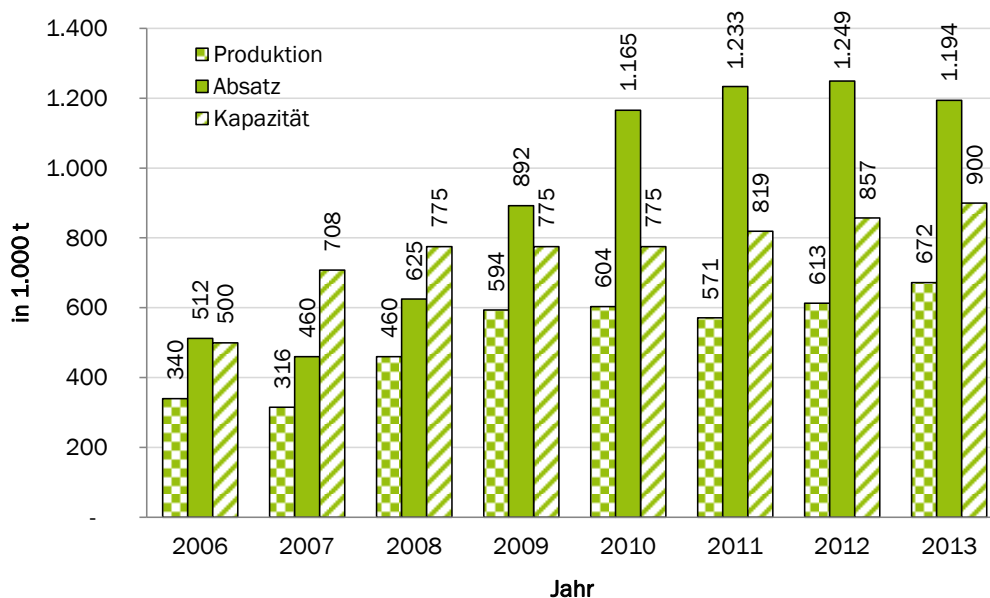


Abbildung 2.4: Entwicklung der Produktion und des Absatzes von Bioethanol sowie der Anlagenkapazität in Deutschland bis 2013; Darstellung auf Basis von [10], [11]

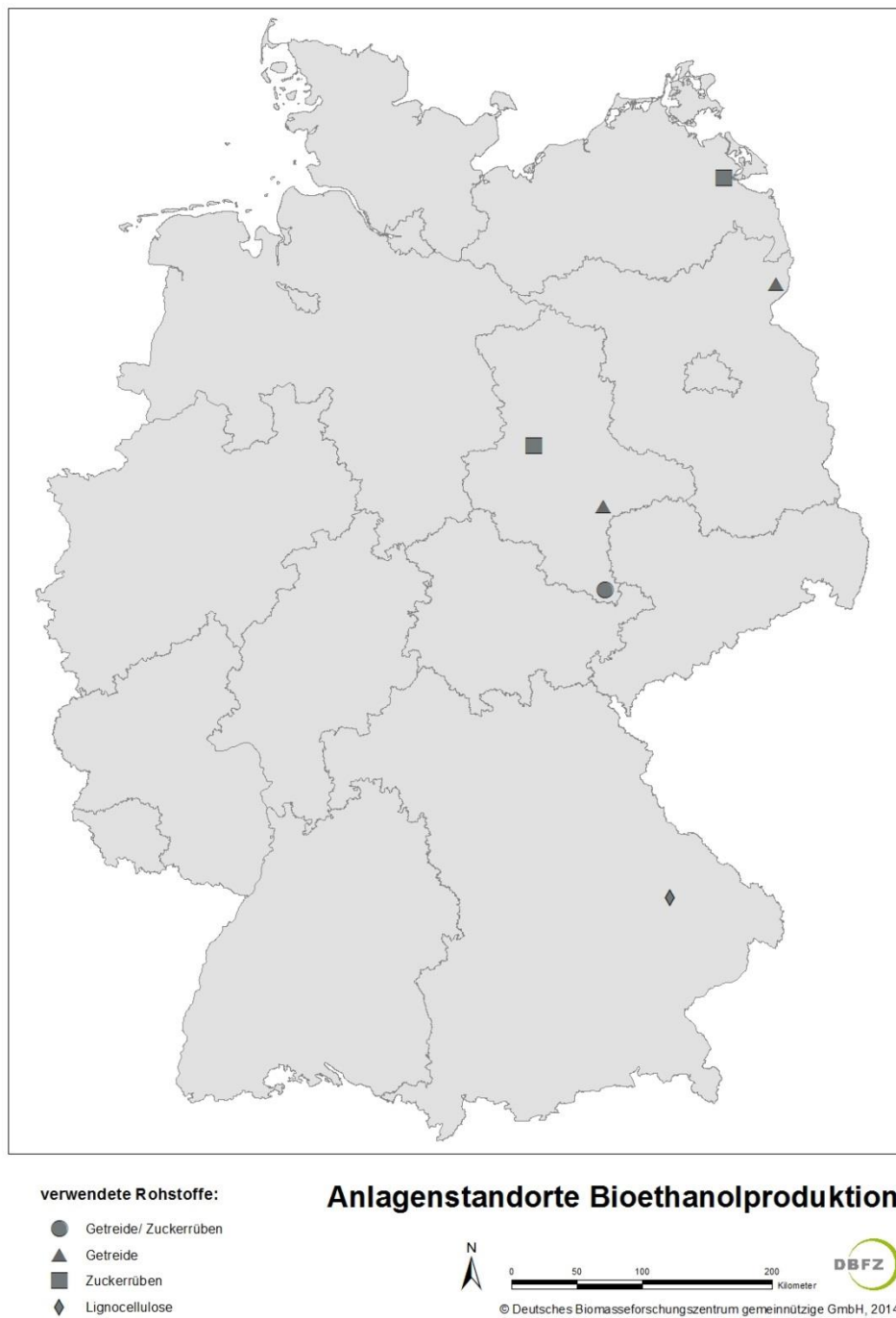


Abbildung 2.5: Produzierende Bioethanolanlagen in Deutschland (Stand 05 / 2014)

Die Aufschlüsselung der Produktionsmengen nach Art der eingesetzten Rohstoffe zeigt, dass zuletzt etwa 60 % der Jahresproduktionsmenge an Bioethanol aus Getreide stammt (Abbildung 2.6). In erster Linie kommt Getreide in Futtermittelqualität zum Einsatz. Die Produktionsmengen des Jahres 2012 entsprechen einem Einsatz von ca. 1,2 Mio. t Futtergetreide (Stand 20. 02. 2014, [10]). Insgesamt unterliegt der Getreidemarkt erheblichen Preisschwankungen, was sich mitunter auch auf die Produktionsmengen auswirken kann, wenn aufgrund der Marktsituation ein Anlagenbetrieb vorübergehend unwirtschaftlich wird.

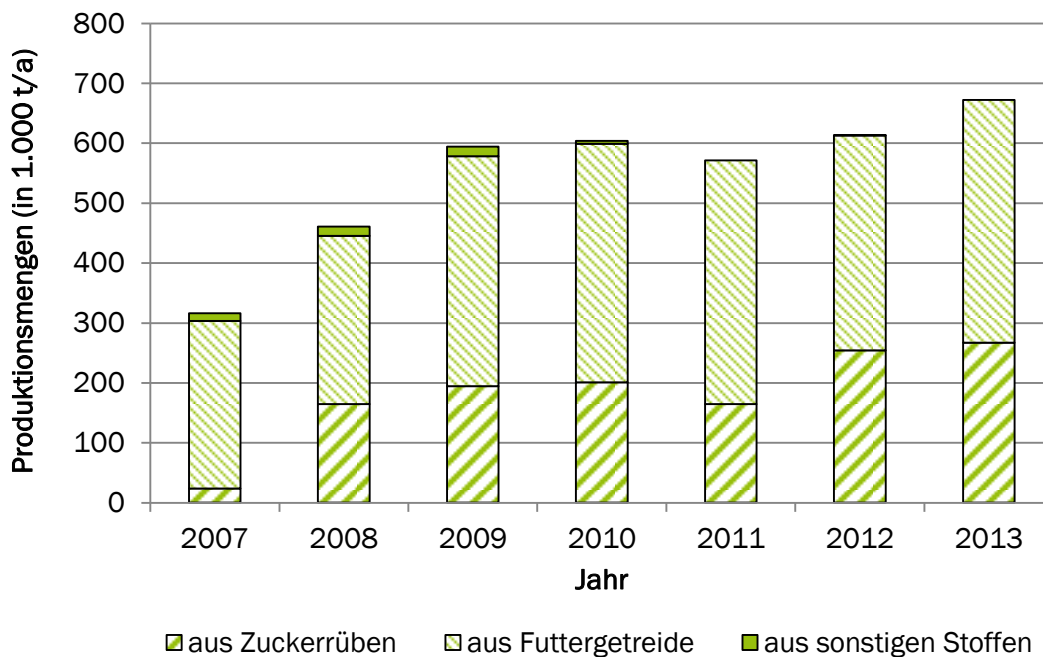
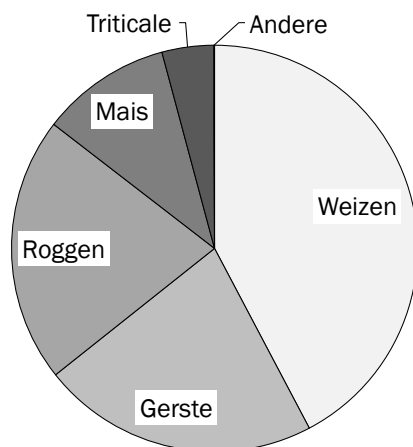


Abbildung 2.6: Aufschlüsselung der deutschen Bioethanolproduktion nach den eingesetzten Rohstoffen (Stand 2014), nach [10]

In Deutschland wurden 2011 ca. 1,5 Mio. t Getreide zur Bioethanolproduktion (rund 407.000 t) eingesetzt, dies entspricht ungefähr 3,6 % der deutschen Getreideernte von 41,4 Mio. t in 2011. Dabei kamen zur Bioethanolherstellung mengenmäßig die in Abbildung 2.7 aufgeführten Getreidesorten zum Einsatz. Vorwiegend wurden Weizen, Gerste sowie Roggen eingesetzt. Der Bioethanolherstellung auf Basis von Mais kommt in Deutschland nur eine geringe Bedeutung zu [12]. Indes sind vorwiegend im europäischen Ausland und den USA maisbasierte Bioethanolanlagen in Betrieb [13, S. 49]. Die mengenmäßige Verteilung eingesetzter Rohstoffe hängt stark von den Erntebedingungen und den aktuellen Rohstoffpreisen ab und kann daher jährlich variieren.



Getreidesorte	Einsatz in t	Anteil
Weizen	648.000	42,3 %
Gerste	338.000	22,0 %
Roggen	324.000	21,1 %
Mais	159.000	10,4 %
Triticale	63.000	4,1 %
Andere	1.000	0,1 %
Gesamt	1.533.000	100 %

Abbildung 2.7: Anteile der eingesetzten Getreidesorten zur Bioethanolproduktion (2011), nach [14]

Andere stärkehaltige Rohstoffe wie die Kartoffel haben vor allem im Lebensmittel-Sektor bei der Herstellung von Trinkalkohol eine Bedeutung. Biokraftstoffe werden aus Kartoffeln aufgrund der hohen Kosten für den Rohstoff, die Lagerung und die Verarbeitung, der bedingten Einsetzbarkeit der Schlempe sowie des hohen Abwasseraufkommens in Deutschland nicht erzeugt. Auch Topinambur ist u. a. durch hohe Lagerungs-, Reinigungs- und Verarbeitungskosten sowie der lediglich saisonalen Nutzung der Pflanze als Rohstoff für den Biokraftstoffsektor wenig attraktiv. Sie wird ausschließlich in Obstbrennereien verwertet [13, S. 50].

Die Menge des aus Zuckerrüben hergestellten Ethanols ist in den vergangenen Jahren kontinuierlich gestiegen (siehe Abbildung 2.6). Im Jahr 2013 erfolgte eine Verarbeitung von insgesamt ca. 2,8 Mio. t Zuckerrüben zu Ethanol, was einem Anteil von rund 11 % der deutschen Zuckerrübenenerzeugung entspricht [10]. Bei den unter sonstigen Stoffen geführten Rohstoffen handelt es sich um Rückstände aus der Lebensmittelindustrie sowie lignocellulosehaltige Reststoffe, die allerdings im Jahr 2013 nicht in die Bioethanolerzeugung eingegangen sind.

Die Nachfrage nach Ethanol besteht weltweit im Wesentlichen in den Bereichen des Kraftstoffsektors (ca. 66 %), des chemisch-technischen Sektors (ca. 21 %) sowie des Nahrungsmittelsektors (13 %). Das aus Anbaubiomasse hergestellte Ethanol / Bioethanol stellt einen der wichtigsten Chemierohstoffe dar und findet in zahlreichen Produkten Verwendung, so z. B. als Desinfektionsmittel, in Kosmetik und als Lösungsmittel in Farben. Synthetisch hergestelltes Ethanol findet ausschließlich in der chemischen Industrie sowie als Energieträger Verwendung. Kommt Ethanol im Nahrungsmittelsektor zum Einsatz, wird er überwiegend als Ethanol oder Trinkalkohol bezeichnet. Ethanol erzeugt aus Biomasse, welcher vorwiegend in Verbrennungsmotoren zum Einsatz kommt, wird als Bioethanol gehandelt [13, S. 129]. Das im Kraftstoffsektor eingesetzte Bioethanol wird vorrangig als Beimischung zum Ottokraftstoff in Form von E5 oder E10 vermarktet (siehe Abbildung 2.8). Der in Deutschland im Februar 2011 eingeführte E10-Kraftstoff hatte erhebliche Akzeptanzprobleme. Erst im Jahr 2013 erreichte E10 nach stetigem Anstieg des Absatzes einen Marktanteil von 15,9 % bei Ottokraftstoffen [15]. Rund 87 % des Bioethanols werden dem Benzin direkt beigemischt, wobei sich eine energetische Beimischungsquote von 4,3 % ergibt. Weiterhin erfolgt die Verwendung des Bioethanols zur Herstellung von Ethyl-tert-butylether (ETBE), was zur Verbesserung der Klopfestigkeit dem Benzin beigemischt wird [16]. Der Einsatz von E85 konnte sich in Deutschland aufgrund mangelnder Infrastruktur und Serienfahrzeuge (sog. Flexible Fuel Vehicles) bislang nicht durchsetzen [17] und liegt bei weniger als 20.000 t / a.

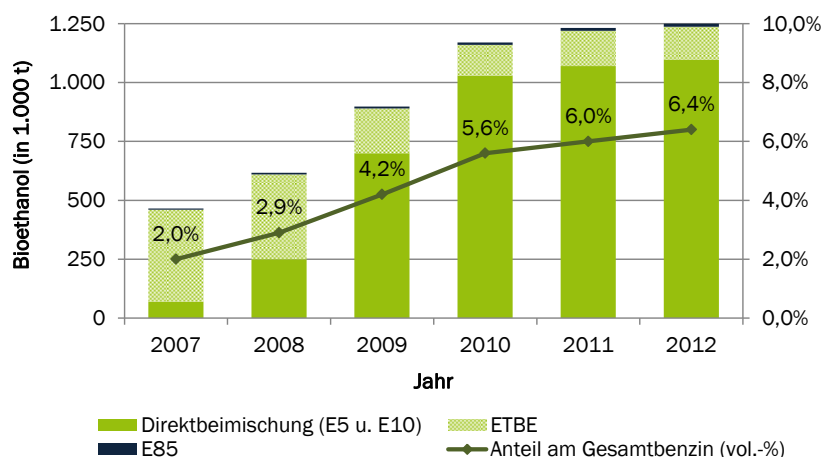


Abbildung 2.8: Verwendung von Bioethanol in Deutschland (Stand 20. 02. 2014), nach [10]

2.3 Entwicklung der Biodieselproduktion

In Deutschland wird Biodiesel im industriellen Maßstab seit 2004 produziert. Die hohen politischen Zielvorgaben zur Beimischung von Biodiesel führten bis zum Jahr 2008 zu einem starken Zubau von Anlagenkapazitäten sowohl im Ölmühlenbereich als auch bei den Biodieselanlagen. Allerdings ist der Absatz seit 2008 mit der Rücknahme der gewährten Steuerermäßigung (§ 50 EnergieStG) und zeitweise stark erhöhten Pflanzenölpreisen wieder rückläufig, was in der Konsequenz zu einer Anlagenauslastung von unter 50 % führt (siehe Abbildung 2.9). Zahlreiche, vor allem kleine Anlagen mit Produktionskapazitäten von bis zu 20.000 t/a Biodiesel, wurden dadurch unrentabel und sind außer Betrieb. Die dargestellten Produktionskapazitäten umfassen ausschließlich in Betrieb befindliche Anlagen.

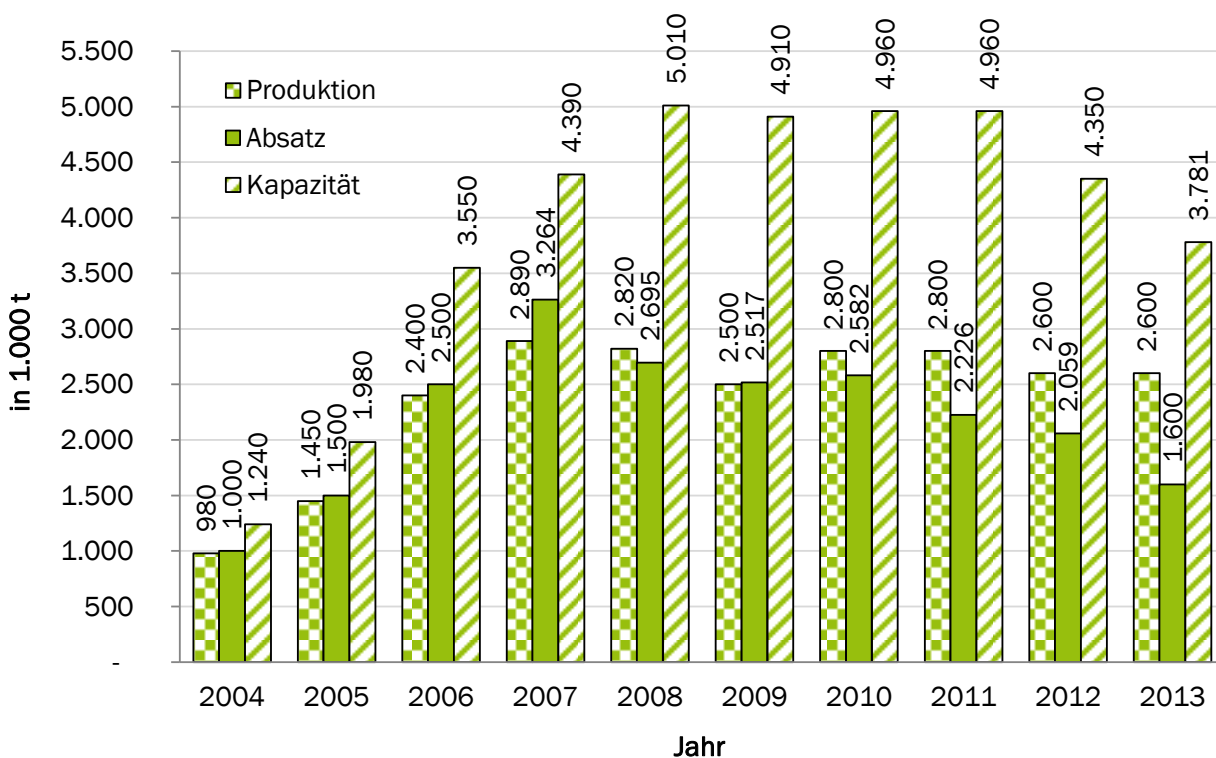


Abbildung 2.9: Entwicklung der Biodieselproduktion in Deutschland (Stand Juni 2014), nach [18]

Die rückläufigen Absatzzahlen beim Biodiesel resultieren v. a. aus dem schrittweisen Verschwinden des Reinkraftstoffmarktes und der doppelten Anrechnung von Biodiesel auf Basis von Altspeiseölen / -fetten (engl.: *Used Cooking Oil Methyl Ester, UCOME*) auf die Quote (36. BImSchV). Diese minimiert die absolute Biokraftstoffmenge innerhalb der Quotenverpflichtung.

Die Produktionskapazitäten verteilen sich nach aktuellem Stand auf 28 Standorte, an denen Biodiesel in Deutschland produziert wird (vgl. Abbildung 2.10 auf Seite 20). Dabei stehen sechs Anlagen mit einer Kapazität von über 200.000 t/a und weitere 17 mit Kapazitäten zwischen 50.000 und 200.000 t/a zur Verfügung. Fünf Biodieselanlagen weisen eine Jahresproduktionskapazität von 2.000 bis 12.000 t auf. Die Bestandsanlagen lassen sich weiterhin nach den eingesetzten Verfahren unterscheiden (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Übersicht über Biodieselproduktionsanlagen in Deutschland (Stand 29. 01. 2014)

Betreiber	Standort	Kapazität t/a	Verfahren
ADM Hamburg AG	Leer	120.000	Connemann
ADM Oelmühle Hamburg AG	Hamburg	580.000	Connemann
ADM Soya Mainz GmbH & Co. KG	Mainz	275.000	Connemann
Bioeton Kyritz GmbH	Kyritz	80.000	AT-Verfahren
Biopetrol Industries GmbH	Rostock	200.000	Lurgi-Verfahren
Biowerk Sohland GmbH	Sohland a. d. Spree	80.000	Münzbergverfahren
BKK Biodiesel GmbH	Rudolstadt	4.000	österr. Verfahren
Bunge Deutschland GmbH	Mannheim	100.000	Lurgi-Verfahren
Cargill GmbH	Frankfurt am Main	300.000	Lurgi-Verfahren
ecoMotion GmbH	Sternberg	100.000	Connemann
ecoMotion GmbH	Lünen	100.000	BDI-Verfahren
ecoMotion GmbH	Malchin	12.000	BDI-Verfahren
gbf german biofuels GmbH	Falkenhagen	132.000	Connemann / Wimmer
KFS Biodiesel GmbH & Co. KG	Niederkassel	120.000	Lurgi-Verfahren
KFS Biodiesel GmbH & Co. KG	Kaufungen	50.000	Löhrlein
KFS Biodiesel GmbH & Co. KG	Cloppenburg	50.000	Löhrlein
Louis Dreyfus commodities GmbH	Lutherstadt Wittenberg	200.000	Lurgi-Verfahren
NEW Natural Energy West GmbH	Marl	250.000	Lurgi-Verfahren
Osterländer Biodiesel GmbH & Co. KG	Schmölln	4.000	nicht bekannt
OTD Oil Trading Deutschland GmbH	Halle	60.000	Lurgi-Verfahren
Petrotec AG	Emden	100.000	Eigenbau
Petrotec AG	Südlohn	85.000	Eigenbau
Rapsol GmbH	Lübz	7.000	IBG Monforts
Tecosol GmbH	Ochsenfurt	70.000	AT-Verfahren
VERBIO Diesel Bitterfeld GmbH & Co. KG	Bitterfeld	200.000	Eigenbau
VERBIO Diesel Schwedt GmbH & Co. KG	Schwedt / Oder	250.000	Eigenbau
VESTA Biofuels	Brunsbüttel	250.000	AT-Verfahren
Vogtland Bio-Diesel GmbH	Großfriesen	2.000	AT-Verfahren
Gesamtkapazität von Anlagen in Betrieb		3.781.000	

Die sechs größten Biodieselanlagen mit einer Produktionskapazität von jeweils über 200.000 t/a sind in der Nähe von Raffineriestandorten angesiedelt. Diese befinden sich unmittelbar an großen Flüssen, wie Elbe, Rhein, Main sowie Oder. Die Standortwahl ist logistisch durch die Anlieferung der Rohstoffe aus Übersee und die Einhaltung einer möglichst kurzen Entfernung zu den Mineralölkonzernen zur Beimischung des Biodiesels bedingt. Andererseits sind die kleintechnischen Anlagen mit einer Kapazität von unter 50.000 t/a dezentral verteilt. Die Rohstofflieferung erfolgt zumeist durch direkte Lieferverträge ortsnahe Landwirte in einem kleinen Einzugsgebiet.

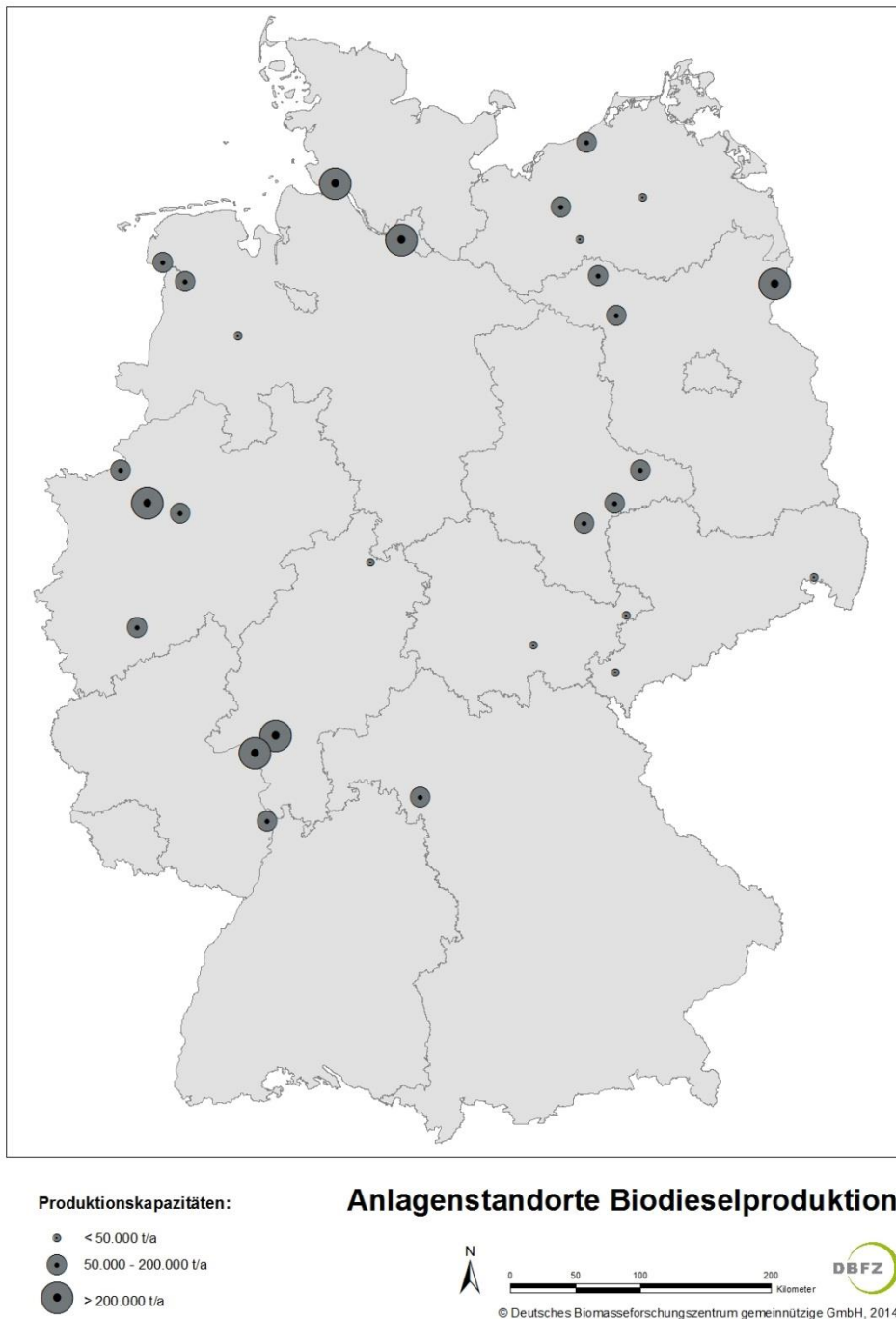


Abbildung 2.10: Produzierende Biodieselanlagen in Deutschland (Stand 01 / 2014)

Die Abbildung 2.11 zeigt die Entwicklung des Inlandverbrauches an Biodiesel als Reinkraftstoff und zur Beimischung. Während im Jahr 2007 etwa 1,8 Mio. t als Reinkraftstoff (B100) vermarktet wurden, waren es im Jahr 2013 nur noch 30.000 t. B100 war im Jahr 2007 an über 1.900 öffentlichen Tankstellen erhältlich. Trotzdem wurden über diesen Vertriebsweg nur etwa 14 % abgesetzt. Die größte Menge an reinem Biodiesel verbrauchten die Nutzfahrzeuge des Transportgewerbes und der Landwirtschaft [19].

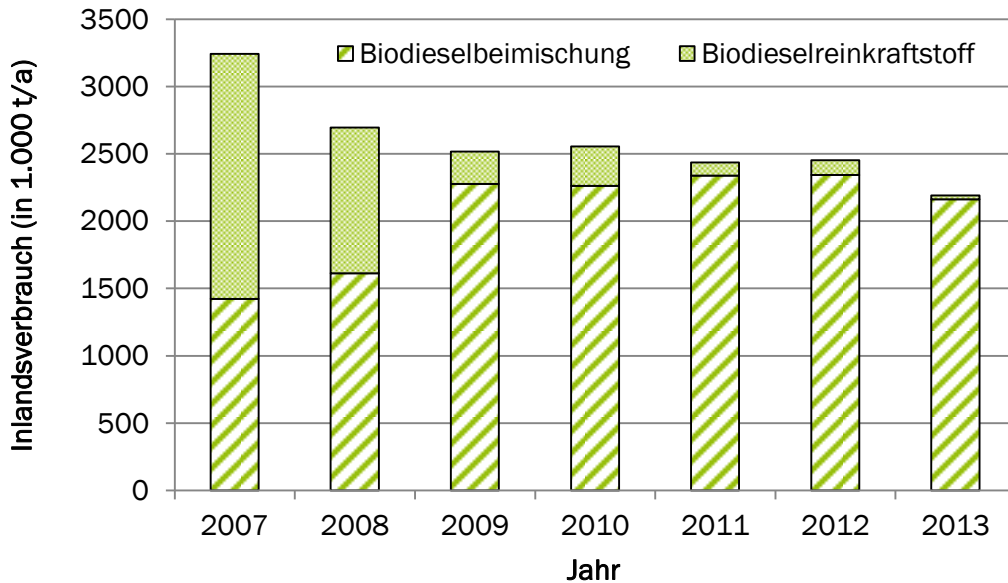


Abbildung 2.11: Einsatz von Biodiesel in den Jahren 2007 bis 2013, nach (UFOP, 2014)

Zeitgleich ist auch die Produktion von Pflanzenöl in dezentralen Ölmühlen zurückgegangen. Von 544 Ölmühlen im Jahr 2006 gab es 2012 nur noch 155 ölsaatenverarbeitende Betriebe. Dabei wurden 2012 rund 132.500 t Ölsaaten zu 45.000 t Öl sowie 87.500 t Presskuchen verarbeitet. Im Jahr 2006 erfolgte im Vergleich dazu noch die Pressung von 889.000 t Ölsaaten. Die prozentuale Aufteilung des 2012 produzierten Pflanzenöls gestaltet sich nach unterschiedlichen Verwendungsmöglichkeiten wie folgt: 19 % des kaltgepressten Öls wurden direkt als Kraftstoff eingesetzt (9 % mobile Zwecke, 10 % BHKW) und 17 % zur Erzeugung von Biodiesel verwendet. Die weiteren 64 % des erzeugten Öls wurden als Futtermittel (20 %), Speiseöl (30 %) und für technische Zwecke (14 %) verwendet. Der Presskuchen ging zu fast 100 % als eiweißreiches Futtermittel an Tierhalter [20, S. 33 ff.].

Insgesamt wurden im Jahr 2013 in Deutschland folgende Rohstoffe zu Biodiesel verarbeitet: Rapsöl (64 %), Palmöl (13 %), Sojaöl (10 %), Abfälle wie Altspeisefette (8 %), Fettsäuren (3 %) sowie tierische Fette (2 %) [21]. Die Zusammensetzung des tatsächlich eingesetzten Biodiesels kann sich durch Importe von der Zusammensetzung der verarbeiteten Rohstoffe unterscheiden.

3 Bioethanol

Die Eigenschaften der einsetzbaren Rohstoffe bedingen die Verfahrenstechnik bei der Bioethanolproduktion. Daher werden zunächst stärke- (Kapitel 3.1.1) und zuckerhaltige Rohstoffe (Kapitel 3.1.2) vorgestellt. Auf die resultierende Verfahrenstechnik zur Verarbeitung der Rohstoffe wird in Kapitel 3.2 detailliert eingegangen.

Verfahrenstechnisch bestehen bei der Herstellung von Ethanol kaum Unterschiede zwischen Bioethanolanlagen unterschiedlicher Größe. Die Konversion der Ausgangsstoffe hin zu alkoholischen Verbindungen verläuft vergleichbar, allerdings unterscheidet sich die Produktaufbereitung am Ende des Prozesses bezogen auf die gewünschte Produktqualität. Auch die Auswahl der Rohstoffgüte variiert voneinander, wobei in Brennereien Rohstoffe in Lebensmittelqualität verarbeitet werden und in Bioethanolanlagen auch Rohstoffe in Futterqualität zum Einsatz kommen. Beide Typen unterliegen gemäß dem Spirituosenengesetz den Bestimmungen und der Aufsicht des Zolls. Da Ethanol als reiner Stoff eindeutige physikalisch-chemische Eigenschaften aufweist (Tabelle 3.1), ist für die Qualitätssicherung lediglich die Verunreinigung mit Fremdstoffen geregelt. Weitere Kriterien, wie z. B. die Anforderungen an die Octan- oder Cetanzahl sowie die Dichte, sind für Biokraftstoffe in der Fuel Quality Directive (98 / 70 / EC) geregelt.

Tabelle 3.1: Auflistung chemisch-physikalischer Eigenschaften von Ethanol [16]

Eigenschaften	
Chemische Formel	C ₂ H ₅ OH
Heizwert	26,64 MJ / kg
Brennwert	29,52 MJ / kg
Molare Masse	46,06844 kg / kmol
Dichte	0,789 kg / dm ³ (bei 20 °C)
Siedepunkt	78,32 °C
Schmelzpunkt	-114,5 °C
Azeotroper Zustand	Ethanol bildet bei Umgebungsdruck ein Azeotrop mit Wasser bei einer Konzentration von 95,52 vol.-% (95,57 m.-%) Ethanol.
Sonstiges	Ethanol ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und hygroskopisch.

Erfolgt der Einsatz des Ethanols im Treibstoffsektor (E85 / E10), werden folgende Anforderungen gestellt:

- Bioethanol muss vergällt werden, z. B. durch Benzin, ETBE, Methanol;
- Ethanol sollte frei von phosphor-, eisen-, mangan-, bleihaltigen Verbindungen sein;
- die Additivzusätze zur Qualitätsverbesserung dürfen keine bekannten Nebenwirkungen aufweisen.

Die im Bioethanol enthaltene Energie (siehe Tabelle 3.1) liegt gegenüber dem fossilen Referenzkraftstoff Benzin (42,7 – 44,2 MJ / kg) niedriger [22]. Bei dessen Substitution kann ein Kraftstoffäquivalent von 0,65 zugrunde gelegt werden, wobei 1 Liter Bioethanol 0,65 Liter Ottokraftstoff ersetzt.

3.1 Rohstoffe der Bioethanolproduktion

Grundsätzlich können für die Produktion von Bioethanol alle Rohstoffe eingesetzt werden, die ausreichend Zucker oder Zuckerverbindungen, wie Stärke oder Cellulose, enthalten. Besonders gut verarbeitbar sind die in Tabelle 3.2 dargestellten zucker- und stärkehaltigen Pflanzen- und Pflanzenteile.

In Deutschland werden verschiedene Getreidesorten für die Bioethanolerzeugung eingesetzt, vorwiegend Weizen, Roggen, Gerste und Triticale. Alternativ zu stärkehaltigen Rohstoffen werden auch Pflanzen(teile) mit hohem Zuckergehalt verarbeitet. Hier kommen in Deutschland Zuckerrüben zum Einsatz. Weiterhin eignen sich zuckerhaltige Pflanzen, wie Zuckerrohr oder Zuckerhirse (der Gattung Sorghum), zur Bioethanolproduktion. Aufgrund der klimatischen Bedingungen spielen diese jedoch in Deutschland keine relevante Rolle [23, S. 8].

Tabelle 3.2: Verfügbare zucker- und stärkehaltige Rohstoffe und deren Erträge bei der Bioethanolproduktion , nach [24], [25]

Rohstoff	Bioethanolertrag (in l / t)
Reis	430
Mais	360
Weizen	340
Gerste	250
Maniok	180
Süßkartoffel	125
Zuckerrübe	110
Kartoffel	110
Zuckerrohr	70
Zuckerhirse	60

Darüber hinaus lässt sich Bioethanol auch aus lignocellulosehaltiger Biomasse, wie Stroh oder Restholz, gewinnen. Dazu ist es jedoch notwendig, die Cellulose vor der Vergärung in einzelne Zuckermoleküle aufzuspalten. Da die Cellulose einem intensiven stofflichen Verbund mit Lignin, Hemicellulose und anderen Bestandteilen unterliegt, gestaltet sich die Aufbereitung verhältnismäßig schwieriger im Vergleich zur Verarbeitung von zucker- oder stärkehaltigen Rohstoffen. Die Aussicht auf Verfahren zur Nutzung großer Mengen an lignocellulosehaltiger Rohstoffe hat in den vergangenen Jahren zu erheblichen Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten geführt. Da lignocellulose-verarbeitende Bioethanolanlagen für den wirtschaftlichen Betrieb aber erst gebaut werden, wurden die dazugehörigen Technologien und Rohstoffe in diesem Projekt nicht näher betrachtet.

3.1.1 Getreide

Von den stärkehaltigen Rohstoffen werden in Deutschland lediglich unterschiedliche Getreidesorten zur Produktion von Bioethanol eingesetzt. Bei der Zusammensetzung des Getreides ist eine Unterscheidung nach Stärke, Proteinen, Zucker, Rohfaser, Rohfett und Mineralstoffen zweckmäßig. Typische Zusammensetzungen von Winterweizen, Roggen, Wintergerste und Triticale nach diesen Bestandteilen sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Kenndaten zur Futterqualität von Getreide (Mittelwerte nach DLG-Futterwerttabelle und Übersichten der Landwirtschaftskammer NRW), nach [34]–[36]

	Winterweizen (Triticum aestivum)	Roggen (Secale cereale)	Wintergerste (Hordeum vulgare)	Triticale (Triticosecale)
Trockensubstanzgehalt (TS in %)	88	88	88	88
<u>Inhaltsstoffe</u> (g / kg TS)				
Stärke	675	645	600	667
Rohprotein	138	113	125	145
Zucker	32	63	26	40
Rohfaser	29	28	57	30
Rohfett	20	18	27	18
Mineralstoffe	19	22	27	23
<u>Mineralstoffe</u> (g / kg TS)				
Calcium	0,7	0,9	0,8	0,5
Phosphor	3,9	3,3	3,9	4,3
Natrium	0,2	0,2	0,5	0,2
Kalium	5,0	6,0	4,0	6,3
Magnesium	1,3	1,4	1,2	1,3
<u>Aminosäuregehalte</u> (g / kg TS)				
Lysin	3,9	4,5	4,0	5,0
Methionin	2,2	2,0	2,1	2,5
Methionin + Cystin	5,3	4,9	4,9	6,0
Threonin	4,0	4,0	4,2	4,7
Tryptophan	1,6	1,1	1,4	1,5

Stärke Stärke ist die Komponente mit dem größten Massenanteil im Getreide. Das Polymer besteht aus Amylose (20 – 30 %) und Amylopektin (70 – 80 %). Die Amylose ist ein lineares Makromolekül aus α -1,4-glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten. Amylopektin hat dieselbe Grundstruktur wie Amylose, verfügt zudem aber noch zu 5 – 6 % über β -1,6-glykosidisch verknüpfte Verbindungen und verleiht damit dem Molekül eine verzweigte Struktur. Innerhalb der Getreidekörner ist die Stärke im Endosperm, dem Mehlkörper, lokalisiert. Abbildung 3.1 stellt den Aufbau eines Stärke-Moleküls dar [26]–[29].

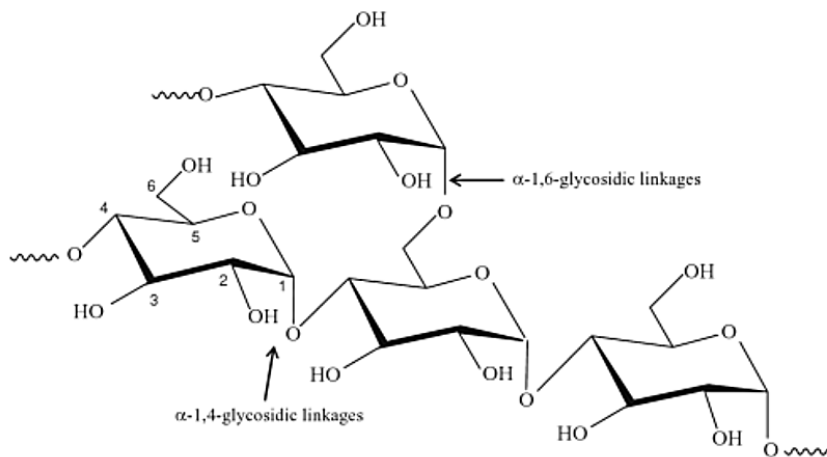


Abbildung 3.1: Polymerstruktur von Glucose in Stärke [30]

Proteine Zu 8 – 16 m.-% bestehen Getreidekörner aus Proteinen, welche vor allem im Endosperm lokalisiert sind. Die Proteine können in zwei Gruppen unterteilt werden: in Gluten- und Nicht-Gluten-Proteine. Die Nicht-Gluten-Proteine (entsprechen im Weizen ca. 15 – 20 m.-% des Gesamtproteingehalts) bestehen aus Albuminen (wasserlöslich) und Globulinen (wasserunlöslich, löslich in verdünnten Salzlösungen) [31]. Die Hauptspeicherproteine (Reserveproteine, Klebereiweiße) im Getreide sind die Gluten-Proteine (entsprechen im Weizen ca. 80 – 85 m.-% des Gesamtproteingehalts), welche wasserunlöslich sind [32]. Der Proteingehalt des Getreides ist ein indirektes Maß für den Klebergehalt [33]. Er hängt ferner maßgeblich von der Sorte, dem Standort (Klima und Boden) sowie der Düngung ab.

Nicht-Stärke-Polysaccharide Weizen enthält neben der Stärke auch Nicht-Stärke-Polysaccharide (unlösliche Polysaccharide), die die pflanzliche Gerüstsubstanz ausmachen. Diese kommen vor allem in der Getreideaußenhülle, der Endosperm-Zellwand und Aleuronschicht vor. Die Nicht-Stärke-Polysaccharide bestehen u. a. aus Cellulosen, Hemicellulosen, β -Glucanen, Pentosanen und Ligninen [29], [32], [37], [38]. Die Faserfraktion macht größtenteils den Kleieanteil (14 – 19 m.-%) eines Getreides aus [39, S. 843]. Die Kleie- sowie Glutenabtrennung und -vermarktung sind in den Kapiteln 4.1.1 bzw. 4.1.2 thematisiert.

Lipide Getreide besteht außerdem zu ca. zwei Prozent aus Lipiden. Abhängig von der Löslichkeit unter spezifischen Extraktionsbedingungen klassifizieren sich die Lipide in Stärkelipide und freie oder gebundene Nicht-Stärkelipide [40]. Die Nicht-Stärkelipide entsprechen im Weizen rund 75 m.-% des Gesamtlipidgehalts und setzen sich vorrangig sowohl aus Triglyceriden als auch aus unpolaren Lipiden zusammen. In der Regel binden sich die meisten freien Nicht-Stärkelipide während der Mehlerarbeitung an Gluten [32].

Mineralstoffe Zudem beinhalten die verschiedenen Getreidesorten weniger als ein Prozent Mineralstoffe (Asche), wie Magnesium, Phosphor, Kalium oder Natrium.

Qualitätsklassen von Getreide Eine Einteilung des Getreides erfolgt in Qualitätsklassen (am Beispiel des Weizens): E (Eliteweizen), A (Qualitätsweizen), B (Backweizen) und C (sonstige Weizen, wie Futterweizen) [41]. Die wichtigsten Kenngrößen zur Einstufung sind der Rohproteingehalt, der Sedimentationswert und die Fallzahl. Außerdem sind die Volumen- sowie Mehlausbeute und die Wasseraufnahme entscheidend für die Einstufung (zur Qualitätsgruppierung: [33, S. 5]). Diese Kenngrößen sind vor allem für die Verwendung des Getreides zum Backen ausschlaggebend. Mit dem Ziel eine möglichst hohe Ethanolausbeute zu erreichen, werden in der Bioethanolbranche vor allem folgende Anforderungen an den Rohstoff Getreide gestellt:

- hoher Stärkegehalt (62 – 75 %);
- geringer Rohproteingehalt (9 – 12 %);
- niedrige Fallzahlen (auch als Verflüssigungswert bezeichnet, maximal 180 s bei Weizen);
- geringe Kornfeuchte (bis 15 %);
- geringe Toxinbelastung (Mykotoxinwerte pro kg Getreide: 0,35 – 1,0 mg / kg);
- geringer Pentosengehalt;
- geringer sichtbarer Auswuchs (max. 2 %, bei Triticale: 5 m.-%);
- spezifische technologische Eigenschaften (z. B. geringe Kornhärte, ausreichende Korngröße; [42]–[44]).

Bioethanolausbeuten unterschiedlicher Getreidesorten Die Ethanolausbeute hängt vorrangig vom Stärkegehalt ab, welcher mit dem Proteingehalt in negativer Korrelation steht. So verringert jedes Prozent Protein im Getreide den Stärkegehalt um 0,8 bis 1 % und somit die Ethanolausbeute um 5 bis 6 l / t Korntrockenmasse. Ferner zeigen die Stärkebeschaffenheit (Anteil vergärbare Stärke), die Kornausbildung und weitere, oben genannte Faktoren Einfluss auf die Ethanolausbeute [44], [45, S. 30].

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung verschiedener Getreidesorten zeichnet sich jedes Getreide durch andere Ethanolausbeuten aus (siehe Abbildung 3.2). Gerste weist aufgrund des hohen Spelzen- und β -Glucangehalts die niedrigsten Stärke- (58,0 – 59,4 %) und daraus resultierenden Ethanolausbeuten (36,9 – 38,0 l / dt TS) auf.

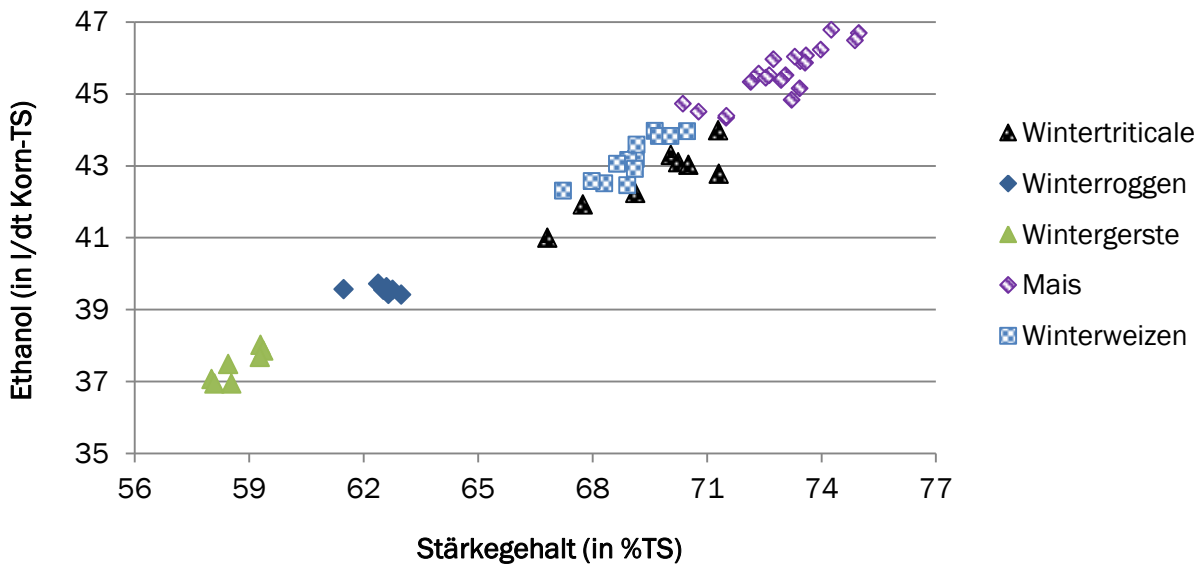


Abbildung 3.2: Beziehung zwischen dem Stärkegehalt und der Ethanolausbeute bei Wintergerste, Winterroggen, Wintertriticale, Winterweizen sowie Mais (2. und 3. Reifegruppe), nach [45, S. 181]

Beim Roggen fallen die Ethanolausbeuten mit 39,4 – 39,7 l / dt TS ebenfalls gering aus, was auf den niedrigeren Stärkeanteil, die geringe Korngröße und den hohen Anteil an unvergärbaren Pentosanen (etwa 6 – 8 %) zurückzuführen ist. Triticale schneiden mit durchschnittlich 66,8 – 71,3 m.-% Stärke im Korn und 41,0 – 44,0 l / dt TS besser ab. Je nach Herkunft werden bei Weizen Ethanolausbeuten von 41,0 – 44,0 l / dt TS erreicht. Mais zeigt bei geringen Proteingehalten (7,6 – 9,5 %) die höchsten Stärkewerte (70,4 – 75,0 %) und Ethanolausbeuten (44,3 – 46,8 l / dt TS) [45, S. 180].

Abbildung 3.3 beschreibt darüber hinaus die spezifisch erzielbaren Korn- sowie Ethanolerträge der drei hauptsächlich eingesetzten Getreidearten Weizen, Roggen und Triticale. Darin ist ersichtlich, dass Weizen und Triticale höhere Stärkegehalte als Roggen aufweisen, wobei nicht die gesamte Stärke vergärbbar und damit der Ethanolertrag nicht so viel größer als bei Roggen ist. Die Abweichung der Stärkegehalte zu den in Abbildung 3.2 aufgeführten Werten ist auf unterschiedliche Bezugserntensowie andere Anbauregionen zurückführbar.

Der Ertrag bei der Ernte von Getreide hängt maßgeblich von der Stickstoffgabe und Bodenqualität ab. Dabei werden 60 – 80 dt / ha geerntet. Die übliche Stickstoff-Düngung liegt bei 40 – 60 kg N / ha, in Feuchtlagen bei 50 – 70 kg N / ha [44, S. 31].

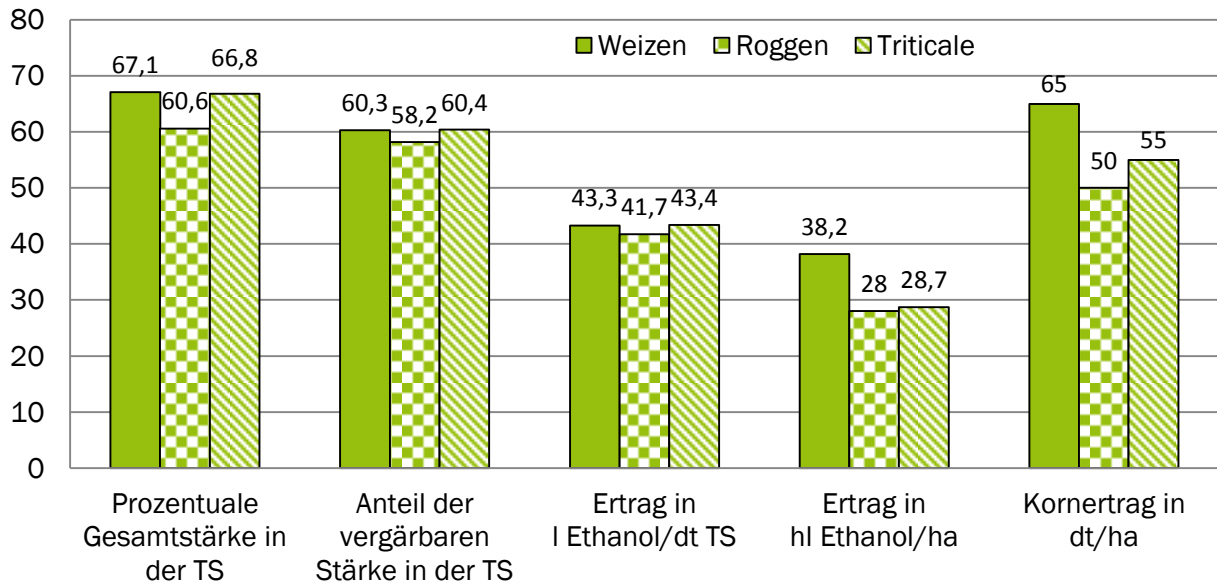


Abbildung 3.3: Erzielbare Ethanolausbeuten als Funktion der Stärke in typischen Getreidesorten zwischen 2006 und 2008, nach [46, S. 16]

3.1.2 Zuckerrüben

Von den zuckerhaltigen Rohstoffen werden in Deutschland Zuckerrüben in relevanter Menge zur Ethanolproduktion eingesetzt. Oftmals erfolgt die Charakterisierung der Zuckerrübe in Mark und Zellsaft, wobei das Mark die wasserunlösliche Gerüstsubstanz (4 – 5,5 m.-% der Rübe, z. B. Cellulose, Lignin, Galaktan, Pektin, Arabanan) ausmacht und der Zellsaft alle löslichen Zucker- und Nichtzuckerbestandteile (wie z. B. Invertzucker, Raffinose, organische Säuren, Vitamine, Eiweißstoffe, Mineralien) enthält [47, S. 568], [48, S. 709]. Eine typische Zusammensetzung von Zuckerrüben nach Inhaltsstoffen ist in Tabelle 3.4 (auf Seite 30) für frisch geerntete, saubere und die Trockenmasse der Rüben aufgeführt. Zuckerrüben können in ihrer chemischen Zusammensetzung, u. a. abhängig vom Standort und dem Wetter, stark variieren.

Für die Ethanolproduktion ist vor allem der Saccharosegehalt in der Zuckerrübe relevant. Saccharose ist ein Disaccharid und aus den Monosacchariden Glucose (als α -D-Glucopyranose) sowie Fructose (als β -D-Fructofuranose) aufgebaut und über zwei glykosidische Hydroxylgruppen miteinander verknüpft (siehe Abbildung 3.4 auf Seite 30).

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzung von Zuckerrüben, nach [48]

Bestandteil	Rüben frisch	Rüben sauber	Rüben TS
	g/ kg	g/ kg	g/ kg
Anhaftende Erde	137,0	—	—
Wasser	660,2	765,0	—
Saccharose	142,4	165,0	702,1
Cellulose	9,7	11,3	48,0
Hemicellulose	13,3	15,4	65,4
Fett	0,7	0,8	3,6
Pektinstoffe	11,4	13,2	56,2
Lignin	1,6	1,8	7,7
Protein (und andere N-Komponenten)	12,4	14,4	61,3
Organische Säuren	4,1	4,8	20,4
Saponin	1,4	1,6	6,8
Glucose	0,9	1,0	4,3
Fructose	0,4	0,5	2,1
Raffinose	0,7	0,8	3,4
Asche (Anorganik)	3,7	4,3	18,3

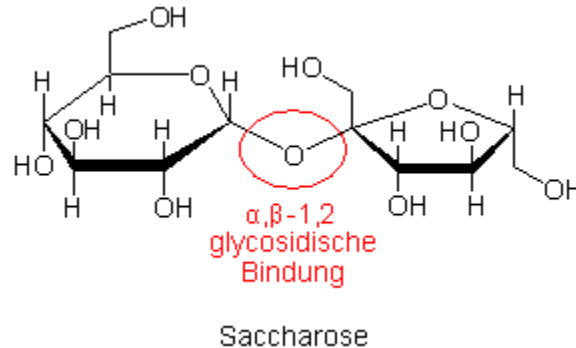


Abbildung 3.4: Aufbau des Zuckermoleküls Saccharose in Zuckerrüben S. [49, S. 705]

3.2 Verfahrenstechnik der Bioethanolproduktion

Im folgenden Kapitel sind die Prozessschritte zur Herstellung von Bioethanol aus Getreide und Zuckerrüben beschrieben. Dabei soll möglichst die aktuelle Praxis in der Industrie wiedergegeben werden. Die Gliederung orientiert sich entlang der Verarbeitungskette, welche in dem Blockfließbild in Abbildung 3.5 veranschaulicht ist.

Die Verarbeitungskette startet bei beiden Rohstoffen mit der Rohstoffannahme und -lagerung, gefolgt von der Vermahlung des Getreides oder analog der Zerkleinerung der Zuckerrüben. Während das Getreide nun für die Fermentation in einer Anmischung, Verflüssigung und Verzuckerung aufgeschlossen wird, erfolgt in der Zuckerfabrik die Extraktion des Zuckers und die Verarbeitung des Zuckersafts. Alle folgenden Prozessschritte unterscheiden sich nicht voneinander. Die Zuckerlösungen werden jeweils im

Fermentationsprozess durch *Saccharomyces cerevisiae* zu Bioethanol verstoffwechselt. Daraufhin erfolgt die Destillation und Rektifikation sowie die Absolutierung des Ethanols. Schlussendlich findet die Behandlung der anfallenden Rückstände Schlempe (Getreide) und Vinasse (Zuckerrüben) sowie deren Verwertung statt.

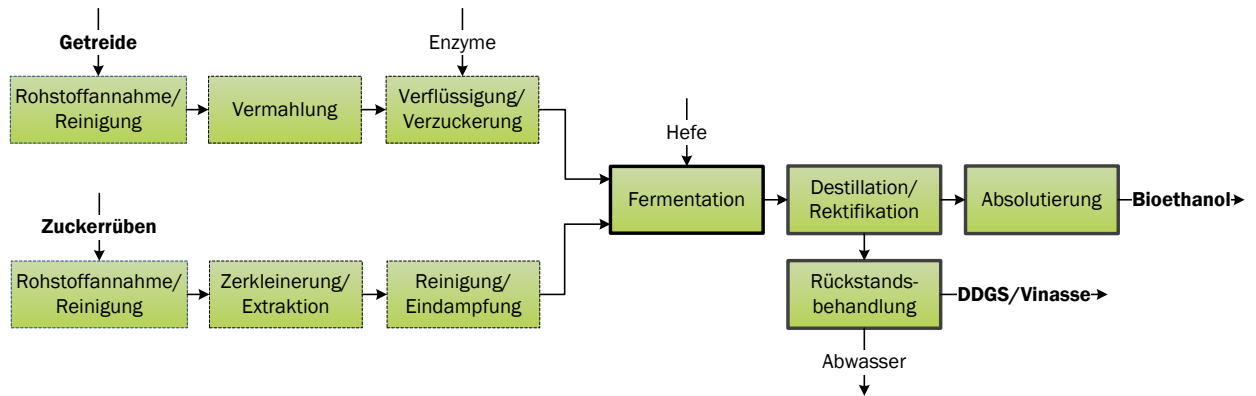


Abbildung 3.5: Prozessschritte bei der Bioethanolherstellung

3.2.1 Verarbeitung von Getreide

Bei der Rohstoffannahme am Produktionsstandort wird das Getreide zumeist mittels Nahinfrarotspektrometer (NIR) und Laborschnelltests stichprobenartig auf Getreidefeuchte, Stärke- und Proteingehalt untersucht (Richtwerte vgl. Kapitel 3.1.1). Nach der Getreideannahme, z. B. über Bodeneinlässe, erfolgt zunächst die Getreidereinigung, mit dem Ziel Fremdmaterial wie Ähren- und Spelzenteile, Staub, Feinkorn, Steine und anderes unerwünschtes Material zu entfernen. Der Reinigungsprozess unterteilt sich typischerweise in die Schritte Steinabscheider, Magnetabscheider, Rüttelsieb, Fremdkörpersieb und pneumatische Reinigung [50], [51].

Nach der Getreidereinigung erfolgt die direkte Verarbeitung oder die Lagerung des Rohstoffs. Die Lagerung dient generell dazu, einen durchgängigen Betrieb zu ermöglichen. Die Lagermengen sind demnach mindestens so bemessen, dass bei typischen Belieferungspausen, wie z. B. an Wochenenden oder Feiertagen, der Betrieb fortgeführt werden kann. Trockene Schüttgüter, wie Getreide oder DDGS-Pellets, werden in der Regel in Silos gelagert. Häufig wird die benötigte Lagerkapazität mit mehreren Silos realisiert, um unterschiedliche Rohstoffe lagern zu können und flexibler in der Lagerhaltung zu sein.

Es führen sowohl der Befall mit Insekten, Schimmelpilzen und Bakterien, als auch der Getreideausschuss zum Verderb des Rohstoffs. Zur Vermeidung des Qualitätsrückgangs des Getreides werden Konservierungsmethoden, wie z. B. die Belüftungstrocknung (Belüftung mit atmosphärischer Luft), Wärmelufttrocknung (bspw. Durchlauf-trocknung, Silotrocknung, Lagerbelüftungstrocknung) oder Getreidekühlung angewendet S. [52, S. 2]. Eine sichere Getreidelagerung ist gegeben, wenn das einzulagernde Getreide einen Feuchtegehalt von 14 % nicht übersteigt und die Luftfeuchte in der Lagerstätte nicht mehr als 75 % beträgt (siehe Abbildung 3.6 auf der nächsten Seite). Bei höheren Feuchtegehalten ist ein Verderb des Rohstoffes ohne zusätzliche Maßnahmen, wie Belüftung, nicht ausgeschlossen.

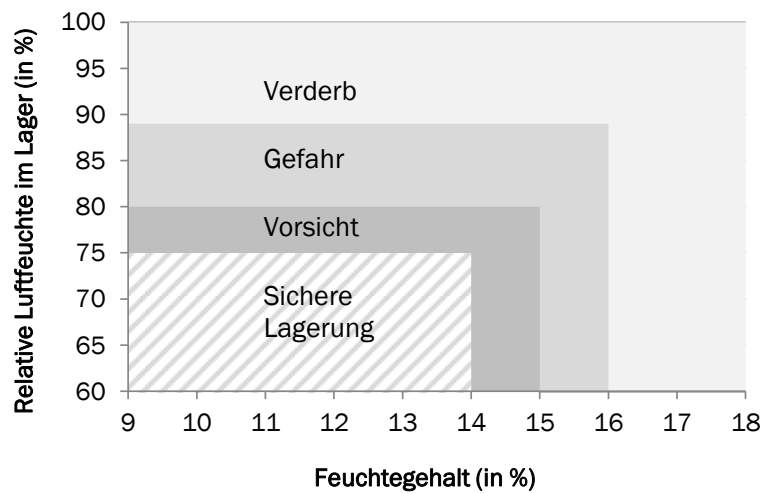


Abbildung 3.6: Anhaltspunkte für die Lagerung und Feuchte von Getreide, nach [35]

Getreidevermahlung Bei der Vermahlung des Getreides wird zunächst zwischen Trocken- und Nassmahlverfahren unterschieden. In der Praxis haben sich in Deutschland bei der Bioethanolherstellung Trockenmahlverfahren durchgesetzt. In den USA finden dahingegen beim Einsatz von Mais vor allem Nassmahlverfahren Verwendung.

Trockenmahlverfahren Die verfahrenstechnisch einfachste Variante der Zerkleinerung von Getreide ist die trockene Vermahlung. Eine Benetzung des Getreides mit Wasser erfolgt nur, wenn eine Abtrennung der Schale (Kleie) vom Mehlkörper angestrebt wird. In Deutschland werden in der Regel zur Getreidevermahlung Hammermühlen eingesetzt [28, S. 801], [53, S. 5], allerdings finden auch Walzenstühle oder Rotormühlen Verwendung. Die Mühlen werden bis zu einer jeweiligen Kapazität von 10 bis 80 t/h angeboten. Der typische Energiebedarf bei der Vermahlung von Getreide mit Hammermühlen liegt bei 50 bis 70 kWh/t [54]. Dabei ist der Energiebedarf auch abhängig von der Getreideart. So steigt er beispielsweise bei der Gerstenvermahlung aufgrund des höheren Spelzenanteils an. Hammermühlen haben einen signifikanten Verschleiß an den Hämmern und müssen ca. vier bis sechs Mal pro Jahr gewartet werden [50].

Für die Verarbeitung zu Bioethanol wird eine Korngrößenverteilung von etwa 70 % der Partikel zwischen 0,3 und 1,0 mm angestrebt. Zur Klassierung der einzelnen Mahlfractionen, wie sie in Tabelle 3.5 aufgeführt sind, werden Sieber eingesetzt. Die Grobfraction kann über eine erneute Vermahlung weiter aufgebroschen werden. Die Beförderung des Getreides und des Mahlguts erfolgt mittels Fließbändern, Schnecken- und Trogkettenförderanlagen. Der pneumatische Transport mittels verdichteter Luft ist apparativ deutlich aufwendiger und damit preisintensiver.

Tabelle 3.5: Charakterisierung der Mahlprodukte, nach [55]

Mahlprodukt	Typische Korngröße
Mehl	< 180 µm
Dunst	180 – 300 µm
Grieß	300 – 1.000 µm
Schrot	> 1.000 µm

Im Vergleich zu Hammermühlen weisen Walzenstühle bei der Zerkleinerung von Getreide einen niedrigeren Energiebedarf auf. Er wird mit ca. 35 kWh / t Getreide abgeschätzt [54]. Sie liefern Getreidepartikel mit höherer Gleichmäßigkeit und geringerem Feinanteil (größere, aber gleichmäßigere Kornstruktur, siehe vergleichend Abbildung 3.7). Außerdem zeigen sie eine niedrigere Temperaturentwicklung bei geringerem Materialverschleiß [56, S. 5ff.]. Walzenstühle sind wartungsärmer als Hammermühlen, aber teurer in der Anschaffung. Weltweit werden weniger als 10 % der laufenden Bioethanolanlagen mit Walzenstühlen betrieben. Bei der Bioethanolproduktion in Deutschland kommen diese Mühlen in Kombination mit Hammermühlen zum Einsatz.

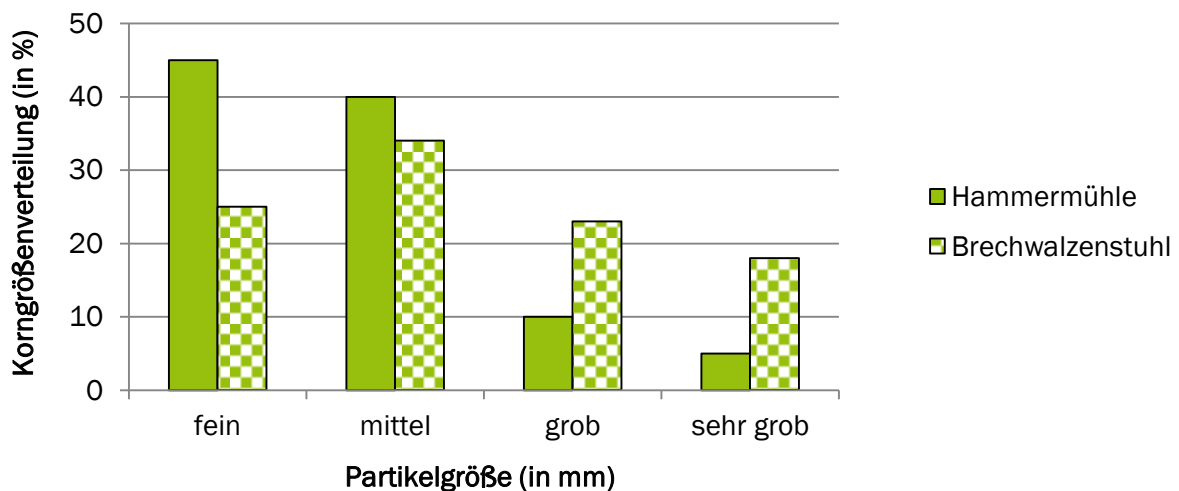


Abbildung 3.7: Korngrößenverteilung (fein (< 0,5 mm), mittel (0,5 – 1,6 mm), grob (1,6 – 2,0 mm), sehr grob (> 2,0 mm)) bei der Vermahlung von Getreide mit Hilfe eines Brechwalzenstuhls und einer Hammermühle, nach [57]

In der deutschen Bioethanolbranche werden vorrangig Mahlverfahren eingesetzt, bei denen die gesamte Mehlfraction ohne Abtrennung von Bestandteilen wie Kleie oder Gluten eingemaischt und der Vergärung zugeführt werden. Es stehen allerdings auch Trockenmahlverfahren mit der Möglichkeit zur Abtrennung von Kleie, Gluten und Keimlingen von den Getreidekörnern zur Verfügung. Diese Verfahren werden als Optimierungsansatz des Anlagenbestandes betrachtet und sind in Kapitel 4.1 aufgeführt [58], [59].

Nassmahlverfahren Das Nassmahlverfahren unterscheidet sich von der trockenen Vermahlung insofern, dass das Getreide vor der Vermahlung für 40 bis 50 Stunden in Wasser, und oftmals unter Zusatz von verdünnter Schwefeldioxid-Lösung (rund 550 ppm), eingeweicht wird [30, S. 80]. Außerdem werden Nassmahlverfahren zumeist im Zusammenhang mit der Verarbeitung von Getreide (vorrangig Mais) eingesetzt, bei denen der Keimling, die Kleie und das Gluten abgetrennt werden sollen. Die Einweich-

phase ist ein chemischer Prozessschritt, in dem die Stärkematrix aufgebrochen wird und somit im nachfolgenden Mahlvorgang leichter abtrennbar ist. Durch die Schwefeldioxid-Lösung werden lösliche Bestandteile (über 69 %; u. a. Proteine, Vitamine, Mineralien) aus dem Korn herausgelöst und in die Lösung abgegeben, welche als Quellwasser bezeichnet wird [30, S. 80], [60]. Diese mit Nährstoffen angereicherte Lösung kann auf 50 % Feststoffanteil eingedickt, mit Kleie vermischt, getrocknet oder als Futtermittel eingesetzt werden.

Der Getreidekeimling enthält Keimöl, welches als hochwertiges Nebenprodukt vermarktet werden kann. Die Keimling-Abtrennung erfolgt u. a. mittels mehrstufigen Hydrozyklonen. Anschließend findet die Abtrennung der Stärke und des Glutens von den faserhaltigen Bestandteilen (u. a. Kleie) mithilfe von Sieben und in mehreren Waschschritten statt. Nach der Pressung (z. B. mittels Schraubenpresse) und Trocknung (z. B. mit Hilfe eines Rotationstrommeltrockners) mit dem Ziel der Wasserreduktion kann der faserhaltige Rohstoff mit einem Feuchtegehalt von ca. 10 % veräußert werden. Eine Separation des Glutens von der Stärke kann aufgrund von Dichteunterschieden mittels Zentrifugen und Dekantern erfolgen. Anschließend wird die Trocknung in mehreren Schritten (z. B. mittels Vakuumbandfiltern und Ringtrocknern) auf einen Endfeuchtegehalt von ca. 10 % durchgeführt. Durch seinen Proteingehalt (beispielsweise Mais mit ungefähr 60 m.-%) findet das Gluten als Futter- oder Nahrungsmittel Verwendung [60].

Anmischung, Verflüssigung und Verzuckerung Hefezellen können Stärke nicht direkt in ihrem Stoffwechsel verwerten. Aus diesem Grund muss die Stärke in vergärbare Zucker, wie Glucose oder Maltose (aus zwei Glucose-Bausteinen aufgebaut), umgewandelt werden.

Anmischung Unter Rühren wird das Mehl in den mit Wasser gefüllten Maischetank eingebracht und bis zur Verkleisterung der Stärke auf ca. 90 °C erwärmt. Die Verkleisterung setzt, ausreichend Wasser vorausgesetzt, in einem Temperaturbereich von 60 bis 70 °C ein und ruft eine starke Viskositätszunahme hervor. Der Verkleisterungsvorgang wird als ein Phasenübergang der Stärkemoleküle von einer geordneten in eine ungeordnete Grundstruktur beschrieben. Dabei ruft vor allem Amylopektin eine starke Kleisterbildung der Stärke hervor, da dieses Molekül hauptsächlich durch die Wasseraufnahme anschwillt, sodass die Amylose während und nach der Verkleisterung aus den geschwollenen Amylopektin-Granulaten herausdiffundiert und eine Gelphase bildet [27, S. 346], [28]. Das Amylose-/Amylopektin-Verhältnis und die daraus resultierenden Verkleisterungstemperaturen verschiedener Getreide sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Der Verkleisterungsprozess ist wichtig, da nur verkleisterte Stärke in der anschließenden Verflüssigung und Verzuckerung von Enzymen abgebaut werden kann.

Verflüssigung Im Verflüssigungsprozess wird α -Amylase eingesetzt. Sie ist ein Endoenzym, welches die Stärkematrix im Bereich der α -1,4-Bindungen durch die Reaktion mit Wasser aufbricht und Oligosaccharide unterschiedlichen Molekulargewichts (auch Dextrine genannt) synthetisiert. Die entstandenen Dextrine sind in Wasser weitaus weniger viskos als Stärke in Wasser. Die α -Amylase spaltet ausschließlich die α -1,4-glykosidischen Verknüpfungen der Amylose und des Amylopektins, die α -1,6-glykosidischen Verknüpfungen des Amylopektins allerdings nicht. α -Amylasen werden in einem pH-Wertbereich von 5,5 – 6 und in einem Temperaturbereich von 82 – 85 °C verwendet. Bei Temperaturen über 100 °C tritt eine irreversible Inaktivierung aufgrund der Denaturierung des Enzyms ein [62]–[64]. Nach der Verflüssigungsphase von 30 Minuten bis ca. einer Stunde sollte die dynamische Viskosität der Stärke-Maische weniger als 50 Ns/m² betragen [65]. Zur Stabilisierung der α -Amylase ist Calcium notwendig, welches im Leitungswasser und im Getreide selbst ausreichend vorhanden ist.

Tabelle 3.6: Verhältnis von Amylopektin und Amylose in einzelnen Stärkequellen sowie deren Verkleisterungstemperaturen, nach [61]

Rohstoff	Amylose [%]	Amylopektin [%]	Verkleisterungstemperatur [°C]
Gerste	22	78	56 – 62
Mais	28	72	62 – 70
Roggen	k. A.	k. A.	57 – 70
Weizen	26	74	53 – 65

Verzuckerung Der Abbau der Dextrine erfolgt durch Einsatz von Glucoamylase. Dieses Exoenzym spaltet Dextrine zu vergärbaren, monomeren Zuckermolekülen auf, indem es sowohl α -1,4- als auch β -1,6-glykosidische Verknüpfungen hydrolysiert. Im Vergleich zur α -Amylase weist die Glucoamylase ihren optimalen Arbeitsbereich in einer niedrigeren pH-Wertspanne (4,0 – 5,5) auf, daher ist eine Ansäuerung mit H_2SO_4 oder mit zurückgeführter Schlempe erforderlich [62]–[64]. Die Glucoamylase weist ein Temperaturoptimum von etwa 60 °C auf [28, S. 796], [66, S. 145]. Je nach Herkunft jedes Enzyms kann der optimale Temperaturbereich variieren. Die Thermostabilität der Enzyme hängt von der Stärkekonzentration, der Calciumkonzentration und dem pH-Wert der Maische ab: Je höher die Stärkekonzentration ist, desto höher ist die Thermostabilität; je niedriger der pH-Wert der Maische ist, desto geringer ist auch die Thermostabilität [67].

Die Hydrolyse der verzweigten Seitenketten des Amylopektins verläuft sehr langsam. Darum fügen einige Hersteller der Enzymlösung zusätzliche Enzyme wie z. B. Pullulanasen hinzu, welche die Entastung der Dextrinmoleküle vornehmen. Dadurch wird die Glucoamylase unterstützt und der Prozess beschleunigt [66, S. 145]. In der Praxis wird häufig darauf verzichtet, die Verzuckerung vor Beginn der Fermentation vollständig abschließen zu lassen. Es findet dann simultan zur Fermentation die Verzuckerung der restlichen Stärke statt.

Bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Getreides werden bei normaler Aktivität etwa 0,06 % an Enzymen (α -Amylase und Glucoamylase) dem Prozess zugesetzt. Die Enzymmenge hängt von der Verweilzeit während der Verflüssigung und Fermentation ab [62]. Einige Getreidesorten weisen zudem ein korneigenes, amylolytisch wirksames Enzymsystem auf, welches die Konvertierung der Stärke in vergärbare Zucker unterstützt. Besonders Roggen, Weizen und Triticale zeichnen sich durch eine derart effiziente, autoamylolytische Eigenenzymaktivität aus [13, S. 46].

3.2.2 Verarbeitung von Zuckerrüben

Die Rübenkampagne beginnt zumeist Ende September und erstreckt sich über etwa 80 bis 110 Tage bis ca. Mitte Januar des Folgejahres. Je nach Kapazität der Zuckerfabrik können täglich 2.000 bis 15.000 t Rüben verarbeitet werden. Es bestehen große Bestrebungen seitens der Landwirtschaft, die gerodeten Rüben direkt zur Zuckerrübenverarbeitung abzufahren, um nicht durch eine mögliche Zwischenlagerung am Feldrand oder auf einem Wirtschaftshof Zuckerverluste einzufahren [47, S. 709], [48, S. 569]. Zum einen können durch Frosteinwirkung Zellwandzerstörungen auftreten, wobei es bereits während des Auftauens und der Rübenwaschung zur Extraktion von Zuckerbestandteilen kommen kann. Zum anderen ruft mikrobieller Einfluss durch eine unzureichende Kühlung eine Degradation von Zucker und eine Synthese von Milchsäure, Essigsäure sowie Ethanol hervor [68, S. 6], [69, S. 363].

Für einen möglichst geringen Zuckerverlust durch die Lagerung sind folgende Bedingungen essenziell:

- gereinigte, möglichst erdbesatzfreie Rüben vor der Einlagerung;
- optimale Lagerbedingungen (Temperaturen von 0 bis 5 °C, 90 bis 96 % Luftfeuchtigkeit);
- Zwangsbelüftung der Rübenstapel (bei Überschreitung des Stapels von 3 x 5 m);
- Einsatz von Kalkmilch zum Schutz vor Verwelkung des Rübenkörpers [68, S. 6 ff.].

Aufgrund der Mechanisierung der Erntevorgänge erfolgt die Anlieferung der Rüben oftmals in Kombination mit anheftenden Rübenblattresten, Steinen und großen Mengen Erde. Daher ist eine stete Verbesserung der Vorreinigung der Rüben auf den Feldern von großer Bedeutung, denn andernfalls sind folgende Negativaspekte zu berücksichtigen:

- Verschwendung unnötiger Transportkapazitäten;
- Auftreten erheblicher Probleme in Schwemm-, Wasch- sowie Schneidprozessen;
- Entstehung eines erhöhten Waschwasserbedarfs;
- Anfall erhöhter Mengen an Abwasser und Klärschlämmen (bei der Verarbeitung von 400.000 t Rüben fallen rund 60.000 t Erde an);
- oftmals fehlende Verfügbarkeit von Flächen zur Deponierung der ausgewaschenen Rübenerde am Standort;
- Verlust von (humusreicher) Erde auf den Feldern.

Es findet permanent eine Optimierung der Rodeverfahren und der speziellen Reinigungsmaßnahmen der Rüben auf dem Feld statt. Somit konnte der unnötige Abtransport von Erde in den vergangenen Jahren deutlich minimiert werden.

In Deutschland erfolgt die Anlieferung der Zuckerrüben mittels LKW (Seiten- oder Rückwärtskipper). Bei der Rohstoffannahme am Produktionsstandort werden die Rüben stichprobenartig auf ihre Qualität geprüft. Dabei ist sowohl die äußere (z. B. Schmutzanzhang oder Beschädigungsgrad des Rübenkörpers) als auch die innere Qualität (z. B. Zuckergehalt oder Standardmelasseverlust) relevant. Für die Herstellung der Zuckersäfte in der Zuckerfabrik ist neben dem Zuckergehalt außerdem der Gehalt an Kalium, Natrium und Amino-Stickstoff von Bedeutung. Diese Inhaltsstoffe werden auch als Melassebildner zusammengefasst und sind ein Maß für die sogenannte Saftreinheit. Kalium, Natrium und Amino-Stickstoff behindern bei zunehmenden Anteilen im Dicksaft die Ausbeute an Zucker in der Rübe und erhöhen damit die Melassebildung.

Die Entladung vor Ort kann entweder trocken oder in Verbindung mit Wasser stattfinden. Während die trockene Abladung eine ausschließlich mechanische Reinigung auf dem Förderband (z. B. Zellenförderer) beinhaltet, durchlaufen die Rüben bei der nassen Entladung eine Waschtrommel zur Abscheidung von Steinen und anhaftender Erde sowie Kraut (siehe Abbildung 3.8 auf Seite 38) [70].

Das Waschwasser kann mittels Sandklassierern, Bogensieben oder Lamellenklärrern aufgereinigt und dem Reinigungskreislauf erneut zugeführt werden (bis zu 80 m.-% des Abwassers). Der Schlamm (TS:

20 - 25 %) wird zur weiteren Sedimentation in Absetzteiche geleitet und das Erdtransportwasser einer Abwasseraufbereitungsanlage zugeführt.

Nach dem Reinigungsschritt mit Wasser werden die Zuckerrüben in Schneidmaschinen in zwei bis vier Zentimeter lange und ca. zwei Millimeter dicke Stücke zerkleinert. Diese Form der Rübenschnitzel garantiert eine ausreichende Oberfläche, um den gebundenen Zucker herauszuziehen und zugleich eine Feststoffgröße zu erhalten, die mit überschaubarem Aufwand wieder aus der Schnitzelmaische entfernt werden kann.

Der nachfolgende Prozessschritt dient dem Herauslösen des Zuckers, was meist in Extraktionstürmen geschieht, in denen die Rübenschnitzel und heißes Wasser im Gegenstromprinzip geführt werden (siehe Abbildung 3.8, 1. Saftgewinnung). Die Zuckerbestandteile lösen sich bei Temperaturen über 70 °C und einem Extraktionsgrad von 99 % aus den Schnitzeln heraus und Rohsaft (graue Färbung) mit einem Zuckergehalt von 13 bis 16 % fällt an. Er enthält neben Zucker auch diverse organische und anorganische Verbindungen, wie Eiweiße und organische Säuren, sogenannte Nichtzuckerstoffe, die aufgrund von Beeinträchtigungen des nachfolgenden Kristallisationsprozesses entfernt werden müssen. Dazu werden Kalkmilch und Kohlendioxid eingesetzt, die durch die Brennung von Kalkstein (Calciumcarbonat) mit Koks im Kalkofen hergestellt werden. Die Kalkmilch (Calciumhydroxid) dient in der Vor- und Hauptkalkung zur Ausflockung von Schwebstoffen und zur Bindung von Nichtzuckerstoffen (Bindung von 30 bis 35 % der Nichtzuckeranteile).

Durch Einleiten von Kohlendioxid werden anschließend gelöste Calciumionen als Calciumcarbonat ausgefällt. Dieser Prozessschritt wird als Carbonatation bezeichnet. Der dabei anfallende Kalkschlamm wird zu Carbokalk abgepresst und als Düngemittel eingesetzt. Der entstandene klare, hellgraue Dünnsaft hat einen Zuckergehalt von etwa 16 %.

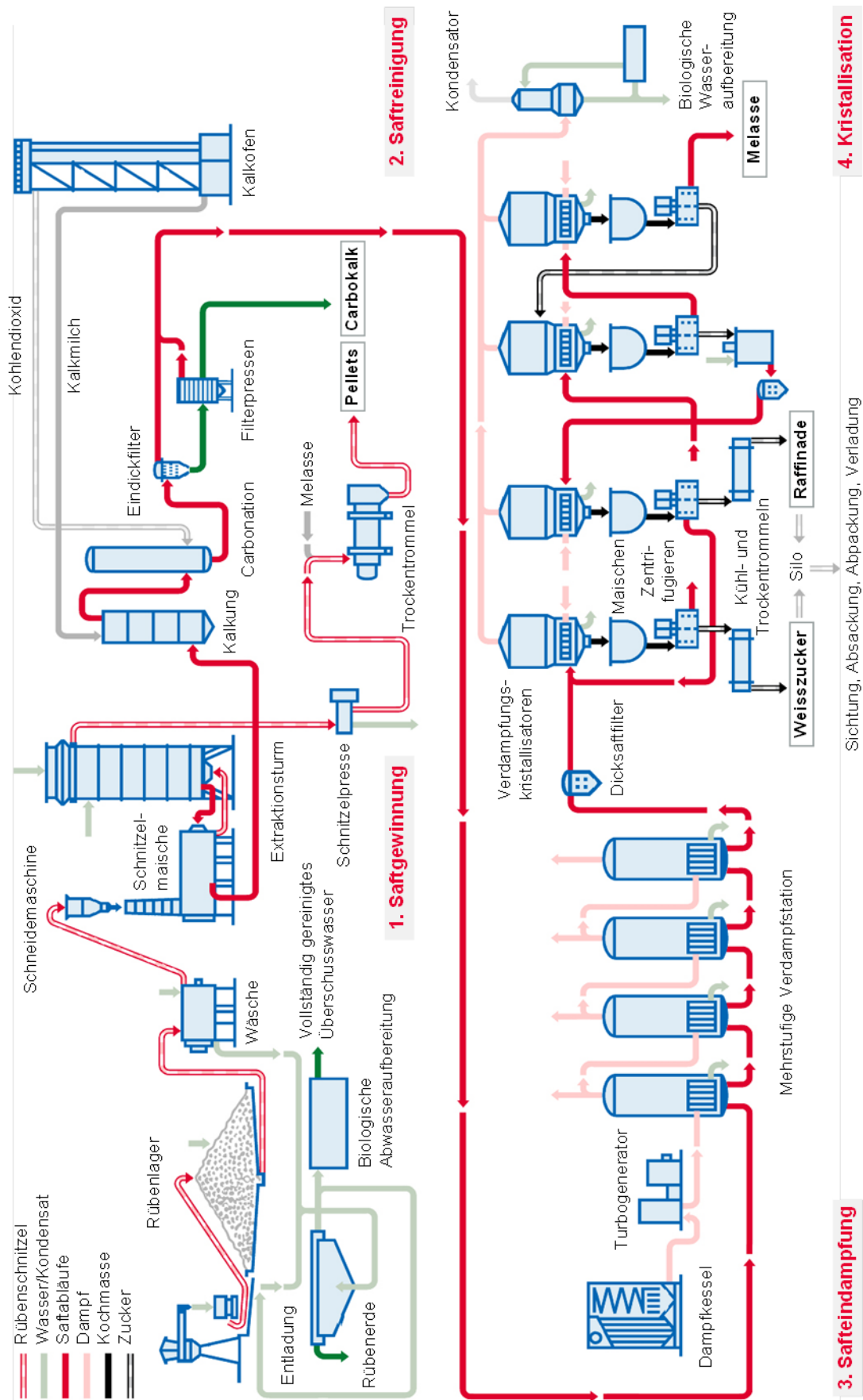


Abbildung 3.8: Zuckergewinnungsschema [71, S. 13]

Die entzuckerten Rübenschnitzel (auch Nassschnitzel genannt, TS: 8 – 10 %) werden zu Pressschnitzeln abgepresst (TS: ca. 25 %). Anschließend können die Pressschnitzel mittels Trommel- oder Verdampfungstrocknern zu Trockenschnitzeln mit einem Trockensubstanzgehalt von ca. 90 % getrocknet werden. Die Trockenschnitzel gelangen dann als Pellets in die Futtermittelindustrie beziehungsweise als Booster in die anaerobe Biogasfermentation. Alternativ werden die Rübenschnitzel nach dem Abpressen zusätzlich mit Melasse zur Steigerung des Energiegehalts versetzt (melassierte Trockenschnitzel). Die Zusammensetzung verschiedener Trockenschnitzel ist in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Tabelle 3.7: Inhaltsstoffe und Energiegehalt von unmelassierten sowie melassierten Trockenschnitzeln, nach [72]

Inhaltsstoffe	Einheit	Melassierungsgrad			
		unmelassiert	schwach	mittel	hoch
Trockensubstanz	g/ kg FM	900	890	910	900
Rohasche	g/ kg TS	56	71	80	84
Organische Substanz	g/ kg TS	944	929	920	916
Rohprotein	g/ kg TS	100	107	125	125
Rohfett	g/ kg TS	9	8	9	8
Rohfaser	g/ kg TS	206	169	159	143
Stickstofffreie-Extraktstoffe	g/ kg TS	629	645	627	640
Zucker	g/ kg TS	67	137	200	245

Der gewonnene Dünnsaft wird anschließend durch eine mehrstufige Verdampfstation geleitet und es entsteht goldgelber Dicksaft. Zur Energieoptimierung werden die einzelnen Verdampferstufen so miteinander verschaltet, dass der eingebrachte Heizdampf bis zu sechsmal genutzt werden kann. Dabei heizen die bei der Verdampfung anfallenden Brüden aus einer Stufe die nächste Stufe auf (siehe Abbildung 3.8, 3. Saftedampfung). Das Produkt enthält 60 bis 70 % Zucker und kann demnach nahezu ohne Gefahr von Kontaminationen gelagert werden. Die Lagerfähigkeit ist wichtig, um aus dem Bestand heraus die Bioethanolanlage beliefern zu können und um Belieferungslücken über die Zeitspanne der Rübenkampagne hinaus zu überbrücken [47, S. 569 ff.], [48, S. 709 ff.], [68, S. 5 ff.], [70], [73], [74, S. 9 ff.], [75], [76, S. 25].

Um die Lagerfähigkeit von Dicksaft in den Tanks zu verbessern, wird zum Schutz vor Kontaminationen eine dünne Schicht Natronlauge auf die Dicksaft-Oberfläche aufgebracht. Diese verhindert das Eindringen von Bakterien und anderen Mikroben. Um Mikroorganismenaktivitäten im gesamten Dicksaft zu unterbinden, können zusätzlich Biostabilisatoren, wie Hopfen- β -Säuren, Harzsäuren oder Myristinsäure, eingesetzt werden [77], [78]. Dadurch wird ein möglicher Zuckerverlust sowie die Bildung von unerwünschten Stoffwechselprodukten unterdrückt.

Zur Herstellung von kristallinem Zucker wird der Dicksaft im nächsten Verfahrensschritt bis zur Bildung von Zuckerkristallen gekocht. Zur Anregung der Kristallbildung erfolgt oftmals die Zugabe von feinem Zucker als Impfkristalle. Die sogenannte Kochmasse setzt sich nunmehr aus ca. 50 % Zucker und 50 %

Sirup zusammen. Zur Vermeidung von eintretenden Karamellisierungsprozessen während der Kristallisation wird im Unterdruck und bei niedrigen Temperaturen gearbeitet. Im Weiteren wird die Masse in Zentrifugen geschleudert, wodurch eine Trennung des Sirups von den Zuckerkristallen erfolgt. Letzte Sirupreste werden mit heißem Wasser ausgewaschen und es bleiben klare Zuckerkristalle zurück. Durch das Auflösen des Zuckers und einer erneuten Kristallisation entsteht Raffinade-Zucker von höchster Reinheit (siehe Abbildung 3.8, 4. Kristallisation).

Der verbleibende Sirup der letzten Kristallisationsphase wird als Melasse bezeichnet und enthält neben 50 % Zucker auch organische Säuren, Betain, Vitamine und etwa 3 % an anorganischen Salzen. Der darin enthaltene Zucker kann nicht mehr kristallisiert werden. Die Melasse wird im Bioethanolprozess u. a. bei der Hefeanzucht eingesetzt, da sie essenzielle Nährstoffe für das Hefewachstum bereitstellt. Weiterhin findet sie zur Anreicherung der Rübenschnitzel oder in der Mischfutterindustrie Verwendung (siehe Abbildung 3.8, 4. Kristallisation).

Die Zusammensetzung der einzelnen bei der Zuckerherstellung entstehenden (Zwischen-)Produkte kann der nachfolgenden Tabelle 3.8 entnommen werden. Die Werte können rohstoffbasiert starken Schwankungen unterliegen und weisen deshalb teilweise große Spannbreiten auf. Generell können aus einer Tonne Zuckerrüben ungefähr 106 kg Zucker, 500 kg Rübenschnitzel (feucht) und 38 kg Melasse gewonnen werden [79, S. 12].

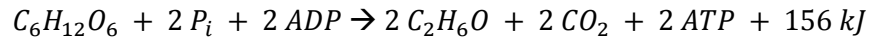
Tabelle 3.8: Zusammensetzung (in m.-%) und pH-Werte von Rohsaft, Dünnsaft, Dicksaft und Melasse [48, S. 579], [80, S. 824], [81], [82, S. 3]

Bestandteil	Rohsaft	Dünnsaft	Dicksaft	Melasse
Wasser	82 – 85	82 – 85	29,9	20 – 36
Rohasche	2,5	0,34	1,8 – 3,0	8 – 16
Rohprotein	0,5	k. A.	1,1 – 1,4	5 – 13
Gesamtzucker	13 – 16	16,0	60 – 70	35 – 53
Stickstoff	0,08	0,13	0,22	0,7 – 2,1
Kalium	0,13	k. A.	0,4	2,5 – 6
pH-Wert	6,2	9,25	9,2	6 – 8

3.2.3 Fermentation

Die hergestellte Zuckerlösung kann von Hefen zu Bioethanol und Kohlenstoffdioxid umgewandelt werden. Industriell erfolgt zumeist der Einsatz des Hefestamms *Saccharomyces cerevisiae*. Hefen können bei Sauerstoffmangel ihren Stoffwechsel von normaler Atmung auf alkoholische Gärung umstellen, um ihre Zellfunktionen mit Energie zu versorgen. Dabei wird die vorhandene Glucose während der Glykolyse, auch Embden-Meyerhof-Parnas-Weg (EMP-Weg) genannt, zu Pyruvat umgewandelt. Das Pyruvat wird letztlich über Acetaldehyd unter Bildung verschiedener Reaktionszwischenprodukte zu Ethanol ver-

stoffwechselt. Es handelt sich dabei um eine biochemische Spaltung von Kohlenhydraten, die durch das Zusammenwirken verschiedener mikrobieller Enzyme ausgelöst wird und unter Ausschluss von Sauerstoff abläuft [83]. Als Gesamtgleichung ergibt sich:



Aus einem Mol Hexose (z. B. Glucose, Fructose) werden je zwei Mol Ethanol und zwei Mol Kohlenstoffdioxid, sowie zwei Mol der energiereichen Verbindung Adenosin-Triphosphat (ATP) und Wärme generiert. Für technische Prozesse heißt das, dass aus 1 kg Glucose rund 511 g Ethanol und 489 g Kohlenstoffdioxid unter Freisetzung von 867 kJ Wärme gebildet werden. Das ATP aus der alkoholischen Gärung dient der Hefe zur Energiegewinnung, wenn der zur normalen Zellatmung benötigte Sauerstoff fehlt (Crabtree-Effekt). Bei einer vollständigen Oxidation (Atmung) werden aus einem Molekül Glucose 36 Moleküle ATP gewonnen [64], [84]. Wegen der eingeschränkten Energiegewinnung vermehren sich Hefen unter Luftabschluss weit weniger stark als bei Luftzufuhr.

Kultivierung von Hefen Hefe kann in unterschiedlichen Lieferformen bezogen werden. Trockenhefe ist pulverförmig mit einem Trockensubstanzgehalt von ungefähr 90 – 95 %. Trockenhefe wird zur Aktivierung mit warmem Wasser (ca. 40 °C) oder mit Kochsalzlösung (0,9 % NaCl) versetzt. Alternativ kann auch Flüssighefe eingesetzt werden, allerdings sind dabei durch die notwendige Kühlung unter 4 °C ein deutlich größerer Lageraufwand und aufgrund des geringen Trockensubstanzgehalts größere Lagerkapazitäten erforderlich [85, S. 266]. Flüssighefe weist dahingegen den Vorteil auf, dass sie nicht in einem Hefeanzuchtbehälter / Propagator aktiviert werden muss, sondern direkt im Fermentationsprozess einsetzbar ist.

Eine von Hefeherstellern empfohlene anfängliche Zellkonzentration im Vorfermenter beträgt 5 – 10 Mio. Zellen / ml. Das kann erreicht werden, indem bei jedem Ansatz die Hefen dem Fermenter neu zudosiert werden. Bei der Zugabe von Trockenhefe werden vom Hefehersteller beispielsweise 250 – 500 g Ethanol Red® Dry alcohol yeast je Kubikmeter Maische angegeben [86]. Alternativ erfolgt eine Hefeanzucht über mehrere Tage aus dem gleichen Ansatz, der mehrmals in den Vorfermentern geteilt und herangezogen wird. Gegenüber dem Einsatz von frischer Hefe bei jedem Fermentationsansatz sind folgende Risiken zu berücksichtigen:

- höheres Kontaminationsrisiko, z. B. durch Bakterien;
- Wachstum von Wildhefen;
- Leistungsminimierung der Hefen über einen bestimmten Zeitraum aufgrund von Alterung.

Für die Hefeanzucht werden speziell belüftete Vorfermenter betrieben. Die Hefen adaptieren sich zunächst an die Umgebungsbedingungen wie Substrat, Temperatur und pH-Wert (lag-Phase). Anschließend beginnt die exponentielle Wachstumsphase, in der sich die Hefen bei maximaler Wachstumsrate unter Luftzufuhr (Sterilluft) vermehrt teilen. Nach der exponentiellen Phase, die in einer Übergangsphase abflacht, erreicht die Hefe ihre maximale Masse, bevor sie nach einer stationären Phase langsam abstirbt. Der zeitliche Verlauf dieser Phase ist in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Ethanolkonzentration sollte im Vorfermenter möglichst gering gehalten werden, damit der Zellvermehrungsprozess nicht inhibiert wird.

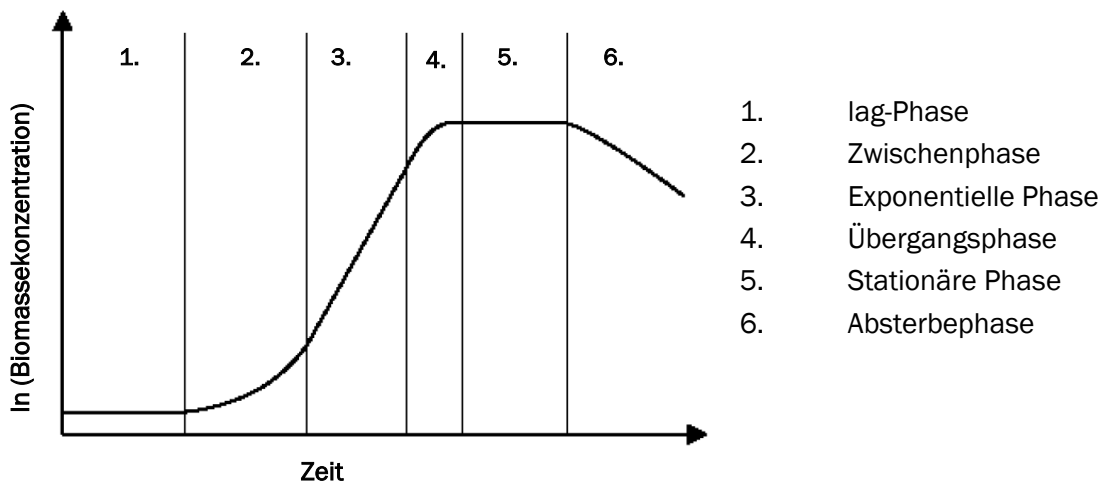


Abbildung 3.9: Typische Wachstumsphasen von Hefen [87, S. 19]

Kurz bevor der Vermehrungsprozess in der exponentiellen Phase abgeschlossen und die maximale Zelldichte erreicht ist, wird der Fermenterinhalt in den Hauptfermenter überführt. Im Hauptfermenter beginnt dann die Vergärung des Zuckers zu Ethanol unter anaeroben Bedingungen. Hefen benötigen zum Wachstum und zur Verstoffwechslung von Zuckern zu Alkohol ganz bestimmte Umgebungsbedingungen. Diese sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

Treten bei der Kultivierung von Hefen zu starke Abweichungen von den optimalen Fermentationsbedingungen auf, so kann es zu Gärstockungen und Gärverzögerungen kommen. Ursachen für eine abnehmende Ethanolproduktivität von Hefen (aufgrund der Abnahme des Hefewachstums, der Zellvitalität und -viabilität) können u. a. eine unzureichende Nährstoffversorgung der Hefen infolge von Sauerstoffmangel, Defizite an ungesättigten Fettsäuren und Sterinen, fehlender verwertbarer Stickstoff, schlechter Mineralstoffhaushalt oder Mangel an Vitaminen sein. Außerdem wird eine Reduktion der Ethanolproduktivität durch verschiedene Stressfaktoren, wie erhöhte Ethanolkonzentrationen, osmotischen Stress, pH-Wert-Belastung, Temperaturen außerhalb des Optimums oder durch Endprodukte (eigene oder von Kontaminanten) hervorgerufen. Ebenso wirkt sich eine mikrobielle Kontamination (durch Nahrungskonkurrenz) negativ auf die Ethanolproduktion der Hefen aus [90, S. 350], [91, S. 110, 118].

Durch spezielle Züchtungen weisen Ethanolhefen inzwischen hohe Ethanol-, Aciditäts- und Temperaturtoleranzen auf. In Getreide-Bioethanolanlagen in Deutschland werden in der Regel 15 vol.-% Ethanol angestrebt. Bei der Verstoffwechslung von Rübensäften (vorrangig Dicksaft) werden bereits Ethanolkonzentrationen von über 16 vol.-% erzielt. Dabei sind die Hefen in einem Temperaturbereich von 30 – 40 °C fermentierbar [86]. Gentechnisch veränderte Organismen (GVO) werden in Deutschland in herkömmlich produzierenden Bioethanolanlagen (auf Basis von Zucker oder Stärke) nicht eingesetzt, bei der Bioethanolherstellung aus lignocellulosehaltigen Materialien hingegen schon. Die kommerziell verwendeten Hefestämme in Deutschland werden dahingegen durch Züchtungen in Hinblick auf die Anpassung verschiedenster Umgebungsbedingungen optimiert.

Tabelle 3.9: Fermentationsbedingungen und Eigenschaften einer Bioethanolfermentation mit *Saccharomyces cerevisiae* [91]–[93]

Parameter	Größe / Einheit
Temperaturbereich	30 – 35 °C
- Optimum	32 °C
pH-Wert-Bereich	4,0 – 7,0
- Vorfermenter / Hauptfermenter (typischerweise)	3,5 – 4,5
Zur pH-Wert-Anpassung eingesetzte	
- Basen	NaOH (Natronlauge)
- Säuren	H ₃ PO ₄ (Phosphorsäure) H ₂ SO ₄ (Schwefelsäure) HNO ₃ (Salpetersäure)
Nährstoffe bei der Hefeanzucht / im Vorfermenter	CH ₄ N ₂ O (Harnstoff) (NH ₄) ₂ HPO ₄ (Diammoniumphosphat) MgSO ₄ (Magnesiumsulfat) ZnSO ₄ (Zinksulfat)
Ethanolendkonzentration	
- Vorfermenter	1,5 – 3 vol.-%
- Hauptfermenter	12 – 16 vol.-%
Grenzwerte inhibierender Stoffe	
- Sulfitkonzentration	> 100 mg / l (variiert je nach Hefestamm)
- Natriumionenkonzentration	> 500 mg / l
- Mykotoxinkonzentration (z. B. Deoxynivalenol)	> 50 µg / l
- Essigsäurekonzentration	> 0,05 w / v
- Milchsäurekonzentration	> 0,8 %
- Ethanolkonzentration	23 vol.-% (während der exponentiellen Phase weniger)

Hefezusammensetzung und Nährstoffbedarf Die chemische Hefezusammensetzung wird nicht ausschließlich durch den Hefestamm bestimmt, sondern auch durch die Umgebungsbedingungen der Hefe, wie z. B. das Kulturmedium und die Kultivierungsbedingungen. Eine genauere Darstellung der chemischen Zusammensetzung ist in Tabelle 3.10 auf Seite 44 aufgelistet. Weitere Angaben zum Protein-, Nukleinsäure-, Asche- und Kohlenhydratgehalt sowie weiteren Inhaltsstoffen sind bei [88, S. 225], [89], [94, S. 36ff.], [95] zu finden.

Zum Erreichen der maximalen Ethanolproduktivität der Hefen ist die Versorgung mit essentiellen Nährstoffen während der Fermentation von großer Bedeutung. Der Nährstoffbedarf, das heißt die Menge und Zusammensetzung der Nährstoffzugabe zu einem Fermentationsprozess, hängt u. a. vom Hefestamm, vom Rohstoff, von den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit), der Anlagengröße, Jahreszeit und den zu erzielenden Ethanolausbeuten ab. Aus diesem Grund kann die Nährstoffzugabe in allen Bioethanolanlagen variieren. Im Allgemeinen sind für das Wachstum von Hefen Wasser, eine Kohlenstoffquelle (z. B. Glucose, Fructose, Saccharose), Stickstoff (in Form von Harnstoff, Ammonium

etc.), Vitamine (z. B. Biotin) und verschiedene Mineralien sowie Spurenelemente (Phosphor, Kalium, Calcium, Magnesium etc.) essenziell [84, S. 57], [96, S. 16].

Tabelle 3.10: Zusammensetzung (ungefähre Angaben) der Industrie-Bäckerhefe, nach [94, S. 40], [96], [97]

Bestandteil	Einheit in g/ kg (bezogen auf Trockenmasse)
Protein	380 – 590
Kohlenhydrate	180 – 440
Nukleinsäuren	52 – 95
Lipide	40 – 50
Anorganische Bestandteile:	45 – 75
Phosphat	30 – 50
Kalium	25
Magnesium	3 – 4
Schwefel	5
Calcium, Chlor, Kupfer, Eisen, Zink, Mangan	im Spurenbereich

Zur Verfügbarmachung von Zuckern und Nährstoffen für den Stoffwechsel der Hefen ist eine optimale Durchmischung der Fermentationsbrühe wichtig. Besonders am Anfang sowie am Ende der Fermentation, wo die Kohlendioxid-Produktion schwach ist und somit keine natürliche Durchmischung gegeben ist. Dies wird im großtechnischen Produktionsmaßstab meistens nicht durch Axial- oder Radialrührer erreicht, sondern durch seitlich an der Fermenterwand verbaute Rührer (preisgünstiger, energieärmer und einfacher zu installieren). Außerdem wird eine Umwälzung und Zirkulation des Fermenterinhalt durch das Umpumpen der Fermentationsbrühe durch Wärmetauscher gelöst. Dies erzielt den Nebeneffekt, dass eine konstante Temperatur im Fermenter gehalten werden kann. Die Abführung der gemäß oben aufgeführter Gleichung anfallenden Wärme von 867 kJ Wärme bei der Umsetzung von 1 kg Glucose erfolgt vorwiegend über Plattenwärmetauscher oder eine innenliegende Kühlschleife. Ein außenliegender Kühlmantel ist nur bei kleinen Reaktoren realisierbar [93, S. 251 ff.].

Batch-, Fed-Batch- oder kontinuierliche Fahrweise Der Fermentationsprozess kann einer Batch-, Fed-Batch- oder kontinuierlichen Fahrweise unterliegen. Zumeist wird die Fermentation im Fed-Batch betrieben, das heißt die Fermenter werden mit Süßmaisbrühe schrittweise bis zum Erreichen des maximalen Arbeitsvolumens aufgefüllt und verweilen dann bis zum Fermentationsende. Dieses ist erreicht, wenn der vorhandene Zucker vollständig verstoffwechselt wurde, die gewünschte Ethanolendkonzentration nicht mehr ansteigt oder die gewünschte Fermentationsdauer erreicht wurde. Ein Batch-Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass im gesamten Produktionsverlauf weder Medium hinzugefügt noch abgenommen wird. In einer kontinuierlichen Fahrweise erfolgen bei einem konstanten Arbeitsvolumen sowie konstanter spezifischer Wachstumsrate der Mikroorganismen eine stetige Befüllung der Fermenter mit frischem Fermentationsmedium und ein stetes Ablassen von Fermentationsbrühe.

Die Vorteile bei Fed-Batch-Prozessen liegen darin, dass über ein bestimmtes Zeitprofil mehr Zellmasse respektive Produkt gebildet und das Wachstum der Mikroorganismen über das Fütterungsprofil gesteuert werden kann. Kontinuierliche Prozesse sind dahingegen mit einem höheren apparativen Aufwand und zunehmenden Kontaminationsrisiken verbunden. Allerdings unterliegt das Verfahren im Vergleich

zum Fed-Batch-Prozess einer einfacheren Automatisierung. In der Regel werden die vor- und nachgelagerten Prozessschritte der Fermentation (Anmischung, Verzuckerung, Destillation, Absolutierung) kontinuierlich betrieben. Diese Kopplung aus kontinuierlichen und quasikontinuierlichen Prozessen ermöglicht es, Anlagenteile kleiner auszulegen und Kosten einzusparen.

Vergärung von Zuckerrübensäften Bei der Verwertung von Zuckerrüben zu Bioethanol können Melasse oder Roh-, Dünn- sowie Dicksaft zum Einsatz kommen. Melasse enthält im Gegensatz zu den anderen Zuckersäften weitaus mehr Nährstoffe und dient aus diesem Grund über das gesamte Produktionsjahr als Nährstofflieferant im Hefeanzuchtbehälter. Dicksaft sowie Melasse sind gut lagerfähig und können demnach ganzjährig in der Bioethanolanlage eingesetzt werden. Während der Kampagne (September bis Januar / Februar) und je nach Kooperationsvertrag der Bioethanolanlage mit der Zuckerfabrik können Rohsaft oder Dünnsaft eingesetzt werden. Aufgrund hoher Keimbelastungen muss vor der Vergärung des Rohsaftes eine Pasteurisierung vorgenommen werden. Da die Zuckerkonzentrationen des Roh- und Dünnsaftes (15 – 16 %) gering sind, wird zusätzlich Dicksaft hinzugemischt, damit auch während der Kampagne Ethanolgehalte am Fermentationsende von mehr als 10 vol.-% erreicht werden können. Mittels statischer Mischer werden Dicksaft und Melasse mit Wasser und zurückgeführter Vinasse auf die geforderte Zuckerkonzentration verdünnt. Eine pH-Wert-Anpassung der Ausgangsstoffe kann in einem weiteren statischen Mischer mit Schwefelsäure erfolgen. Die in den Zuckerlösungen vorliegenden Zuckermoleküle (vorwiegend Saccharose) sind ohne weiteren verfahrenstechnischen Aufschluss für Hefen verstoffwechselbar, das heißt, eine zusätzliche Vorbehandlung der Rübensäfte muss im Gegensatz zu einer getreidebasierten Fermentation nicht erfolgen. Die Saccharose muss allerdings zunächst von dem Enzym Invertase, welches von den Hefen ausgeschieden wird, extrazellulär in die Monosaccharide Glucose und Fructose gespalten werden. Anschließend werden die Spaltprodukte in die Zelle transportiert und dort verstoffwechselt. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass das Saccharose-Molekül über ein bestimmtes Saccharose-Symportsystem in die Zelle transportiert, über eine intrazelluläre Invertase gespalten und verwertet wird [98]–[102].

CO₂-Wäsche Pro Kilogramm Ethanol entsteht während der Fermentation rund 0,95 kg CO₂. Das Kohlendioxid verlässt die Fermenter als Rohgas. Auch andere leichtflüchtige Bestandteile aus der Fermentationsbrühe wie Ethanol, Wasser, Acetaldehyde, Schwefeldioxid und Stickoxide gehen teilweise in die Dampfphase über und verlassen mit dem CO₂ die Fermenter. Mit dem Ziel der Rückgewinnung des Ethanols ist eine Waschung des Rohgases erforderlich [103]. Zunächst wird das Rohgas aus der Fermentation über einen Schaumabscheider geleitet. Im nachgeschalteten Gaswäscher, einer Gegenstromwaschkolonne (siehe Abbildung 3.10 auf der folgenden Seite), werden die im Rohgas vorhandenen wasserlöslichen Verunreinigungen und Aerosole mittels Waschwasserberieselung absorbiert.

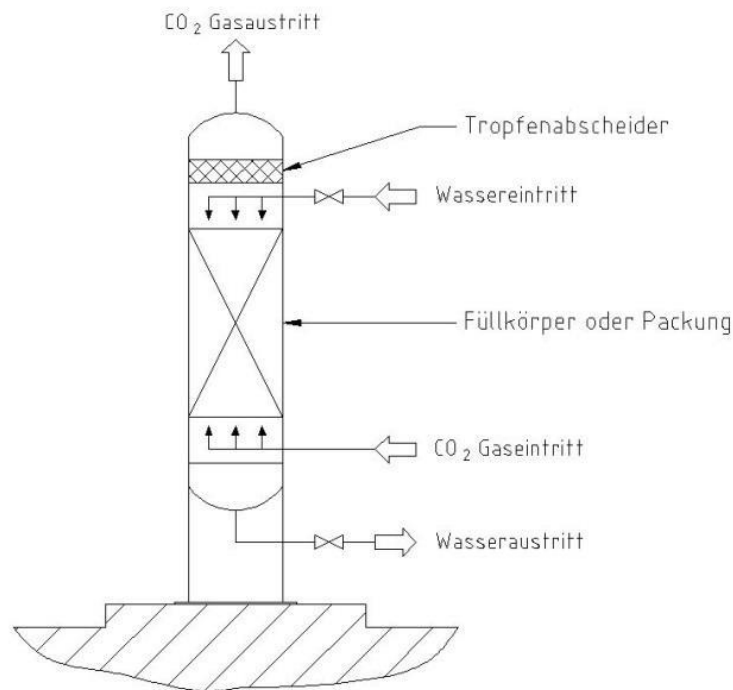


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung eines CO₂-Wasserwäschers [104]

Der Gaswäscher kann mit einem einfachen Berieselungssystem, mit Füllkörpern oder Packungen ausgestattet sein. Dann wird das gewaschene Gärungskohlendioxid über Aktivkohlefilter von Geruchsstoffen befreit und in die Atmosphäre entlassen. Das ethanolhaltige Washwasser (ca. 2 bis 3 vol.-% Ethanol, Zusammensetzung siehe Tabelle 3.11) wird zurück in den Prozess geleitet, z. B. zur Anmischung des Mehls.

Tabelle 3.11: Zusammensetzung des CO₂-Washwassers (Ergebnisse basierend auf fünf Analysenproben), nach [90, S. 349]

Komponenten	g/ 100 ml
Ethanol	2,520
Methanol (oder Verbindungen mit der gleichen Flüchtigkeit)	0,115
Zucker	
- Molekülmasse von Maltotriose und größer	0,044
- Molekülmasse von Maltose	0,011
- Molekülmasse von Glucose	0,041
Säuren (z. B. Milchsäure, Essigsäure, Bernsteinsäure)	nicht nachgewiesen
Glycerin	0,006

3.2.4 Destillation und Rektifikation

Die Destillation dient der Abtrennung des Ethanols aus der alkoholhaltigen Maische. In der Rektifikation finden eine Aufkonzentrierung des Ethanol-Wasser-Gemisches und eine Abtrennung von höheren Alkoholen und anderen enthaltenen Begleitstoffen statt. Sowohl die Destillation als auch die Rektifikation werden industriell in kontinuierlicher Fahrweise betrieben. Dabei dient der Maischetank in Größe eines zusätzlichen Hauptfermenters als Lager- bzw. Puffertank für die alkoholhaltige Maische vor der Destillationseinheit.

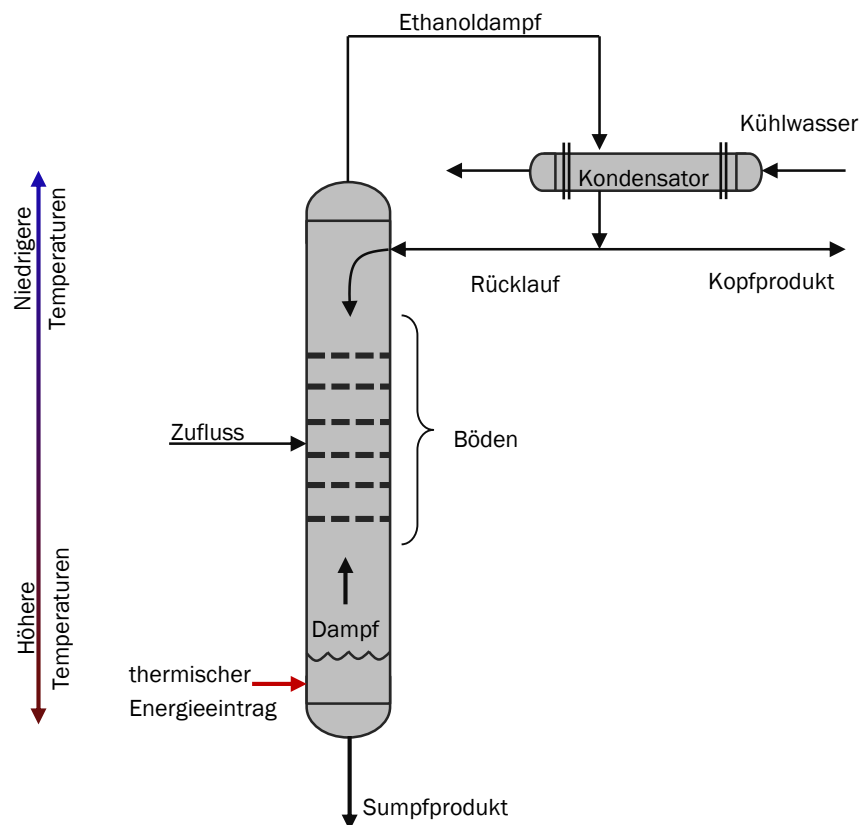


Abbildung 3.11: Typischer Aufbau einer Destillationseinheit, nach [105, S. 290]

Destillations- und Rektifikationskolonnen weisen folgendes Funktionsprinzip auf (Verdeutlichung anhand der Abbildung 3.11):

Im untersten Teil der Kolonne, dem Kolonnenboden, wird das aufzutrennende Ethanolgemisch mit Hilfe eines Wärmetauschers erhitzt. Ethanoldampf steigt nach oben. Die Temperatur ist im Kolonnenboden am höchsten und sinkt gleichbleibend vom Boden bis zum Kolonnenkopf ab. Am Kolonnenboden tritt die höher siedende Verbindung als Sumpfprodukt aus (möglichst ethanolfreie Schlempe / Vinasse in der Destillation bzw. ethanolfreies Lutterwasser in der Rektifikation) und am Kolonnenkopf wird die niedriger siedende Komponente als Kopfprodukt abgezogen (relativ reines Ethanol-Wasser-Gemisch). Dabei wird die physikalische Eigenschaft der Siedepunktdifferenz der zu trennenden Substanzen ausgenutzt. Das am Kolonnenkopf austretende Ethanol-Wasser-Gemisch wird mittels Wärmetauscher kondensiert und es erfolgt eine Aufteilung des Gemischs in zwei Ströme: 1. Kopfprodukt (Weiterleitung zum nächsten Aggregat), 2. Rücklauf (Rückführung in den Kolonnenkopf). Die Kolonnen enthalten eine ge-

wisse Anzahl gleicher, auf den Prozess abgestimmter Kolonnenböden oder -packungen, deren Aufgabe es ist, einen ständigen Wärme- und Stoffaustausch zwischen absinkender wässriger und aufsteigender gasförmiger Phase und somit eine Trennung von Gas und Flüssigkeit (siehe Abbildung 3.12 am Beispiel eines Siebbodens) zu ermöglichen [105]. Die Anzahl der verbauten Böden innerhalb einer Kolonne variiert je nach Anlagentyp. Es können auch Kombinationen von Böden im unteren Teil und Packungen im oberen Teil zum Einsatz kommen.

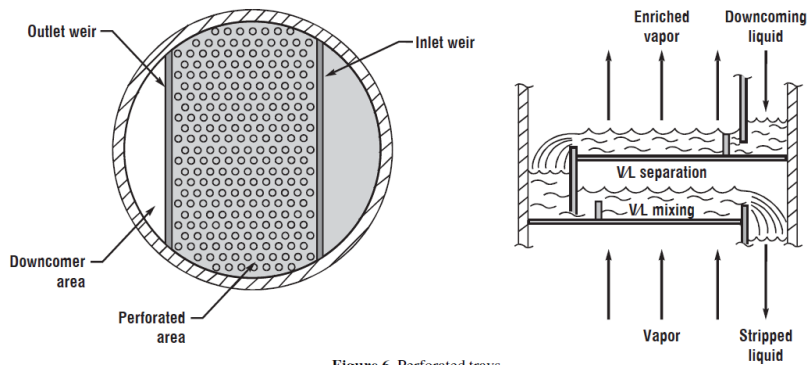


Figure 6. Perforated trays.

Abbildung 3.12: Funktionsprinzip von Siebböden [105, S. 294]

In der Destillationskolonne erfolgt die Auftrennung der alkoholhaltigen Maische in eine nahezu alkoholfreie Schlempe (max. 0,2 vol.-% Ethanol) und in ein feststofffreies Alkohol-Wasser-Gemisch. Das Alkohol-Wasser-Gemisch als Kopfprodukt hat einen Ethanolgehalt von 50 – 55 vol.-%, wird kondensiert und anschließend ein Teilstrom zur Rektifikationskolonne weitergeleitet. Die feststoffhaltige Phase wird als Schlempe / Vinasse im Kolonnenboden abgezogen und anschließend verschiedenartig aufbereitet (siehe Kapitel 3.2.6 und 3.2.7). Die Destillationskolonne ist darüber hinaus so konstruiert, dass noch in der Maische gelöstes CO₂ ausgeschleust werden kann. Dafür wird am Kopf (Stufe 1) das sich bildende CO₂ abgezogen, der mitgerissene Ethanoldampf auskondensiert, zurückgeführt und der Abgasstrom zum CO₂-Wäscher geleitet.

Im Anschluss an die Destillation erfolgt die weitere Aufbereitung des Alkohol-Wasser-Gemisches mittels Rektifikation. Hier wird das Ethanol auf 90 – 96 vol.-% aufkonzentriert. Eine weitere Konzentrierung ist über eine verdampfungsbasierte Trennung nicht möglich, da Ethanol und Wasser ein Azeotrop ausbilden. Der azeotrope Punkt liegt bei Umgebungsdruck bei einer Temperatur von 78,15 °C bei 96,5 vol.-% (95,63 m.-%) [106, S. 41]. Weiterhin besteht in der Rektifikationseinheit die Möglichkeit Fuselalkohole (auch Fuselöle genannt) sowie mittel- und höherwertige Alkohole als Wertprodukt abzutrennen. Diese Verbindungen gehen als Nebenprodukte aus dem anaeroben Stickstoffstoffwechsel der Hefen hervor. Dabei wird im oberen Teil der Rektifikationskolonne ein angereicherter Teilstrom als Seitenabzug entnommen und in einer sich anschließenden Fuselkolonne oder einem Fuselöldekanter die Begleitstoffe vom Ethanol abgetrennt. Der Ethanolstrom wird in den Hauptprozess zurückgeführt. Das im Sumpf der Rektifikation anfallende Lutterwasser kann je nach Belastung mit Begleitstoffen (z. B. organische Säuren) teilweise oder komplett wieder als Prozesswasser im Ethanolprozess (u. a. zur Anmischung, Fermentation) eingesetzt werden.

Zur Energieoptimierung werden die Destillation und Rektifikation in der Regel bei unterschiedlichen Drücken betrieben. Dabei heizt der Kondensatstrom am Kopf der Kolonne im Überdruck den Sumpf in der Kolonne im Unterdruck auf. Darüber hinaus kann zur weiteren Energieeinsparung der Eingangs-

strom in die erste Kolonne mittels Gegenstromwärmetauscher mit dem anfallenden Sumpfprodukt aufgewärmt werden. Häufig findet die Destillation bei Unterdruck und die Rektifikation bei Überdruck statt. Dadurch ergeben sich in der Destillation niedrigere Temperaturen, wodurch Verkrustungen, vor allem hervorgerufen durch proteinhaltige Bestandteile in der Maische, an den Wärmeübertragern vermieden werden können.

Bei klaren Maischen, wie z. B. bei der Verarbeitung von Zuckerrüben, kann die Destillation alternativ auf eine Druck- und eine Vakuumkolonne aufgeteilt werden. Die im Vakuum betriebene Kolonne wird dann durch die im Kondensator der Druckkolonne anfallenden Wärme beheizt. Im Unterschied zu getreidebasierten Bioethanolanlagen können zuckerrübenbasierte Maischekolonnen auch mit höherer Temperatur betrieben werden, da keine koagulierenden Proteine, wie Gluten, in der Vinasse enthalten sind. Ein Verkrusten der Wärmetauscherflächen mit denaturierten Rohstoffbestandteilen ist damit nicht zu befürchten. Zudem spielt die thermische Belastung des Endproduktes Vinasse keine so große Rolle wie bei getreidebasierten Futtermitteln.

Destillations- und Rektifikationskolonnen können in Boden- und Füllkörperkolonnen unterschieden werden. In Bodenkolonnen sind z. B. Glocken-, Sieb-, Ventil- oder Tunnelböden verbaut, wohingegen Füllkörperkolonnen mit unstrukturierten Füllkörper-Packungen oder strukturierten Packungen ausgestattet sein können (Abbildung 3.13).

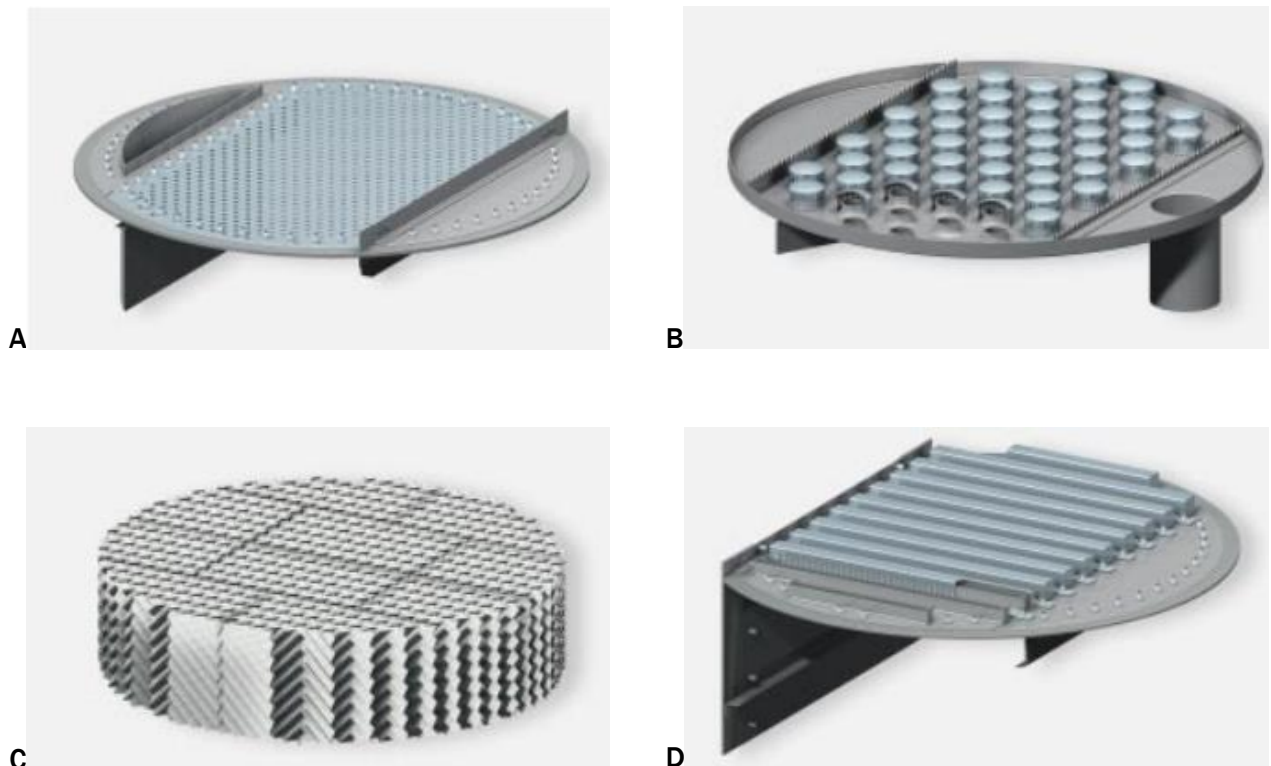


Abbildung 3.13: Auswahl von Einbauten in Destillations- und Rektifikationskolonnen (A: Siebboden, B: Glockenboden, C: strukturierte Packung, D: Tunnelboden [107])

Glockenböden bestehen aus Zylindern, die mit einer Kappe bedeckt sind, welche das Abfließen der Flüssigkeit durch die Platte verhindert. Die Glocken haben einen Durchmesser von ca. 50 bis 80 mm,

die freie Fläche der Böden beträgt etwa 10 bis 20 %. Jedoch sind Glockenböden relativ teuer und weisen einen höheren Druckverlust als andere Böden auf. Sie werden eingesetzt, wenn feststoffhaltige Maischen destilliert werden. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn Hefen oder andere Feststoffe, wie Kleie oder unvergorene Getreidebestandteile, enthalten sind.

Siebböden sind kostengünstiger, haben eine hohe Trennleistung und erzeugen nur einen geringen Druckabfall über die Platte. Zumeist kommen Böden mit Lochdurchmessern von 6 bis 25 mm und einer perforierten Fläche von 8 bis 15 % zum Einsatz [108, S. 72 ff.], [109, S. 456 ff.]. Da sie sich bei zu hohen Feststofffrachten zusetzen können, werden Siebböden vor allem in den Verstärkerteilen der Kolonnen eingesetzt, in denen keine Feststoffe mehr vorhanden sind. Die Zweiphasenschicht oberhalb der Böden ist 10 bis 30 cm hoch und die volumetrische Grenzfläche beträgt bis $1.000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$. Der Abstand zwischen den Böden beläuft sich in der Regel auf 30 bis 60 cm. Der aktive Bereich auf den Böden macht etwa 80 % des Kolonnenquerschnitts aus. Ein direktes Abfließen der Flüssigkeiten durch die Böden zum Kolonnensumpf wird zum einen durch aufströmenden Dampf und zum anderen durch wechselseitige Anordnung der Fallrohre in den Wannen verhindert (siehe Abbildung 3.12). Der Druckabfall in Kolonnen mit eingebauten Böden beträgt typischerweise 7 mbar pro Trennstufe [109, S. 457].

Strukturierte Packungen bestehen meistens aus dünnen, gewellten, gelochten und parallel gelagerten Metallplatten bzw. Drahtnetzen, die ca. 20 cm hoch sind. Die Porosität liegt bei mehr als 95 %. Die spezifische Oberfläche beträgt typischerweise $250 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ oder mehr. Diese Packungen weisen sich durch einen geringeren Druckabfall und eine bessere Massentransfereffizienz als Schüttungen aus. Die Massentransfereffizienz ist so hoch wie bei zwei bis vier Böden (Gleichgewichtsstufen) pro Meter. Der Druckabfall pro Gleichgewichtsstufe beläuft sich in der Regel auf bis zu 0,5 mbar [109, S. 466].

Tunnelböden sind für Waschprozesse und Vakuum-Destillationen geeignet. Geringste Flüssigkeitsbelastungen (ca. $20 \text{ l/m}^2 \text{ h}$) bei gleichzeitig geringem Druckverlust von ca. 1 – 2 mbar pro Boden sind realisierbar. Die Böden zeichnen sich weiterhin dadurch aus, dass sie ein Durchregnen der Flüssigkeit verhindern und ein sehr hoher Bodenwirkungsgrad besteht [110], [111].

3.2.5 Absolutierung

Für die derzeit praktizierte Mischung des Ethanols mit Benzin muss das Ethanol mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % vorliegen, da sonst die Gefahr einer Phasentrennung im Treibstofftank besteht. Aus diesem Grund folgt auf die Rektifikation ein Trocknungsschritt. Diese sogenannte Absolutierung, also die Entfernung des Wassers über den azeotropen Punkt (liegt bei $78,15 \text{ °C}$ und $1,013 \text{ bar}$ bei 96,5 vol.-% bzw. 95,63 m.-%) hinaus [106, S. 41], kann mit unterschiedlichen Verfahren realisiert werden. Dabei ist bei modernen Großanlagen die Verwendung von Molekularsieben zum Standard geworden [112]. Es können auch Schleppestoffdestillationen oder Membranverfahren eingesetzt werden [17]. Die Schleppestoffdestillation wird im großtechnischen Bereich zur Absolutierung von Bioethanol, u. a. aufgrund eines zu hohen Energieverbrauchs, des zusätzlichen Lösungsmittelbedarfs und damit verbundener Rückgewinnungsprobleme, immer seltener eingesetzt [113]. Membranverfahren, wie Per-vaporation und Dampfpermeation, werden als bedeutend energiesparsamer sowie regelungs- und steuerungsärmer, aber preisintensiver in der Anschaffung im Vergleich zu herkömmlichen Adsorptionsverfahren beschrieben. Auf die Möglichkeiten eines Einsatzes von Membranverfahren wird in Kapitel 4.6 eingegangen.

Zur Absolutierung von Ethanol-Lösungen über den azeotropen Punkt hinaus kommen vorwiegend Adsorptionsverfahren nach dem Pervaporationsprinzip zum Einsatz, wobei die Kolonnen zumeist mit anorganischen Granulatpackungen aus Zeolithmaterial (Adsorptionsmittel) gefüllt sind. Diese Festbett-Adsorber werden als Molekularsiebe bezeichnet. Zeolithe sind kristalline Oxide, die aus verschiedenen Anteilen an Silizium, Aluminium und diversen Kationen bestehen (Aluminiumsilikate). Je aluminiumreicher die Zeolithe sind, desto stärker sind dessen hydrophilen Eigenschaften. Ist der Siliziumanteil im Verhältnis zum Aluminiumanteil größer, steigt die Hydrophobie und Säuretoleranz. Sie weisen eine hochgeordnete, nanoskalige Struktur auf (siehe Abbildung 3.14). Jeder Gitterpunkt stellt ein Silizium- oder Aluminiumatom dar und die Streben zwischen beiden Elementen bilden die Sauerstoff-Brückenbindungen ab. Somit entspricht jeder Verbindungspunkt der Zelle einem SiO_4 - bzw. AlO_4 -Tetraeder [114, S. 9]. Für die Entwässerung von Ethanol-Wasser-Gemischen kommen häufig Zeolithpackungen mit einer Porenweite von 3 \AA ($0,3 \text{ nm}$) zum Einsatz [113]. Wassermoleküle, die einen Durchmesser von $0,280 - 0,296 \text{ nm}$ aufweisen, können leicht in die Poren eindringen und werden zurückgehalten. Ethanolmoleküle hingegen, welche einen Durchmesser von $0,430 - 0,440 \text{ nm}$ haben, können das Molekularsieb mit geringem Rückhalt durchströmen [113], [115]. Die maximale Adsorptionskapazität von Silikat-Zeolithen beträgt für Wasser $2,8 \text{ mmol / g Zeolith}$ [115, S. 13]. Hinsichtlich der Handhabung bewähren sich in Ethanolanlagen anorganische Adsorptionsmittel, wie Lithiumchloride und Silica-gele [113].

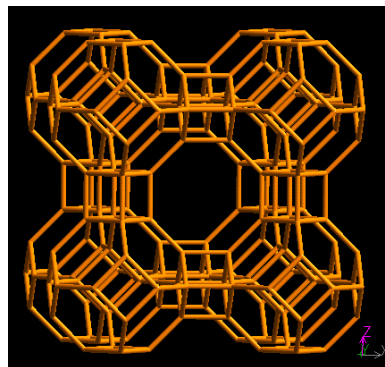


Abbildung 3.14: Aufbau eines Zeolith-A-Moleküls (Gerüsttyp: LTA) [116]

Als treibende Kräfte für die Separation des Ethanol-Wasser-Gemisches werden der Druckunterschied zwischen dem Innen- und Außenraum des Adsorptionsmaterials sowie die Selektivität der eingesetzten Membranen gesehen. Als kommerziell etablierter Prozess hat sich die energieeffiziente Druckwechseladsorption (engl. *pressure swing adsorption*, PSA) durchgesetzt und wird allgemein in die Adsorptions-(Produktions-)Phase und Desorptionsphase (Regeneration) unterteilt. Der Druckverlauf einer solchen Anlage ist in Abbildung 3.15 dargestellt und verläuft wie folgt:

In der *Adsorptionsphase* wird der Ethanol-Wasser-Dampf (aus der Rektifikation kommend) im Kolonnenkopf bei 3 bis 5 bar und 140 bis 170 °C eingespeist. Am Kolonnenboden tritt absolutiertes Ethanol aus. Ein Teil des Stroms wird zur Reinigung der zweiten Kolonne in der Desorptionsphase verwendet. Die Adsorptionsphase dauert ungefähr sechs Minuten.

Die *Desorptionsphase* folgt, nachdem die Adsorptionsphase abgeschlossen und das Molsieb mit Wasser gesättigt ist. In der Kolonne finden hierfür eine Druckabbau-, eine Regenerations- sowie eine erneute Druckaufbauphase statt. In der *ersten Druckabbaustufe* findet eine Druckminimierung von $> 3,8 \text{ bar}$

auf ungefähr 1,4 bar innerhalb einer Minute statt (benötigtes Vakuum: 0,4 bar). In der zweiten *Druckabbaustufe* herrscht am Auslauf (Kolonnenkopf) ein Druck von 1,4 bar, welcher innerhalb von ca. zwei Minuten auf 0,1 bar absinkt. In der *Regenerationsstufe* erfolgt die Reinigung der Kolonne mit Hilfe des Produktstroms (absoluiertes Ethanol) bei 0,1 bar und einer Dauer von ca. 15 s. Das Ethanol-Wasser-Gemisch aus der Regenerationsstufe wird der Rektifikation erneut zugeführt. Die *Druckaufbaustufe* ist durch eine kontinuierliche Druckzunahme (beginnend am Kolonnenboden) von anfänglich 0,1 bar auf 3,8 – 5 bar in ca. zwei Minuten gekennzeichnet. Der Prozess beginnt wieder bei der Adsorptionsphase [117, S. 1641 ff.].

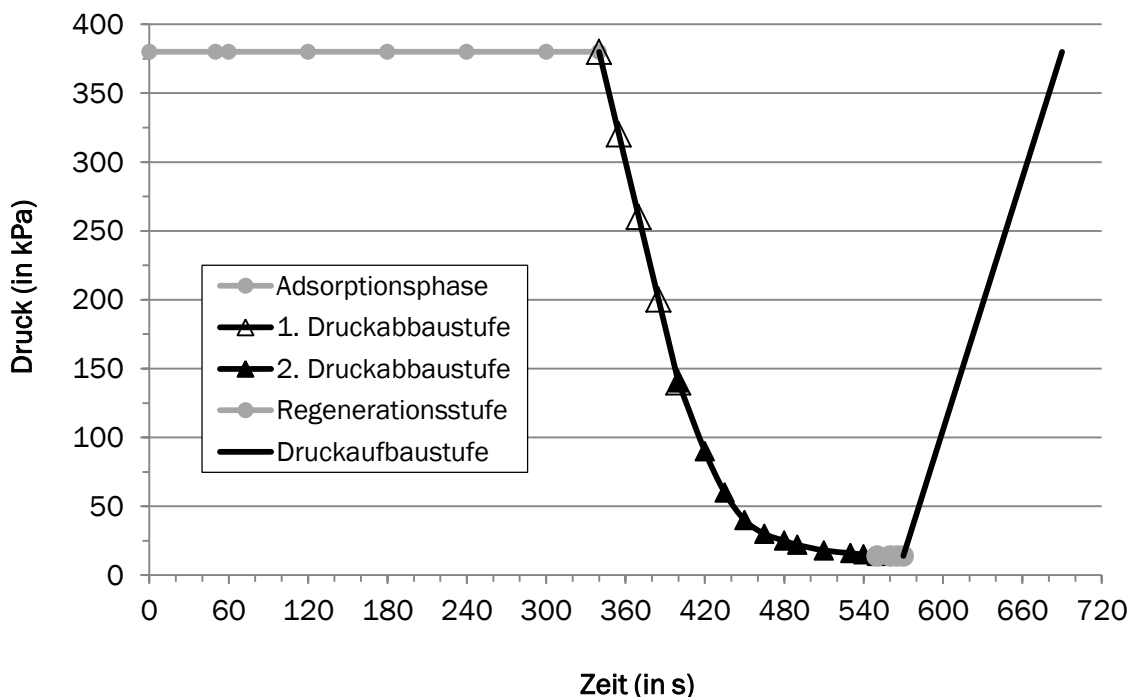
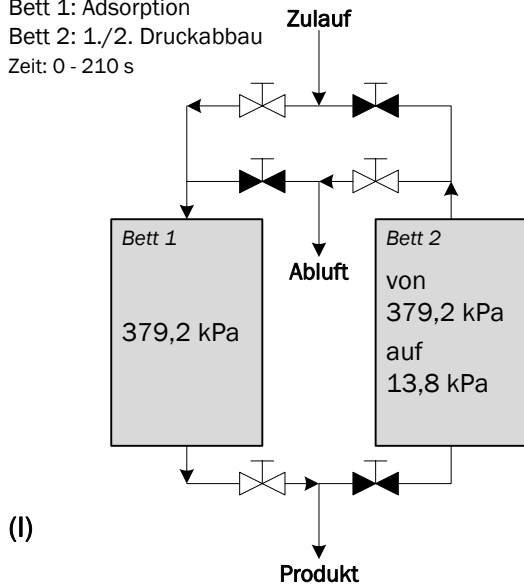


Abbildung 3.15: Druckverlauf eines Druckwechseladsorptions-Zyklus bei der Absolutierung in einem Ethanolprozess, nach [117, S. 1.641]

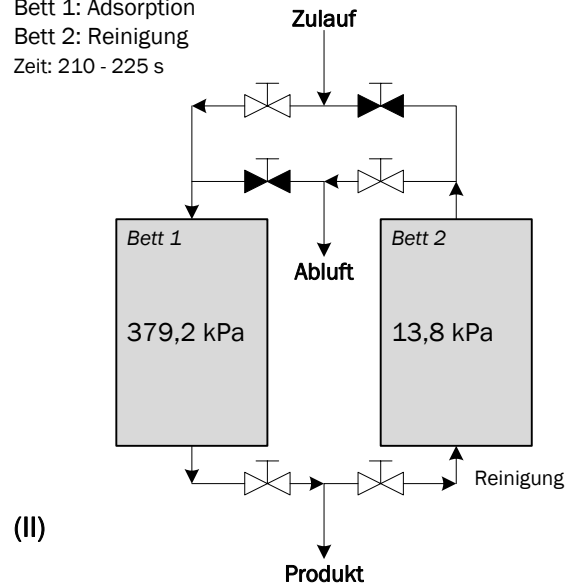
Um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen werden mehrere Molekularsieve parallel betrieben die sich abwechselnd im Adsorptions- und Desorptionsmodus befinden (Verschaltung siehe Abbildung 3.16). Für diesen wechselseitigen Betrieb müssen am Unternehmensstandort mindestens zwei Molekularsieve zur Verfügung stehen. Ein Austausch der Zeolithpackungen erfolgt regulär nach ca. drei bis vier Jahren und die Betriebsdauer der Molekularsieve beträgt rund zehn Jahre [113].

Die Anwesenheit von höheren Alkoholen in den Molekularsieven kann zu Funktionsstörungen führen, deshalb sollte eine Abtrennung dieser Komponenten bereits in der Rektifikation (Fuselölkolonne) erfolgen. Schlussendlich entsteht eine Ethanollösung mit Reinheiten von bis zu 99,99 vol.-%. Abgetrennte höhere Alkohole können dann im Anschluss an die Absolutierung dem Ethanol wieder zugemischt werden, insofern dafür kein Vermarktungszweig im Unternehmen vorgesehen ist.

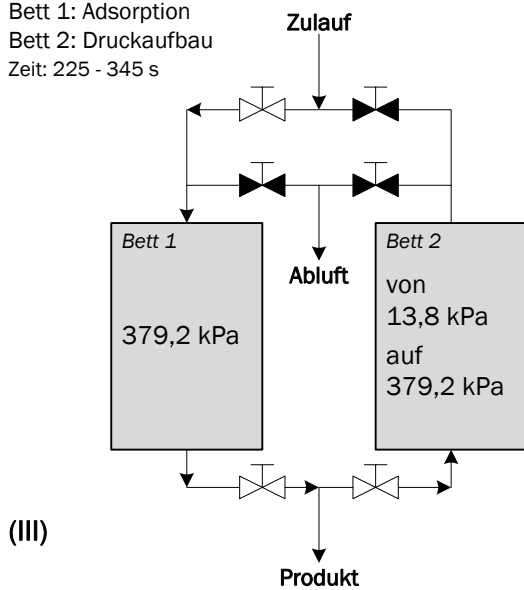
Bett 1: Adsorption
 Bett 2: 1./2. Druckabbau
 Zeit: 0 - 210 s



Bett 1: Adsorption
 Bett 2: Reinigung
 Zeit: 210 - 225 s



Bett 1: Adsorption
 Bett 2: Druckaufbau
 Zeit: 225 - 345 s



Bett 1: Abblasen
 Bett 2: Adsorption
 Zeit: 345 - 555 s

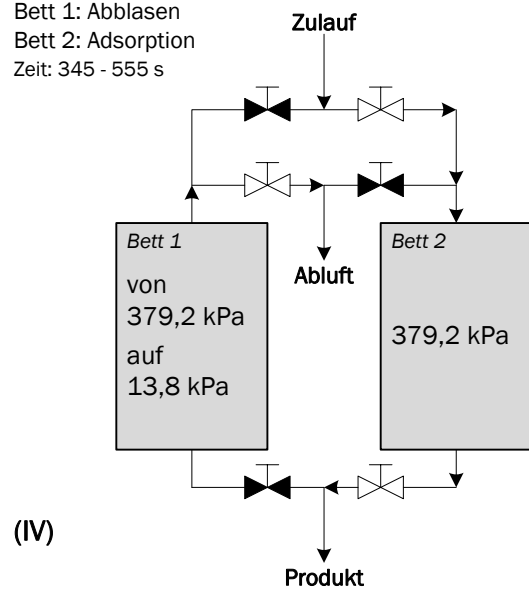


Abbildung 3.16: Darstellung der Druckwechsel-Adsorption (I. - III.), Stufe IV. zeigt die Umschaltung zwischen den beiden Kolonnenbetten, nach [117, S. 1.641]

3.2.6 Schlempebehandlung und -verwertung

Schlempe fällt als feststoffhaltiger Nebenproduktstrom in einer getreidebasierten Bioethanolanlage in der Destillation an. Es können bis zu 20 Liter Schlempe pro Liter Ethanol generiert werden [112, S. 72]. Große Produktionsmengen an Bioethanol erfordern demnach effektive Lösungen für das Schlempe-Management. Für die Schlempeverwertung existieren gegenwärtig verschiedene Verwendungsmöglichkeiten, wie z. B. der Einsatz als Futtermittel in Form von Flüssigfuttermittel oder als getrocknetes und wahlweise pelletiertes Futtermittel in Form von DDGS. Die Zusammensetzung der verschiedenen Schlempen ist in Tabelle 3.12 dargestellt. Stärkebasierte Schlemphen enthalten Hefezellbestandteile, die einen hohen Nährwert liefern. Sie reichern die Getreideschlempe vor allem mit Proteinen, Vitamin B

und Mineralien an. Die weitere Zusammensetzung der Schlempe hängt stark von dem eingesetzten Rohstoff (z. B. Weizen, Gerste oder Roggen) ab. Allgemein enthält sie kaum Stärke und Zucker, da diese im Ethanolprozess verstoffwechselt wurden, allerdings sind Faserstoffe (z. B. aus der Kleie) oder Proteine des Glutens als unvergorene Materialien Bestandteil [118], [119]. Detaillierte Ergebnisse zu der Zusammensetzung bezogen auf Faserstoffe, Kohlenhydrate, Mineralien und Aminosäuren von Weizen- sowie Gerstenschlempe sind in [119] aufgeführt.

Tabelle 3.12: Zusammensetzung von Schlempen und des Futtermittels DDGS, nach [120, S. 20]

Produkt	pH	TS (% FM)	oTS (% TS)	Rohprotein (g / kg TS)	Rohfaser (g / kg TS)	Rohfett (g / kg TS)
Rohschlempe	3,8	12,8	91,6	320,0	91,0	80,0
Dünnschlempe	4,0	7,8	90,5	280,0	28,0	76,0
Dickschlempe	k. A.	32,4	96,1	383,0	153,0	92,0
DDGS	k. A.	89,8	93,9	326,6	101,3	82,5

Der Hauptgrund für eine energieintensive Trocknung der Schlempe liegt in der schlechten Transportwürdigkeit aufgrund des hohen Wasseranteils (ca. 87 %) sowie der Verderblichkeit durch Säure- und Schimmelbildung. So ist die flüssige Rohschlempe nur ein bis zwei Tage haltbar und muss zeitnah verwertet werden, das heißt ein Abnehmer, wie z. B. eine Mastanlage, müsste sich in unmittelbarer Nähe befinden. Bei Dickschlempe kann von Haltbarkeiten zwischen sechs und zehn Tagen ausgegangen werden, was allerdings auch die Existenz eines zuverlässigen Abnehmers voraussetzt. DDGS ist im Gegensatz dazu bis zu einem Jahr haltbar und als standardisiertes Produkt darüber hinaus über den freien Markt veräußerbar [118, S. 46], [121]. Ein weiteres Verfahren zur Haltbarmachung der Schlempe ist die Zugabe von Konservierungsmitteln wie Sorbin-, Benzoe-, Propion-, Salzsäure oder Kaliumsorbat und Kochsalz [73].

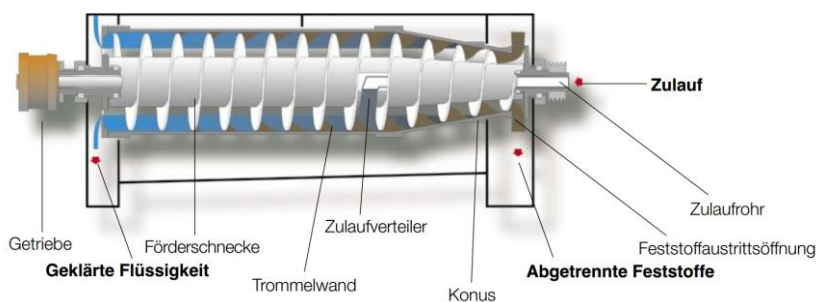


Abbildung 3.17: Grundaufbau eines Dekanters [122]

In einem Dekanter werden zunächst die Feststoffe der Getreiderohschlempe aus der Destillation von der Flüssigphase getrennt. Der Einsatz der Dekanter (siehe Abbildung 3.17) erfolgt in einem Leistungsbereich von ca. 5 bis 60 m³ / h je Dekanter. Die feststoffreiche Dickschlempe hat zunächst einen Trockensubstanzgehalt von ca. 30 % und wird anschließend zumeist in Trommeltrocknern auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 90 % getrocknet, sodass DDGS als Endprodukt hervorgeht. Die entstandene Flüssigphase (Dünnschlempe, ca. 7 % TS) wird darauffolgend zumeist auf einen Feststoffgehalt von 30 – 40 % mittels Fallfilmverdampfern und / oder Zwangsumlaufverdampfern aufkonzentriert

(„Condensed Distiller’s Solubles“). Diese eingedickte Flüssigphase („Sirup“) wird dem DDGS zugeführt [53, S. 7], [118, S. 46].

Die Auswahl geeigneter Verdampfer basiert auf Parametern wie Viskosität, Feststoffgehalt, zu erzielende Endfeuchte sowie der tatsächlichen Verdampferleistung. Während Fallfilmverdampfer und Naturumlauferverdampfer vor allem für Produkte mit geringem Trockensubstanzgehalt eingesetzt werden, folgen bei der Verarbeitung von bereits eingedickten Schlempen in der Regel Zwangsumlauferverdampfer. Die Besonderheiten der einzelnen Verdampfer sind in Tabelle 3.13 zusammengefasst.

Tabelle 3.13: Arten der Eindampfer für die Konzentrierung von Schlempen [123]

Typ	Besonderheiten	Einsatz	Industrien
Fallfilmverdampfer	kurze Verweilzeit kleiner Druckverlust keine hydraulische Höhe geringer Flüssigkeitsinhalt	wärmeempfindliche Produkte kleiner Arbeitsdruck kleine Temperaturdifferenz hoher Durchsatz	chemische und pharmazeutische Industrie Lebensmittelverarbeitung Petrochemie
Zwangsumlauferverdampfer	hohe Strömungsgeschwindigkeit geringe Verschmutzungsneigung kein Sieden in den Rohren größter Lastbereich	Produkt mit Verschmutzungsneigung Flüssigkeit mit Feststoffanteil Flüssigkeit mit Salzausfall	chemische und pharmazeutische Industrie Umweltschutztechnik Lebensmittelverarbeitung
Naturumlauf	kurze Rohre keine Zirkulationspumpe	bei einfachen Anwendungen wärmeunempfindliche Produkte geringe Produktviskosität	chemische und pharmazeutische Industrie Petrochemie
Kletterfilmverdampfer	lange Verdampferrohre geringe Kapitalkosten	schäumende Produkte hohe Produktviskosität	chemische Industrie

In allen Verdampfern werden die entstehenden Brüden verwendet, um die benötigte Verdampferleistung in einer nächsten Verdampfungsstufe bereit zu stellen. Dieses Prinzip der Verschaltung reduziert den Bedarf an Frischdampf erheblich. Dabei kommt inzwischen bei einigen Anlagen auch die Brüdenkompression zum Einsatz, welche in Kapitel 4.5 näher beschrieben wird. Die Auswahl einer geeigneten Verdampfungsstufenanzahl ergibt sich aus der ökonomischen Abwägung zwischen den Investitionskosten und Betriebskosten, wie Abbildung 3.18 (Seite 56) zu entnehmen ist.

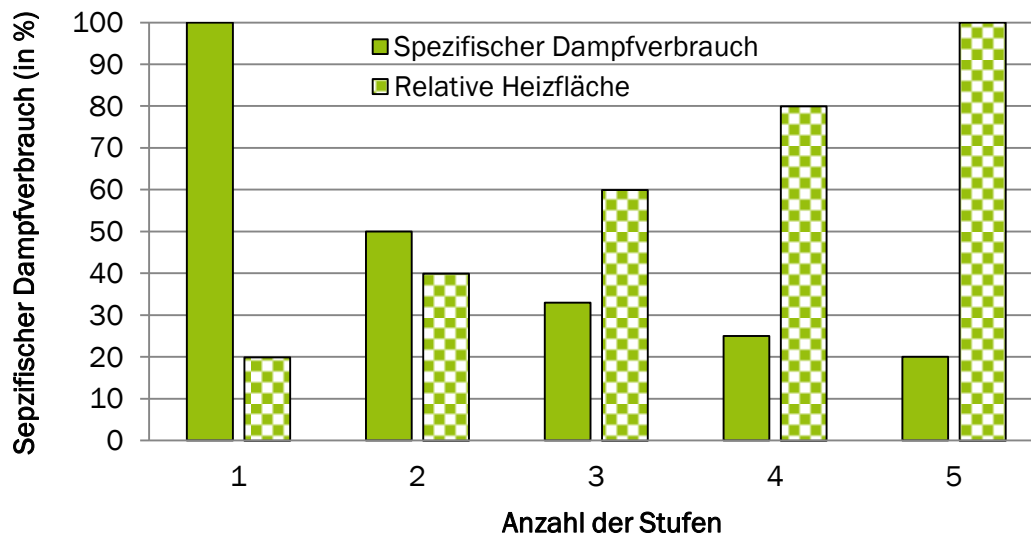


Abbildung 3.18: Spezifischer Dampfverbrauch und Wärmetauscherflächen als Funktion der Anzahl von Verdampferstufen

3.2.7 Vinassebehandlung und -verwertung

Vinasse wird auch als „slop“ bezeichnet und stellt ein stickstoffreiches Folgeerzeugnis der zucker-rübenbasierten Bioethanolproduktion dar. Es fallen pro Liter Ethanol ca. 4 bis 15 l Vinasse an [124]. Diese hat einen Feststoffgehalt von rund 10 %. Aufgrund des sehr geringen Feststoffgehalts und zur Einsparung von Transportkosten erfolgt oftmals eine energieaufwändige, mehrstufige Eindickung mittels Separatoren (siehe Abbildung 3.19) und Verdampfern (Fallfilmverdampfer und Zwangsumlauferhitzer) auf einen Trockensubstanzgehalt von 60 – 80 % [125, S. 39]. Die Vinasse kann bis auf ein Zehntel ihres Volumens eingedickt werden [126].

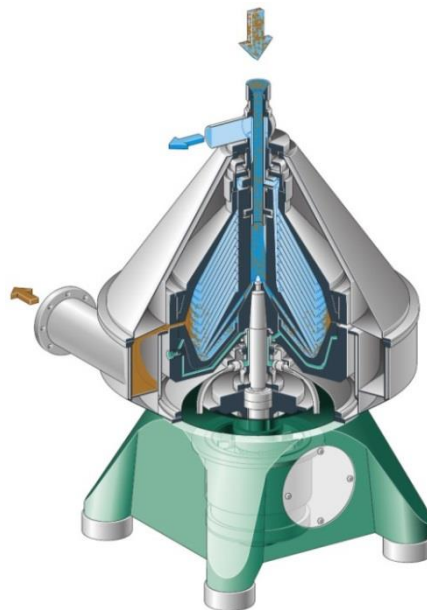


Abbildung 3.19: Grundaufbau eines Separators [127]

Die genaue chemische Zusammensetzung der Vinassen ist prozess- und rohstoffabhängig. In Tabelle 3.14 werden teilweise deutliche Abweichungen sichtbar. Insbesondere betrifft das sowohl den Rohascheanteil sowie dessen Zusammensetzung als auch den Rohproteingehalt (Gesamtstickstoff). Zuckerrüben-Vinasse zeichnet sich durch die stickstoffreiche Verbindung Betain (bis zu 160 g/kg (TS), entspricht ca. 40 % der Stickstofffraktion einer Rübenvinasse, in Zuckerrohr-Vinasse nicht nachgewiesen) aus. Betain und Glutaminsäure bilden in Summe mehr als die Hälfte des Gesamtstickstoff-Gehalts in Vinassen. Da der Fettanteil recht gering und Rohfaserbestandteile nahezu auszuschließen sind, ergibt sich mit > 50 % auch ein sehr hoher Gehalt an stickstofffreien Extraktstoffen (NfE). Im nichtentkalkulierten Zustand werden Aschegehalte von bis zu 30 % erreicht, wobei Kalium mengenmäßig den größten Anteil einnimmt. Weiterhin enthält sie neben Kaliumionen auch große Mengen an anderen Metallionen, Sulfaten sowie Phenol-Verbindungen. In der Regel sind Vinassen aus der Bioethanolproduktion vor allem durch hohe Frachten an organischen Säuren sowie aromatischen Nichtzuckerverbindungen charakterisiert. Das ist auch der Grund für den hohen CSB-Wert der Vinasse, welcher häufig 100 g O₂/l überschreitet [118], [125], [128]. Eine weitere detaillierte Vinasse-Charakterisierung zeigt [129, S. 1734]. In [130, S. 2754] ist eine vergleichende Analyse zu verschiedenen Rohstoffen, wie Zuckerrübe, Zuckerrohr oder Sorghum, dargestellt.

Tabelle 3.14: Zusammensetzung verschiedener Vinassen: 1) Zuckerrübenvinasse (nicht entkalkuliert, eingedickt, aus unterschiedlichen fermentativen Verfahren, auf Basis von Rübenmelasse), nach [125, S. 41]; 2) Zuckerrübenvinasse (eingedickt, aus der Ethanolproduktion, auf Basis von Rübenmelasse), nach [128, S. 44]; 3) Vinasse auf Basis von Zuckerrübendicksaft; 4) Vinasse aus Anklam (2008); 5) Vinasse aus französischer Produktion (Nordzucker 2007, auf Basis von Zuckerrübendicksaft); 3) – 5) nach [131, S. 13]

Inhaltsstoff	Einheit	1	2	3	4	5
TS-Gehalt	g/ kg FM	658	631	410	578	569
oTS-Gehalt	g/ kg TS	719	722	k. A.	k. A.	k. A.
Rohasche	g/ kg TS	281	278	130	123	220
Rohprotein	g/ kg TS	316	323	267	346	241
Rohfett	g/ kg TS	3,86	4	113	18	n. n.
Rohfaser	g/ kg TS	k. A.	0	n. n.	n. n.	k. A.
Stickstofffreie Extraktstoffe	g/ kg TS	393	395	n. n.	n. n.	540
Kalium	g/ kg TS	93,1	82,0	41,2	40,8	93,1
Natrium	g/ kg TS	26,3	22,0	8,5	8,2	0,35
Calcium	g/ kg TS	14,1	26,0	1,6	2,8	1,6
Phosphor	g/ kg TS	0,7	1,0	3,8	12,5	2,3
Magnesium	g/ kg TS	2,61	1,0	< 0,2	0,41	20,4
Chlor	g/ kg TS	40,9	33,0	2,5	3,2	k. A.
Betain	g/ kg TS	153	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

Im Vergleich zur stärkebasierten Schlempe weist Vinasse als Futtermittel einen geringeren Nährstoffgehalt auf. Allerdings ist sie nach dem bundesdeutschen Futtermittelrecht seit 1976 zur Beimischung im Wiederkäuerfutter zugelassen und wird dort als „Melasserest für Rinder, Schafe und Ziegen“ definiert. Vinasse wird vor allem aufgrund des hohen Eiweißgehalts zur Futtermittelbeimischung (Wieder-

käuer: 4 – 5 %; Schweine / Geflügel: ca. 2 %) oder als Bindemittel sowie Staubbremse in der Futtermittelherstellung eingesetzt. Der Vinasseeinsatz als Futtermittel ist limitiert, da sich diese durch hohe Kaliumwerte auszeichnet, was eine abführende Wirkung bei Tieren hervorruft [112, S. 76]. Ferner findet Vinasse in der Landwirtschaft als organischer Dünger Verwendung [118, S. 45], [132, S. 1553]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass Vinasse aus klimatischen sowie agronomischen Gründen nur saisonal auf die Äcker gefahren werden kann [129, S. 1733], [133]. Dabei kommen die herkömmliche Gülletechnik oder auch Spezialgeräte mit Spritzgestängen zum Einsatz. Aufgrund des hohen Wassergehalts und dem damit einhergehenden hohen Platzbedarf für die Lagerung der Vinasse erfolgt regulär eine Eindickung der Vinasse. Aufkonzentrierte Vinasse stellt allerdings aufgrund seiner hohen organischen Belastung (Biochemischer Sauerstoffbedarf (BSB): 61.000 bis 71.000 mg/l) und dem hohen Salzgehalt (elektrische Leitfähigkeit (EC): 250 – 300 dS/m, Natriumgehalt: 28 g/kg) ein Umweltproblem dar. Daher müssen für eine nachhaltige Bewirtschaftung der Böden auch negative Umweltauswirkungen, wie die Nitrat- oder Salzanreicherung im Boden, berücksichtigt werden, was einen genauen Kenntnisstand über die Kohlenstoff-/ Stickstoffdynamik der Böden erfordert [132, S. 1553], [133]. In dem Kapitel 4.8 erfolgen weitere Ausführungen zu diesem Thema.

4 Optimierungsansätze bei der Bioethanolproduktion

Im folgenden Kapitel werden mögliche Optimierungsansätze für deutsche Bioethanolproduktionsstätten betrachtet. Dabei finden verfahrenstechnische Aspekte und der Austausch prozesstechnischer Anlagenteile ebenso Beachtung, wie die veränderten Stoff- und Energieströme und die Schaffung neuer, vermarktbarer Nebenprodukte. Folgende Ansätze werden behandelt:

- Kleie- und Glutenabtrennung;
- CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung;
- biologische CO₂-Verwertung;
- Nutzung der Niedertemperaturwärme;
- Brüdenverdichtung;
- Absolutierung von Bioethanol mittels Membranen;
- Aufwertung von Schlempeprodukten;
- Aufwertung von Rübenschnitzeln und Vinasse.

4.1 Kleie- und Glutenabtrennung

Die Vermahlung des Getreides hat in einem Bioethanolprozess einen signifikanten Einfluss auf die Ethanolausbeute, da der Zerkleinerungsgrad des Getreides die Enzymzugänglichkeit und somit die Verflüssigungs- sowie Verzuckerungsrate bestimmt. Durch den kombinierten Einsatz von Hammermühlen und Brechwalzenstühlen im Bereich der Getreidevermahlung ist eine Optimierung der Vermahlungsleistung und demzufolge der Ethanolausbeute gegeben. Vorteilhaft bei der Kombination von Hammermühlen und Walzenstühlen sind eine Erhöhung der Kornfraktion im mittleren Korngrößenbereich und eine einheitlichere Kornstruktur, was wiederum in geringeren Entmischungsproblemen und einem besseren Fließverhalten im Ethanolprozess resultiert. Außerdem kann durch den zusätzlichen Einsatz von Brechwalzenstühlen der spezifische Energieeintrag der Vermahlungseinheit erheblich reduziert werden. Es verringern sich somit die Gesamtenergiekosten der Bioethanolanlage. Durch den Einbau von Brechwalzenstühlen minimiert sich zusätzlich die Aspirationsmenge der Anlage [57].

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Getreidestärke nach der Vermahlung in einem Stärkeprozess in A-, B- und C-Stärke aufzutrennen. Eine separate Vermarktung von A-Stärke (teilweise auch B-Stärke), z. B. in Form eines Glucose-Sirups, stellt eine zusätzliche Wertsteigerung des Produktes dar. Qualitätsmindere C-Stärke würde demnach zur Verarbeitung in den Bioethanolprozess fließen. Die unterschiedlichen Stärkeformen variieren in Partikelgröße und -gestalt: A-Stärke, große, scheibenförmige Granulate mit einem Durchmesser von 15 bis 40 µm (mittlerer Durchmesser ca. 20 µm), und B-Stärke, eher kleine, kugelförmige und unregelmäßige Granulate mit einem Partikeldurchmesser von ca. 1 bis 10 µm (mittlerer Durchmesser 5 µm). A- und B-Stärke haben zwar annähernd die gleiche A-typische kristalline Struktur, unterscheiden sich dennoch u. a. in ihrer Morphologie, ihrer spezifischen Oberfläche, dem Aufbau, der Kristallinität und demnach in physikalischen Eigenschaften wie Quellungs- und Verkleisterungsgrad sowie Klebeverhalten [134]–[136].

Im Nachfolgenden werden mit der Kleie- sowie Glutenabtrennung weitere Optimierungen im Vermahlungsprozess aufgezeigt.

4.1.1 Kleieabtrennung

Mit dem Ziel der Verringerung des Schlempeaufkommens und der Wertproduktsteigerung durch ein zusätzliches, vermarktungsfähiges Nebenprodukt kann die Kleieabtrennung als ein optimierter Prozessschritt in einer getreidebasierten Bioethanolanlage gesehen werden.

Getreide besteht bis zu 25 % aus Kleie. Die abgetrennte Kleiefraktion enthält Teile der Getreideaußenhülle, der Aleuronschicht sowie Rückstände des stärkehaltigen Endosperms. Sie besteht hauptsächlich aus Stärke, Arabinoxylanen, Cellulose, β -Glucanen, Pentosanen und Lignin [39, S. 843], [137, S. 211]. Der verfügbare Kohlenhydratanteil in Weizenkleie variiert zwischen 17,4 und 17,7 % (siehe Tabelle 4.1), wobei Stärke mit ungefähr 13 % den größten Anteil ausmacht und ein geringerer Teil aus freien, vergärbaren Zuckern, wie z. B. Glucose, Fructose oder Maltose, aufgebaut ist. Außerdem setzt sich die Kleie aus rund 15 % Proteinen und ca. 5 % Lipiden zusammen. Der Gesamtgehalt an Mineralstoffen in der Kleie beträgt rund 6,15 %, darunter sind u. a. Kalium, Phosphor und Calcium mit jeweils 1,35 %, 1,14 % und 0,07 % vertreten [53, S. 6].

Tabelle 4.1: Zusammensetzung von Stärke, Kleie und Gluten am Beispiel von Weizen, nach [138]

Weizenfraktion	Kohlenhydrate [%]	Lipide [%]	Proteine [%]
Weizenstärkemehl	85,8	0,1	0,4
Weizenkleie	17,4	4,7	14,9
Weizenkleber (Gluten, Kleber- und Weizeneiweiß)	5,8	2,0	80,0

Nach sorgfältiger Reinigung wird das Getreide zunächst mit Wasser benetzt, welches in das Korn eindringt und somit die Trennung des Mehlkörpers von der Schale (Kleie) begünstigt. Die Getreidekörner absorbieren in zwei Stunden ihr Eigengewicht an Wasser und ihr Volumen verdoppelt sich. Nach dem Vermahlungsprozess erfolgt die Abtrennung der Faserbestandteile vom Mehl durch z. B. Siebe, Sichter oder Kleieschleudern (Verfahrensschema siehe Abbildung 4.1 auf Seite 62).

Der Kleieertrag von Weizen liegt bei ca. 180 kg Kleie pro t trockenem Weizen. Der Stärkeanteil, der an der Weizenkleie haftet, kann teilweise über 17 m.-% betragen und stellt damit einen erheblichen Verlust für die Ethanolproduktion dar S. [53, S. 6]. Anschließend besteht die Möglichkeit, die Kleie zu trocknen und entweder als loses Produkt oder in pelletierter Form (Pelletiertemperatur ca. 80 °C) zu veräußern. Das von der Kleie separierte Mahlgut wird anschließend in Wasser suspendiert und entweder einer Glutenabscheidung (siehe Kapitel 4.1.2) unterzogen oder die in der Stärkemilch enthaltenen Kohlehydrate in herkömmlicher Weise enzymatisch verflüssigt, verzuckert und anschließend im Ethanolprozess fermentiert (siehe ab Kapitel 3.2.1).

Die Kleie weist verschiedene Verwendungsmöglichkeiten auf. Zum Beispiel wird sie als Futterzusatzstoff vermarktet. Ein wesentlich geringerer Anteil fließt in die Lebensmittelindustrie als hochreines Kleiezusatzprodukt. Allerdings kommt Kleie im Lebensmittelsektor eine immer größere Bedeutung zu [137, S. 211]. Außerdem dient Kleie als Bestandteil von Brennstoffpellets (mit einem Anteil von 35 bis

40 %), z. B. zur Verbrennung in einer Kraft-Wärme-Kopplungsanlage, wobei die entstandene Wärme im Prozess eingesetzt wird. Beim Einsatz von reinen Kleiepellets als Festbrennstoff ist von einem Brennwert von 13,1 MJ / kg auszugehen (zum Vergleich: Getreidepellets 15 MJ / kg, Strohpellets 16 MJ / kg). Aber aufgrund der niedrigen Ascheerweichungstemperaturen der Kleie und der daraus resultierenden Verschlackungsgefahr des Brennraumes wird Kleie nur in Verbindung mit z. B. Branntkalk oder Kalksteinmehl (0,5 bis 2 m.-%) zur Verbesserung der Schlackeeigenschaften eingesetzt [53, S. 6].

Andererseits erfolgt die Kleieabtrennung mit dem Ziel, die Kleie am Ende des Bioethanolprozesses der DDGS-Herstellung zur Erhöhung des Trockensubstanzgehalts (Energieeinsparung bei der Trocknung der Schlempe) beizumischen.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • flexible Vermarktungsmöglichkeiten: <ol style="list-style-type: none"> 1. als Futtermittel (bzw. Lebensmittel bei gewünschter Reinheit) 2. DDGS-Zusatz zur Erhöhung des Nährstoff- und des TS-Gehalts 3. als Zusatz von Festbrennstoffe • Wertproduktsteigerung Vermarktung: 150 – 200 EUR / t Kleie • Verkürzung der Fermentationszeit → erhebliche Einschränkungen im apparativen Aufwand der Bioethanolanlage (kleinere Auslegung der Fermenter, Destillation etc.) → Energie- und Zeiteinsparungen • Reduktion des Einsatzes von Enzymen • Senkung der Kosten für die Wasseraufbereitung, anfallende Abwässer haben eine geringere organische Belastung 	<ul style="list-style-type: none"> • spezielle Anlagentechnik erforderlich (Siebung, Sichtung), Abtrennung ist verfahrenstechnisch aufwendiger • anhaftende Stärke geht verloren (bis zu 17 m.-%) → verringerte Ethanolausbeute

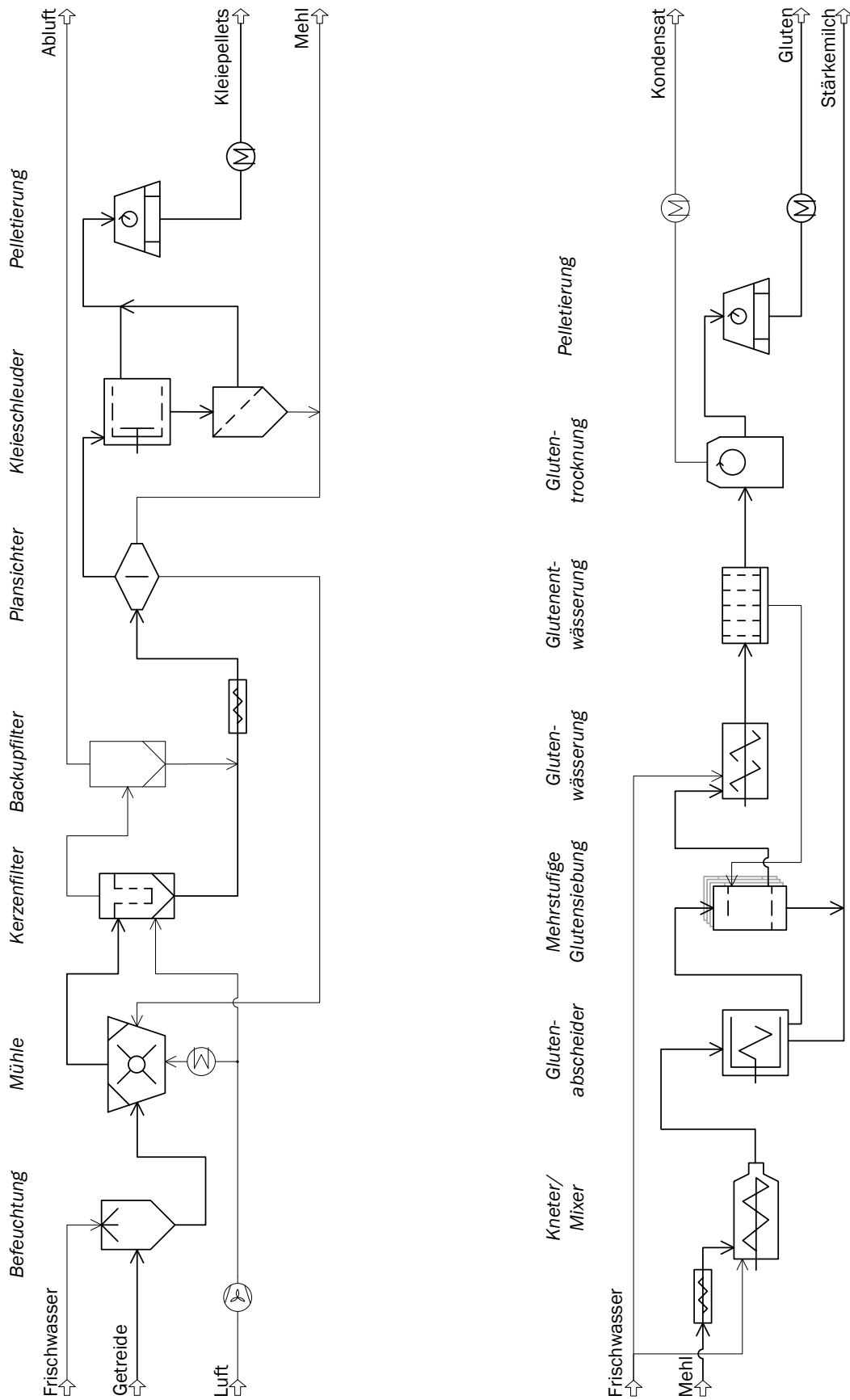


Abbildung 4.1: Darstellung einer möglichen Kleie- (links) und Glutenabtrenntechnik (rechts)

4.1.2 Glutenabtrennung

Ebenfalls vor dem Hintergrund der Verringerung des Schlempeaufkommens und der Wertproduktsteigerung durch ein zusätzlich erzeugtes Nebenprodukt stellt die Glutenaufbereitung einen optimierten Prozessschritt in einer getreidebasierten Bioethanolanlage dar.

Der Anteil an Proteinen kann dem Abschnitt 3.1.1 entnommen werden. Bezogen auf den Ausgangsweizen setzt sich die abtrennbare Glutenfraktion (etwa 12 % des Gesamtkorns) sowohl aus Protein- als auch aus Nicht-Protein-Anteilen zusammen. Handelsübliches Weizengluten weist bei einer Feuchtigkeit von 5 – 10 % folgende Zusammensetzung auf (siehe zusätzlich Tabelle 4.1):

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Glutenfraktion [140, S. 501]

Inhaltsstoff	Anteil (in %)
Proteine	73 – 82
Kohlenhydrate	3 – 20
Lipide	5 – 8 (davon 1 – 2 % freie Lipide)
Asche	0,5 – 1,5
Pentosane	1

Die Nicht-Glutenproteine (entsprechen im Weizen ca. 15 – 20 m.-% des Gesamtproteingehalts) setzen sich aus Albuminen (wasserlöslich) und Globulinen (wasserunlöslich, löslich in verdünnten Salzlösungen) zusammen [31]. Die Hauptspeicherproteine (Reserveproteine) im Getreide stellen wasserunlösliche Glutenproteine (entsprechen im Weizen ca. 80 – 85 m.-% des Gesamtproteingehalts) dar. Die Glutenproteine unterscheiden sich wiederum in ihrer Löslichkeit in Ethanol: lösliche Gliadine und unlösliche Glutenine [139, S. 115].

Bei der Nasseparation von Gluten und Stärke vom Getreidemehl werden die Unterschiede der beiden Fraktionen in der Wasserunlöslichkeit, Partikelgröße und Dichte ausgenutzt. Das von der Kleie separierte Mehl wird in Wasser suspendiert und nach der Hydratation agglomerieren die Glutenproteine. Sie bilden ein starkes, kohäsives, viscoelastisches (gummiartiges) Netzwerk aus und es entsteht zusätzlich eine gluten-angereicherte Phase, die Stärkephase liegt weiterhin flüssig vor. Die Glutenproteine werden durch Disulfid-Bindungen und sekundären Bindungskräften (wie Wasserstoff-, Ionen- oder anderen nicht-kovalenten Bindungen) stabilisiert. Die Proteine sind nach der Anfeuchtung größer, aber leichter als die Stärkemoleküle. Somit erfolgt die Abtrennung der gluten-angereicherten Phase von der Stärke durch Separation (z. B. in einem 3-Phasen-Dekanter), durch mehrstufige Siebung und erneuten Waschvorgängen, z. B. mittels Hydrozyklon-Waschung [32], siehe Abbildung 4.1). In der Regel gehen aus dem Prozess ein Stärkestrom (Reinheit > 98 %) und ein Glutenprotein-Strom (ca. 80 % Reinheit) hervor [139, S. 501]. Der Ertrag an trockenem Gluten beträgt ca. 60 kg pro t trockenem Weizen.

Aus der entstandenen viscoelastischen Masse wird durch eine schonende Trocknung, um eine Denaturierung zu vermeiden, Glutenpulver hergestellt, welches mit einem Wassergehalt von maximal 10 % vermarktet wird [140, S. 501]. Es wird auch als „Vital-Gluten“ oder Seitan bezeichnet und findet aufgrund seiner ernährungsspezifischen und technischen Eigenschaften vorrangig im Lebensmittelsektor in der Backwarenindustrie Verwendung. Gluten dient der Stärkung des Proteinnetzwerkes, der Verbes-

serung der Wasseraufnahme des Teiges sowie der Volumenvergrößerung des Endproduktes. Außerdem dient es als hochwertiger Futter-Zusatzstoff für den Einsatz in Fischfarmen und der Heimtierfütterung.

Die verbleibende Stärke wird im nächsten Schritt enzymatisch verflüssigt und anschließend verzuckert sowie zur weiteren Verarbeitung dem Gärungsprozess zugeführt (siehe ab Kapitel 3.2.2).

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> Wertproduktsteigerung Vermarktung: 1.000 EUR / t Gluten (92 % TS) Verkürzung der Fermentationszeit → erhebliche Erleichterungen im apparativen Aufwand der Bioethanolanlage (kleinere Auslegung der Fermenter, Destillation etc.) → Energie- und Zeiteinsparungen Reduktion des Einsatzes von Enzymen / Hefen Senkung der Kosten für die Abwasseraufbereitung (wegen geringerer Belastung) 	<ul style="list-style-type: none"> spezielle Anlagentechnik erforderlich (z. B. Hydro-Zyklone, 3-Phasendekanter, Siebe) Proteingehalt im DDGS durch Glutenabtrennung geringer → Wertminderung des DDGS zusätzlicher Wasserbedarf für die Glutenaufbereitung erforderlich Verwendung von Qualitäts- / Elite- / Backweizen aufgrund des höheren Proteingehalts (C-Weizen ist ungeeignet)

4.2 CO₂-Rückgewinnung und –Verflüssigung

Während der Fermentation entsteht Kohlenstoffdioxid (CO₂) als Kuppelprodukt der alkoholischen Gärung. Es fallen ungefähr 0,95 kg CO₂ / 1 kg gebildeten Ethanol an. Das CO₂-Rohgas steigt mit einer Reinheit von 97 bis 98 % in die Dampfphase auf. Ein Teil des entstehenden Ethanols, Wasser, Acetaldehyd, Schwefeloxid und Stickoxide sind ebenfalls in der Dampfphase enthalten. Mit dem Ziel der Erzeugung von flüssigen, biogenen CO₂ und der Rückgewinnung des Ethanols ist eine Aufreinigung des Rohgases zu CO₂ in technische, Lebensmittel- oder Pharmaqualität erforderlich [103].

Zum Schutz der CO₂-Reinigungsanlage vor Schaumeintritt wird das Rohgas aus der Fermentation zunächst über einen Schaumabscheider geleitet (atmosphärische Bedingungen, Verfahrensaufbau siehe Abbildung 4.2). Der Schaumabscheider ist zumeist im Fermenter integriert und die Steuerung der Schaumabtrennung erfolgt über einen Schaumsensor. Bei eintretendem Schaum wird dieser mittels Paddeln und eingesprütztem Wasser (Leitungswasser, 8 bis 10 °C) zerschlagen. Als Zwischenspeicher für das kontinuierlich anfallende CO₂-Rohgas findet ein Niederdruck-Gasspeicher aus speziellen Gewebepflanen Verwendung. Im nachgeschalteten Gaswäscher, einer Gegenstromwaschkolonne, werden die im Rohgas vorhandenen, wasserlöslichen Verunreinigungen und Aerosole (wie z. B. Ethanol) mittels Waschwasserberieselung absorbiert. Dann wird das gereinigte Gärungskohlendioxid in einem zweistufigen Verdichtungsprozess auf 16 bis 20 bar bei 40 °C komprimiert. Dabei kommen Kolbenverdichter bei Durchsätzen bis 3 t_{CO2} / h und Schraubenverdichter bei höheren Durchsätzen unter Verwendung lebensmitteltauglicher Fette / Öle zum Einsatz. Manchmal wird das CO₂-Verdichtungsaggregat auch mit einem kalten Medium wie Glycerin beaufschlagt, um bereits hier eine weitgehende Entfernung des Wassers zu erzielen. In dem nachgeschalteten Adsorptionstrockner (z. B. mit SilicaGel befüllt) wird bei konstanter Temperatur und Druck die Restfeuchte des Gases abgetrennt. Zumeist sind zwei Aggregate vorhanden, wobei ein Absorptionsbehälter vom CO₂ durchströmt wird, während der andere mit heißem CO₂ oder Flashgas aus dem Verflüssiger regeneriert. Anschließend erfolgt die Entfernung verbliebener Verunreinigungen und Geruchskomponenten, wie z. B. Schwefelwasserstoff, höhere Alkohole und Ester,

in regenerierbaren Aktivkohlefiltern (16 bis 20 bar, 40 °C). Die Reiniger- und Trockneranlagen sind identisch aufgebaut, sie unterscheiden sich ausschließlich durch die Beladung mit verschiedenen Füllkörpern.

Das gereinigte CO₂-Gas wird daraufhin in der CO₂-Verflüssigungsanlage (z. B. Rohrbündelapparat) auf unter -40 °C gekühlt und bei 16 bar verflüssigt. Der Kältemittelkreislauf kann z. B. mit Ammoniak, Glycolwasser oder R507 beaufschlagt werden. Zur weiteren Erhöhung der CO₂-Reinheit und Restentfernung von Inertgasen wie O₂ und N₂ (unter 5 ppmv) im Flüssig-CO₂ kann optional ein Strippingsystem dem CO₂-Verflüssiger nachgeschaltet werden. Der Aufbau der genannten Systemkomponenten kann in der Reihenfolge jeweils variieren. Eine gebräuchliche Verschaltung ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Bei dem Gesamtprozess ist zu berücksichtigen, dass ausschließlich Gärungs-CO₂ mit einer Reinheit von mindestens 97 bis 98 % in die CO₂-Rückgewinnungsanlage eingeleitet wird. Gärungs-CO₂ in minderer Qualität, z. B. heraustretende Gasströme aus den belüfteten Vorfermentern (Abgas enthält neben CO₂ auch große Mengen an O₂ und N₂) oder im Fermenter befindliches Gas in Toträumen (Totraum entsteht zwischen Fermentervolumen und Arbeitsvolumen), wird ausschließlich zum Zweck der Ethanol-Rückgewinnung durch die Waschkolonne geleitet und anschließend in die Atmosphäre abgelassen. Zusätzlich sollte am Standort der Bioethanolproduktionsstätte eine eigene Abwasseraufbereitungsanlage zur Verfügung stehen, damit bei der CO₂-Reinigung kein Frischwasser zum Einsatz kommen muss.

Die Abfüllung und Lagerung des flüssigen und lebensmittelreinen CO₂ erfolgt in einem isolierten Speichertank oder in Gasdruckflaschen bei 16 bis 20 bar. Es werden CO₂-Reinheiten von bis zu 99,998 % erreicht. Die Verflüssigungskapazität einer CO₂-Aufbereitungsanlage kann bei bis zu 1.000 kg/h CO₂ liegen [104], [141]–[143]. Das entstandene CO₂ aus der Bioethanolanlage wird zur Abgrenzung von technischem CO₂ als „biogene Kohlensäure“ bezeichnet [103]. Das verflüssigte CO₂ in Lebensmittelqualität kann u. a. in der Lebensmittelindustrie als Prozesshilfsstoff in Form von Kühl- und Frostmittel, in der Getränkeindustrie als Lebensmittelzusatzstoff in Form von Kohlensäure sowie zur Herstellung von Trockeneis, z. B. als Reinigungsmittel, Verwendung finden [144]. Viele weitere Verwendungsmöglichkeiten von biogen erzeugtem Kohlendioxid werden bei [145, S. Viff.] beschrieben.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Wertproduktsteigerung Vermarktung: 70 – 110 EUR / t CO₂ • pro 1 kg Ethanol entstehen rund 0,95 kg CO₂ • Verflüssigungskapazität der CO₂-Rückgewinnungsanlagen: 6 – 30 t / h, erreichte Produktreinheit: 99,9 - 99,99 % • vermindertes Aciditätsproblem im Fermenter durch CO₂-Abtrennung (reduzierte Kohlensäurebildung) • Substitution von fossil erzeugtem CO₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • spezielle Anlagentechnik erforderlich → sehr hohe Investitionskosten (ca. 3 Mio. EUR bei Anlagengröße mit Durchsätzen von 10 t / h) • hohe Energieverbräuche → 180 – 210 kWh / t CO₂ (abhängig von der Anlagengröße, dem Kältemittel etc.) • Reinigung in mehreren Schritten erforderlich (Entfernung von Wasser, Ethanol, Acetaldehyd, SO₂, Stickoxiden) → Wasserverbräuche: 1 m³ Wasser / t CO₂ • übersättigter Absatzmarkt von CO₂ in Deutschland • hohe Transportkosten, da CO₂ transportsensitiv ist (Tanks geeicht auf 22 bar) → Tank-Flotte: 150.000 EUR / Trailer → Kundentanks: 100.000 EUR / Tank • ausschließliche Nutzung von Gärungs-CO₂ mit einer Reinheit von 97 – 98 %

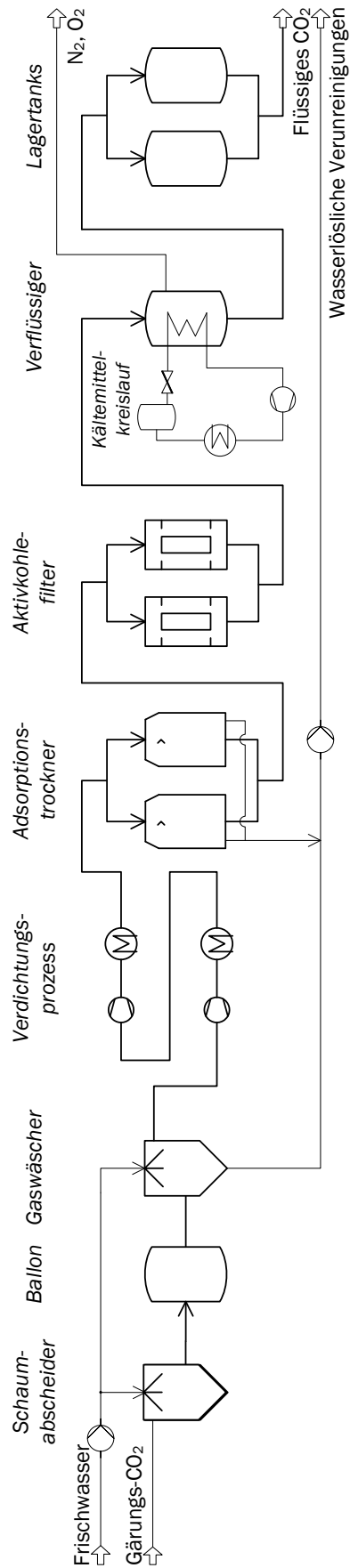


Abbildung 4.2: Darstellung einer CO₂-Rückgewinnungsanlage

4.3 Biologische CO₂-Verwertung

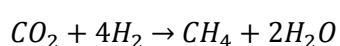
Kohlenstoffdioxid ist als Treibhausgas und Mitverursacher der globalen Erwärmung bekannt. Mit dem Ziel der Minimierung der Treibhausgasausstöße werden u. a. die CO₂-Emissionen in dem UN-Rahmenübereinkommen zur Klimaänderung (Kyoto-Protokoll) strikt geregelt. Das während der Umwandlung von Glucose zu Ethanol entstehende CO₂ kann aufgrund seiner biogenen Herkunft in die Atmosphäre entlassen werden. Vor dem Hintergrund der Produktwertsteigerung besteht zudem die Möglichkeit der Aufreinigung, Verflüssigung und Vermarktung des CO₂ (siehe Kapitel 4.2) oder eine biologische Verwertung durch terrestrische Pflanzen, Mikroorganismen (Bakterien, Archaeen) oder Algen. Eine biologische CO₂-Reduzierung hat sich im Gegensatz zu physikalischen oder chemischen Verfahren aufgrund des geringen Energieeintrags als umweltfreundlicher herausgestellt. In Pflanzen, Algen sowie Mikroorganismen spielt die autotrophe CO₂-Fixierung eine wichtige Rolle. Chemoautotrophe Mikroorganismen unterscheiden sich von photoautotrophen Organismen, da sie als Energiequelle nicht das Sonnenlicht verwenden, sondern die Energiegewinnung aus exergonen chemischen Reaktionen, wie z. B. CO₂, erfolgt. Bei Mikroorganismen sind vier verschiedene Stoffwechselwege zur autotrophen CO₂-Fixierung erforscht: Calvin-Zyklus, reduktiver Citrat-Zyklus, reduktiver Acetyl-CoA-Weg und 3-Hydroxypropionat-Zyklus. Diese Zyklen fokussieren primär die CO₂-Bindung und Umwandlung zu anderen chemischen Verbindungen [146], [147], [148, S. 136]. Beispiele zu verschiedenen biologischen CO₂-Verwertungsmethoden folgen in den anschließenden Unterkapiteln.

4.3.1 Biologische CO₂-Verwertung mit Wasserstoff im Biogasprozess

Das in der Fermentation des Bioethanolprozesses anfallende CO₂ kann in Verbindung mit Wasserstoff (H₂) in einem anaeroben Fermentationsprozess zu Methan umgewandelt werden (biologische Methanisierung). Der für diesen Vorgang erforderliche H₂ kann aus einer Vielzahl von Rohstoffen sowohl fossilen (Erdgas, Kohle) als auch erneuerbaren / nachwachsenden Ursprungs (Biomasse, Wasser) gewonnen werden [147, S. 3489]. Vor dem Hintergrund einer positiven ökologischen Bilanz wird der H₂ vorrangig durch Elektrolyse mit überschüssigem Wind- und Solarstrom aus Wasser gewonnen (2 H₂O → 2 H₂ + O₂). Durch einen stetig steigenden Ausbau von Wind- und Solarenergie fallen in wind- und sonnenreichen Perioden zunehmend größere Mengen an Überschussstrom an. Über die Power-to-Gas-Technologie kann dieser Überschussstrom mittels Elektrolyse von Wasser für die Produktion von hochreinem H₂ verwendet werden. Dieser H₂ wird dann durch die Reduktion von CO₂ in speicherfähiges Methan umgewandelt [149].

In Abbildung 4.3 auf Seite 69 ist der Biogasprozess in einzelnen Schritten dargestellt. Bei der direkten Einströmung von CO₂ und H₂ in den Prozess findet vermehrt der letzte Schritt, die hydrogenotrophe Methanogenese aus CO₂ und H₂, statt. Neben den hydrogenotropen (wasserstoffverwertenden) Methanbildnern sind auch acetoklastische (essigsäurespaltende) Methanbildner aktiv [147, S. 3489], [150, S. 414], [151, S. 1380]. Die biologische Methanisierung kann z. B. in Biogasanlagen, Klärgasanlagen oder Perkolat-Reaktoren stattfinden [152, S. 17].

Die Bildung von Methan aus CO₂ und H₂ kann neben der biologischen Methanisierung auch chemisch-katalytisch über den Sabatier-Prozess erfolgen (Katalysatoren sind z. B. Ruthenium oder Nickel). Beide Reaktionen laufen nach folgender Reaktionsgleichung ab:



$$\Delta G^0 = -135 \text{ kJ/mol}^{-1} \text{CH}_4$$

Die Methanbildungsrate der biologischen Methanisierung hängt vom verfügbaren H_2 ab. Die hydrogentrophen Archaeen reduzieren CO_2 zu Methan mit anschließender Bildung von ATP („anaerobe CO_2 -Atmung“). Steht also nicht genügend H_2 als Elektronendonator zur Verfügung, kann trotz ausreichend vorhandenen CO_2 kein Methan gebildet werden [147, S. 3493]. Zur Erreichung hoher Umsatzraten ist demnach eine gute Verfügbarkeit des H_2 im Biogasfermenter wichtig. Um einen guten Gas-Flüssigkeits-Übergang zu gewährleisten kommen Diffuser mit unterschiedlichen Porengrößen (z. B. Keramikdiffuser: 14 – 40 μm) zum Einsatz. Für die Optimierung des Gas-/ Flüssigkeits-Stoffübergangs ist die Durchmischung durch die Variation der Rührerdrehzahl ausschlaggebend. Beste Ergebnisse erzielten [151] bei 150 rpm. Mit der Erhöhung der Rührerdrehzahl geht ebenfalls eine deutliche Erhöhung der Betriebskosten einher. Aus diesem Grund ist eine effiziente H_2 -Einbringung in das System durch die richtige Wahl eines Gasverteilers effizienter [151]. Weitere Möglichkeiten wären hier auch der Einsatz von Hohlfasermembranen, Metallhydriden oder die Variation der Höhe des Reaktors.

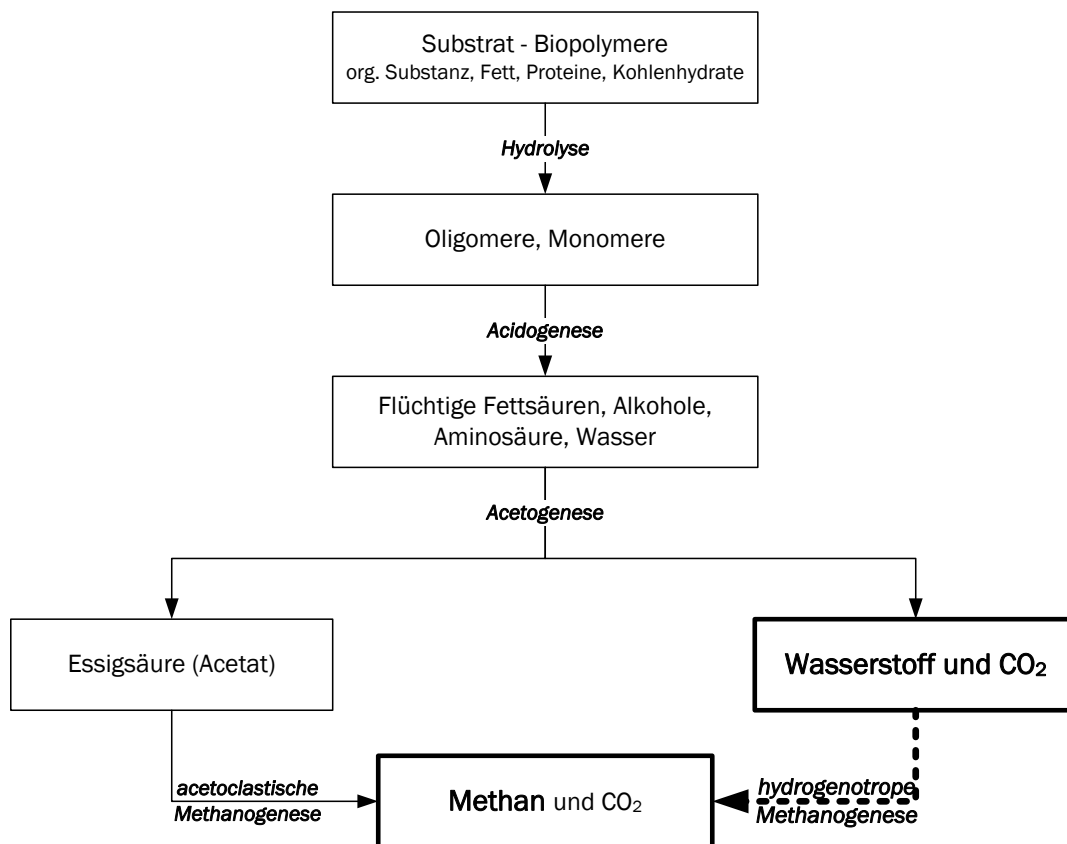


Abbildung 4.3: Darstellung der anaeroben Vergärung, nach [153, S. 758]

Mit der biologischen Methanisierung können nach [147, S. 3488] Methangehalte von bis zu 92 % und CO_2 -Reduktionsraten von 98 % erzielt werden. Neben der Verwendung von reinem CO_2 besteht die Möglichkeit in Biogasanlagen anfallendes Rohbiogas oder in Kläranlagen anfallendes Rohklärgas als CO_2 -Quelle in den Prozess einzuleiten und damit eine Erhöhung der Methankonzentration zu bewirken. Dies ist ein Vorteil gegenüber dem chemisch-katalytischen Sabatier-Prozess, bei dem hochreine Ausgangsstoffe benötigt werden. Ein weiterer Vorteil der biologischen Methanisierung ist, dass sich der Prozess durch eine sehr flexible, störungsunanfällige Betriebsweise auszeichnet und sehr gut auf fluktuierende CO_2 - und H_2 -Mengen und demnach fluktuierende Energiemengen reagieren kann [149].

Die Umwandlung von CO₂ und H₂ zu Methan ist auf dem Energiemarkt als zukunftssträftig anzusehen und befindet sich auf dem Weg des kommerziellen Einsatzes. Die Biogasaufbereitung, der Methantransport sowie die Lagerung sind ausgereift, sodass das Methan sofort in das bestehende Erdgasnetz integriert werden könnte. Die Verwendung von Methan ist sehr vielseitig, neben der Speicherung im Gasnetz besteht u. a. die Möglichkeit der Strom- und Wärmeerzeugung oder der Kraftstoffverwendung (CNG oder LPG) in Erdgasfahrzeugen [151], [154]. Außerdem kann aus Biomethan Biomethanol als eine „grüne Ressource“ für die chemische Industrie hergestellt werden (BioMCN in den Niederlanden).

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • CO₂-Emissionssenkung, Verwertung von verunreinigtem CO₂ • hohe Methankonzentrationen (über 90 %) und Abnahme des CO₂-Gehalts im produzierten Biogas möglich → Einsparung von Kosten für die Biogasaufbereitung • Flexibilität des biologischen Methanisierungsprozesses, je nach CO₂- und H₂-Verfügbarkeit • Infrastruktur für Biomethan (in Erdgasqualität) ist vorhanden → hohe Vermarktungschancen • Biomethan ist ein zukunftssträftiger, flexibel einsetzbarer Energieträger (Kraftstoff, Wärme- und Strombereitstellung, Chemikalien) 	<ul style="list-style-type: none"> • H₂-Verfügbarkeit hängt von Stromüberschüssen ab • H₂-Infrastruktur nicht vorhanden (Gefahren bei Lagerung, Diffusionsverlust) • spezielle Sicherheitsanforderungen bei der Verwendung von H₂ sind zu berücksichtigen (Explosionsgefahr steigt)

4.3.2 Biologische CO₂-Verwertung im Calvin-Zyklus am Beispiel von Cyanobakterien

Vorrangig Organismen, deren Energiegewinnung über die autotrophe Photosynthese erfolgt, einschließlich Cyanobakterien, Algen und Pflanzen, fixieren CO₂ u. a. im Calvin-Zyklus. Dabei kondensiert CO₂ an dem Monosaccharid Ribulose-1,5-bisphosphat unterstützt durch das Enzym Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase / Oxygenase (RuBisCO). Die an der Reaktion beteiligten Enzyme sind sauerstoffunabhängig, neigen aber eher zur Sauerstoffverwendung als zur CO₂-Verarbeitung. Daher verläuft die CO₂-Fixierung relativ langsam und demnach mit geringer Effizienz ab. Aus diesem Grund soll mithilfe von gentechnischen Untersuchungen und Modifikationen im Calvin-Zyklus die CO₂-Bindungs- und Umsatzrate im Organismus optimiert werden.

Die verschiedenen Forschungsansätze lassen sich grob in die folgenden vier Kategorien einteilen:

- Engineering der RuBisCO zur Verbesserung der Katalysegeschwindigkeiten der Carboxylierung und der Reduktion der Sauerstoffreaktion;
- Verbesserung des Aktivierungszustands der RuBisCO;
- Verbesserung der Regenerationsphase des Calvin-Zyklus;
- Anreicherung des CO₂-Gehalts in der Zelle zur Unterdrückung der Oxygenase-Reaktion [148], [155].

Die CO₂-Fixierung in Cyanobakterien und Algen stellt sowohl in Bezug auf die Produktion von Plattformchemikalien und Kraftstoff- sowie Futtermittelsubstituten als auch in der Pharmaindustrie ein sehr zukunftsträchtiges Forschungsfeld dar. Besondere Vorteile beider Organismen im Vergleich zu Pflanzen sind ihre schnellen Wachstumsraten, die guten gentechnischen Manipulationsmöglichkeiten und dass für deren Produktionsstätte / Kultivierung kein brauchbares Land zur Verfügung gestellt werden muss. Im Anschluss wird ein Einblick in diese Thematik gegeben.

Cyanobakterien sind gramnegative, phototrophe Organismen. Sie sind gentechnisch gut erforscht und eignen sich aufgrund derzeitig verfügbarer genetischer Tools sowie der vorhandenen Genomsequenzen als guter Host für Metabolic Engineering. Außerdem weisen sie einfache Nährstoffansprüche (hauptsächlich Wasser, Sonnenlicht und CO₂) sowie eine hohe Photosynthese-Effizienz vor. Cyanobakterien sind nach gentechnischer Manipulation in der Lage verschiedenste Chemikalien zu bilden. Einige dieser Produkte (und deren erzielbaren Produktkonzentrationen) sind z. B.: Ethanol (5.500 mg/l), 2,3 Butandiol (2.380 mg/l), Isopropanol (1.800 mg/l), Isobutanol (1.100 mg/l), Mannitol (500 – 1.000 mg/l), 3-Hydroxybutyrat (533 mg/l), Isobutanol (450 mg/l), 1-Butanol (404 mg/l), freie Fettsäuren (197 mg/l) und Milchsäure (60 mg/l)[148, S. 141 ff.], [156, S. 101], [157].

Die Produktionsverfahren haben gemein, dass die Produkterträge gering sind. Aus diesem Grund wird noch viel Arbeit in das Metabolic Engineering und die Stammverbesserung gesteckt, aber auch die technische Herausforderung des Prozess-Upscalings und der Produktaufbereitung sind noch nicht vollständig ausgereift.

4.3.3 Biologische CO₂-Verwertung mittels Algen

Die Kultivierung von Algenbiomasse kann eine CO₂-Senke darstellen, da Algen neben Sonnenlicht, Wasser und verschiedenen Nährstoffen außerdem CO₂ zum Wachstum benötigen [158], [159]. Ferner kann die im Bioethanolprozess anfallende Niedertemperaturwärme besonders in den Wintermonaten zur Kultivierung von Algenstämmen genutzt werden.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung verschiedener Algenspezies [160]

Algenspezie	Proteine in % (TS)	Kohlenhydrate in % (TS)	Lipide in % (TS)
<i>Chlorella vulgaris</i>	51 - 58	12 - 17	14 - 22
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50 - 56	10 - 17	12 - 14
<i>Spirulina platensis</i>	46 - 63	8 - 14	4 - 9

Die Zusammensetzung von Algen variiert je nach Art und hängt im Wesentlichen von den Umgebungsbedingungen ab. Aufgrund ihres einzelligen Aufbaus enthalten sie weder Lignin noch Hemicellulose. Enthaltene Kohlenhydrate stellen vorrangig Stärke, Cellulose und verschiedene Zucker dar, womit sie sich gut für stärkebasierte Biokraftstoff-Anwendungen eignen. Weiterhin weisen sie im Vergleich zu proteinreichen Energiepflanzen eine höhere Proteinfraction auf (Raps: 17 – 25 m.-%, Algen: 46 – 58 m.-%), womit sich Algenbiomasse u. a. als Futtermittel / -zusatz auszeichnet [160]. Die Zusammensetzungen vier verschiedener Algenspezies sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Einen besonderen Einfluss auf das Algenwachstum sowie die Zusammensetzung der Algen haben:

- die Nährstoffversorgung (notwendig sind eine Kohlenstoff- und Stickstoffquelle, Mineralstoffe, wie Calcium, Phosphor, teils Eisen, ein hoher Lipid- und Fettsäuregehalt wird unter Stickstoffmangelbedingungen erzielt);
- die Lichtintensität und Belichtungsdauer (abhängig von der Algenart, keine unendliche Maximierung der Photosynthese durch zunehmende Lichtintensität möglich);
- die Kultivierungstemperatur (variiert je nach Algenart, der Calvin-Zyklus hängt wesentlich von der Temperatur ab; Wachstumsoptimum von z. B. Chlorella vulgaris: 25 °C)[161, S. 24];
- die Durchmischung (sorgt für optimale Nährstoff- sowie Lichtversorgung)[159], [161, S. 12 ff.].

Unter optimalen Kultivierungsbedingungen kann eine Erhöhung des CO₂-Gehalts einen positiven Einfluss auf die Photosyntheseleistung haben. Eine weitere Steigerung der CO₂-Konzentration würde allerdings zu einer CO₂-Sättigung im Medium und damit zu keiner Leistungszunahme führen [161, S. 27]. Aufgrund dessen, dass Algen keinen reinen CO₂-Strom als Nährstoffquelle benötigen, ist es möglich, die ungenutzten, nicht in der CO₂-Rückgewinnungsanlage verflüssigten CO₂-Ströme (siehe Kapitel 4.2) mit geringer Reinheit, die z. B. aus dem Vorfermenter bei der Hefekultivierung oder aus Fermentertoträumen resultieren, einzusetzen. Die Kultivierung kann in Open-Pond-Systemen oder geschlossenen Photobioreaktoren (PBR) erfolgen. Open-Pond-Systeme erwirtschaften bei niedrigeren Biomasseproduktionskosten einen geringen Flächenertrag. Die PBR erzielen höhere Erträge pro Fläche bei gleichzeitig höheren Biomassekosten, allerdings kann ein Produkt mit höherer Qualität (aufgrund der Geschlossenheit und der besseren Regelbarkeit) erzielt werden. Ein bestmögliches Biomasseertrag-zu-Kosten-Verhältnis wird bei einer anfänglichen Kultivierung der Algen in einem geschlossenen Photobioreaktor und nach Erreichung einer ausreichenden Zelldichte der anschließenden Überführung in ein Open-Pond-Kultivierungssystem erzielt (vgl. Abbildung 4.4).

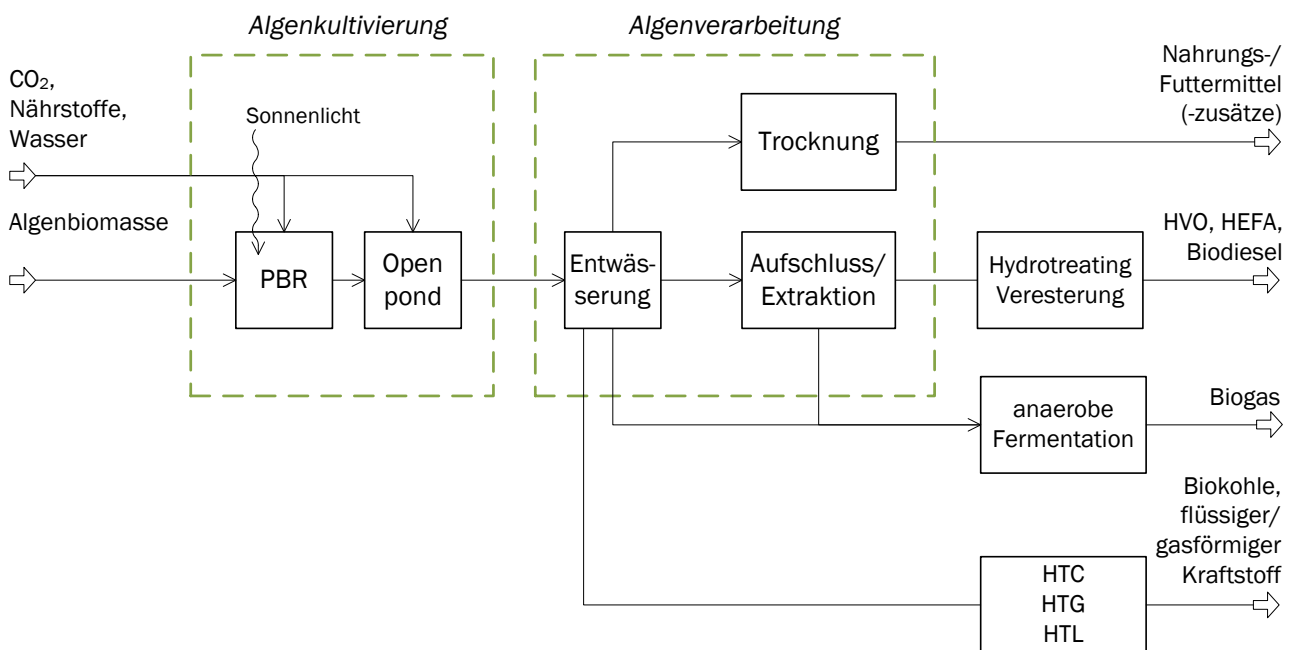


Abbildung 4.4: Algenkultivierung und verschiedene Verarbeitungspfade sowie Produkte aus Algen

Darauf erfolgt der Erntevorgang durch Entwässerung (z. B. mittels Sedimentations-, Filtrations-, Flotations- oder Zentrifugationsverfahren), womit TS-Gehalte von 30 % erreicht werden können. Je nach Weiterverarbeitung wird anschließend eine Trocknung auf bis zu 95 m.-% mit Hilfe von z. B. Steigrohr-, Trommel-, Gefrier- oder Sprühtrockner durchgeführt [162, S. 61 ff.]. Die produzierte Algenbiomasse kann dann sowohl stofflich als auch energetisch sehr vielseitig weiterverarbeitet werden und trägt zukunftsorientiert zur Erweiterung des Nebenproduktspektrums der Bioethanolanlage bei. Einige Beispiele sind:

- Herstellung von Nahrungs- / Futtermitteln bzw. Nahrungs- / Futtermittelzusätzen:
 - zur Erhöhung des Nährwerts (vor allem Chlorella und Spirulina, [159, S. 3867];
 - als Futtermittel für Aquakulturen (Fische, Krusten- und Weichtiere);
 - zur Beta-Karotin-Produktion (vor allem Dunaliella salina, [159, S. 3867];
 - Zusatz zum DDGS oder DDG zur Nährwerterhöhung;
- Biodiesel-Herstellung (Methylester);
- Biogas / Biomethan-Herstellung;
- HEFA- / HVO-Herstellung;
- HTX-Produkt-Herstellung (Biokohle, gasförmige und flüssige Kraftstoffe).

Die aufgeführten, vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von Algenbiomasse zeigen, dass die Kultivierung und Verarbeitung von Algen ein zukunftssträchtiges Themenfeld darstellen. Nach derzeitigem Forschungsstand bedarf die Algenbiokraftstoffproduktion aus ökonomischer sowie ökologischer Sichtweise weiterhin Optimierungen. Darunter zählen z. B. die Kostensenkung für den Prozess und die Steigerung der Effizienz in Aspekten wie Stammverbesserung, Photosyntheseleistung und Ernte sowie die Isolierung von Produkten aus Mikroalgen [157, S. 51].

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • CO₂-Emissionssenkung • flexible Weiterverarbeitung der Algenbiomasse: <ul style="list-style-type: none"> → Vergärung zu Biogas → hydrothermale Verarbeitung zur Erzeugung von Biokohle, flüssigen und gasförmigen Kraftstoffen → Weiterverarbeitung des Öls der Algenbiomasse zu Biodiesel, HVO, HEFA • mehr als 100.000 Algenspezies existieren, 35.000 sind klassifiziert, 12 werden kommerziell genutzt • hoher Lipidgehalt (bis zu 50 - 70 %) [163] <ul style="list-style-type: none"> → jährlicher Ölertrag: 10 – 240 m³ / ha • Kohlenwasserstoffgehalt bis 80 % möglich • Proteingehalt bis 70 % möglich 	<ul style="list-style-type: none"> • zur optimalen Kultivierung hohe Nährstoffzufuhr notwendig • bei jährlicher Bioethanolproduktionsmenge von 200.000 t fallen durchschnittlich 190.000 t CO₂ an (gewöhnliche Algenwachstumsrate: 20 g / m²d; CO₂-Umsatz: 1,83 g CO₂ zur Produktion von 1 g Biomasse) <ul style="list-style-type: none"> → riesige Flächen zur Algenkultivierung wären erforderlich → nur teilweise Nutzung des anfallenden CO₂ aus Bioethanolanlage möglich • je nach Verfahren hoher Wasserbedarf, hohes Abwasseraufkommen

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • höhere Produktivität / Wachstumsrate (Faktor 5 – 10) als terrestrische Pflanzen [159] • max. theoretische Photosyntheseleistung: 9 % • benötigen kein landwirtschaftlich nutzbares Land, wachsen in Salz- und Brackwasser • Nutzung anfallender Niedertemperaturwärme besonders in Wintermonaten 	<ul style="list-style-type: none"> • Kultivierung in Deutschland durch saisonale Schwankungen bestimmt → geringe Sonneneinstrahlung in den Wintermonaten in Deutschland stark limitierender Faktor bei der Algenkultivierung (Instandhaltungs- und Reinigungsphase) • keine kosteneffektive Methode / Technologie zur effizienten Biomasse-Ernte (z. B. Zentrifugation, Ausflockung, Flotation), Entwässerung, Trocknung der Algenbiomasse, Öl-Extraktion existent [164] • zu hoher Wassergehalt in der Biomasse beeinträchtigt Ölgewinnung

4.4 Nutzung von Niedertemperaturwärme

Die Nutzung der im Prozess anfallenden Niedertemperaturwärme (Abwärme aus dem Konversionsprozess, der Kühlung von Produktströmen etc.) kann sehr vielseitig erfolgen und ist anlagenspezifisch. Vorrangig kann sie zur Heizung oder Heizungsunterstützung der Anlagenperipherie oder naheliegender Gebäude sowie zur Einspeisung ins kommunale Nahwärmenetz dienen. Weiterhin findet sie Anwendung zur Erwärmung von Brauchwasser und zur Erzeugung von Prozesswärme (z. B. zur Vorwärmung von Prozesswasser). Ferner gibt es Untersuchungen zur Nutzung der Wärme im Gärtnereibetrieb zur Gewächshausbeheizung oder zur Kultivierung von Aquakulturen. Dazu werden optimale Techniken untersucht und eingesetzt, mit denen Niedertemperaturwärme effizient freigesetzt und übertragen werden kann. Im Bereich der Pflanzenkultivierung in Gärtnereibetrieben kommen vorwiegend großflächige Strahlungsheizungen (z. B. Betonbodenheizung), Substrat- oder Gebläseheizungen zum Einsatz [165]. Dabei kann ebenfalls das in der Fermentation anfallende Gärungskohlendioxid zum Pflanzenwachstum in die Gewächshäuser (weitere Nutzungsmöglichkeiten siehe Kapitel 4.3) eingeströmt werden. Die Erzeugung von Kälte oder Strom mittels Niedertemperaturwärme ist aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus i. d. R. unwirtschaftlich [166]. Die Wärmeintegration in einer Bioethanolanlage ist generell von großer Bedeutung, aber besonders wichtig ist die Nutzung von anfallender Hochtemperaturwärme (> 100 °C), z. B. aus der Destillations-/ Rektifikationseinheit.

4.5 Brüdenverdichtung

Zur energetischen Optimierung der Destillation, der Rektifikation sowie der Eindampfung von Schlemmen und Vinassen besteht die Möglichkeit, die anfallenden Dampfströme zu verdichten und so auf ein höheres Temperaturniveau zu bringen, um sie anschließend wieder zur Beheizung heranzuziehen. Gegenüber der mehrstufigen Verdampfung liegt dabei ein signifikant reduzierter Energieverbrauch vor [167].

Je nach Bestandsanlage kann dafür entweder die thermische (TBV) oder die mechanische (MBV) Brüdenverdichtung zum Einsatz kommen. Ausschlaggebend dafür ist die Anbindung an einen Dampferzeuger bzw. ans Stromnetz. Steht z. B. Dampf zu günstigen Konditionen aus der Zuckerfabrik zur Verfü-

gung, ist die thermische Brüdenkompression zu bevorzugen. Ist dies nicht der Fall (meist bei stärkebasierten Bioethanolanlagen), empfiehlt sich die Kompression der Brüden mittels mechanischer Energie. Je nach Durchsatz an Dampf (V) und gewünschter Temperaturerhöhung ($\Delta\vartheta_K$) können dafür verschiedene Bauarten eingesetzt werden, wie Abbildung 4.5 zeigt. Wichtiger Parameter der Auslegung ist das Druckverhältnis p_1/p_2 , welches in der Regel bei 1,1 – 2,5 pro Stufe liegt. Um eine Druckanhebung von 2,5 zu erzeugen, werden meist zwei oder drei kleinere Kompressoren in Reihe geschaltet. Mehrere Stufen können zur Erzielung eines Druckverhältnisses von bis zu zehn nacheinander geschaltet werden. Dabei ist immer zwischen großen Verdampferflächen bei kleinen Temperaturunterschieden in den Wärmetauscherflächen und einem hohen Energieeinsatz abzuwägen. Je nach Wirtschaftlichkeit können die Kompressionsstufen sowohl von Elektromotoren (Drehstrom-Asynchronmotor) als auch von Dampfturbinen, Gasmotoren oder Gleichstrommotoren angetrieben werden. Die Auslegung erfolgt jeweils in Abhängigkeit des vorhandenen Vordrucks, des Brüdenmediums (Wasserdampf oder Dampfgemisch mit organischen Bestandteilen) und der gewünschten Temperaturerhöhung. Ein gängiger Bereich für die Beheizung von Verdampfern ist dabei eine Temperaturspreizung von 22 – 23 °C, um eine ausreichend hohe Temperaturdifferenz als Triebkraft des Wärmeübergangs an den Wärmeaustauscherflächen zu garantieren.

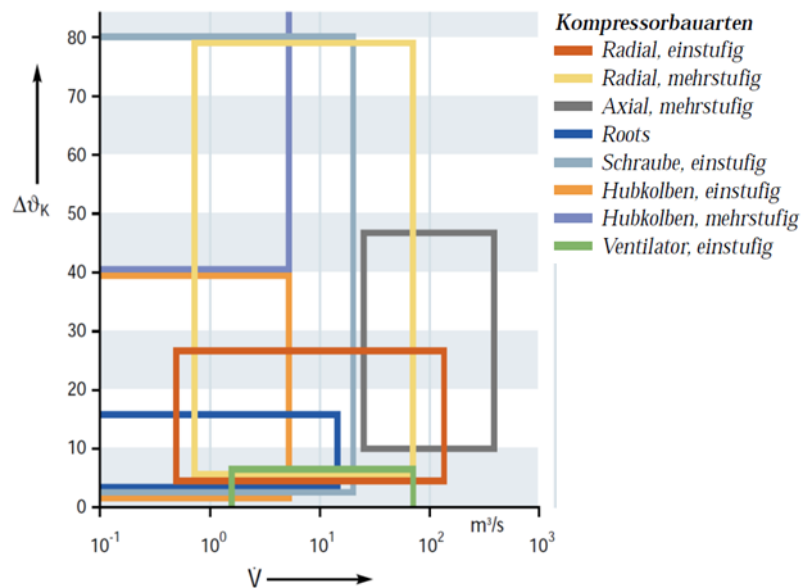


Abbildung 4.5: Bauarten der mechanischen Brüdenverdichtung [167]

Der Verdampfungszyklus muss in jedem Falle von außen durch die Energiezufuhr über Heizdampf begonnen werden. Verdampfungssysteme unter Vakuum sind durch den erniedrigten Siedepunkt dabei deutlich zu bevorzugen. Die entstehenden Brüden werden mechanisch verdichtet, sodass sich die Temperatur des Dampfes deutlich erhöht. Der überhitzte Dampf wird dem Verdampfer als sekundäres Heizmedium zugeführt. Sobald genügend Dampf erzeugt wird, kann die externe Beheizung gestoppt werden. Bedingung für den Einsatz der MBV ist, dass das zu verdampfende Volumen groß genug ist, um die Ersparnis mit der Investition des volumetrischen Verdichters zu kompensieren [168].

Die TBV wird in der Art betrieben, dass innerhalb einer Strahldüse mittels eines Treibstrahls aus Frischdampf die aus der Verdampferstufe kommenden Brüden ansaugt, verdichtet und der somit erhitzte Dampf wieder zu den Heizflächen der Verdampfer geleitet wird. Für diese Bauart der Brüdenverdichtung

muss eine ausreichend große Dampfkesselleistung bereit stehen, wenngleich sich der effektive Dampfbedarf gegenüber dem Betrieb ohne Brüdenkompression verringert. In der Regel wird dieser Ansatz an Produktionsanlagen mit hohem Wärmebedarf wie Zuckerfabriken favorisiert.

Die Brüdenkompression allein bewirkt eine Absenkung des erforderlichen Dampfbedarfs, allerdings entfaltet dieser Optimierungsansatz seine volle Wirkung nur in Kombination mit einem umfangreich überarbeiteten Wärmemanagement der Verdampfereinheiten.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Mechanische Brüdenverdichtung (MBV): <ul style="list-style-type: none"> • hohes Kompressionsverhältnis möglich • Komponenten gehören zum Stand der Technik • schnelle Lastwechsel möglich • starke Reduzierung des Wärmebedarfs • Thermische Brüdenverdichtung (TBV): <ul style="list-style-type: none"> • keine Verschleißteile • keine Abhängigkeit von Stromtarifen 	<ul style="list-style-type: none"> • Verschleiß an mechanisch beanspruchten Teilen • Dampferzeuger muss für Anfahrvorgang ausgelegt sein / vorgehalten werden • starke Abhängigkeit von Stromtarifen • hohe zusätzliche Investitionskosten, nicht für kleine Verdampfungsleistungen geeignet • baugrößenbedingte Limitierung des Kompressionsverhältnisses • gegenüber MBV höherer Dampfverbrauch (als Treibdampf) • höhere Trägheit gegenüber MBV

4.6 Absolutierung von Bioethanol mittels Membranen

Membranverfahren sind eine Alternative zur Absolutierung des Ethanol mit Molekularsieben. Sie eignen sich u. a. zur Separation von Azeotropen, Gemischen mit nah beieinanderliegenden Siedepunkten oder thermisch sensitiven Verbindungen. Für die Ethanol-Entwässerung zur Verfügung stehende Membrantechniken sind z. B. die Pervaporation und Dampfpermeation. Diese Verfahren stellen eine energieeffiziente Kombination aus Membran-Permeation und Evaporation dar.

Unterschiede zwischen beiden Methoden bestehen in der Feedbeschaffenheit. Bei der Pervaporation wird der Feedstrom flüssig auf die Membran geführt, wohingegen bei der Dampfpermeation die Aufgabe des Feeds dampfförmig erfolgt. Diese Techniken basieren auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus, wobei die treibende Kraft die Partialdruckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite darstellt. Bei der technischen Realisierung wird zwischen zwei Verfahren unterschieden: 1. Vakuum-Pervaporations- / Dampfpermeatprozess (Anlegen eines Vakuums auf der Permeatseite,) und 2. Inertgas-Pervaporations- / Dampfpermeatprozess (Spülung des Permeatraums mit einem Trägermedium, z. B. Stickstoff) [169]. Bei den Prozessen kommt ein Stoffgemisch zum Einsatz, bei dem die verunreinigende Gemischkomponente (in dem Falle Wasser) entlang einer meist unporösen Membran adsorbiert wird, im gelösten bzw. gasförmigen Zustand hindurch diffundiert, auf der Rückseite der Membran desorbiert und durch die poröse Schutzschicht der Membran auf der Permeatseite verdampft.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> Energie- / Dampfeinsparungen → durch Kombination mit Brüdenkompression Steigerung der Gesamteffizienz der Anlage keine Aufkonzentrierung bis zum Azeotrop in der Rektifikation erforderlich (85 – 88 m.-% Ethanol ausreichend) → Energieeinsparung, Reduktion der Größe der Rektifikationskolonne Membranmodule beliebig erweiterbar 	<ul style="list-style-type: none"> hoher Flächenbedarf höhere Investitionskosten im Vergleich zu Adsorptionsverfahren bei Pervaporation aufgrund des Phasenwechsels und des Enthalpieübergangs zusätzliche Heizung des Feedstroms teils erforderlich begrenzte Standzeit Verschleimungsprobleme

Bei der Pervaporation besteht die Besonderheit des Phasenwechsels (Verdampfung) der permeierenden Komponente nach dem Passieren der Membran, es findet ein Stoff- sowie Enthalpietransport durch die Membran statt. Dadurch wird eine Abkühlung des Feedstroms entlang der Membran hervorgerufen. Der Fluss nimmt mit sinkender Temperatur ab, es sind evtl. Zwischenheizungen notwendig. Der Phasenwechsel sowie der Entzug der Verdampfungswärme entfallen dementsprechend bei der Dampfpermeation. Der durch die Membran permeierte Dampf (Permeat) wird abgezogen und kann anschließend kondensiert werden. Der Wertstoff bzw. der im Überschuss vorliegende Stoff (Retentat) passiert die Membran nicht, wobei eine Aufkonzentrierung dieser Komponente das Ergebnis ist [170]. In Abbildung 4.6 ist das Prinzip der Verfahren schematisch dargestellt, wobei die Vakuumpumpe ausschließlich zum Abziehen nicht kondensierter Gase dient (Inertgas), um den Transport des dampfförmigen Permeatstroms zum Kondensator gewährleisten zu können [171, S. 1258].

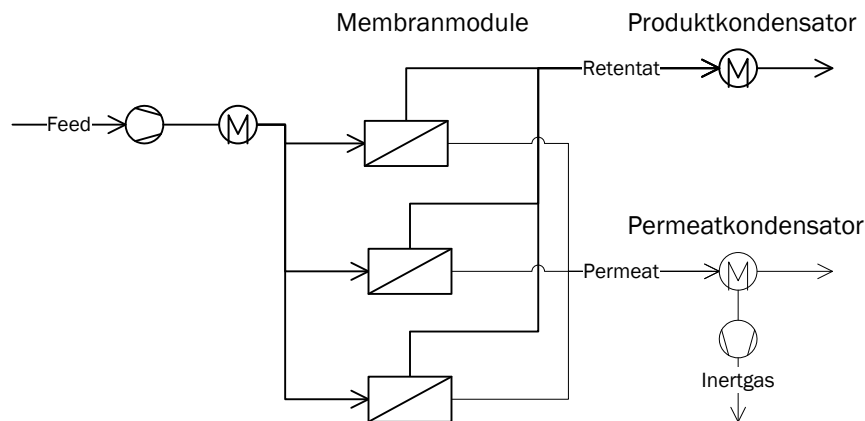


Abbildung 4.6: Prinzip der Pervaporation / Dampfpermeation, nach [171, S. 1.258], [172, S. 1.175]

Welche Membranen sich für welche Komponenten eignen, hängt von der Hydrophobizität und Polarität der im Stoffgemisch enthaltenen Komponenten ab. So werden bei der Trennung eines Ethanol-Wassergemischs hydrophile Membranen eingesetzt. Diese weisen eine hohe Affinität gegenüber Wasser auf, das bedeutet, dass Wasser bevorzugt durch die Membran permeiert. Polymere Kompositmembranen sind zumeist aus zwei verschiedenen Materialien, einer aktiven Schicht und einer Stützschiicht, aufgebaut. Die aktive Schicht dieser Membranen kann z. B. aus einem dünnen Film von vernetztem Polyvinylalkohol (PVA) bestehen und einer darunterliegenden mikroporösen Schicht aus z. B. Zeolithen. Diese Membranarten weisen sich durch eine hohe Beständigkeit gegenüber Säuren aus, allerdings nicht gegenüber Temperaturen über 110 °C. Außerdem sind sie aufgrund der zusätzlichen

Stützschiicht durch geringere Durchflussraten charakterisiert. Eine Weiterentwicklung stellen die Zeolith-A-Membranen mit sehr kleinen Porendurchmessern dar, allerdings weisen diese eine sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber geringsten Säuremengen auf [173]. Nachteilig gegenüber Kompositmembranen sind auftretende Defekte in der Zeolithstruktur sowohl durch Risse als auch durch entstehende Permeationswege entlang der Kristallgittergrenzen. Sind die Membrandefekte größer als die Zeolithporen, so wird die Größenselektivität der Membran negativ beeinflusst. Neben den genannten Membranen können auch Siliziumdioxid-Membranen eingesetzt werden. Diese zeichnen sich durch mechanische sowie chemische Robustheit aus [173]. In den Arbeiten von [170, S. 372] und [174, S. 206] sind verschiedene Membranen zur Ethanol-Absolutierung bezogen auf ihre Pervaporationsleistung zusammengefasst dargestellt.

[171, S. 1258] haben zur Ethanolentwässerung NaA-Zeolithmembranen getestet und konnten thermische sowie chemische Stabilität bei einem sicheren Dauerbetrieb im Temperaturbereich um 140 °C nachweisen. Bei einer Feedtemperatur von 100 °C und einer Wasserkonzentration im Feedstrom von 10 m.-% werden Permeatflüsse von ca. 5 kg/ m² h erzielt. Durch eine Erhöhung der Feedtemperatur auf 130 °C werden sogar Permeatflüsse von 11 kg/ m² h erreicht. Dabei liegt die Ethanolkonzentration im Permeat bei weit unter einem Prozent, was einem Trennfaktor von mehr als 10.000 entspricht. Je höher der Trennfaktor ist, desto größer ist die Veränderung der Zusammensetzung eines Gemischs chemischer Stoffe.

Ein Membranmodul in einer im Jahr 2008 in Betrieb genommenen Bioethanol-Pilotanlage zeigt folgende Spezifikationen:

zu entwässernde Ethanolmenge	80.000 l / d
Wassergehalt im Ethanol-Strom (Anfang)	12 m.-%
Wassergehalt im Ethanol-Strom (Ende)	< 0,5 m.-%
Membranart	NaA-Zeolithmembran
Membranfläche	120 m ² (6 Module à 20 m ²)
Feedtemperatur	140 °C [171, S. 1259]

NaA-Zeolithmembranen weisen eine hohe Wassertoleranz auf, daher ist eine vorherige Aufkonzentrierung des Ethanolstroms in der Rektifikation bis zum Azeotrop nicht erforderlich. Entwässerungen mittels Membranen stellen bei Ethanolkonzentrationen von 85 bis 88 m.-% keine Probleme dar. Damit ist zusätzlich eine Reduktion der Trennschärfe und Ausbaugröße der Rektifikationskolonne verbunden. Ferner ist durch eine intelligente Verschaltung und Wärmeintegration der einzelnen Anlagenaggregate zur Ethanol-Entwässerung nur ein Dampfbedarf von 1 kg Dampf pro 1 l absolutiertem Ethanol erforderlich. Durch die Kombination der Membrantechnik mit der Brüdenkompression (siehe Kapitel 4.5) ist eine weitere Optimierung des Energiebedarfs im Vergleich zu herkömmlichen Ethanolentwässerungstechniken möglich (siehe Abbildung 4.7 auf folgender Seite). Dabei wird das Kopfprodukt der Rektifikationskolonne über einen Brüdenkompressor verdichtet und erwärmt. So genügen z. B. die Kondensationswärme des Rücklaufs in die Kolonne und die Kondensationswärme des entwässerten Ethanols zur Erwärmung der Kolonne, womit der Heizdampf für die Kolonne eingespart werden kann und eine Verbesserung der energetischen Gesamteffizienz der Anlage erreicht wird. Weiterhin ist positiv zu erwähnen, dass aufgrund der modularen Bauweise der Membranen eine Kapazitätserweiterung einer Bioethanolanlage jederzeit unproblematisch möglich ist [171, S. 1259].

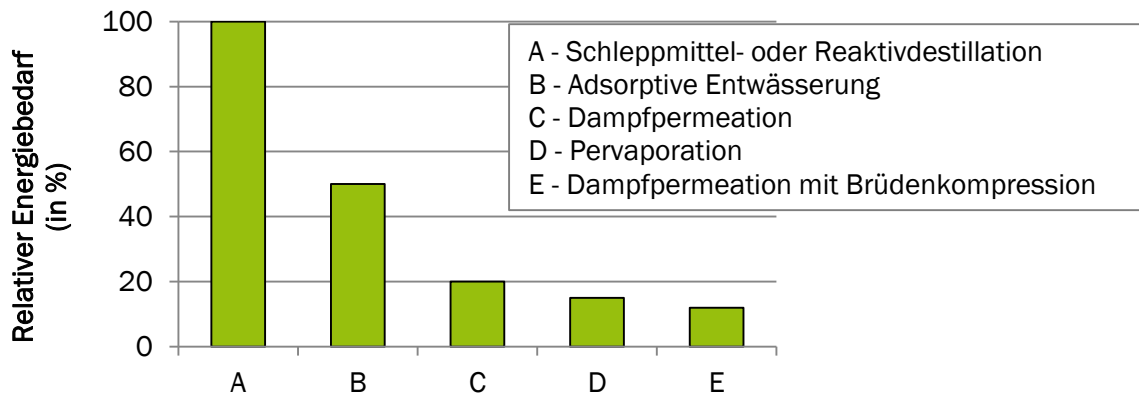
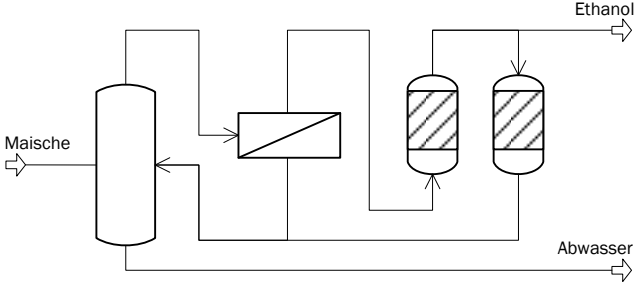
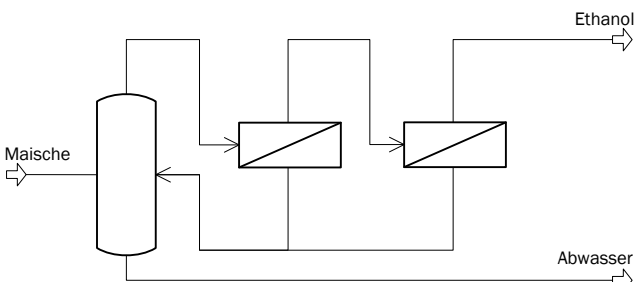
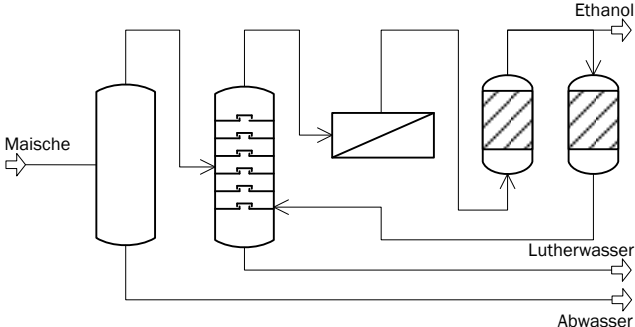


Abbildung 4.7: Vergleich des relativen Energiebedarfs unterschiedlicher Ethanolentwässerungsverfahren

Als bewährte Entwässerungsverfahren haben sich Destillations-, Adsorptions- und Membranverfahren herausgestellt, die unterschiedlich miteinander kombiniert werden können, wie Tabelle 4.4 zeigt. Vor allen diesen Konzepten muss zur Abtrennung der Feststofffraktion (Schlempe / Vinasse) aus der alkoholhaltigen Maische eine Destillationskolonne vorhanden sein.

Tabelle 4.4: Verschaltungsmöglichkeiten von Absolutierungsverfahren, nach [172, S. 1.173]

Nr.	Verfahrensfließbild	Merkmale
1	<p>Destillation, Rektifikation und Adsorption</p>	<ul style="list-style-type: none"> herkömmliche Verschaltung von Destillation / Rektifikation und Adsorption (siehe auch Kapitel 0 und 3.2.5) Aufkonzentrierung des Ethanol-/ Wassergemisches in der Rektifikation bis zum Azeotrop vollständige Absolutierung im Adsorber, zumeist Molekularsiebe mit Zeolithpackungen
2	<p>Destillation, Rektifikation und Dampfpermeation</p>	<ul style="list-style-type: none"> Ersetzen der Adsorption durch eine Dampfpermeation Entwässerung über azeotropen Punkt durch hydrophile Membran → Abtrennung des entwässerten Ethanols als Retentat Permeatstrom enthält weiterhin Ethanol → wird erneut durch die Rektifikation geleitet Bedarf an großen Membranflächen zur Erzeugung von 99 m.-% Ethanol treibende Kraft: Partialdruckdifferenz zwischen den Feed- und Permeatstrom

Nr. Verfahrensfliessbild	Merkmale
	<ul style="list-style-type: none"> → nimmt mit zunehmender Ethanolkonzentration ab → resultiert in Vergrößerung der Membranflächen → Konsequenz: Zunahme der Kapitalkosten
<p>3 Dampferpermeation und Adsorptionsverfahren</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Kombination von Dampferpermeation und Adsorptionsverfahren • Reduzierung der Kapitalkosten • nach Dampferpermeation erfolgt Absolutierung mittels Adsorption • Vorteil im Vergleich zu Nr. 2: Abtrennung von Ethanolströmen mittels Membran mit relativ hohen Wasseranteil im Feed (da keine vorgeschaltete Rektifikation) <p>→ spart erhebliche Membranflächen ein</p>
<p>4 Dampferpermeation im Stand-Alone-Prozess</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • „Stand-Alone“-Dampferpermeationsprozess • Vorteile: Energieeinsparungen und Vereinfachung in Steuerung • Nachteil: große Membranflächen zur Absolutierung des Ethanols werden benötigt
<p>5 Rektifikation, Dampferpermeation und Adsorption</p> 	<ul style="list-style-type: none"> • Kombination von Rektifikation, Dampferpermeation und Adsorption • Erhöhung der Energieeffizienz und / oder der Produktionskapazität • Ethanol-Entwässerung nicht bis zum Azeotrop in Rektifikation erforderlich, da Membraneinheit zwischengeschaltet (→ Folge: Verbesserung der Energieeffizienz in der Rektifikationskolonne) • Produkt der Membraneinheit ist bereits über den azeotropen Punkt aufkonzentriert → Erhöhung des Adsorber-Durchflusses → Steigerung der Produktionskapazität möglich

4.7 Aufwertung von Schlempeprodukten

Das aus der Destillationseinheit des Bioethanolprozesses einer getreidebasierten Anlage anfallende Kuppelprodukt Schlempe (nachfolgend Rohschlempe bezeichnet) wird zunächst mittels Dekanter in zwei Fraktionen aufgeteilt: die Dünn- und Dickschlempe (siehe Abbildung 4.8). Die Dickschlempe, charakteristisch mit einem TS-Gehalt über 32,4 %, kann weiter getrocknet zu DDG (Distiller's Dried Grains), pelletiert und als Futtermittel vermarktet werden. Die anfallende Dünnschlempe, mit einem ungefähren TS-Gehalt von 7 m.-%, kann als Düngemittel auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden. Sie stellt eine gute Nährstoffquelle für die Böden dar, sodass dadurch teils die mineralische Düngung (besonders Stickstoff) ersetzt werden kann. Nachteilig ist, dass große Lagekapazitäten zur Verfügung gestellt werden müssen und die Dünnschlempe nicht länger als zwei bis drei Tage haltbar ist. Eine weitere Verwertungsmöglichkeit stellt die Nutzung der Dünnschlempe als Frischfuttermittel dar. Zusätzliche Nutzungsoptionen sind nachfolgend näher erläutert.

4.7.1 Dickschlempeverarbeitung zu DDG

Die DDG-Aufbereitung erfolgt nach dem Verfahrensprinzip der DDGS-Herstellung, wie in Kapitel 3.2.6 beschrieben und in Abbildung 4.8 dargestellt. Ebenso ist die Zusammensetzung der einzelnen Schlempe-Fraktionen in dem genannten Kapitel in Tabelle 3.12 aufgelistet. Nachteilig anzumerken ist, dass das entstandene Futtermittel im Vergleich zum DDGS-Futtermittel qualitativ minderwertiger ist, da die gelösten Bestandteile vorwiegend abgetrennt wurden. So kann z. B. je nach eingesetztem Getreide der Gehalt an Proteinen aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit variieren (Roggenproteine sind wasserlöslich, Weizenproteine nicht). Vorrangig enthält das DDG Faserbestandteile, resultierend aus dem Getreidekorn, wie Cellulosen, Hemicellulosen und Lignin, die im Bioethanolprozess nicht vergärt wurden, sowie unlösliche Bestandteile der Hefen, wie gebundene Proteine und Fette.

4.7.2 Dünnschlempeverarbeitung zu Prozesswasser

Die Eindickung der Dünnschlempe kann durch den Einsatz von Ultrafiltrationsanlagen erfolgen. Dabei findet nach der Auftrennung von Dünn- und Dickschlempe eine weitere Aufkonzentrierung des Dünnschlempestroms an einer Membran statt. Es konnte gezeigt werden, dass das dabei abgetrennte Permeat fast ausschließlich aus Wasser besteht und der Feststoffgehalt des eingedickten Stroms mehr als verdoppelt werden kann [127]. Je nach verwendetem Material können Permeatflüsse von $45 \text{ l/m}^2\text{h}^{-1}$ erzielt werden [175]. Die dabei einstellbaren Feststoffgehalte erreichen mit moderner Technik auch Bereiche, die mit denen der Dickschlempe vergleichbar sind. Die energieintensive thermische Aufkonzentrierung der Dünnschlempe kann so durch ein deutlich effizienteres Verfahren ersetzt werden. Ebenfalls ist die Abtrennung von Milchsäure und Glycerin als weitere Nebenprodukte mittels Membrantechnik weit erforscht [59, S. 18].

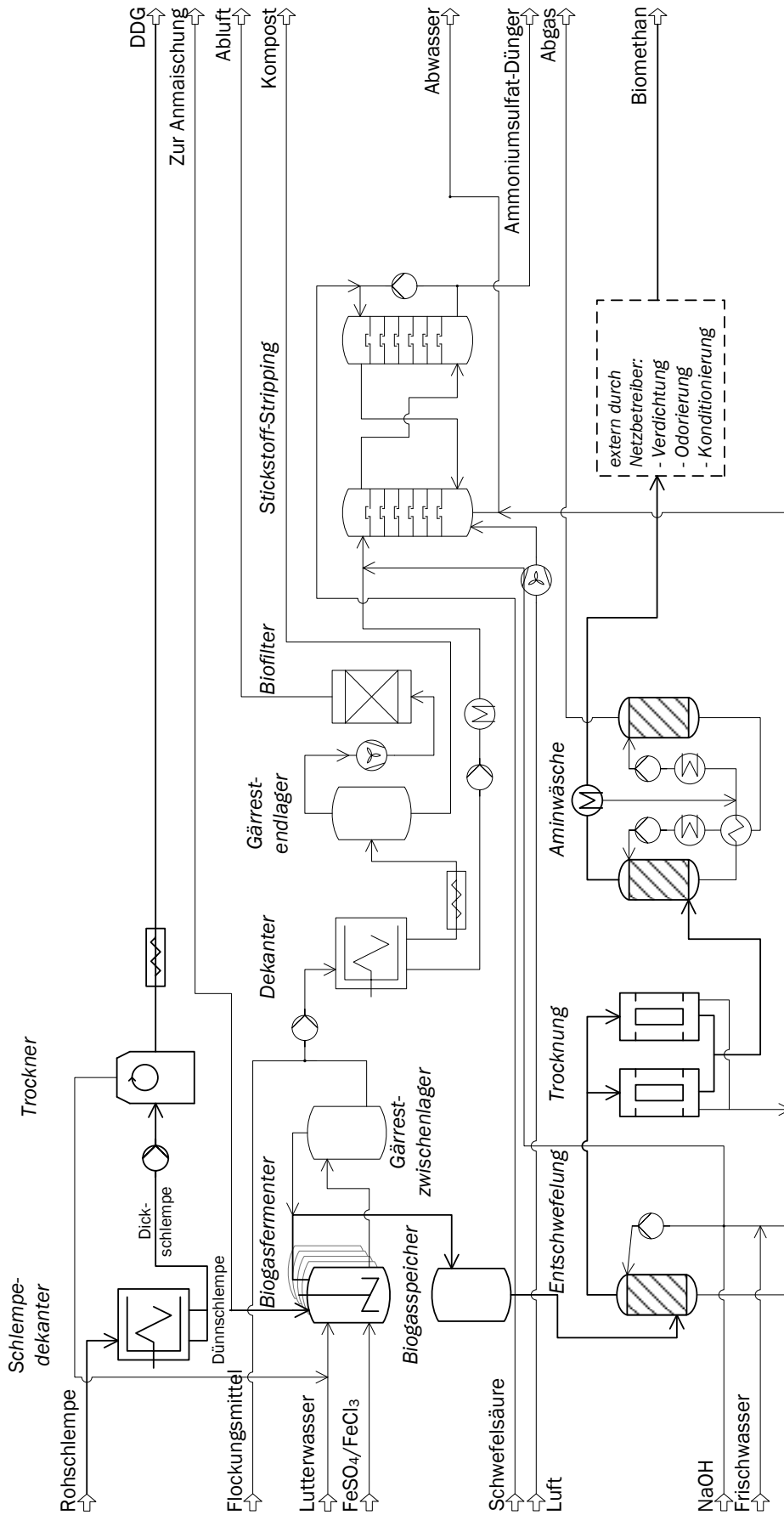


Abbildung 4.8: Biomethan- und DDG-Herstellung aus Getreideschlempe

4.7.3 Dünnschlempeverarbeitung über die anaerobe Vergärung zu Biogas

Da sich die Eindickung der Dünnschlempe zu einem Sirup als sehr energieintensiv erweist, erfolgt der Einsatz des Reststroms auch als Substrat in einem anaeroben Biogasprozess. Die Zusammensetzung der Dünnschlempe-Fraktion hängt von den Merkmalen des eingesetzten Rohstoffs (Zusammensetzung von roggen- und weizenbasierter Dünnschlempe siehe [119]) und den Prozessen in der Bioethanolanlage ab, wie z. B. Kleie- oder Glutenabtrennung oder der Verfahrenstechnik der Schlempeaufbereitung (Dekanter, Pressen etc.). Dünnschlempe weist im Allgemeinen einen hohen Wasser- und niedrigen Trockensubstanzgehalt auf und enthält alle gelösten Bestandteile der Rohschlempe. Darüber hinaus zeichnet sie sich durch einen hohen Proteingehalt und daraus resultierenden hohen Stickstoffgehalt aus. Der Proteingehalt ist auf die Hefen und auf getreideeigene Proteine zurückzuführen. Außerdem enthält Schlempe große Mengen an Sulfat, wenn Schwefelsäure zur pH-Wert-Einstellung in der Fermentation des Bioethanolprozesses verwendet wurde. Der Spurenelementgehalt ist im Vergleich zu empfohlenen Werten für den Biogasprozess (siehe Tabelle 4.5) nicht ausreichend. Die Spurenelemente Kobalt, Nickel, Molybdän, Magnesium und Selen (teilweise auch Wolfram) sind für den Biogasprozess essenziell. Sie sind notwendig für das Wachstum der Mikroorganismen (vorrangig Methanbildner), spielen eine wichtige Rolle in Co-Faktoren für Stoffwechselreaktionen und stellen bedeutende Mikronährstoffe zur Unterstützung des Elektronentransports sowie der Funktion verschiedener Enzyme dar [120], [176, S. 25], [177].

Tabelle 4.5: Konzentrationen ausgewählter Spurenelemente (in mg/kg TS) verschiedener Schlempe-Fractionen und eine Empfehlung für den Biogasprozess, nach [120], [178]

Spurenelement	Empfehlung	Rohschlempe	Dünnschlempe	Dickschlempe	DDGS
Eisen	100 – 5.000	130,3	102,7	71,8	70,0
Nickel	5 – 20	0,9	1,1	0,6	0,9
Kobalt	1 – 5	0,1	0,1	0,0	0,2
Molybdän	1 – 5	1,2	1,1	1,4	0,8

Das vorhandene Sulfat wird im Prozess durch sulfatreduzierende Bakterien (Desulfurikanten) zu Schwefelwasserstoff umgesetzt, welches eine Geruchsbelastung hervorruft, toxisch und korrosiv sowie inhibierend auf die Mikroorganismen wirken kann. Weiterhin führen gebildete Sulfide zur Ausfällung von Metallen und Spurenelementen zu schwer löslichen Verbindungen, womit diese den Methanogenen nicht mehr zur Verfügung stehen und Mangelercheinungen eintreten können. Zur direkten, chemischen Entschwefelung im Fermenter erfolgt die Zugabe von zwei- oder dreiwertigen Eisenionen, die die vorliegenden Sulfidionen als Eisensulfide ausfällen. Durch das Einblasen von geringen Mengen an Luft in den Fermenter kann eine biologische Entschwefelung durch schwefeloxidierende Bakterien erfolgen. Außerdem besteht die Möglichkeit einer externen Entschwefelung, die zumeist im Zuge der Biogasaufbereitung zu Biomethan erfolgt. Weitere Entschwefelungsverfahren werden in [179] aufgezeigt.

Eine weitere Herausforderung kann der Gehalt an Aminosäuren und Ammoniumstickstoff ($\text{NH}_4\text{-N}$) sein. Ammonium steht wiederum mit Ammoniak im Gleichgewicht, welches zum einen ein wichtiges Puffersystem zur pH-Wert-Stabilisierung im Biogasprozess bildet, aber zum anderen auch toxisch auf die acetoklastischen Methanbildner wirken kann [177], [180], [181, S. 23], [182]. Durch eine Adaption der verschiedenen Mikroorganismenstämmen an die Prozessbedingungen ist trotz alledem eine stabile Fahrweise möglich. Bei hohen Ammoniumgehalten im Fermenter werden beispielsweise in Syntrophie

(Mischgesellschaft) lebende acetat-oxidierende Mikroorganismen und hydrogenotrophe Methanogene aktiviert, die eine Methanproduktion unter den gegebenen Bedingungen ermöglichen [181], [183].

Aus wirtschaftlicher Sicht zielen industrielle Biogasanlagen auf eine hohe Biogasproduktion ab. Ein wichtiger Faktor bei der Erreichung des Ziels ist eine robuste, stabile Biogasproduktion bei einer hohen Raumbelastung. Um Prozessstabilität, d. h. eine stabile Gasproduktion und keine Akkumulation von Abbauzwischenprodukten, in Full-Scale-Reaktoren bei der Vergärung von Dünnschlempe sicherstellen zu können, sind zwei Punkte zu berücksichtigen:

- Dosierung von Eisenpräparaten → zur Bindung von Schwefelwasserstoff als Sulfid;
- Zugabe von Spurenelementen → zur Vermeidung von Mangelerscheinungen und zur Erhöhung der methanogenen Aktivität [120], [177], [181], [184, S. 6].

Obwohl die Schlempe mit erhöhten Temperaturen (ca. 70 °C) aus der Destillation in den Separations- bzw. Biogasprozess eintritt, wird eine mesophile Fahrweise (35 – 40 °C) aufgrund höherer Prozessstabilität, höheren CSB-Abbauraten und höheren Biogasausbeuten im Gegensatz zu einem thermophilen (50 – 65 °C) Temperaturprofil empfohlen [181].

Für eine weitere Optimierung ist eine zweistufige Fahrweise denkbar, in der Hydrolyse und Versäuerung von der Methanogenese getrennt sind. Die erste Stufe bildet damit gleichzeitig einen Substratpuffer, der die Betriebssicherheit der methanogenen Phase bei schwankenden Schlempequalitäten / -zusammensetzungen erhöht und eine gleichbleibende Belastung der Methanstufe gewährleistet [185]. Ferner ist dieser Prozess mit dem in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Optimierungsansatz kombinierbar. Forschungsgegenstand ist, die Methanstufe zusätzlich mit einer Wasserstoff- und Kohlenstoffdioxidzufuhr (z. B. Abgase aus der Ethanolfermentation) zu beaufschlagen, wodurch höhere Methanerträge erzielt werden können.

Die anaerobe Vergärung von Dünnschlempe zeichnet sich im Vergleich zur Rohschlempe-Vergärung in mehreren Punkten als vorteilhaft aus:

- geringere Ammoniumstickstoff-Werte (0,6 – 1 g/l im Vergleich zu 2 g/l);
- verbesserte Abbaubarkeit der Dünnschlempebestandteile, da schwer verdauliche Faserbestandteile größtenteils abgetrennt wurden;
- kürzere erzielbare Verweilzeiten;
- gesteigerte spezifische Biogasproduktion;
- erhöhter spezifischer Methanertrag.

Als nachteilig ist eine höhere Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas (von 50 auf 500 – 800 ppm) bei der Vergärung von Dünnschlempe zu deuten, die in einem höheren Biogasaufbereitungsaufwand resultieren kann. Die Ergebnisse sind vergleichend in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.6: Standardparameter und Gaserträge verschiedener Schlempe-Fractionen, nach [186]

Substrat	Feststoffgehalt	Trockensubstanzgehalt	Spezifischer Biogasertrag	Methangehalt im Biogas	Spezifischer Methanertrag
	(% FM)	(% TS)	(l / kg TS)	(vol.-%)	(l / kg TS)
Rohschlempe	12,8	91,6	486 – 612	60 – 64	301 – 379
Dünnschlempe	7,0	90,0	617 – 770	57 – 60	361 – 450
Dickschlempe	32,4	96,1	k. A.	k. A.	k. A.

Ferner kann durch die Produktion von Biogas aus der Dünnschlempe der Gesamtenergieverbrauch einer Bioethanolanlage um 26 – 34 % reduziert werden [187]. Es werden zusätzlich energetische Einsparungen für wegfallende Eindampfung / Trocknung der Dünnschlempe zu Sirup erzielt. Daraus wird ersichtlich, dass der Einsatz von Dünnschlempe im Biogasprozess aus energetischer Sicht vorteilhaft ist. Ein zusätzlicher Vorteil des Optimierungsansatzes ist, dass die Dickschlempe zur Herstellung des Futtermittels DDG genutzt werden kann und somit eine ausgeweitete Diversität der erzeugten Produkte (Bioethanol, Biogas, Futtermittel) im Bioraffineriekonzept erreicht werden kann.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Kraft-Wärme-Kopplung → Prozesswärme- und Energiebereitstellung für den gesamten Bioethanolprozess (z. B. Vermahlung, DDG-Herstellung, Destillation) • zur Strom- und Wärmeerzeugung in einem BHKW / Heizkessel ist nur eine Gasreinigung erforderlich • Reduktion des Gesamtenergieverbrauchs der Bioethanolanlage (Bioraffinerie) um 26 – 34 % • Nutzung des Gärrestes als Dünger • Bezug von weiteren Roh- / Reststoffen, wie Gülle, Stroh, landwirtschaftlichen Abfällen, möglich (ansonsten Monofermentation der Schlempe) 	<ul style="list-style-type: none"> • spezielle Anlagentechnik erforderlich (Fermentationstank, Gärrestlager) • mikrobielles System → anfällig auf Störungen • Anfall von Gärrest → entweder Ausbringung als Dünger auf landw. Flächen (Logistik notwendig, fällt nur saisonal an; vorherige Eindickung notwendig, da hoher Wassergehalt) oder zusätzliche Aufbereitung in einer Abwasserbehandlungsanlage • Qualitätsminderung / Verringerung des Nährstoffgehalts des Futtermittels von DDGS zu DDG

4.7.4 Gärrestaufbereitung

Der nach der Vergärung von Dünnschlempe zu Biogas anfallende Gärrest kann auf verschiedenste Weise weiterverarbeitet werden. Die derzeit am häufigsten genutzte Methode stellt die direkte Ausbringung des Gärrestes auf landwirtschaftlich genutzte Flächen als Nährstofflieferant (Stickstoff, weitgehend in Ammoniumform, Phosphor, Calcium, Kalium und Magnesium) dar. Die Gärrestausbringung auf landwirtschaftliche Flächen und die Substitution von mineralischen Düngern führt zu einer Verbesserung der THG-Bilanz des Gesamtprozesses, denn aus dem Getreide stammenden Pflanzennährstoffe werden somit wieder in die Nährstoffkreisläufe zurückgeführt. Die größte Herausforderung stellt dabei die Logistik und die damit verbundenen Kosten dar. Dünnschlempe, demzufolge auch der daraus entstehende Gärrest, hat einen hohen Wassergehalt von gut 97%. Der Wert der enthaltenen Nährstoffe liegt daher meist über den Transportkosten. Diese Problematik besteht besonders bei Ethanolanlagen, die im

Vergleich zu Biogasanlagen ein deutlich größeres Rohstoff-Einzugsgebiet haben. Dies führt zu entsprechend weiteren Transportdistanzen. Im Vergleich zu Gülle oder anderen Gärresten ist das Risiko von Ammoniakemissionen wegen der hohen Wassergehalte und niedrigen Ammoniumgehalte (0,8 – 0,9 g/l) gering. Die Grundsätze emissionsmindernder Ausbringung sollten dennoch beachtet werden.

Zur Reduzierung der Logistikkosten ist es möglich, dass der Gärrest entwässert (z. B. Filterschneckenpressen, Dekanterzentrifugen oder Vakuumverdampfer) und getrocknet (z. B. Konvektionstrocknung mittels Bandtrockner) wird. Neben der Verwendung der Produkte als transportwürdige organische Dünger gibt es auch die insgesamt deutlich schlechter zu bewertende Option der Energiegewinnung durch Verbrennung. Aufgrund der hohen Anteile an Mineralien und Schwefel- sowie Stickstoffverbindungen führt eine Verbrennung zu einem hohen Anfall an Schlacke. Außerdem verursacht die Gärrestverbrennung sowohl Korrosionen im Kessel als auch relativ hohe Emissionen [188], [189].

Um die energieintensiven thermischen Trocknungsverfahren zu reduzieren, erfolgt je nach Trockensubstanzgehalt üblicherweise die Zugabe eines Flockungsmittels zum Gärrest vor dem Dekantieren. Das Flockungsmittel bindet kleine, kolloide Partikel im Gärrest, so dass größere Mikroflocken entstehen, die sich mechanisch einfacher separieren lassen. Die bei der Gärrestbehandlung anfallende Abluft wird durch einen Biofilter neutralisiert und gereinigt. Der dekantierte Gärrest zeichnet sich durch gute Lager- und Transportfähigkeit aus. Der Flüssigstrom wird anschließend in eine Kläranlage eingeleitet. Dieser flüssige Strom ist durch eine hohe Ammoniumbelastung gekennzeichnet und daher besteht zusätzlich die Möglichkeit der Stickstoffabtrennung durch ein ausgewähltes Stickstoff-Stripping-Verfahren, bevor das Abwasser in die aerobe Abwasseraufbereitung eingeleitet wird (Grenzwert für Einleitung: 20 mg NH₄⁺ / l, Gärrest hat mind. 500 mg NH₄⁺ / l). Ein mögliches Stickstoff-Abtrennverfahren stellen z. B. [190] vor.

4.7.5 Biogasaufbereitung zu Biomethan und Netzeinspeisung

Das produzierte Rohbiogas ist wasserdampfgesättigt und enthält neben Methan auch Kohlenstoffdioxid und andere Begleitstoffe, wie z. B. Schwefelwasserstoff. Diese Begleitstoffe im Biogas beeinträchtigen vor- sowie nachgeschaltete Bauteile (z. B. Gasleitungen, Abgasleitungen) und die Verwendung des Biogases in Motoren (z. B. im BHKW). Deshalb ist eine Aufreinigung des Rohbiogases erforderlich, welche häufig eine Entschwefelung, Trocknung und CO₂-Entfernung beinhaltet. Bei Einspeisung des Biogases in das Erdgasnetz ist zusätzlich eine Konditionierung erforderlich [176], um das Rohbiogas an die Zusammensetzung des Erdgases anzupassen (Tabelle 4.7). Sehr ausführliche Betrachtungen zu der Thematik Biogasaufbereitung und -einspeisung sind im gleichnamigen FNR-Leitfaden [191] zu finden.

Biomethan, welches auch als Kraftstoff Verwendung findet und aus organischen Abfällen und Reststoffen wie Schlempe erzeugt wird, kann doppelt auf die Biokraftstoffquote angerechnet werden. Die damit einhergehenden zusätzlichen Vermarktungserlöse sind der Hauptgrund für die bevorzugte Nutzung von Biomethan aus Abfall- und Reststoffen als Kraftstoff. Im Unterschied hierzu sind die Erlöse bei der Verstromung des Biomethans aus Rest- und Abfallstoffen vergleichsweise gering. Biomethan aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) wird hingegen nur in Ausnahmefällen als Kraftstoff vermarktet [191].

Tabelle 4.7: Zusammensetzung von Biogas und Erdgas, nach [191, S. 14, 41]

Gaszusammensetzung	Einheit	Biogas (aus biogenen Reststoffen)	Erdgas (Nordsee I, H-Gasgruppe)
Methan	vol.-%	60 – 70	88,6
Kohlenstoffdioxid	vol.-%	30 – 40	0
Sauerstoff	vol.-%	0 – 1	0
Schwefelwasserstoff	ppmv	100 – 5.000	–
Ammoniak	mg / m ³ _{i.N.}	< 10	–
Höhere Kohlenwasserstoffe	mg / m ³ _{i.N.}	< 1.200	–
Siliziumverbindungen	mg / m ³ _{i.N.}	< 30	–
Wasserstoff	% r. F.	100	–
Stickstoff	vol.-%	–	0,6
Ethan	vol.-%	–	8,4
Propan	vol.-%	–	1,7
Butan	vol.-%	–	0,7

4.7.6 Biogasnutzung im Heizkessel oder BHKW

Das produzierte Biogas kann ohne eine weitere Aufkonzentration des Methans in einem geeigneten Heizkessel oder Blockheizkraftwerk (BHKW) eingesetzt werden. In vielen Ethanolanlagen werden Erdgaskessel zur Dampferzeugung eingesetzt. In diesen lässt sich problemlos auch Biogas aus der Schlempevergärung verbrennen. Um gleichzeitig Strom und Wärme bereitzustellen kann das Biogas zudem in einem BHKW eingesetzt werden. Der Umsatz im BHKW erfolgt typischerweise mit Wirkungsgraden von ca. 39 % elektrisch und ca. 45 % thermisch [192, S. 50]. Hohe Schwefelwasserstoffgehalte und die daraus resultierenden Oxidationsprodukte rufen allerdings starke Korrosionen hervor und müssen aus diesem Grund zumeist vor der Einleitung in das BHKW entfernt werden. Der Strom kann im Bioethanolprozess eingesetzt werden, oder als Strom aus erneuerbaren Rohstoffen vermarktet werden. Mit der im BHKW anfallenden Wärme können einzelne Prozessschritte im Bioethanolprozess geheizt werden [176, S. 88], [193, S. 9]. Sowohl für die Nutzung im BHKW als auch im erdgasbetriebenen Heizkessel ist darüber hinaus eine Trocknung des erzeugten Biogases erforderlich, um die chemische Energie des Biogases sinnvoll auszunutzen und eine emissionsarme Verbrennung zu ermöglichen. Im einfachsten Fall erfolgt dieser Prozessschritt durch eine gestufte Kondensation des enthaltenen Wassers.

4.8 Aufwertung von Rübenschnitzeln und Vinasse

Vinasse resultiert als Kuppelprodukt aus der Destillationseinheit eines zuckerrübenbasierten Bioethanolprozesses. Bei der Produktion von einem Liter Bioethanol aus einem zuckerhaltigen Rohstoff fallen 8 – 15 l Vinasse an [194, S. 826], [195, S. 390]. Diese wird entweder mit einem TS-Gehalt von 10 % weiterverarbeitet oder mehrstufig auf einen TS-Gehalt von ca. 70 % eingedampft. Vinassen können je nach Rohstoffeinsatz im Bioethanolprozess eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen, eine Auflistung erfolgt in Tabelle 3.14 auf der Seite 57. Im Allgemeinen zeichnet sich eingedickte Vinasse

(TS = 60 – 72 %) durch einen hohen Mineralstoff- (33 – 38 %) und Proteingehalt (33 – 35 %) aus [70]. Sie weist einen niedrigen pH-Wert, einen starken Geruch und eine dunkelbraune Färbung auf [196, S. 481]. Vor allem Phenole (Gerb- und Huminsäure) aus der Zuckerrübe, Melanoidine resultierend aus der Maillard-Reaktion von Zuckern mit Proteinen, Karamelle entstehend aus überhitzten Zuckern sowie Furfurale aus der Säurehydrolyse können eine dunkle Färbung der Vinasse hervorrufen [112, S. 74]. Hinzu kommt, dass in Vinassen CSB-Werte von 100.000 mg/l erreicht werden können [195, S. 391]. Durch die Vergärung aufkonzentrierter Melasse im Bioethanolprozess erhöht sich der Anteil nicht-fermentierbarer organischer Inhaltsstoffe, welche in der Vinasse nach der Fermentation verbleiben und somit den CSB-Wert der Vinasse erhöhen sowie das CSB / BSB-Verhältnis steigern.

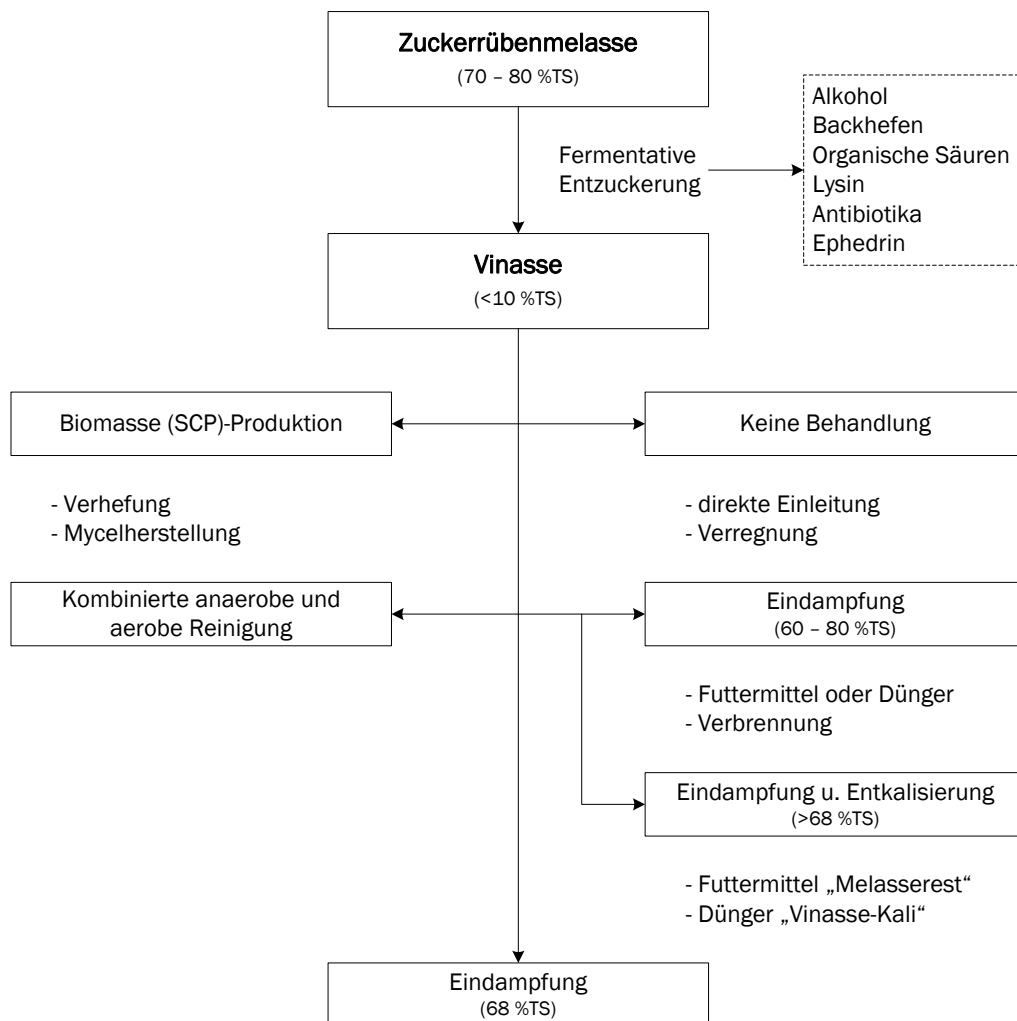


Abbildung 4.9: Verwertung von Zuckerrübenmelasse und Verarbeitungsmöglichkeiten der anfallenden Vinasse, nach [125, S. 39]

Alternative Weiterverarbeitungsmöglichkeiten von Vinasse Neben den in Kapitel 3.2.7 beschriebenen Einsatzmöglichkeiten kann Vinasse auch im mari-nen / meeresbiologischen Bereich, z. B. als Algenkultur-Nährstoff oder als Krebstierfutter, Verwendung finden [197]. Dabei wird außerdem die im Bioethanolprozess anfallende Niedertemperaturwärme zur Beheizung des Wassers der Aquakulturen genutzt [124]. Weitere Verarbeitungsmöglichkeiten der Zuckerrübenvinasse sind im Folgenden aufgezählt und in Abbildung 4.9 dargestellt:

- Einsatz als Bindemittel für industrielle Abfallprodukte (Stahlindustrie),
- Katalysator für Polyreaktionen (aufgrund des Betains),
- feine Abfalladditiva zu flüssigem und festem Heizmaterial,
- als Plastifikator (Weichmacher),
- zur Gewinnung von Ammoniak,
- zur Verbrennung von Pottasche und Rückgewinnung von Energie,
- zur Verbesserung der Kompostproduktion.

Alternative Weiterverarbeitungsmöglichkeiten von Rübenschnitzeln Rübenschnitzel fallen nach dem Extraktionsprozess in der Zuckerfabrik an und werden auf einen TS-Gehalt von 12 – 15 % („Nassschnitzel“) abgepresst. Beim Abpressen auf einen TS-Gehalt von 18 – 20 % werden sie als „Pressschnitzel“ bezeichnet. Die Zusammensetzung von Rübenschnitzeln bezogen auf ihre Trockenmasse ist in Tabelle 4.8 dargestellt. Die Rübenschnitzel können unterschiedlich weiterverarbeitet werden, z. B zu Rübenpellets für die Futtermittelindustrie. Laut der Hamburger Getreidebörse beträgt der Preis für Zuckerrüben-Melasseschnitzel 190 – 230 EUR / t (Stand: 06 / 2014). Die Trocknung und Pelletierung der Rübenschnitzel können 30 – 40 % der Gesamtenergiekosten einer Zuckerfabrik ausmachen. Aufgrund der hohen Trocknungskosten stellt sich die Aufbereitung der Schnitzel zu Pellets, im Vergleich zu dem niedrigen Nährwert, oftmals als unökonomisch heraus. Alternativen zu einer energieintensiven Trocknung der Rübenschnitzel werden in deren Weiterverarbeitung zu Bioethanol über eine Hydrolyse der unvergärbaren Bestandteile, wie z. B. Cellulose oder Hemicellulose, gesehen [198, S. 168]. Aber auch der Einsatz von Rübenschnitzeln in einem anaeroben Biogasprozess zeichnet sich als eine zukunftssträchtige Verarbeitungsmöglichkeit aus (im nachfolgenden Abschnitt thematisiert).

Tabelle 4.8: Zusammensetzung von Rübenschnitzeln bezogen auf die Trockenmasse, nach [49]

Inhaltsstoff	Anteil (in % von TS)
Cellulose	20 – 25
Pektin	20 – 25
Araban	18 – 23
Galaktan	5 – 10
Rohprotein	6 – 10
Asche	5 – 6
Zucker	4 – 5

Ferner stellt die Gewinnung von Pektin, welches bis zu 30 % (bezogen auf TS) in Rübenschnitzeln enthalten sein kann, eine alternative Verwendung dar. Pektin ist ein Heteropolysaccharid, welches hauptsächlich aus D-Galacturonsäure und Monosacchariden, wie L-Rhamnose, L-Arabinose, D-Galactose und D-Xylose, besteht. Das Polysaccharid ist in Zellwänden von terrestrischen Pflanzen lokalisiert und wird vorrangig in der Lebensmittelindustrie als Stabilisator, Verdickungs- und Geliermittel eingesetzt. Zur Pektin-Extraktion aus Rübenschnitzeln kommen häufig Säuren (z. B. Zitronen-, Apfel- oder Milchsäure) unter den in Tabelle 4.9 genannten Reaktionsbedingungen zum Einsatz. Daraus wird ersichtlich, dass

die Extraktionsbedingungen (pH-Wert und Reaktionszeit) direkt mit dem Pektinertrag korrelieren [199]–[201].

Tabelle 4.9: Reaktionsbedingungen bei der Pektingewinnung [199]–[201]

	Temperatur in °C	pH-Wert	Reaktionszeit in h	Pektinertrag in %
Reaktionsspanne	70 – 90	0,6 – 2,7	1 – 5	k. A.
maximaler Ertrag	96,8	1,5	4,68	33
milde Bedingungen	93,7	1,21	3	25

Rübenschnitzel- und Vinasseverarbeitung über die anaerobe Vergärung zu Biogas Rübenschnitzel, ein Kuppelprodukt aus der Zuckerfabrik, sowie die aus dem Bioethanolprozess anfallende Vinasse können in einem anaeroben Fermentationsprozess zu Biogas vergoren werden [202, S. 135]. Zum einen werden Trocknungs- sowie Pelletierungskosten für die Aufbereitung von Rübenschnitzeln gespart und zum anderen wird der hohe CSB-Gehalt der Vinasse (> 100.000 mg / l), der verhindert, dass die Vinasse unbehandelt in die Abwasseraufbereitung geleitet werden kann, abgebaut [203, S. 1464].

Durch die anaerobe Vergärung der Vinasse ist ein Abbau des CSB um ca. 70 % möglich (bezogen auf Zuckerrohr-Vinasse), weiterhin werden Sulfate durch sulfatreduzierende Bakterien und Archaeen zu Sulfiden umgewandelt, der Gehalt an Kalium, Stickstoff sowie Phosphor bleibt gleich oder nimmt zu. Damit eignet sich der Gärrest besonders als Dünger, da alle essenziellen Mineralien weiterhin enthalten sind, aber durch den Abbau des organischen Materials übermäßige Treibhausgas-Emissionen auf den Feldern vermieden werden können [194, S. 826], [204]. Die Zugabe von Harnstoff zum Prozess minimiert zusätzlich das CSB / Stickstoff-Verhältnis (52,47 % mehr Biogas bei einem CSB / Stickstoff-Verhältnis von 700 / 7 im Vergleich zu einem Verhältnis ohne Harnstoff-Zugabe von 1150 / 7 [195, S. 391], [203, S. 1464]). Untersuchungen bei der Vinasse-Vergärung haben außerdem ergeben, dass bei neutralen pH-Werten (pH = 6,5) bessere Biogasausbeuten und ein größeres Biogaspotenzial als bei pH-Werten im sauren Bereich (pH = 4,5 – 5,5) erreicht werden können. Bei mesophilen Temperaturen um 35 °C kann eine schnellere Fermentation erfolgen, als im psychrophilen oder thermophilen Temperaturbereich.

Vergleichend mit Weizenschlempe werden bei der anaeroben Vergärung von Rübenvinasse niedrigere Biogas- und Biomethanerträge erzielt (siehe Tabelle 4.10). Dies ist auf den höheren Nährwert der Getreideschlempe und den höheren Anteil an organisch abbaubarer Substanz zurückzuführen.

Tabelle 4.10: Biogas- und Biomethanerträge verschiedener Rohstoffe, nach [73, S. 103]

	Biomethan (m ³ / hl)	Biogas (m ³ / hl)
Rübenvinasse	9,6	14,8
Weizenschlempe	19,0	29,2

Bei der anaeroben Vergärung von Rübenschnitzeln stellen sich die schlechte Entwässerbarkeit sowie eine stetige Schaumbildung, besonders bei hoher Raumbelastung und mesophilen Temperaturen um 37 °C, als problematisch heraus. Eine thermophile Vergärung weist im Vergleich zu einer mesophilen

Vergärung Vorteile, wie eine reduzierte Schaumbildung, eine höhere spezifische Methanbildung, eine erhöhte Pufferkapazität, eine verbesserte Entwässerbarkeit des Gärrestes und die Möglichkeit einer stabileren Fahrweise bei Raumbelastungen von $5 \text{ g/l} \cdot \text{d}^{-1}$ auf. Bei der Rübenschnitzel-Vergärung ist ein Umsatz von mehr als 68 % des Rübenschnitzel-Heizwertes zu Biomethan denkbar [205]. Für frische Pressschnitzel ergibt sich bei der reinen Vergärung ein Biogasertrag von $430 \text{ m}^3 / \text{t oTS}$ [206].

4.9 Weitere Optimierungsansätze

Der Einsatz biogener Reststoffe ist weltweit auf dem Vormarsch, allerdings zeichnet sich in Deutschland derzeit im Bereich der Bioethanolproduktion keine Erweiterung der Anlagenkapazität durch Lignocellulose-Anlagen ab. Aktuell ist ausschließlich eine Demonstrationsanlage in Straubing und eine Lignocellulose-Anlage im Pilotmaßstab in Leuna im Betrieb.

Entwicklungen in der Gentechnik sind derzeit Gegenstand der Pflanzenforschung, mit dem Ziel, einen höheren Zucker / Stärke-Anteil in den eingesetzten Rohstoffen zu erzielen, z. B. höhere Flächenausbeute an Weizen durch vergrößerte Ähren. Diese Untersuchungen führen zudem zu höheren Ethanolerträgen sowie Futtermittel- oder Biogaserträgen je Hektar. Es gilt jedoch zu bedenken, dass die mit der genetischen Manipulation einhergehenden Umwelteffekte bislang nicht ausreichend erforscht sind.

Eine Methode zur Steigerung der Produktionskapazität von Bioethanolanlagen ist die „very high gravity“ (VHG) Fermentation. Dabei ist die Zuckerkonzentration im Medium höher als bei herkömmlichen Fermentationen ($> 250 \text{ g/l}$), was in höheren Ethanolkonzentrationen resultiert. Jedoch geht damit eine Inhibierung der Hefen aufgrund des osmotischen Stresses zum Fermentationsbeginn und der hohen Ethanolkonzentration am Ende einher. Dies kann zu einer unvollständigen Fermentation oder Gärverzögerungen / -stockungen führen. Es gibt drei Möglichkeiten, um die genannten Nachteile zu minimieren: 1. Verbesserung der Ethanoltoleranz der Hefen durch gentechnische Modifikationen, 2. Optimierung der Medienzusammensetzung (Untersuchung von Osmoprotektanten oder Wachstumsfaktoren auf die Hefen durch Nährstoffzugabe, wie z. B. verfügbare Stickstoffquellen, Protein-Lipid-Komplexe, Calcium, Magnesium, Hefeextrakt) und 3. Verbesserung des Fermentationsprozesses (eine kontinuierliche Fahrweise ist ungeeignet, da hohe Ethanolkonzentrationen die Zellviabilität herabsetzen und das Zellwachstum inhibieren, was zur Auswaschung der Biomasse führen kann; Fed-batch wird empfohlen, da eine schrittweise Adaption der Hefen an die Stressbedingungen erfolgen kann)[207]. Außerdem besteht die Möglichkeit über verschiedene in-situ und ex-situ Separationsverfahren Ethanol aus der Fermentation zu entfernen. Diese Techniken umfassen z. B. das Gas-Stripping, die Extraktion, Adsorption, Destillation oder Pervaporation [208, S. 229 ff.].

Im Großen und Ganzen sind Optimierungsmaßnahmen in einer Bioethanolanlage auf mögliche Kosteneinsparungen ausgerichtet. Diese können sich u. a. auf Energiereduktionen durch ein besseres Wärmemanagement, Ertragssteigerungen durch Nährstoff-, Hefe- oder Enzymoptimierungen oder auch Hilfsmiteleinparungen durch Prozesswasserrückführungen ausrichten.

Um die Anlagen bezüglich der Aufwendungen für die Prozesswärme- und Strombereitstellung zu optimieren und diese darüber hinaus von den steigenden Kosten für fossile Energieträger zu entkoppeln, sind der Wechsel auf biogene Brennstoffe sowie regenerative Stromlieferanten denkbar. Insbesondere bei der Eigenversorgung mit erneuerbarem Strom stellt die wetterbedingte Fluktuation bei gleichzeitig konstantem Energiebedarf eine Herausforderung dar.

5 Technische Analyse der Optimierungsansätze für die Bioethanolproduktion

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung werden Referenzkonzepte für die Bioethanolproduktion definiert, die den Anlagenbestand in Deutschland möglichst repräsentieren sollen. Besonders groß sind die Unterschiede in der Verarbeitung zwischen stärkehaltigen und zuckerhaltigen Rohstoffen. Daher wurde für beide Rohstoffe je ein Referenzkonzept erstellt. Mit Weizen und Zuckerrüben wurden die jeweils wichtigsten Rohstoffe als Modellrohstoffe gewählt. Die konkrete Verfahrensführung für die Referenzkonzepte, deren Umsetzung als entsprechendes Simulationsmodell in Aspen Plus sowie die errechneten Massen- und Energiebilanzen werden in Abschnitt 5.1 vorgestellt.

Die Simulationsmodelle dienen weiterhin dazu, die zu untersuchenden Optimierungsansätze in einer virtuellen Anlagenumgebung zu überprüfen. Die Integration der Optimierungsansätze in die Referenzmodelle und die resultierenden Auswirkungen auf Massen- und Energiebilanzen werden in Abschnitt 5.2 und 5.3. behandelt. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für die Bewertung der mit diesen Maßnahmen erzielbaren THG-Minderungen (Kapitel 6) sowie die dadurch entstehenden Kosten für den Betrieb der Anlagen (Kapitel 7). Im Weiteren werden die Referenzkonzepte und deren Versionen mit integrierten Optimierungsansätzen nach der in Tabelle 5.1 dargestellten Nomenklatur benannt:

Tabelle 5.1: Modellbezeichnungen der Bioethanolproduktion

Modell	Modellbezeichnung
Weizen-Ethanol - Referenz	WER
Weizen-Ethanol – Optimiert mit Biogaserzeugung aus Dünnschlempe	WEO_BG
Weizen-Ethanol – Optimiert mit CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung	WEO_CO2
Weizen-Ethanol – Optimiert mit mechanischer Brüdenverdichtung	WEO_MBV
Zuckerrüben-Ethanol - Referenz	ZER
Zuckerrüben-Ethanol – Optimiert mit Biogaserzeugung aus Rübenschnitzeln und Vinasse	ZEO_BG
Zuckerrüben-Ethanol – Optimiert mit CO ₂ -Rückgewinnung und -Verflüssigung	ZEO_CO2
Zuckerrüben-Ethanol – Optimiert mit mechanischer Brüdenverdichtung	ZEO_MBV

5.1 Referenzkonzepte

Die im Kapitel 2.2 beschriebenen deutschen Bioethanolproduktionsanlagen greifen auf die Rohstoffe Getreide und Zuckerrüben zurück. Stärkebasierte Anlagen beziehen dabei überwiegend Weizen (vgl. Abbildung 2.6 auf Seite 16). Entsprechend wird nachfolgend sowohl ein weizen- als auch ein zucker-rübenbasiertes Bioethanolkonzept untersucht. Dabei fließen die Erkenntnisse des Kapitels 3.2 in die

Referenzkonzepte ein. Die getroffenen Modellannahmen für die Simulation der weizenbasierten Bioethanolproduktion ist im Kapitel 5.1.1 zu finden und wird durch die Auswertung der Massen- und Energiebilanzen in 5.1.2 abgerundet. Die Betrachtung des zuckerrübenbasierten Produktionspfades erfolgt analog in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.4. Die Darstellung von Referenzmodellen dient der nachfolgenden Untersuchung der Wirksamkeit von Optimierungsansätzen im Vergleich zum Status quo der verfügbaren Anlagen.

5.1.1 Bioethanol aus Weizen (WER)

Das untersuchte Modell zur Bioethanolherstellung aus Weizen ist auf eine Jahresproduktionsmenge an Ethanol von 200.000 t/a ausgelegt, was bei einer angenommenen jährlichen Produktionszeit von 8.000 h 25.000 kg/h ergibt. Die Kapazität der Anlage spiegelt die gängige Größe der in Deutschland installierten Anlagen wider. Neben dem Ethanol wird als Nebenprodukt DDGS erzeugt. Die genaue Prozessverschaltung kann der folgenden Abbildung 5.1 entnommen werden.

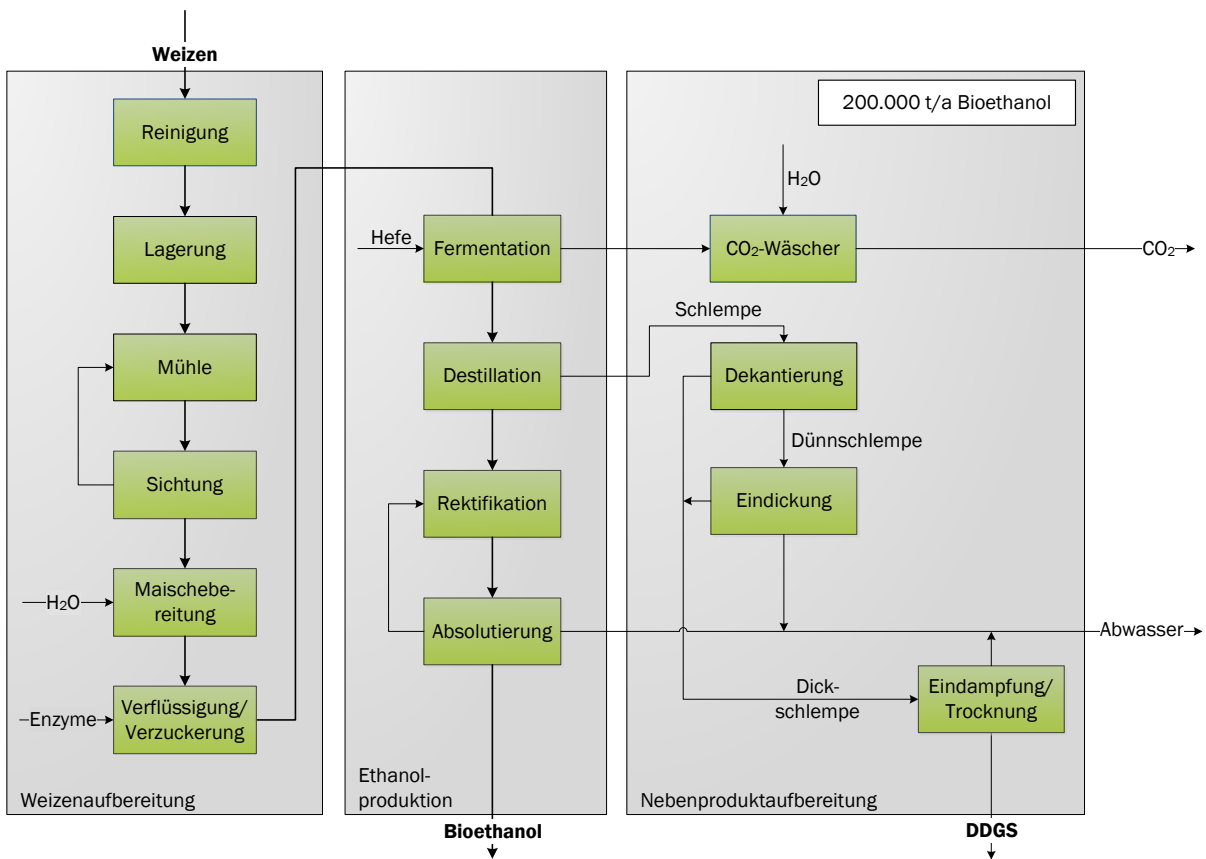


Abbildung 5.1: Blockfließbild der getreidebasierten Bioethanolherstellung (WER)

Analog der Grobgliederung, die bereits in Kapitel 1.2.1 vorgestellt wird, findet die Zuordnung in die einzelnen Anlagenbereiche gemäß Tabelle 5.2 statt. Die sich in den einzelnen Blöcken verbergenden Baugruppen werden darüber hinaus auch im Verfahrensfließbild in Abbildung 5.2 auf Seite 97 dargestellt.

Die Analyse der Massen- und Energiebilanzen basiert auf einer erdgasbefeuerten Dampferstellung zur Prozesswärmebereitstellung. Als Basismethode der Simulation wird das „Non-Random-Two-Liquid-

Modell“ (NRTL) gewählt, da es gut die Verarbeitung des Ethanol-Wassergemisches beschreibt. Die im untersuchten Modell bilanzierten Stoffe sind in Anhang A 1 mit der verwendeten Nomenklatur hinterlegt.

Tabelle 5.2: Zuordnung der Anlagenkomponenten im Modell WER zu den Anlagenbereichen

Anlagenbereich	Bezeichnung	Komponenten
100	Rohstoffannahme	Mechanische Reinigung mit Aussonderung von Ausputz
200	Rohstoffaufbereitung und -trennung	Vermahlung, Transport
300	Umwandlung / Konversion	Anmischung, Verzuckerung, Verflüssigung, Fermentation
400	Hilfsmittelaufbereitung	Hefeanzucht und Nährstoffbereitstellung
500	Produktaufbereitung	Destillation, Rektifikation, Absolutierung
600	Nebenproduktbehandlung	CO ₂ -Wäscher, Schlempeeindickung, DDGS-Trocknung, Abwasserbehandlung
700	Lager	Getreidelager, DDGS-Pelletlager, Hilfsmittelager
800	Kraft-Wärme-Anlage	Wärmebereitstellung
900	Utilities	Kühlaggregat

Der Weizen wird nach der Lagerung im Silo mittels Trogketten- und Schneckenförderer durch die Reinigung transportiert, bevor er in die Mühle gelangt. In der Reinigung fallen ca. 1 m.-% Ausputz an, der vom Eingangsstrom abgetrennt wird. Während Steine und Metall (in diesem Modell unberücksichtigt) aus dem Prozess ausgeschleust werden, wird der überwiegend aus Getreidebestandteilen zusammengesetzte Ausputz dem produzierten Futtermittel DDGS zugesetzt. Der Mahlprozess wird mittels Hammermühlen realisiert.

Das entstehende Weizenmehl ist wie in Tabelle 5.3 auf der nachfolgenden Seite beschrieben zusammengesetzt.

Das Mehl gelangt nach einer Klassierung in den Prozessbereich der Anmischung (Bereich 300), wo neben Frischwasser ($\vartheta = 8 \text{ }^\circ\text{C}$) auch rückgeführte Wasserströme und Dünnschlempe zugesetzt werden. Die Wassermenge wird so eingestellt, dass sich in der Fermentation ein Ethanolgehalt von 14 m.-% ergibt. Die Vermischung erfolgt mittels Rührern und Pumpen. Das Frischwasser wird hierfür vorgewärmt, sodass die Maische mit einer Temperatur von 56 °C in die Verflüssigung gelangt. Hier wird der Strom unter Zugabe von Alpha-Amylase (0,65 kg / t Weizen) in Wärmetauschern auf 80 °C aufgewärmt. An den Verflüssigungsprozess schließt sich die Verzuckerung an, für die der Strom gekühlt werden muss. Für diesen Schritt wird eine Temperatur von 45 °C angenommen. Die dabei zugegebene Menge an Glucoamylase entspricht 1,13 kg / t Weizen.

Tabelle 5.3: Modellzusammensetzung von Weizenmehl

Komponente	Vertreter	Anteil
Wasser		12,00 m.-%
Fette	Linolsäure	3,00 m.-% TS
Protein (Eiweiß)		13,00 m.-% TS
	Leucin	5,04 m.-% TS
	Lysin	1,20 m.-% TS
	Phenylalanin	3,65 m.-% TS
	Valin	3,11 m.-% TS
Kohlenhydrate	Stärke	69,00 m.-% TS
Ballaststoffe	Cellulose	12,00 m.-% TS
Mineralstoffe	Asche (CaO)	3,00 m.-% TS

Die sich anschließende Fermentation (Bereich 300) muss aktiv gekühlt werden, um die optimale Prozesstemperatur von 32 °C zu gewährleisten. Ein vorgelagerter Wärmetauscher übernimmt diese Aufgabe und kühlt hierfür die unfermentierte Maische. In der Fermentation werden die vorliegenden Zucker durch die zugegebenen Hefen (ca. 100 g/m³ unfermentierte Maische) in einem stöchiometrischen Reaktor (RSTOIC) bei Umgebungsdruck zu Ethanol und Kohlendioxid verstoffwechselt. Die dabei ablaufenden Reaktionen sind in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.4: Umsatzraten der Glucose in den einzelnen Reaktionen der Fermentation [209]–[211]

Reaktion	Umsatzrate der Glucose
GLUCOSE → 2 ETHANOL + 2 CO ₂	0,950
GLUCOSE + 2 WATER → 2 GLYCEROL + O ₂	0,015
GLUCOSE + 2 CO ₂ → 2 SUCCINIC + O ₂	0,005
GLUCOSE → 3 ACETIC	0,015
GLUCOSE → 2 LACTIC	0,002
GLUCOSE → 3 ACETA-01 + 1.5 O ₂	0,005
GLUCOSE + WATER → PROPANOL + 3 FORMIC	0,002
5 GLUCOSE + 6 WATER → 6 METH-BUT + 15 O ₂	0,001

In deutschen Bioethanolanlagen werden überwiegend Trockenhefen eingesetzt. Damit diese in hohem Maße Ethanol bilden können, ist eine vorgelagerte Anzucht der Hefen (Propagierung) erforderlich. Dies geschieht durch Zugabe von Wasser sowie von Nähr- und Hilfsstoffen. Die Angaben der dafür eingesetzten Mengen schwanken erheblich. Die angenommenen Werte (basierend auf Hersteller- und Betreiberangaben) sind in Tabelle 5.5 auf Seite 98 zusammengefasst.

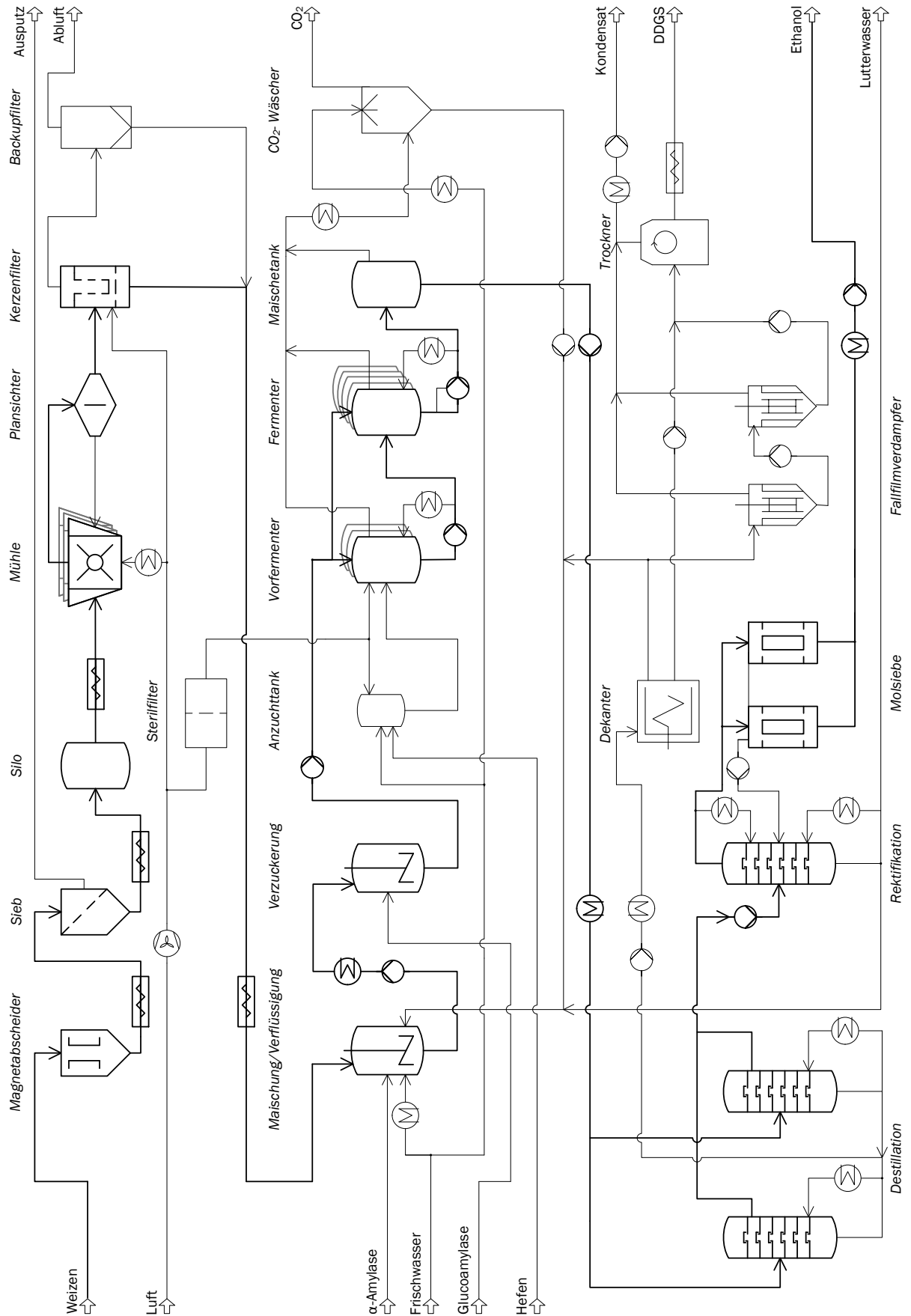


Abbildung 5.2: Verfahrensfließbild des Referenzkonzeptes zur Bioethanolherstellung aus Weizen (WER)

Tabelle 5.5: Dosierung der Substrate bei der Hefepropagierung (in kg / t Weizen (TS)) nach Betreiberangaben

Substrat	Einsatzmenge
Hefe	0,59
Nährstoffe (MgSO ₄ *7H ₂ O)	0,07
Harnstoff	2,24
NaOH	0,91
HNO ₃	0,89

In der Fermentation wird die vorgezogene Hefe aus dem Bereich 400 zugegeben. Als letzter Baustein in der Einheit 300 wird das gasförmige Kohlendioxid durch einen Flash von der flüssigen Maische getrennt. Nicht umgesetzter Sauerstoff wird dabei dem entweichenden Gas zugeschrieben.

Die sich nach der Fermentation anschließende Destillation (Bereich 500) wird durch ein Druck-Vakuum-Kolonnensystem beschrieben, bei dem der Kondensator der Druckkolonne (2 bar im Kolonnenkopf) eine ausreichende Wärmemenge liefert, die für die Beheizung der Vakuumkolonne (0,3 bar im Kolonnenkopf) erforderlich ist. Der alkoholische Maischestrom wird in entsprechendem Verhältnis aufgeteilt (ca. 71 m.-% zur Druckkolonne). Am Kopf beider Kolonnen erfolgt durch die Erwärmung die Abtrennung des freigesetzten CO₂ in der Art, dass der dampfförmige Kopfstrom soweit unterkühlt wird, dass das Ethanol in flüssiger Form zurückfließen kann und die Dampfphase (angereichertes Kohlendioxid) anschließend zum CO₂-Wäscher (Bereich 600) gelangt.

Die im Sumpf der Kolonnen anfallende Schlempe wird zur Vorwärmung der alkoholischen Maische genutzt und anschließend dekantiert. Dieser Trennapparat ist so eingestellt, dass sich ein Dünnschlempestrom mit 7,8 m.-% TS und ein Dickschlempestrom (Wetcake) mit 32,4 m.-% TS ausbilden [120]. Die Aufteilung des Gesamtmassenstroms erfolgt so, dass ca. 82 m.-% in die Dünnschlempe übergehen, was auch mit vergleichbaren Werten aus der Literatur übereinstimmt [73, S. 85]. Ein Teil (20 m.-%) der Dünnschlempe wird zurück zur Anmischung geführt, um den Nährstoffhaushalt bei der Hefefermentation auszugleichen. Der andere Teil wird mittels einer Verdampferstrecke bis auf einen Wassergehalt von (45,5 m.-%) eingedickt und anschließend der Dickschlempe zugegeben, bevor das Gemisch eine Trocknung bis auf 10 m.-% Wasser durchläuft. Die Eindickung des Dünnschlempestroms erfolgt in einer fünfstufigen Verdampferereinheit, bei der der Betriebsdruck von 2,7 bar in Stufen bis auf 1 bar im Produktstrom abgesenkt wird. Die bei der Eindickung anfallenden Brüden gelangen als Kondensat in die Abwasseraufbereitung. Bei der Trocknung entstehende Brüden werden kondensiert und zu 50 % im Kreis zur Anmischung geführt, der Rest wird ebenfalls in die Abwassernachbehandlung geleitet. Die getrocknete Schlempe wird zu DDGS verarbeitet, welches einen Proteingehalt von 35,35 m.-% aufweist, was sich wiederum mit den Angaben der Literatur deckt [16], [121].

Der aus der Destillation gewonnene Ethanolstrom wird über einen Seitenabzug ausgetragen und anschließend in die Rektifikation geleitet, welche ebenfalls im Überdruck (2,5 bar im Kopf, 2,95 bar im Sumpf) betrieben wird. Diese ist so eingestellt, dass das im Sumpf austretende Lutterwasser einen Restethanolgehalt von 0,5 m.-% aufweist. Die dampfförmigen Ethanolbrüden mit einer Reinheit von 92,4 m.-% werden nach der Rektifikation nicht kondensiert, sondern auf 4,5 bar verdichtet und zur Absolutierung mittels Molekularsieben geleitet. Zum Spülen der wechselseitig betriebenen Molekularsiebe werden 10 m.-% des Produktethanols zurückgeführt. Der Spülstrom gelangt anschließend gemeinsam

mit dem abgetrennten Wasser wieder in die Rektifikation, während das fertige Produkt (Reinheit 99,5 m.-%) abgekühlt und zur Lagerungsstätte geleitet wird.

Das aus der Fermentation und der Destillation abgeschiedene Kohlendioxid durchläuft einen Wäscher, in dem mit 1 kg Wasser pro Kilogramm Gas die Rückgewinnung des enthaltenen Ethanol erfolgt. Das Spülwasser gelangt anschließend direkt in die Anmischung (Bereich 200), während das CO₂ in die Atmosphäre entweicht.

Die wichtigsten Einstellungen und Annahmen des Modells sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Parameter der Simulation WER

Anlagenbereich	Komponente	Parameter	Wert	Einheit
100	Mechanische Reinigung	Abscheidegrad	1,0	m.-%
		Förderleistung	23,5	kWh / t ETOH
200	Trockenvermahlung	Leistungsbedarf Hammermühle	100,0	kWh / t ETOH
300	Anmischung	Druck	1,0	bar
		Temperatur Frischwasser	8,0	°C
		Anmischtemperatur	56,0	°C
	Verflüssigung	Druck	3,0	bar
		Temperatur	80,0	°C
		Alpha-Amylase	0,65	kg / t Weizen
	Verzuckerung	Druck	2,5	bar
		Temperatur	45,0	°C
		Glucoamylase	1,13	kg / t Weizen
	Fermentation	Temperatur	32,0	°C
Druck		1,0	bar	
400	Hefeanzucht und Nährstoffbereitstellung	Temperatur	20	°C

Anlagenbereich	Komponente	Parameter	Wert	Einheit
500	Destillation	Druck (Kolonnenkopf)	0,4	bar
		Temperatur (Kolonnenkopf)	64,7	°C
		Druck (Kolonnensumpf)	0,7	bar
		Temperatur (Kolonnensumpf)	91,1	°C
		Ethanolendkonzentration	64,5	vol.-%
		Anzahl Stufen	22,0	
	Rektifikation	Druck (Kolonnenkopf)	2,5	bar
		Temperatur (Kolonnenkopf)	102,9	°C
		Druck (Kolonnensumpf)	2,95	bar
		Temperatur (Kolonnensumpf)	130,8	°C
		Ethanolendkonzentration	93,8	vol.-%
	Absolutierung (Molekularsiebe)	Druck	4,5	bar
		Temperatur	139,0	°C
		Ethanolendkonzentration	99,5	vol.-%
600	CO ₂ -Wäscher	Druck	1,0	bar
		Temperatur (Waschwasser)	8,0	°C
		Ethanolrückgewinnung	99,99	m.-%
	Dünnschlempeeindickung	Temperatur	80,0	°C
		TS	54,5	%
700	Dünnschlempeaufteilung	Dünnschlemperückführung	20,0	m.-%
	DDGS-Trocknung	TS	89,9	%
800/900	Nebenaggregate	Hilfsenergie	120	kWh / t ETOH

5.1.2 Massen- und Energiebilanzen der Bioethanolproduktion aus Weizen (WER)

Das untersuchte Referenzkonzept beschreibt eine gute Näherung der in Deutschland vorhandenen Bioethanolanlagen auf Weizenbasis. Es kann damit jedoch nur in begrenztem Maße die Detailauslegung, vor allem hinsichtlich der Wärmeerschaltungen, wiedergeben, womit sich tendenziell ein zu hoher Wärmebedarf und zu hohe Wärmeverluste ergeben. Vor diesem Hintergrund sind die ermittelten Werte zu betrachten. Die Heizwerte der in diesem Modell untersuchten Stoffströme sind in Tabelle 5.7 dargestellt.

Tabelle 5.7: Heizwerte der verwendeten Stoffe im Modell WER

Komponente	Heizwert H_u (MJ / kg)	Quelle
Bioethanol (99,7 m.-%)	26,64	[212], [213, S. 70]
Weizen (88 m.-% TS)	17,00	[214]
Hefen	21,21	[215]
Ausputz	17,00	[214]
DDGS (90 m.-% TS)	21,84	gemis Datenbank

Der in diesem Modell eingesetzte Dampf wurde als Satttdampf mit 5 bar und 156,8 °C angenommen. Mit diesen Prozessparametern ergibt sich eine Heizleistung von 2.118,61 kJ / kg Dampf. Für die Kühlwasserversorgung hingegen kommt Wasser mit einer Eintrittstemperatur von 20 °C und einer Austrittstemperatur von 27 °C zum Einsatz, was eine Kühlleistung von -29,22 kJ / kg beschreibt.

Der Bereich 100 zeichnet sich durch einen ausschließlich elektrischen Energiebedarf aus, wobei die Aufwendungen in erster Linie in der Beförderung und zum Antrieb der Reinigungsstufen zu erbringen sind und sich ein aggregierter Förderaufwand von 23,5 kWh / t Ethanol ergibt.

Bereich 200, der maßgeblich die Vermahlung und Klassierung des Mehls enthält, kann ebenfalls mit einem rein elektrischen Energiebedarf beschrieben werden, da keine Beheizung erfolgen muss. Die Mühle stellt dabei mit 100 kWh / t Ethanol im Modell den größten Stromnutzer der gesamten Anlage dar. Der elektrische Energiebedarf für die Klassierung (z. B. Siebung) beläuft sich auf 10 kWh / t Ethanol.

Im Bereich 300 fällt dem gegenüber ein deutlich geringerer Strombedarf an, dafür muss in dem Bereich für den Aufschluss der Stärke und die Fermentation eine Heizleistung von 8.559 kW und eine Kühlleistung von 14.648 kW vorgehalten werden. In der Anmischung erfolgt die Vermischung und Beförderung des Mehl-Wasser-Gemischs in den Fermentern durch Rührer bzw. Pumpen, wobei eine spezifische Leistung von 0,55 kWh / t Ethanol ermittelt wird. Die für die stetige Umwälzung der Fermentationsbrühe in den Fermentern erforderliche elektrische Arbeit geht mit 55 kWh / t Ethanol in die Bilanz ein.

Der für die Hefeanzucht (Bereich 400) zugrunde gelegte Strombedarf beläuft sich auf 20 kWh / t Ethanol.

Die Entwässerung des Ethanols im Bereich 500 zählt zu den größten Dampfverbrauchern der gesamten Bioethanolanlage. Insgesamt werden ca. 70 % der gesamten thermisch bereitgestellten Energie in diesem Bereich eingesetzt. Dafür werden 14.870 kW thermische Leistung bzw. 3,41 kg Dampf / l Ethanol benötigt. Die Dekantierung der im Sumpf der Destillationskolonne anfallenden Schlempe wird mit einem Energiebedarf von 25 kWh / t Ethanol bilanziert.

Der Bereich 600 mit dem Schwerpunkt der Schlempeverarbeitung zu DDGS-Pellets sowie der CO₂ Wäsche ist mit ca. 20 % des thermischen Energiebedarfs und einer elektrischen Anschlussleistung von 2.705 kW ausgelegt. Die Eindickung des Dünnschlempstroms erfolgt in einer fünfstufigen Verdampfereinheit. Der Strombedarf für diesen Abschnitt beträgt 111 kWh / t Ethanol, wobei sich 80 kWh / t für die DDGS-Pelletierung und weitere 31 kWh / t für die Eindampfung ergeben. Um die pro-

teinhaltige Feststofffraktion des Getreides sowie die Heferückstände in ein vermarktbare Produkt zu überführen, werden 16.967 kW Wärme über den Frischdampf sowie 23.904 kW über das Kühlwasser dem System zu- bzw. abgeführt.

Der gesamte Eigenenergiebedarf der Bioethanolanlage wird durch eine spezifische elektrische Leistung von 120 kWh / t Ethanol bzw. mit 2.924 kW beschrieben. Die Globalbilanz des Prozesses kann der folgenden Abbildung 5.3 entnommen werden:

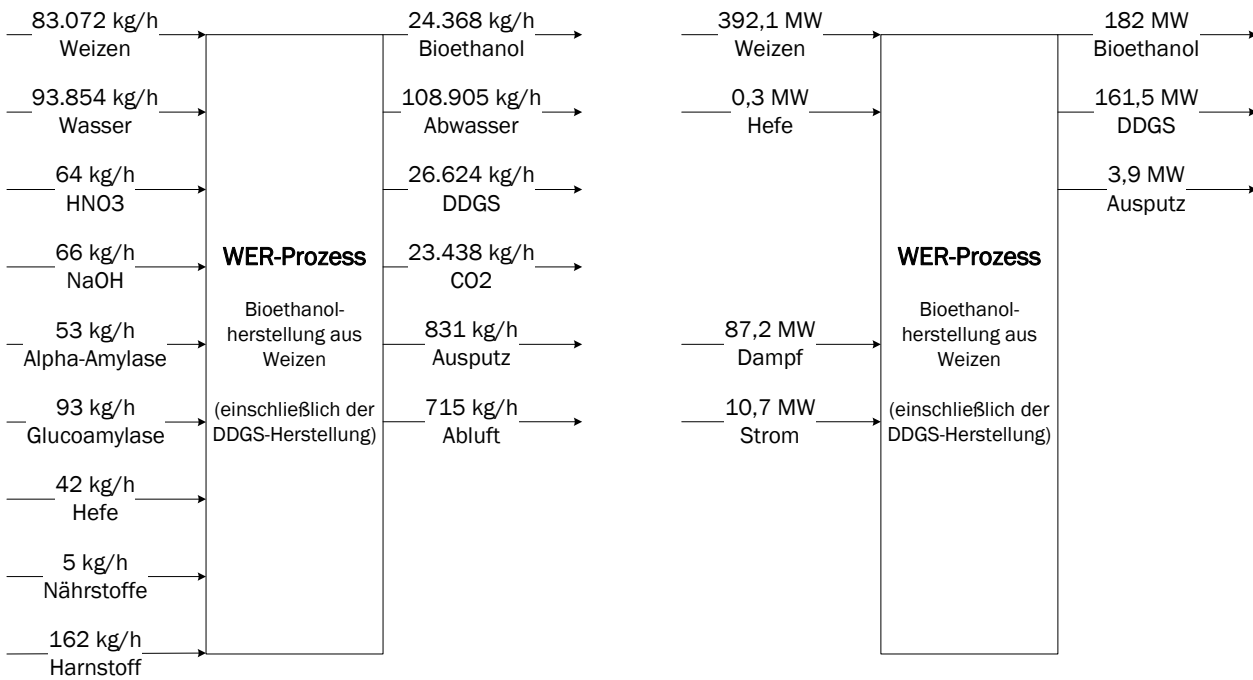


Abbildung 5.3: Globale Massen- und Energiebilanz des Bioethanolkonzeptes aus stärkehaltigen Rohstoffen (WER)

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 aufgeführt, wird der Ausputz dem DDGS zugesetzt, sodass sich ein Futtermittelstrom von 165,4 MW ergibt.

Je Tonne eingesetzten Weizen entstehen 293 kg Bioethanol (99,5 m.-%), 330 kg Futtermittel DDGS (90 m.-% TS) und 282 kg Kohlendioxid. Bezogen auf das Zielprodukt Ethanol lässt sich folgender Zusammenhang feststellen: Je Tonne produzierten Ethanol werden 962 kg CO₂ freigesetzt und 1.127 kg DDGS bereitgestellt (inkl. des nutzbaren Anteils des Ausputzes).

Zur Produktion des Bioethanols aus Weizen müssen in diesem Modell ein spezifischer Stromverbrauch von 1.586 MJ/t und ein spezifischer Dampfverbrauch von 12.889 MJ/t veranschlagt werden. Der ermittelte Stromverbrauch liegt mit einem spezifischen Wert von 441 kWh / t bzw. 0,35 kWh / l Ethanol über dem Literaturwert, der bei [216] mit 0,197 kWh / l angegeben ist. Es handelt sich bei den angenommenen Werten um Schätzwerte aus Betreiberangaben, die von Anlage zu Anlage stark variieren können.

5.1.3 Bioethanol aus Zuckerrüben (ZER)

Auch die Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben wird hinsichtlich der Massen- und Energiebilanzen untersucht. Das Modell wird auf eine Ethanolproduktion von 100.000 t/a ausgelegt, was bei einer angenommenen jährlichen Produktionszeit von 8.000 h einen Massenstrom von 12.500 kg/h ergibt. Die Kapazität der Anlage spiegelt die gängige Größe der in Deutschland installierten Anlagen zur zucker-rübenbasierten Bioethanolherstellung wider. Neben dem Bioethanol entstehen bei der Verarbeitung der Zuckerrüben als Nebenprodukte getrocknete Rübenschnitzel sowie konzentrierte Vinasse, wie es auch in der Prozessbeschreibung in Kapitel 3.2.7 beschrieben ist.

Die zuckerbasierte Bioethanolproduktion lässt sich nicht von der Zuckerproduktion entkoppeln. So gibt es Prozessschritte, wie die Rohsaftproduktion, die Dünnsaftedickung usw., die grundsätzlich zur Zuckerfabrik gehören, aber zeitgleich den Rohstoff für die Bioethanolproduktion bereitstellen. Diese verfahrenstechnischen Komponenten werden in die Bilanzgrenzen eingeschlossen, wenngleich die hier anfallenden Emissionen und Energiesenken dem Zucker zugeschrieben werden können.

Die in einer Bioethanolproduktion ablaufenden Prozesse sind in der Abbildung 5.4 als Blockfließbild dargestellt. Dabei finden alle im linken Teil dargestellten Verfahrensschritte, von der Waschung der Rüben bis zur Kristallisation der Rübensäfte, innerhalb der Zuckerfabrik statt, während die Bioethanolproduktion mit deren Teilströmen Rohsaft, Dicksaft und Melasse betrieben wird.

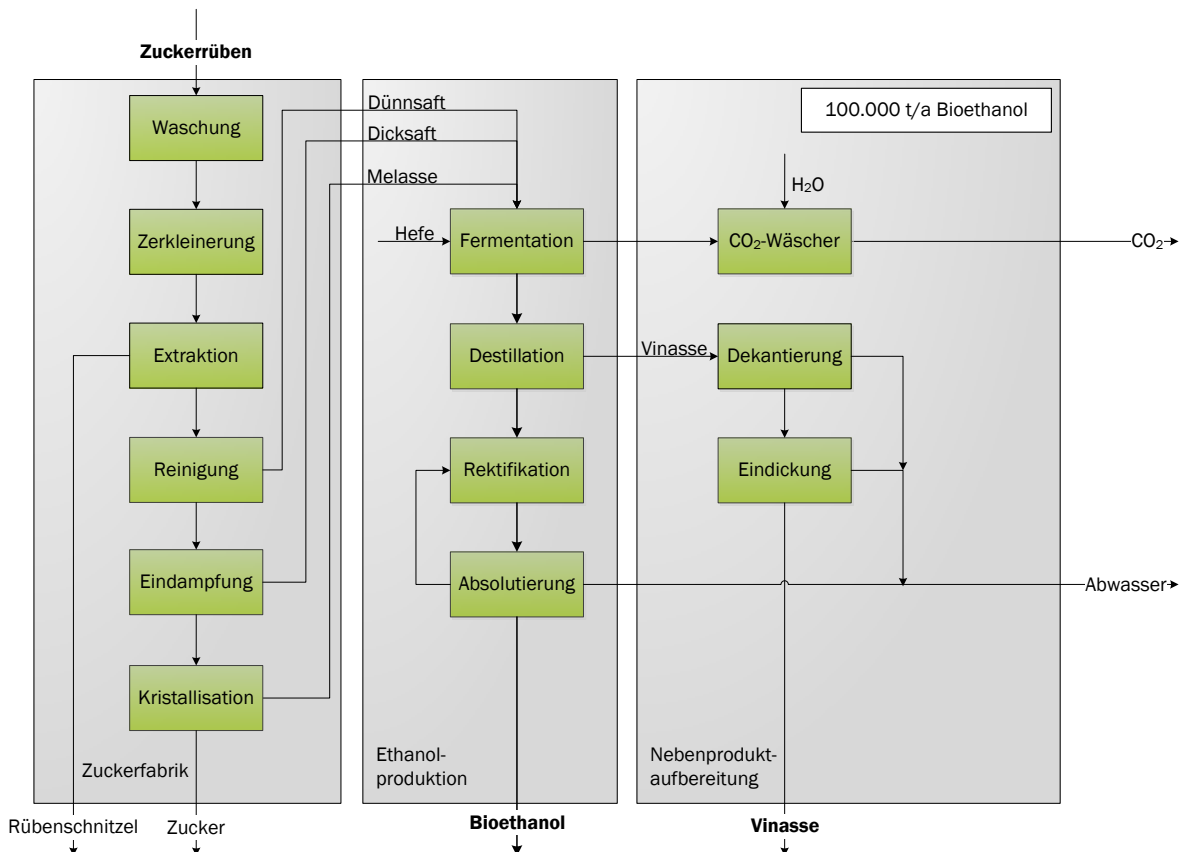


Abbildung 5.4: Blockfließbild der zuckerrübenbasierten Bioethanolherstellung (ZER)

Eine verfahrenstechnisch detailliertere Zeichnung wird im Rahmen der Modellbeschreibung in Abbildung 5.5 aufgezeigt, wo darüber hinaus die genaue Prozessverschaltung für die Simulation der Massen- und Energieströme entnommen werden kann. Die Zuordnung in die einzelnen Anlagenbereiche aus der vorgestellten Methodik in Kapitel 1.2.1 ist der Tabelle 5.8 zu entnehmen.

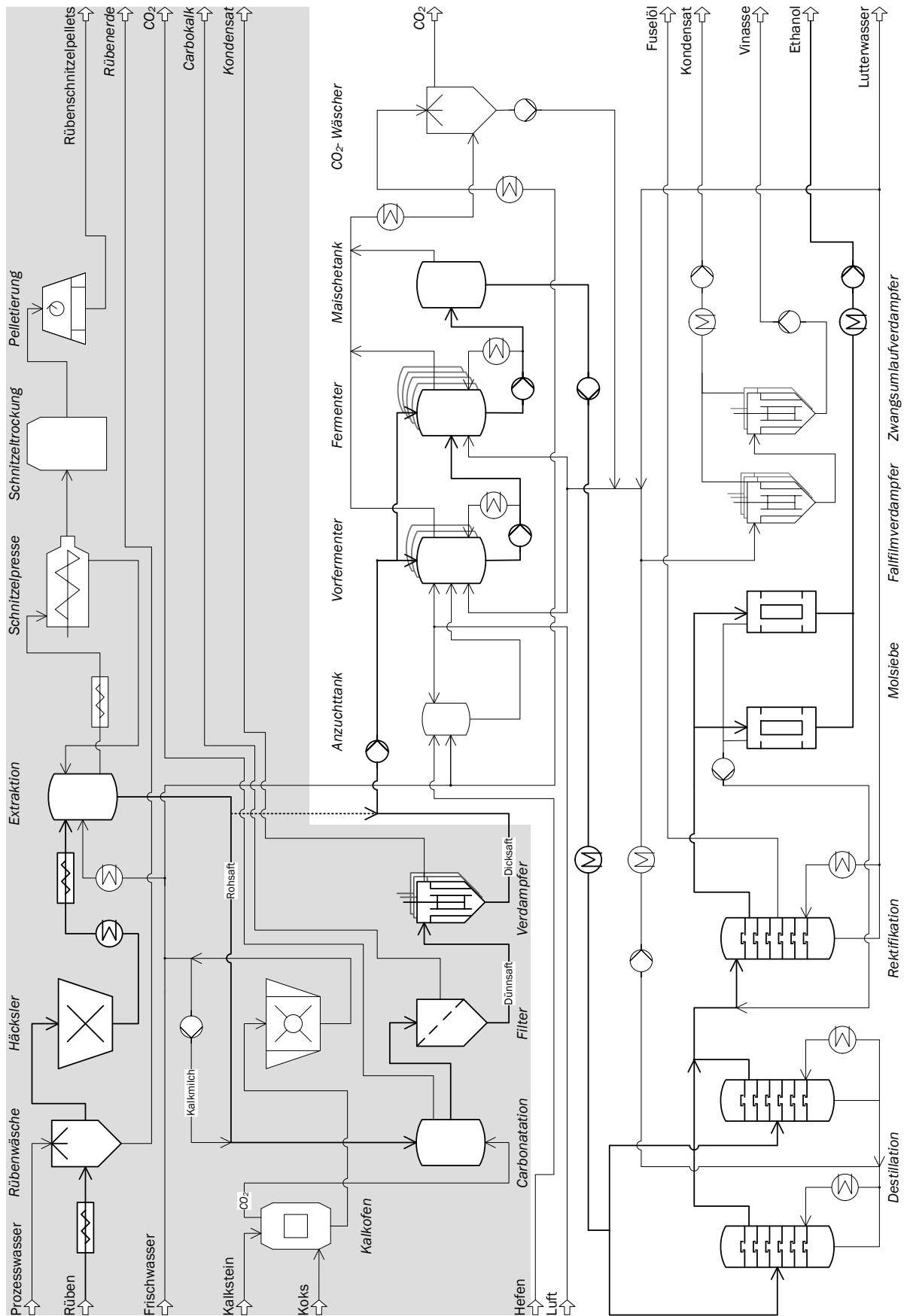


Abbildung 5.5: Verfahrensfießbild des Referenzkonzeptes zur Bioethanolherstellung aus Zuckerrüben (ZER)

Tabelle 5.8: Zuordnung der Anlagenkomponenten im Modell ZER zu den Anlagenbereichen

Anlagenbereich	Bezeichnung	Komponenten
100	Rohstoffannahme	Nasse Entladung, mechanische Reinigung mit Aussonderung von Ausputz und Erde
200	Rohstoffaufbereitung und -trennung	Schnitzelung, Schnitzeltrocknung Extraktion, Rohsaftreinigung, Kalzinierung, Dünnsaftedickung
300	Umwandlung / Konversion	Anmischung, Fermentation
400	Hilfsmittelaufbereitung	Hefeanzucht und Nährstoffbereitstellung
500	Produktaufbereitung	Destillation, Rektifikation, Absolutierung
600	Nebenproduktbehandlung	CO ₂ -Wäscher, Vinasseedickung, Abwasserbehandlung
700	Lager	Rübenlager, Vinasselager, Hilfsmittelager
800	Kraft-Wärme-Anlage	Wärmebereitstellung
900	Utilities	Kühlaggregat

Die Analyse basiert auf einer erdgasbefeuerten Dampfherstellung zur Prozesswärmebereitstellung. Als Basismethode der Simulation wird das „Non-Random-Two-Liquid-Modell“ (NRTL) herangezogen, da es gut die Verarbeitung des Ethanol-Wassergemisches beschreibt.

Die Rüben mit der in Tabelle 5.9 veranschaulichten Zusammensetzung werden nach der Entladung mittels Wasser von anhaftender Erde befreit. Beim Waschvorgang gehen jeweils 0,2 m.-% des Zuckers (Glucose und Saccharose) über das Waschwasser verloren. Die Erde wird über Sedimentation (Separator) abgeschieden und das Wasser in den Waschvorgang zurückgeführt, wobei das mit ausgeschleuste Wasser (ca. 3 m.-%) durch Frischwasser ersetzt wird. Der Schlamm wird anschließend zurück auf die Felder gebracht.

Im Bereich 200 erfolgen die Zerkleinerung mit Hilfe eines Rübenschnitzlers und die Extraktion (Separator) des Zuckers aus den Rübenschnitzeln mittels 70 °C heißen Wassers. Hierfür werden ca. 0,18 kg Wasser / kg Rübenschnitzel eingesetzt. Auch die zerkleinerten Rüben werden auf 70 °C vorgewärmt. In diesem Verfahrensschritt können jeweils 3 m.-% der Zuckerfraktionen Saccharose, Glucose und Fructose nicht heraus gelöst werden und gehen über die Rübenschnitzel verloren. Die Rübenschnitzel werden über eine Entwässerung von einem Wassergehalt von 67 m.-% bis auf einen Wassergehalt von 10 m.-% gebracht, abschließend auf Umgebungstemperatur gekühlt und sind damit transportwürdig. Der in der Extraktion gewonnene Rohsaft wird durch den Dünnsaftstrom vorgewärmt und anschließend mit Kalkmilch und Kohlensäure versetzt, wobei aus CO₂ und Calciumoxid (CaO) der Feststoff Calciumcarbonat (CaCO₃) entsteht, der über Separatoren abgetrennt und als Carbokalk veräußert wird. Dafür werden je Tonne Zuckerrüben 39,9 kg Kalkstein benötigt, welcher in einem Kalzinierofen vorbehandelt wird. Das dabei entstehende CO₂ wird in Wasser gelöst, während das CaO zu Kalkmilch verarbeitet wird. Je Tonne Rohsaft kommen 41,8 kg Kalziniergas (150 °C, 2 bar) mit 65 vol.-% N₂ und 35 vol.-% CO₂ sowie 122,1 kg Kalkmilch (25 °C, 1 bar) mit 80 m.-% Wasser und 20 m.-% CaO zum Einsatz. Das nicht umgesetzte CO₂ wird gemeinsam mit dem über die Kohlensäure eingetragenen Stickstoff aus dem Prozess in die Atmosphäre abgelassen.

Tabelle 5.9: Zusammensetzung der Zuckerrüben

Komponente	Vertreter	Anteil (in m.-%)
Wasser		66,24
Fette	Ölsäure	0,07
Protein (Eiweiß)	Leucin	1,24
Saccharose		14,24
Glucose		0,09
Raffinose		0,07
Fructose		0,04
Lignin		0,16
Cellulose		0,97
Pektin		1,13
Xylan		1,32
Asche	Calciumoxid	0,37
Sand	Siliziumoxid	13,65
organische Säuren	Zitronensäure	0,41

Um dem Kampagnebetrieb der Zuckerrüben-Ethanol-Produktion Rechnung zu tragen, wird der gereinigte Dünnsaft aufgetrennt, wobei ein Drittel direkt in die Fermentation gelangt und zwei Drittel zunächst in einer fünfstufigen Eindampfstufe zu Dicksaft verarbeitet werden. Die Zusammensetzung der in die Fermentation gelangenden Zuckerlösungen kann Tabelle 5.10 entnommen werden.

Tabelle 5.10: Zusammensetzung des Dünnsaftes und Dicksaftes

Inhaltsstoff	Dünnsaft (m.-%)	Dicksaft (m.-%)
Wasser	84,56	50,45
Protein	0,72	2,30
Saccharose	13,76	44,18
Glucose	0,08	0,27
Raffinose	0,07	0,22
Fructose	0,04	0,13
Pektin	0,25	0,79
Asche	0,10	0,33
org. Säure	0,41	1,32

Während der Dünnsaft direkt fermentierbar ist, muss der Dicksaft vor seinem Einsatz zunächst mit Wasser verdünnt werden, um einen Zuckerschok der Hefezellen zu vermeiden. Die Wassermenge wird hierfür so eingestellt, dass sich nach der Fermentation ein Ethanolgehalt von 14 m.-% ergibt. Auf der anderen Seite muss der Dünnsaftstrom aufgrund seines verhältnismäßig niedrigen Zuckeranteils (siehe Saccharose in Tabelle 5.10) mit einem kleinen Anteil von 3,1 m.-% mit Dicksaft angereichert werden, um den Zuckergehalt zu steigern. Das bei der Fermentation entstehende CO₂ wird anschließend mit

Frischwasser gewaschen, welches dann mit einem Restethanolgehalt von unter 3 m.-% in die Abwasserbehandlung geleitet wird. Aufgrund des ungleich hohen Abwasseranfalls zwischen der Kampagnenfahrweise (Dünnsaft) und dem Betrieb außerhalb dieser Zeit, erfolgt in diesem Modell kein Einsatz des anfallenden Abwassers zur Verdünnung des Dicksaftes. Das Kohlendioxid entweicht in dieser Untersuchung in die Atmosphäre.

Die Abtrennung des Feststoffstroms (Vinasse) erfolgt in einer Druck-Vakuum-Doppelkolonne, wobei der Produktstrom vom Kopf der Druckkolonne den Sumpf des Vakuumsystems beheizt. Das nach wie vor in der flüssigen Phase gelöste CO₂ wird über den Kopfstrom abgezogen, das mitgerissene Ethanol dabei auskondensiert und am Kolonnenkopf der 25-stufigen Radfrac-Kolonne zurückgeführt. Der Ethanolstrom wird jeweils auf der zweiten Stufe als Flüssigkeit abgezogen und beide Ströme gemischt, sodass sich ein Ethanolgehalt von 68,6 m.-% bei einer Temperatur von 76,8 °C und einem Druck von 1,5 bar ergibt. In einer nachgeschalteten 10-stufigen Konzentrierungskolonne mit Totalkondensation wird der Ethanolgehalt geringfügig angehoben und dabei der Vorlauf abgetrennt. Der mit Ethanol angereicherte Strom erfährt nachfolgend eine Erwärmung durch den abzukühlenden Produktethanol sowie eines internen Stroms der Absolutierung und gelangt mit einer Temperatur von 81,1 °C in die Rektifikation. Diese 23-stufige Kolonne (Radfrac) mit Teilkondensation am Kolonnenkopf hebt den Ethanolgehalt bis kurz vor den azeotropen Punkt auf 92,4 m.-% an, wobei der Kopfstrom dampfförmig abgezogen wird. Diese unter atmosphärischem Druck betriebene Rektifikation arbeitet bei einer Kopftemperatur von 77,9 °C und einem dampfbetriebenen Erhitzer mit 98,6 °C im Sumpf. Zusätzlich zum Hauptzulauf auf der 18. Stufe befinden sich Seitenzuläufe auf der 21. Stufe (Rücklauf aus der Absolutierung) und auf der 5. Stufe (Ablauf des destillationsinternen CO₂-Wäschers). Auf der 20. Stufe wird konstant ein Fuselölstrom abgezogen, maßgeblich bestehend aus Wasser, Ethanolresten sowie Buttersäure. Die Fuselöle werden ganz am Ende der Prozesskette wieder dem Bioethanol zugemischt.

Um einen ausreichend hohen Differenzdruck für die Absolutierung bereitstellen zu können, erfolgt eine Verdichtung des Ethanolampfes auf 5 bar mit einer anschließenden Rückkühlung auf 139 °C. Die Absolutierung zur Überwindung des azeotropen Punktes erfolgt mittels Molekularsieben, wobei ein Trennfaktor von 98 m.-% des Wassers innerhalb des Separators bei einem Ethanolrückhalt von 5 m.-% angenommen wird. Zur Regeneration der Molekularsiebe werden 10 m.-% des aufgereinigten Ethanols (99,83 m.-%) für Spülzwecke genutzt. Nachdem das aufkonzentrierte Ethanol auf 25 °C gekühlt wird, erfolgt die Einlagerung in Vorrattanks. Im Sumpf verlässt die wässrige Phase (Lutterwasser) die Kolonne und wird in diesem Modell der Abwasseraufbereitung zugeführt, könnte jedoch zur Wäsche der Zuckerrüben erneut herangezogen werden.

Die anfallende Vinasse enthält ca. 95 m.-% Wasser und ist damit nicht transportwürdig, weshalb im Bereich 600 eine fünfstufige Aufkonzentrierung mittels Verdampfern erfolgt. Die Vinasse tritt mit einem Druck von 1,5 bar ein und wird weiter auf 2,7 bar verdichtet, bevor eine dreistufige Vorwärmung mittels anfallender Brüdenkondensate erfolgt. Die weitere Verdampfung innerhalb der ersten Stufe erfolgt mittels Sattedampf bei 175 °C und 8,9 bar auf eine Temperatur von 130,1 °C und einem Dampfgehalt von 18 m.-%. In einem Flash wird die flüssige Phase vom Dampf getrennt und über eine Drossel in die nächste Verdampferstufe geleitet, womit der Druckverlust zwischen den Stufen abgebildet wird. Die Verdampfungstemperatur nimmt mit dem Verdampferdruck ab und erreicht in der letzten Stufe 86,8 °C bei einem Druck von 0,6 bar. Während die Brüden der ersten drei Stufen zunächst zur internen Vorwärmung bei einem Druck von 2,7 bar genutzt werden, gelangen die der letzten beiden Stufen direkt in die Abwasseraufbereitung.

In der konzentrierten Vinasse befinden sich u. a. größere Mengen Glycerin (6,18 m.-%), darüber hinaus auch Spuren von Essigsäure und Bernsteinsäure. Die genaue Zusammensetzung der aufkonzentrierten Vinasse kann der folgenden Tabelle 5.11 entnommen werden.

Tabelle 5.11: Zusammensetzung der Frischvinasse sowie des Vinassekonzentrates (in m.-% FM)

Inhaltsstoff	Frischvinasse	Vinassekonzentrat
Wasser	95,06	53,03
Protein	1,46	14,22
Sucrose	0,00	0,00
Glucose	0,89	8,66
Raffinose	0,14	1,36
Fructose	0,08	0,83
Pektin	0,50	4,90
Asche	0,21	2,06
org. Säure	0,84	8,18
Andere / Spuren	0,82	6,75

5.1.4 Massen- und Energiebilanzen der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben (ZER)

Das untersuchte Referenzkonzept beschreibt in guter Näherung die in Deutschland vorhandenen Bioethanolanlagen auf Basis von Zuckerrüben. Es kann damit jedoch nur in begrenztem Maße die Detailauslegungen, vor allem hinsichtlich der Wärmeverschalungen, wiedergeben, womit sich tendenziell ein zu hoher Wärmebedarf und zu hohe Wärmeverluste ergeben. Vor diesem Hintergrund sind die ermittelten Werte zu betrachten. Die Heizwerte der in diesem Modell untersuchten Stoffströme sind in Tabelle 5.12 dargestellt.

Tabelle 5.12: Heizwerte der verwendeten Stoffe im Modell ZER

Komponente	Heizwert H_u	Quelle
Bioethanol (99,7 m.-%)	26,64 MJ / kg	[16], [212]
Zuckerrüben (88 m.-% TS)	14,22 MJ / kg TS	[217],[213, S. 70]
Hefen	21,21 MJ / kg	[215]
Vinassekonzentrat	15,03 MJ / kg TS	[218]
Rübenschnitzel	16,8 MJ / kg TS	[219, S. 6]

Der in diesem Modell eingesetzte Dampf wird als Sattedampf mit 5 bar und 156,8 °C angenommen. Mit diesen Prozessparametern ergibt sich eine spezifische Heizleistung von 2.118,61 kJ / kg Dampf. Im Bereich der Nebenproduktaufbereitung ist Wärme auf einem höheren Temperaturniveau erforderlich, weshalb hier zusätzlich Dampf mit 8,9 bar und 175 °C bei einer Heizleistung von 2.158,07 kJ / kg Dampf eingesetzt wird. Für die Kühlwasserversorgung hingegen kommt Wasser mit einer Eintrittstem-

peratur von 20 °C und einer Austrittstemperatur von 27 °C zum Einsatz, was eine Kühlleistung von 29,22 kJ / kg beschreibt.

Der Bereich 100 zeichnet sich durch eine rein physikalische Bearbeitung des Rohstoffs aus, wobei große Wassermengen in Pumpen mit 8 kWh / t Rübe (Annahme) umgewälzt werden müssen.

Im Bereich 200 findet zunächst die Zerkleinerung der Rüben zu Rübenschnitzel statt, für die nach Herstellerangaben (Günter Schmieling GmbH, stationärer Rübenschnitzler) eine spezifische elektrische Arbeit von 0,5 kWh / t saubere Rüben angenommen werden. Für den Transport durch die Extraktion, die Kalzinierung und die Dicksaftproduktion gehen 40 kWh / t Ethanol elektrische Energie in die Bilanz ein, wobei darüber hinaus die Gebläseleistung von 123 kW für das Kalziniergebläse und weitere 201 kW für die Kompression des Kalziniergases berücksichtigt werden. Der Wärmebedarf lässt sich mit 3.894 kW für die Extraktion und 6.570 kW für die Schnitzeltrocknung bilanzieren. Weitere 11.466 kW müssen darüber hinaus für den Saftreinigungsprozess und die Dicksaftproduktion aus Dünnsaft bereitgestellt werden.

Der Bereich der Fermentation (300) erfordert im Gegensatz zum vorherigen Bereich nur den Einsatz von elektrischer Energie für das Umpumpen der Maische (Annahme: 78 kWh / t Ethanol) und von Kühlleistung, um den heißen Dünnsaft / Dicksaft auf die Fermentationstemperatur von 32 °C sowie den Vergärungsprozess selbst zu kühlen.

Für den Bereich 400 wird ausschließlich eine Stoffbilanz erstellt, da die erforderliche Niedertemperaturwärme an unterschiedlichen Stellen im Gesamtprozess als nicht anderweitig nutzbare Abwärme abgegriffen werden kann.

Für die Destillation und Rektifikation im Bereich 500 geht eine elektrische Energie von 15 kWh / t Ethanol (Annahme) in die Bilanz ein. Darüber hinaus muss Prozesswärme durch 35,48 t / h Frischdampf (Satttdampf bei 3,5 bar und 143,86 °C) bereitgestellt werden, was 2,52 kg Dampf / l Ethanol oder 6,89 MJ / kg Ethanol entspricht.

Darüber hinaus muss für die Eindampfung der Vinasse (Bereich 600) zusätzlich Prozesswärme in Form von 17,66 t Dampf / h bei den Dampfparametern 8,9 bar und 175 °C bereitgestellt werden, womit sich ein spezifischer Dampfbedarf von 1,27 kg Dampf / l Ethanol bzw. 11,2 MJ / kg Ethanol ergibt. Knapp 56,65 kWh / t Ethanol werden für alle weiteren Verbraucher der Anlage angesetzt.

Über die Zuckerrüben und die Hefen wird dem Prozess eine Rohstoffeingangsleistung von 136,8 MW zugeführt. Unter Einsatz von 46,6 MW Dampf und 3,9 MW elektrischer Energie fallen die Produkte Bioethanol, Vinassekonzentrat, getrocknete Rübenschnitzel sowie Fuselöle an. Mit den in Tabelle 5.12 genannten Heizwerten ergibt sich eine Brennstoffwärmeleistung der Vinasse von 17,1 MW und 37,1 MW für die getrockneten Rübenschnitzel. Die in Abbildung 5.6 gezeigte Energiebilanz (rechts) weist die Fuselöle getrennt aus, da diese auch gesondert verwertet werden können. In diesem Modell erfolgt jedoch abschließend die Zumischung der Fuselöle zum Bioethanol.

Diesem Modell kann den Angaben zufolge eine Ethanolausbeute (99,8 m.-%) von 74,69 kg / t gewaschener Rüben zugrunde gelegt werden. Dabei entstehen zusätzlich 58,52 kg eingedickte Vinasse

(47,0 m.-% TS) und 59,41 kg getrocknete Rübenschnitzel (90,0 m.-% TS). Hierfür ergeben sich ein Wärmebedarf von 15.112 MJ und ein spezifischer Strombedarf von 1.264,11 MJ / t Ethanol.

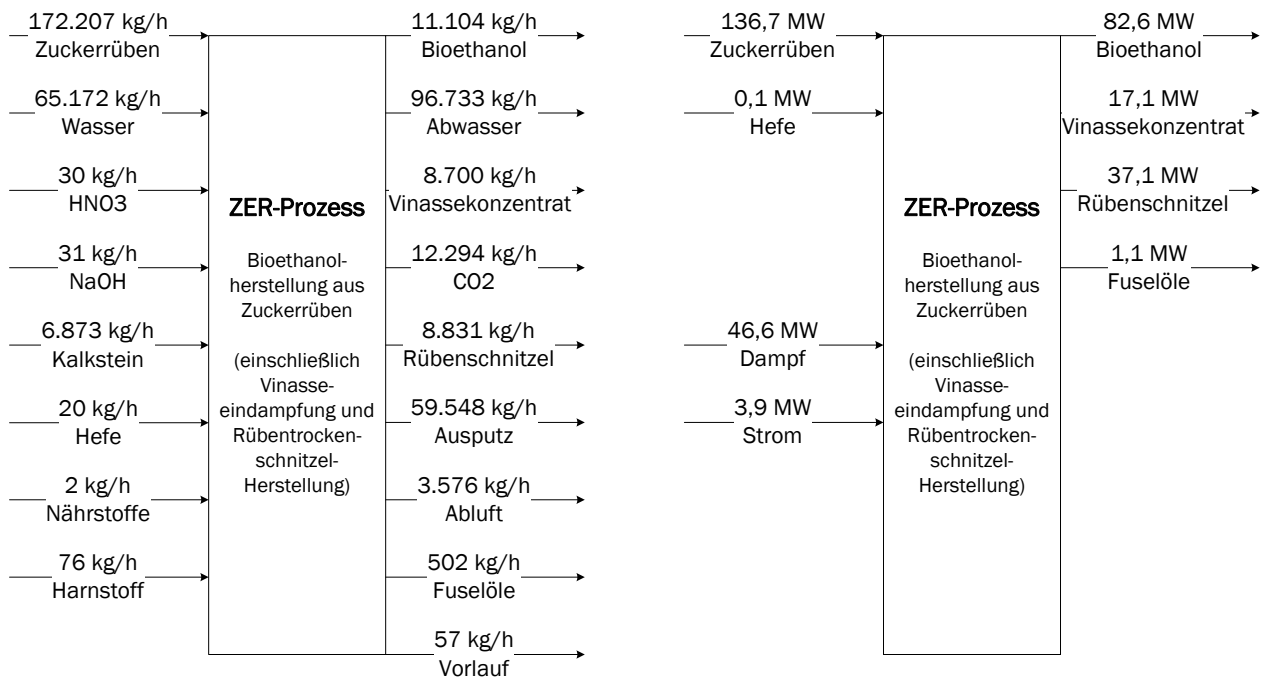


Abbildung 5.6: Globale Massen- und Energiebilanz des Bioethanolkonzeptes aus zuckerhaltigen Rohstoffen (ZER)

5.2 Optimierung der Bioethanolproduktion aus Weizen (WEO)

Für die Produktion von Bioethanol aus Weizen werden drei Optimierungen der in Kapitel 4 beschriebenen Ansätze ausgewählt. Es handelt sich dabei um Optimierungen, die im Rahmen des durchgeführten Workshops von den Vertretern der Bioethanolproduktion sowie von Anlagenbauern als besonders relevant eingestuft wurden. Der hohe organische Anteil in den Nebenprodukten Vinasse und Schlempe führt zu einer guten Vergärbarkeit und ist geeignet, einen Teil des erforderlichen Erdgases zu substituieren. Zudem kann das in hoher Reinheit vorliegende CO₂ vielseitig zur Nutzung in technischen Anlagen der Lebensmittelproduktion sowie in anderen Bereichen eingesetzt werden, wodurch fossiles Kohlendioxid verdrängt wird und entsprechende Gutschriften bei der Bioethanolherstellung anrechenbar sind. Der auf den Kraftstoff entfallende Anteil der THG-Emissionen verringert sich entsprechend. Gegenüber diesen, an den Nebenprodukten ansetzenden Optimierungen, zeichnet sich die mechanische Brüdenverdichtung dadurch aus, dass mit ihr die thermische Effizienz der Anlage gesteigert werden kann, wodurch weniger Erdgas zur Beheizung von Eindampf- und Trocknungsanlagen eingesetzt werden muss. Um die Wirkung der einzelnen Ansätze vergleichen zu können, erfolgt die Betrachtung jedes Ansatzes gesondert, wobei auf die positiven Effekte ihrer Kombination hingewiesen wird.

Ein umfassendes Wärmemanagement zur Verschaltung von internen Wärmequellen mit passenden senken stellt in allen Biokraftstoffproduktionsanlagen einen zentralen Baustein der Prozessoptimierung dar. Es handelt sich hierbei um anlagenspezifische Ansätze, die im Rahmen einer Konzeptsimulation, wie sie hier dargestellt ist, nicht vollständig dargestellt werden können. Auf ihren hohen Einfluss auf die THG-Bilanz des Produktes und die Wirtschaftlichkeit von Biokraftstoffanlagen sei jedoch besonders hingewiesen.

5.2.1 Biogaserzeugung aus Dünnschlempe (WEO_BG)

Die Biogas- / Biomethanproduktion aus Dünnschlempe gehört zu den aussichtsreichsten Optimierungen der Bioethanolproduktion, kann damit doch ein Großteil der Prozesswärme bereit gestellt und darüber der Anteil für die DDG-Trocknung verringert werden. Bei dem untersuchten Ansatz, wie er in Abbildung 5.7 zu sehen ist, werden 80 % des Dünnschlempestroms zur Biogasproduktion eingesetzt, wobei keine Aufreinigung zu Biomethan angenommen wird. Dies liegt darin begründet, dass die Substitution von Erdgas der aufwändigen Biomethanproduktion vorzuziehen und zudem nicht von förderpolitischen Entscheidungen zur Vergütung abhängig ist. Die veranschlagte Biogasanlage besitzt wie auch die Bioethanolanlage eine Jahresbetriebszeit von 8.000 h und wird am gleichen Standort betrieben. Die Errechnung der Biogasausbeute erfolgt nach [220], [221] über folgende Formel:

$$C_a H_b O_c N_d S_e + \left(a - \frac{b}{4} - \frac{c}{2} + \frac{3d}{4} + \frac{e}{2} \right) H_2O$$

$$\rightarrow \left(\frac{a}{2} - \frac{b}{8} + \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} + \frac{e}{4} \right) CO_2 + \left(\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4} + \frac{3d}{8} - \frac{e}{4} \right) CH_4 + dNH_3 + eH_2S$$

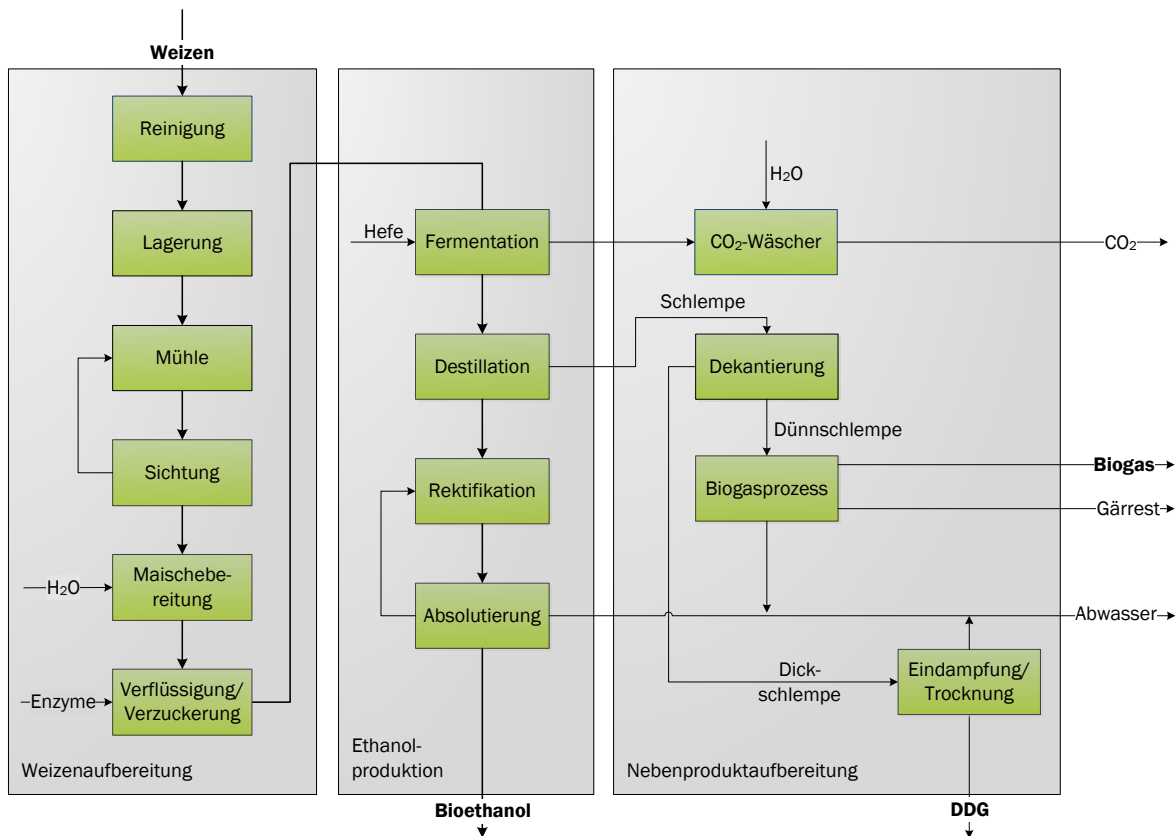


Abbildung 5.7: Blockschaftbild des optimierten weizenbasierten Bioethanolkonzeptes mit Biogaserzeugung aus Dünnschlempe

Da Dünnschlempe im stöchiometrischen Verhältnis zu viel Wasser enthält, wird der Überschuss im Bypass gefahren. Die biochemischen Prozesse laufen im Modell thermophil (55 °C) bei Umgebungsdruck ab. Der anfallende Gärrest wird mechanisch auf einen Restwassergehalt von 20 m.-% abgepresst. Das abgepresste Wasser muss einer Abwasserbehandlung zugeführt werden.

Wird die Dünnschlempe zur Biogasproduktion genutzt, ergibt sich unmittelbar eine Abwertung des Futtermittels von DDGS zu DDG, da die löslichen Bestandteile nicht mehr enthalten sind. Entsprechend verringert sich auch der thermische Energiebedarf für die Trocknung des Futtermittels.

Aus Getreideschlempen entstehen in gängigen Biogasanlagen zwischen 600 und 650 l Biogas pro kg organischer Trockensubstanz der Dünnschlempe mit Methangehalten von bis zu 61 vol.-%. Im untersuchten Modell wird eine Biogasbildungsrate von 660 l/kg oTS ermittelt, wobei das Biogas aus 51,46 vol.-% CH₄, 35,87 vol.-% CO₂, 6,78 vol.-% NH₃ und Spuren von H₂S besteht. Der Wassergehalt beträgt bei 55 °C etwa 5,89 vol.-%. Weitere Details zur Biogaserzeugung aus Schlempen sind in Kapitel 4.7 nachzulesen.

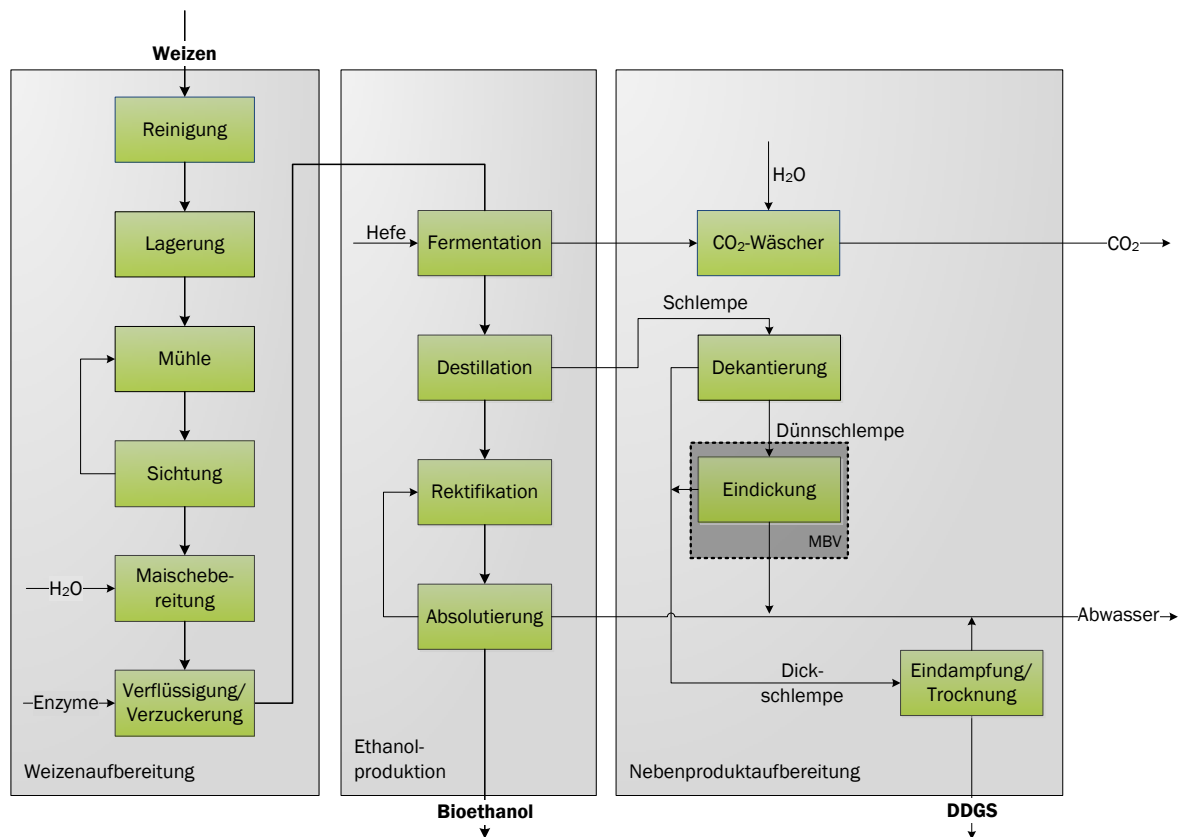


Abbildung 5.8. Blockschaltbild des optimierten weizenbasierten Bioethanolkonzeptes mit mechanischer Brüdenverdichtung

5.2.2 Mechanische Brüdenverdichtung (WEO_MBV)

Die mechanische Brüdenverdichtung (MBV) ist eine Optimierung, die gegenüber den anderen beiden Konzepten einen verhältnismäßig großen Eingriff in bestehende Anlagen erfordert, jedoch die benötigte Erdgasmenge zur Bereitstellung von Prozesswärme senken kann. Die MBV ist bei Weizenethanolanlagen besonders im Bereich der Dünnschlempeeindickung sowie zur Beheizung der Destillations- und Rektifikationskolonnen einsetzbar, da hier die Hauptwärmeabnehmer lokalisiert sind (Abbildung 5.8). In dem beschriebenen Modell wird nur die Eindickung der Schlempe mit einer MBV untersucht. Dabei ist die fünfstufige Anlage, bestehend aus drei Fallfilmverdampfern sowie zwei Zwangsumlaufverdampfern, mit Brüdenverdichtern ausgestattet, welche ein Kompressionsverhältnis von je 2,5 besitzen. Die Ver-

dichtung erfolgt zweistufig mit Radialverdichtern. Durch diese Verschaltung wird eine Temperaturerhöhung von 22 – 23 °C erzielt, die wirtschaftlich gut vertretbar ist (Herstellerangaben Fa. Piller).

5.2.3 CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung (WEO_CO2)

Das in der Hauptfermentationsphase anfallende Kohlendioxid kann mit geringem Aufwand für weitere (technische) Anwendungen bereitgestellt werden. Aufgrund des logistisch hohen Aufwandes und der entstehenden Kosten für die Aufbereitung, Lagerung und den Transport von CO₂ mittels Tankzügen wird die produzierte Menge an flüssigem CO₂ auf unter 5.000 kg/h begrenzt. Der veränderte Aufbau des Modells gegenüber dem Referenzkonzept WER ist der Abbildung 5.9 zu entnehmen.

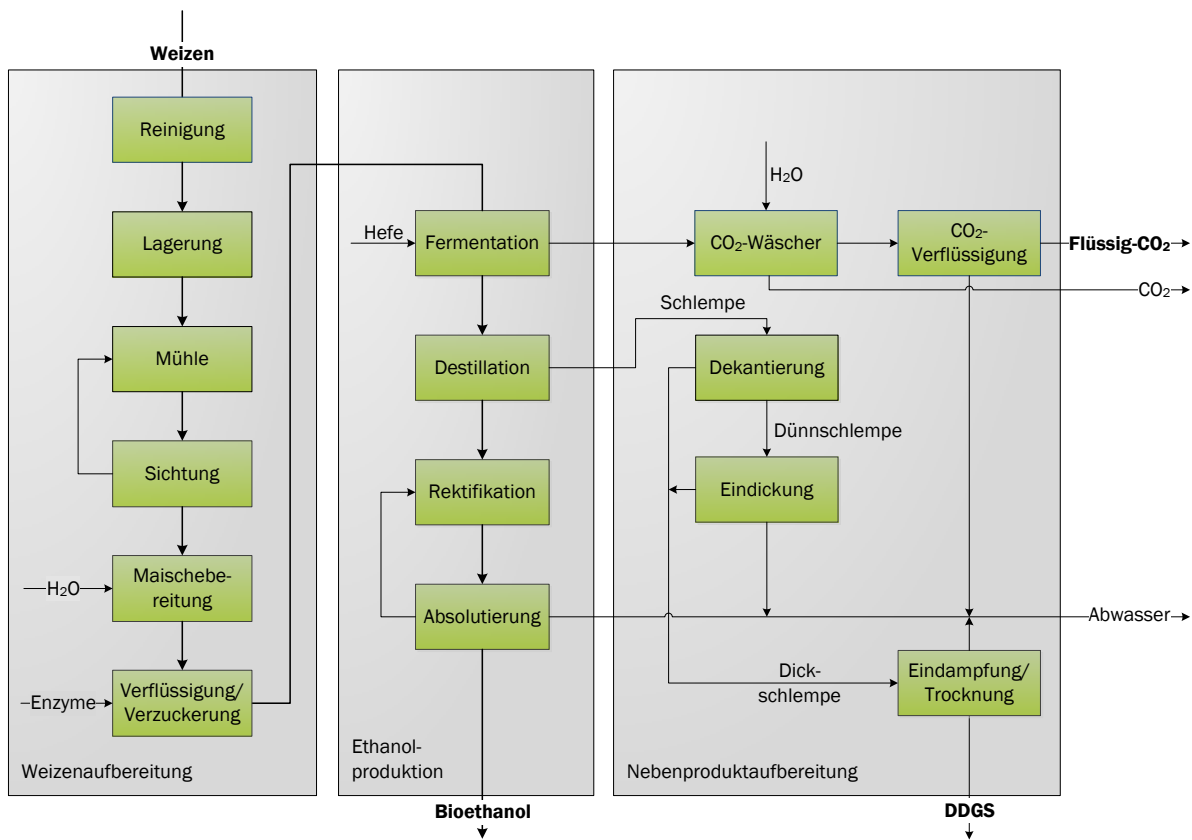


Abbildung 5.9. Blockschaftbild des optimierten weizenbasierten Bioethanolkonzeptes mit CO₂-Rückgewinnung und Verflüssigung

Im Modell wird das Rohgas mit 8 °C kaltem Frischwasser gewaschen und so Reste von Ethanol und andere organische Verbindungen weitestgehend entfernt (vgl. Kapitel 4.2). Aufgrund der begrenzten Kapazität der CO₂-Anlage werden von dem gereinigten Gas 75 m.-% an die Umgebung abgegeben und der Rest von 5.770 kg/h weiter zu 4.551 kg/h Flüssig-CO₂ verarbeitet. Im ersten Schritt wird das Gas zweistufig mit Zwischenkühlung auf 19 bar verdichtet, wobei das anfallende Kondensat der Abwasserbehandlung zugeführt wird. Die Betriebstemperatur der nachfolgenden Anlagenteile (Adsorption, Aktivkohlefilter) liegt bei 40 °C. Im Aktivkohlefilter werden 90 m.-% des Wassers sowie alle weiteren noch im Gas vorhandenen Spurenbestandteile abgetrennt, wobei ein Schlupf von 1 m.-% CO₂ verzeichnet wird. Weitere 10 % Kohlendioxid werden zum Spülen des Filters benötigt. Die sich anschließende Trocknung

entfernt das noch verbleibende Wasser, wobei ein Schlupf von 0,1 m.-% des CO₂ und weitere 10 m.-% zum Spülen angenommen werden. Das so gereinigte Kohlendioxid wird anschließend in einem Kälteprozess verflüssigt, was bei einem Ausgangsdruck von 16 bar bei einer Temperatur von -40 °C geschieht. Das eingesetzte Kältemittel ist Ammoniak, welches dreistufig zwischengekühlt, verdichtet und anschließend wieder entspannt wird.

5.2.4 Ergebnisse (WEO)

Nachfolgend werden die optimierten Bioethanolmodelle (stärkebasiert) miteinander verglichen. Wie auch schon bei den Referenzmodellen in Kapitel 5.1 beschrieben, spielt die individuelle Wärmeverschlaltung der einzelnen Anlagen eine zentrale Rolle bei der Bewertung des spezifischen Energieverbrauchs des Bioethanols und damit der bei seiner Produktion emittierten Treibhausgasemissionen. Eine solche Wärmeverschlaltung kann in einem verallgemeinerten Modell nur unzureichend abgedeckt werden. Eine vergleichende Bilanz der drei Optimierungskonzepte in Abbildung 5.10 zeigt entsprechend nur geringe Änderungen des spezifischen Energiebedarfs gegenüber dem Referenzkonzept WER. Im Vergleich dazu werden die Eingangsmasse des Rohstoffs sowie der sonstigen Hilfs- und Nebenstoffe konstant gehalten.

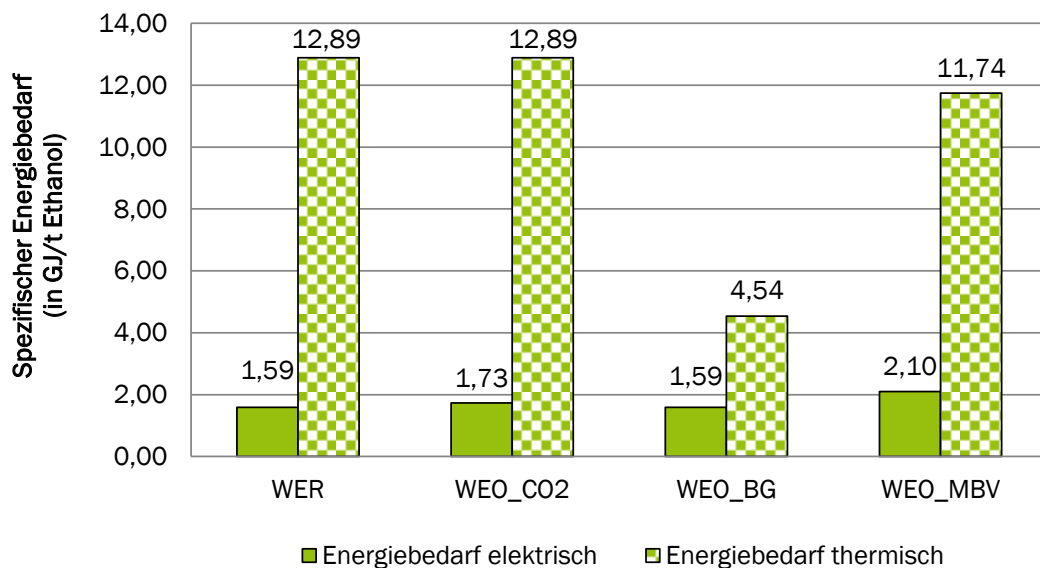


Abbildung 5.10. Spezifischer Energiebedarf der optimierten Bioethanolanlagen aus stärkehaltigen Rohstoffen

Bei der Abscheidung von Kohlendioxid (WEO_CO2) steigt bei konstantem Wärmebedarf die spezifische elektrische Energie um den Betrag, der für die Kompression des Gases und den Betrieb der Kältemaschine benötigt wird. Dieser beträgt ca. 9 %.

Deutliche Reduktionen des Wärmebedarfs sind hingegen bei der anaeroben Vergärung der Dünnschlempe zu sehen, was auf deren entfallende Eindampfung sowie die geringeren Mengen des zu trocknenden Futtermittels (DDG) zurückzuführen ist. Die mechanische Brüdenverdichtung allein, ohne ein optimiertes Wärmekonzept, bringt, wie in der Abbildung zu sehen ist, nur einen um 9 % verringerten Wärmebedarf mit sich, wobei der Strombedarf um immerhin 32 % ansteigt.

Den stärksten verfahrenstechnischen Eingriff in die bestehende Anlage stellt die Brüdenkompression dar, während die Biogaserzeugung ebenso wie die CO₂-Abtrennung und -Aufbereitung vor allem zusätzliche Flächen erfordern. Die erzeugbare Bioethanolmenge ändert sich durch keine der Maßnahmen, nur die Nutzung der Nebenprodukte wird variiert.

5.3 Optimierung der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben (ZEO)

Zur Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse zwischen der zuckerrüben- und der weizenbasierten Bioethanolproduktion kommen nachfolgend die gleichen Optimierungsansätze zum Tragen. Die drei ausgewählten Optimierungen sind:

- anaerobe Vergärung von Rübenschnitzeln und Vinasse zu Biogas,
- mechanische Brüdenverdichtung und
- CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung.

Um die Wirkung der einzelnen Ansätze vergleichen zu können, wird jeder Ansatz nachfolgend gesondert betrachtet.

5.3.1 Biogaserzeugung aus Rübenschnitzeln und Vinasse (ZEO_BG)

Die Ermittlung der Massen- und Energiebilanzen aus der Nutzung von Rübenschnitzeln (auch Pülpe genannt) und Vinasse erfolgte analog der Berechnung in Kapitel 5.2.1. In diesem Falle erfolgt jedoch nicht der Einsatz der gesamten Vinasse, da der hohe Wasseranteil von 97,1 m.-% unverhältnismäßig große Fermenter erfordern würde oder nur eine geringe Raumbelastung möglich wäre. Aus diesem Grund werden lediglich 10 m.-% (ca. 8.500 kg/h) der zur Verfügung stehenden Vinasse mit den feuchten Rübenschnitzeln vergoren. Aufgrund der hohen Zulauftemperatur der frischen Vinasse mit 83,8 °C aus der Destillation und einer Rübenschnitzeltemperatur von 70 °C ist eine Beheizung des Biogasprozesses nicht erforderlich. Um die thermisch sensiblen Prozesse nicht zu stören, muss das Substrat für einen thermophilen Bereich auf 55 °C abgekühlt werden. In Abbildung 5.11 ist der Aufbau des untersuchten Modells dargestellt.

Der Biogasprozess wird in der Simulation mittels eines Yield-Reaktors abgebildet, wobei die produzierten Biogaserträge nach der in Kapitel 5.2.1 dargestellten Buswellschen Gleichung ermittelt werden. Anschließend erfolgt die Trennung der Gasphase vom Gärrest und dem Überschusswasser in einem Flash bei ebenfalls 55 °C und 1 bar Umgebungsdruck. Die Zusammensetzung des Biogases kann der Tabelle 5.13 auf Seite 118 entnommen werden. Aufgrund des hohen Wasseranteils von über 10,9 m.-% ist das Gas nicht direkt in der Brennkammer des Dampferzeugers einsetzbar, sondern muss getrocknet und darüber hinaus entschwefelt werden. Die Entschwefelung wird im Rahmen der Simulation nicht mit untersucht. Durch eine Abkühlung des entstandenen Gases auf 10 °C kann der Wasseranteil bereits erheblich auf 0,7 m.-% (entspricht 0,36 vol.-%) reduziert werden. Damit steigert sich der Methananteil von 52,8 auf 56,8 vol.-%. Das abgeführte Kondensat gelangt in die Abwasseraufbereitung.

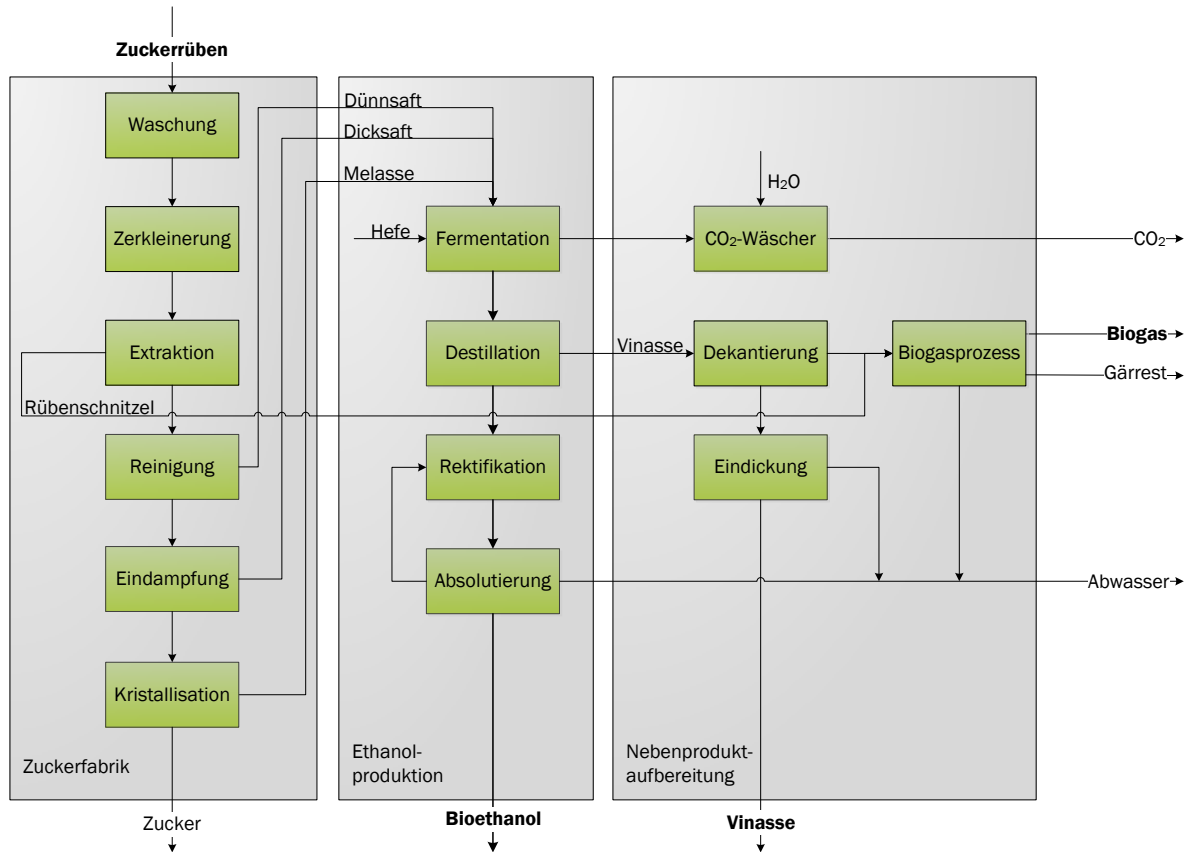


Abbildung 5.11: Blockschaltbild der optimierten zuckerrübenbasierten Bioethanolanlage mit Biogaserzeugung aus Vinasse und Rübenschnitzeln

Insgesamt kann in diesem Prozess (unter Berücksichtigung eines Schlupfes von 0,2 % des produzierten Biogases) 682,1 m³ i. N. / t oTS trockenes Biogas erzeugt werden. Mit dem genannten Methangehalt ergibt sich ein Methanertrag von 370,2 m³ i. N. / t oTS. Im Vergleich dazu ergibt die reine Vergärung von frischen Rübenpressschnitzeln einen Biogasertrag von 430 m³ / t oTS [206].

Bezogen auf den feuchten Zustand ergibt sich ein Volumenstrom von 6.351,5 m³ i. N. / h, der zur Wärmebereitstellung genutzt werden kann. Der darüber hinaus entstehende Gärrest enthält in seiner Zusammensetzung die in Tabelle 5.13 genannten Elemente. Um den Gärrest, der viel Wasser enthält, transportwürdig zu machen, wird in einem Separator noch eine Eindickung auf einen TS-Gehalt von 25 m.-% vorgenommen. Insgesamt wird dem Prozess ein Eigenenergieverbrauch von 5 % zugrunde gelegt.

Tabelle 5.13: Zusammensetzung des Biogases und Gärrestes im Modell ZEO_BG

Biogas-zusammensetzung	Anteil	Gärrest-zusammensetzung	Anteil
Methan	56,440 vol.-%	Kohlenstoff	46,75 m.-% TS
Kohlendioxid	39,787 vol.-%	Wasserstoff	7,48 m.-% TS
Wasserdampf	10,66 vol.-%	Sauerstoff	36,93 m.-% TS
Ammoniak	2,7039 vol.-%	Stickstoff	4,63 m.-% TS
Schwefelwasserstoff	27,5 ppmv	Asche (Calcium)	4,22 m.-% TS

5.3.2 Mechanische Brüdenverdichtung (ZEO_MBV)

Für die Vergleichbarkeit der Bioethanolkonzepte mit Brüdenverdichtung wird auch in diesem Fall der Ansatz der mechanischen Brüdenverdichtung gewählt, wenngleich nach den in Kapitel 4.5 beschriebenen Kriterien eine thermische Brüdenverdichtung mit Dampf ebenfalls aussichtsreich auf signifikante Wärmeeinsparungen wäre. Abbildung 5.12 veranschaulicht den Aufbau des untersuchten Modells.

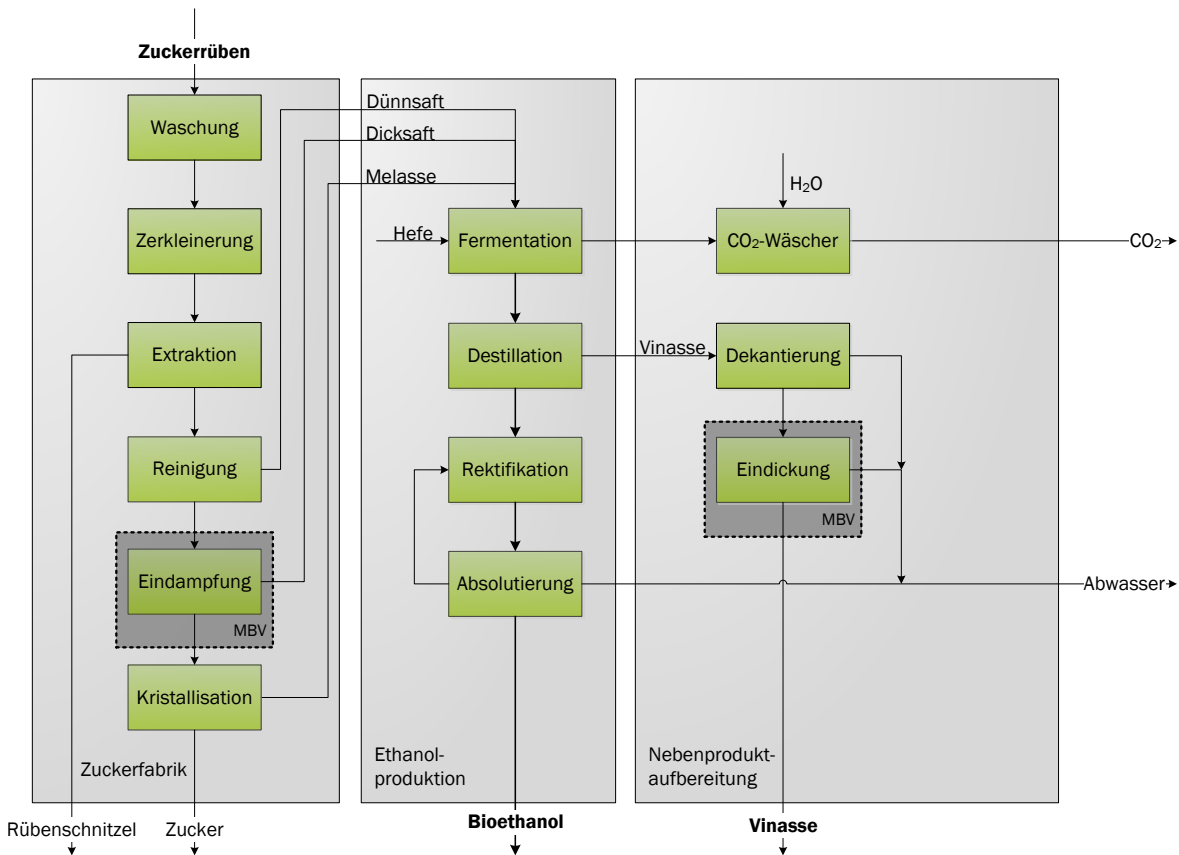


Abbildung 5.12: Blockschaubild der optimierten zuckerrübenbasierten Bioethanolanlage mit mechanischer Brüdenverdichtung

Die Brüdenverdichtung bietet sich bei der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben an zwei Stellen im Prozess besonders an. Zum einen ist die Eindickung des Dünnsaftes zu Dicksaft (Zuckerfabrik) mit hohem Dampfbedarf verbunden, zum anderen ist die Eindickung der Vinasse besonders energieintensiv. An beiden Stellen wird im Modell eine zweistufige Brüdenverdichtung mittels Radialkompressoren und einem jeweiligen Verdichtungsverhältnis von 2,5 angenommen.

In der Dicksaftproduktion werden die nach einer Kaskade von vier Fallfilmverdampfern entstehenden Brüden eingesetzt, zunächst um das Zweieinhalbfache verdichtet und 60 m.-% über eine zweite Verdichterstufe der letzten Verdampfereinheit zugeführt. Der verbleibende Teil gelangt ebenfalls über eine zweite Verdichterstufe zur Produktvorwärmung des ersten Fallfilmverdampfers und wird dort kondensiert. Die kondensierten Brüden aller Verdampferstufen werden anschließend gesammelt und dienen ebenfalls der Produktvorwärmung.

In der Eindickung der Vinasse kommen ebenfalls der abgedampfte Brüden aus dem vierten Verdampfer zum Einsatz, um über eine zweistufige Kompression der internen Vorwärmung zu dienen. Der größere Teil (ebenfalls 60 m.-%) wird in diesem Fall über eine zweite Verdichterstrecke zu zwei Verdampfern (Zwangsumlauf) geleitet und zu gleichen Teilen aufgeteilt. Der kleinere Teil wird wiederum verdichtet und an einem Vorwärmer kondensiert. Die anfallenden Kondensate der ersten und der fünften Stufe werden aufgrund ihres hohen Temperaturniveaus zur Produktvorwärmung vor der ersten Stufe genutzt, die anderen Kondensate werden direkt ins Abwasser geleitet.

5.3.3 CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung (ZEO_CO2)

Das Modell der CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung (ZEO_CO2) unterscheidet sich nicht von dem, welches für die optimierte Weizenethanolanlage WEO_CO2 bereits in Kapitel 5.2.3 vorgestellt wurde. So wird auch hier die abzutrennende Menge an flüssigem CO₂ auf unter 5.000 kg/h (4.551 kg/h) limitiert. Den Aufbau des untersuchten Modells zeigt Abbildung 5.13.

5.3.4 Ergebnisse (ZEO)

Im folgenden Abschnitt werden die optimierten Bioethanolmodelle (zuckerbasiert) miteinander verglichen. Wie auch schon bei den Referenzmodellen in Kapitel 5.1 beschrieben, spielt die individuelle Wärmeverschlaltung der einzelnen Anlagen eine zentrale Rolle bei der Bewertung des spezifischen Energieverbrauchs des Bioethanols und damit der bei seiner Produktion emittierten Treibhausgasemissionen. Eine solche Wärmeverschlaltung kann in den verallgemeinerten Modellen nur unzureichend abgedeckt werden.

Die Gegenüberstellung des elektrischen und thermischen Wärmebedarfs aller drei Optimierungskonzepte in Abbildung 5.14 zeigt ebenfalls nur geringe Änderungen gegenüber dem Referenzkonzept ZER. Sämtliche eingehende Stoffströme (Zuckerrüben, Hefen, Kalkstein etc.) werden für die Vergleichbarkeit konstant gehalten.

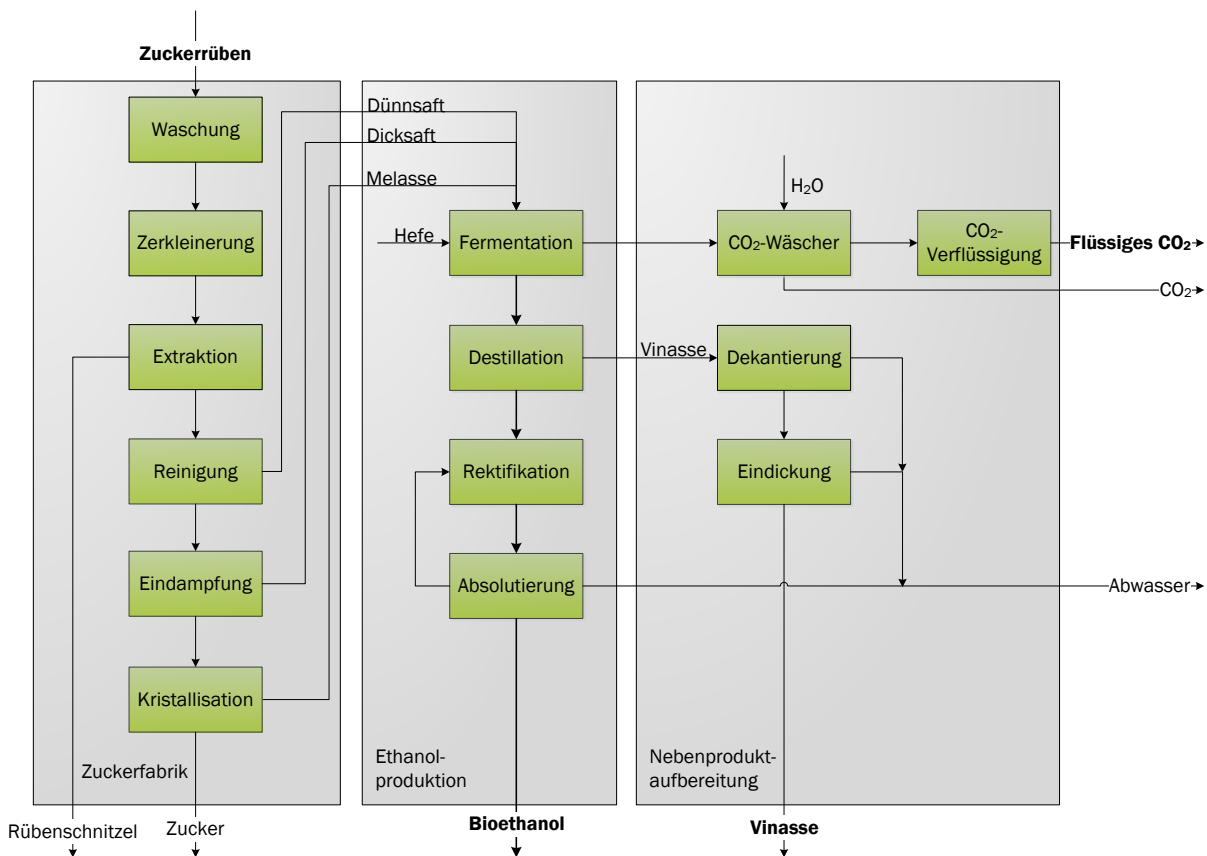


Abbildung 5.13: Blockschaftbild der optimierten zuckerrübenbasierten Bioethanolanlage mit CO₂-Rückgewinnung und Verflüssigung

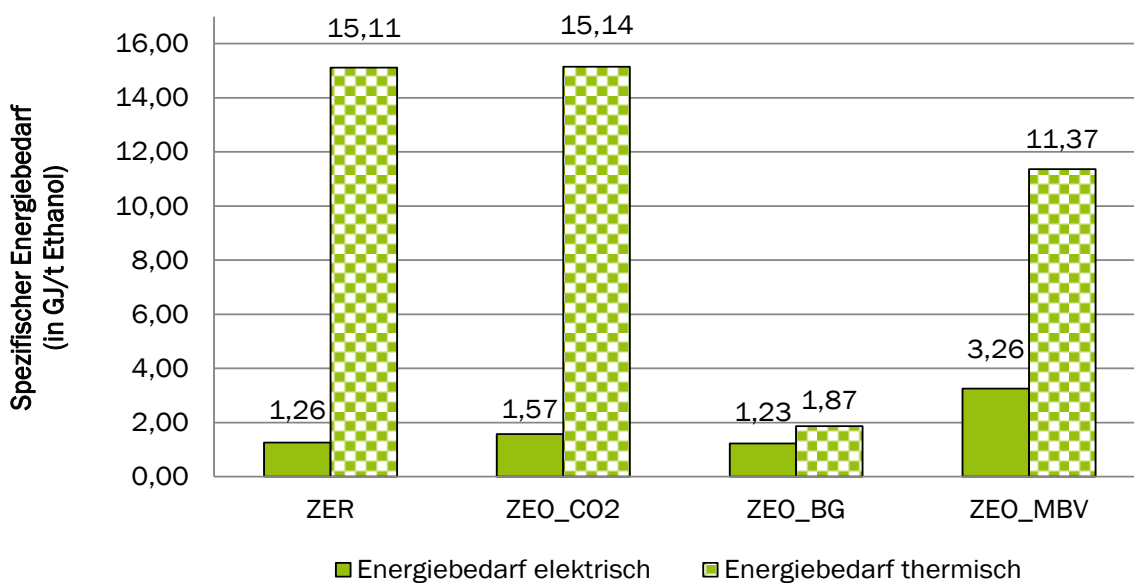


Abbildung 5.14: Spezifischer Energiebedarf der optimierten Bioethanolanlagen aus Zuckerrüben

Bei der Abscheidung von Kohlendioxid (ZEO_CO2) steigt bei nahezu konstantem Wärmebedarf die spezifische elektrische Energie, die für die Kompression des Gases und den Betrieb der Kältemaschine benötigt wird, um immerhin 24,6 % an.

Die Reduktionen des Wärmebedarfs bei der Vergärung der Vinasse sowie der abgepressten Rübenschnitzel hingegen ist eher gering, da nach wie vor 90 m.-% der Vinasse eingedampft werden. Entfallen kann jedoch die Trocknung der Rübenschnitzel, deren Einfluss auf den Gesamtprozess eher eine untergeordnete Rolle spielt. Die über die Verbrennung des Biogases bereitgestellte Wärme beläuft sich auf 12,86 GJ / t Ethanol.

Die mechanische Brüdenverdichtung, die bei dem auf Zuckerrüben basierenden Konzept an zwei Stellen eingesetzt wird (vgl. Kapitel 5.3.2), bewirkt deutliche Erdgas-Einsparmöglichkeiten gegenüber dem Referenzkonzept. Der Wärmebedarf sinkt in dem Modell um 25 % auch ohne ein spezielles Wärmekonzept. Dafür steigt der Strombedarf allerdings auf mehr als das Zweieinhalbfache (+159 %) an.

Neben den betrachteten Optimierungen lassen sich in Zuckerfabriken zudem noch folgende Ansätze zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit und der Treibhausgasbilanz verfolgen [76]:

- ständige Verbesserung von Mess- und Regeltechnik,
- Nutzung von KWK-Prozessen und der Einspeisung des Überschussstroms,
- Einsatz von Dampfturbinen,
- Optimierung des Wassermanagements (Reinigung des Wassers am Standort und z. B. Rückführung in den Rübenwaschvorgang),
- Verbesserung der Abpressung der Rübenschnitzel → Einsparung von Verdampferleistung.

6 THG-Emissionen bei der Bioethanolherstellung

Für die in Kapitel 5 beschriebenen Konzepte zur Bioethanolbereitstellung werden Treibhausgasbilanzen erstellt und darauf basierend die entsprechenden THG-Minderungspotenziale gegenüber einer fossilen Referenz ermittelt.

6.1 Annahmen und Rahmenbedingungen

Die THG-Bilanzen der Bioethanolbereitstellung wurden gemäß der Methode der Biokraft-NachV erstellt (Kapitel 1.2.2). Im Folgenden werden die spezifischen Annahmen und Rahmenbedingungen für die THG-Bilanzierung der Bioethanolproduktion dargestellt.

6.1.1 Bilanzgrenzen

Der Bilanzierungsrahmen für die Biokraftstoffbereitstellung im Rahmen der betrachteten Konzepte umfasst die gesamte Prozesskette bis zur Bereitstellung des Biokraftstoffes frei Tankstelle, wie in Abbildung 6.1 dargestellt. Die Prozesskette beginnt beim Anbau der Biomasse bzw. bei der Rohstoffbereitstellung, d. h. bei den landwirtschaftlichen Prozessen des Rohstoffanbaus.

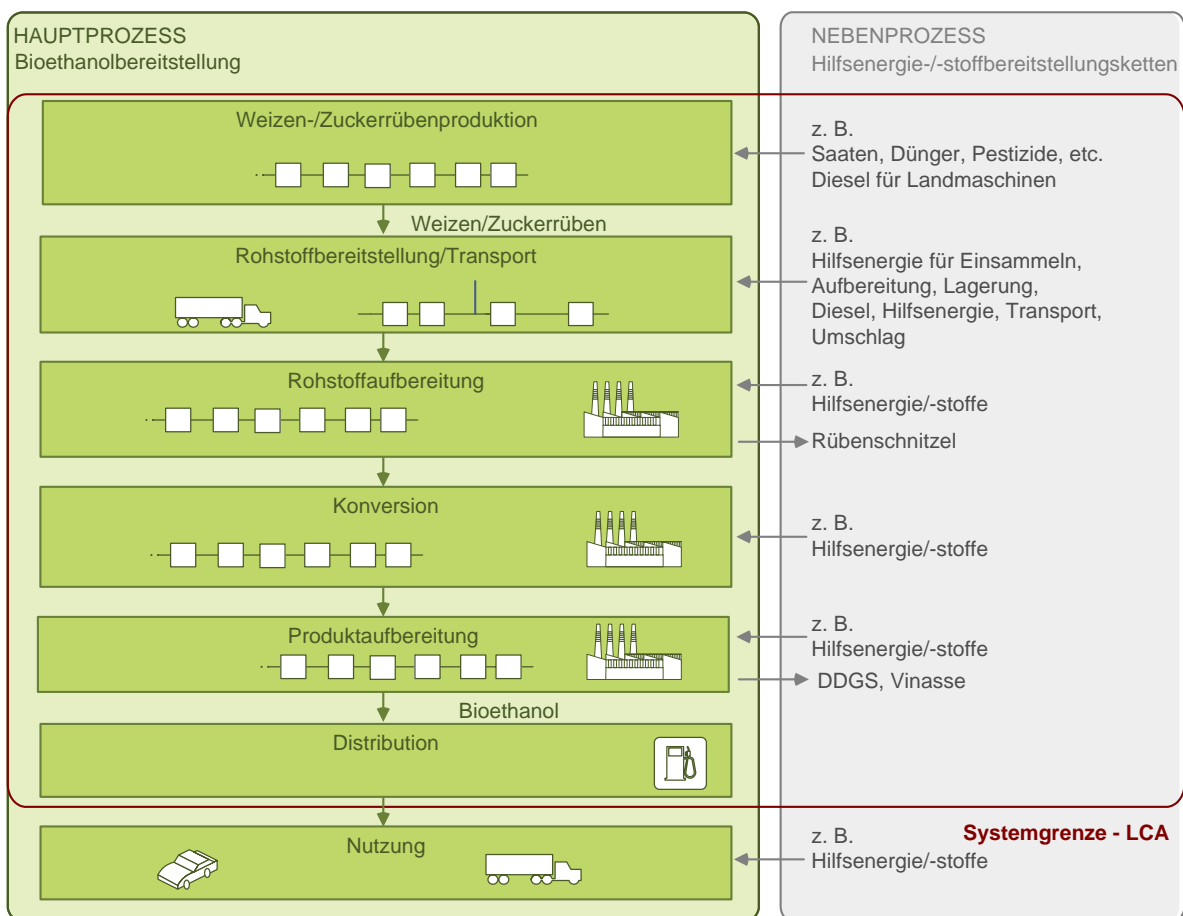


Abbildung 6.1: Systemgrenzen der THG-Bilanzierung für einen Bioethanolprozess nach Biokraft-NachV

6.1.2 Berücksichtigung von Nebenprodukten

Ein zentraler Aspekt der Ökobilanzierung ist die Berücksichtigung von Nebenprodukten. Gemäß Biokraft-NachV werden Nebenprodukte mittels energetischer Allokation berücksichtigt. Das bedeutet, dass die bis zur Produktion des Nebenproduktes anfallenden Emissionen und Aufwendungen zwischen dem Haupt- und dem Nebenprodukt nach Maßgabe ihres Energiegehalts (unterer Heizwert) aufgeteilt werden. Abweichend zu diesem Vorgehen wird u. a. der Umgang mit abgeschiedenem CO₂ geregelt. So ist es laut Biokraft-NachV möglich, für abgeschiedenes Kohlendioxid aus Biomasse eine Gutschrift zu vergeben, sofern dieses CO₂ fossiles CO₂ für gewerbliche Erzeugnisse und Dienstleistungen ersetzt. Die vermiedenen Emissionen können in ihrer Höhe äquivalent dem System gutgeschrieben werden. Die nachfolgende Tabelle 6.1 enthält die Nebenprodukte der Bioethanolproduktion und deren Berücksichtigung nach Biokraft-NachV.

Tabelle 6.1: Nebenprodukte der Bioethanolproduktion und deren Berücksichtigung nach Biokraft-NachV

Nebenprodukte	Deklaration nach Biokraft-NachV	Allokation	
		Berücksichtigung	Verfahren
Rübenschnitzel (Pülpe)	Nebenprodukt	Ja	Nach unterem Heizwert
Vinasse	Nebenprodukt	Ja	Nach unterem Heizwert
DDGS	Nebenprodukt	Ja	Nach unterem Heizwert
CO ₂	Nebenprodukt	Ja	Gutschrift

Infrastrukturelle Aufwendungen sind in den Betrachtungen nicht enthalten. Das heißt, dass Emissionen, die bei der Errichtung der technischen Anlagen etc. entstehen, nicht in die Berechnungen einfließen.

6.1.3 Sachbilanz

Die Sachbilanz dient dazu, alle relevanten Input- und Outputströme der mit der Bereitstellung des Biokraftstoffs verbundenen Prozesse zu erfassen. Diese enthalten Energie- und Rohstoffinputs, den Einsatz von Hilfs- und Betriebsstoffen, Produkte und Nebenprodukte, Abfall sowie Emissionen in die Luft, Wasser und in den Boden. Die erstellten THG-Bilanzen für die Bioethanolbereitstellung basieren im Wesentlichen auf den in den Kapiteln 5.1.2 und 5.1.4 vorgestellten Simulationsergebnissen und den Hintergrunddaten der Biokraft-NachV Standardwerte. Diese werden dem BioGrace GHG calculation tool [222] entnommen. Dieses Tool folgt der Methode der Biokraft-NachV und erlaubt für alle Prozessschritte für vordefinierte Konversionsmodelle die THG-Bilanzierung sowohl auf der Basis der in Anhang 2 der Biokraft-NachV enthaltenen Standardwerte als auch auf Basis individueller Daten zu erstellen. Des Weiteren findet die international anerkannte ecoinvent-Datenbank für Ökoinventare Version 2.1 [223] Anwendung. Nachfolgende Tabelle 6.2 beschreibt die Sachbilanzdaten der einzelnen Prozessschritte bezüglich ihrer Datenbasis.

Tabelle 6.2: Datenquellen für die THG-Bilanzierung

Prozessschritt	Stoff- und Energieströme	Emissionen aus der Bereitstellung der Hilfs- und Betriebsstoffe
Rohstoffbereitstellung (Weizen- und Zuckerrübenproduktion)	BioGrace	BioGrace
Konversion / Verarbeitung	Simulationsergebnisse (vgl. Kapitel 5.1.2 und 5.1.4)	BioGrace, ecoinvent, UBA
Transport / Distribution	BioGrace	BioGrace

Für die Strombereitstellung wird der Erzeugungsmix des deutschen Kraftwerkparcs angesetzt. Die Zusammensetzung des Erzeugungsmixes (siehe Tabelle 6.3) und die entsprechenden Emissionsfaktoren entstammen der Veröffentlichung des Umweltbundesamtes (UBA) zur Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommixes [224].

Tabelle 6.3: Anteil der Energieträger an der Bruttostromerzeugung 2012, nach [224]

Erzeugungsmix des öffentlichen Kraftwerkparcs nach Energieträger 2012	Anteil in %
Braun- und Steinkohle	45
Erdgas inkl. sonstige Gase	11
Atomkraftwerk	16
Erneuerbare Energien	22
Sonstige	6

6.1.4 Wirkungsabschätzung

In der Phase der Wirkungsabschätzung erfolgt eine Auswertung der Sachbilanzdaten hinsichtlich der potenziellen Umweltwirkungen. Dazu werden die Sachbilanzdaten spezifischen Wirkungskategorien zugeordnet, mit Hilfe von Charakterisierungsfaktoren aggregiert und bezüglich einer Referenzsubstanz beschrieben. Für die Bewertung der Modelle zur Bioethanolproduktion wurde der aufgeführte Wirkungsindikator „Treibhausgasemissionen“ betrachtet.

Treibhausgasemissionen: Die THG-Emissionen für die Wasserstoffbereitstellung werden nach der IPCC-Methode [225] berechnet und mit Hilfe von Charakterisierungsfaktoren als CO₂-Äquivalent dargestellt. Entsprechend der IPCC-Methode werden prozessbedingte biogene CO₂-Emissionen nicht in die Berechnung mit einbezogen, da davon ausgegangen wird, dass die Biomasse die gleiche Menge an CO₂ während des Wachstums aus der Luft aufgenommen hat.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Wirkungsabschätzung dargestellt und diskutiert.

6.2 THG-Bilanzen der Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (WER+WEO)

Die Treibhausgasbilanz für die Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen wurde entsprechend der vorgestellten Methodik der Biokraft-NachV erstellt. Die nachfolgende Abbildung 6.2 gibt einen Überblick über die Gesamt-THG-Emissionen des in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Referenzkonzeptes (WER) und der in Kapitel 5.2 aufgeführten optimierten Konzepte (WEO_CO2, WEO_BG, WEO_MBV). Die Gesamt-THG-Emissionen des Referenzkonzeptes in Höhe von 47 g CO₂-Äq. / MJ werden im Wesentlichen von den mit der Rohstoffbereitstellung (Weizenproduktion) und der Verarbeitung (Rohstoffaufbereitung bis Produktaufbereitung) verbundenen Emissionen verursacht. Die auf der Grundlage der Sachbilanzdaten für den entsprechenden Teilstandardwert der Weizenproduktion errechneten THG-Emissionen werden hauptsächlich vom Dieseleinsatz in landwirtschaftlichen Maschinen und dem Einsatz von Düngemitteln beeinflusst. Besonders groß ist der Anteil der klimarelevanten Emissionen, die aus der Stickstoffanwendung kommen. THG-Emissionen entstehen hier bei der Düngemittelproduktion und als bodenbürtige Feldemissionen infolge der Stickstoffapplikation. Die Gesamt-THG-Emissionen der optimierten Konzepte sind mit 43 – 47 g CO₂-Äq. / MJ nur geringfügig niedriger als die Emissionen des Referenzkonzeptes. Signifikante Unterschiede zwischen den Konzepten zeigen sich bei den Verhältnissen der Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung zu denen aus der Verarbeitung. Diese sind in erster Linie auf die Variation der Nebenproduktnutzung und Berücksichtigung zurückzuführen. Auf die Bewertung von Nebenprodukten und deren Einfluss auf die THG-Bilanz wird an späterer Stelle des Berichts ausführlicher eingegangen.

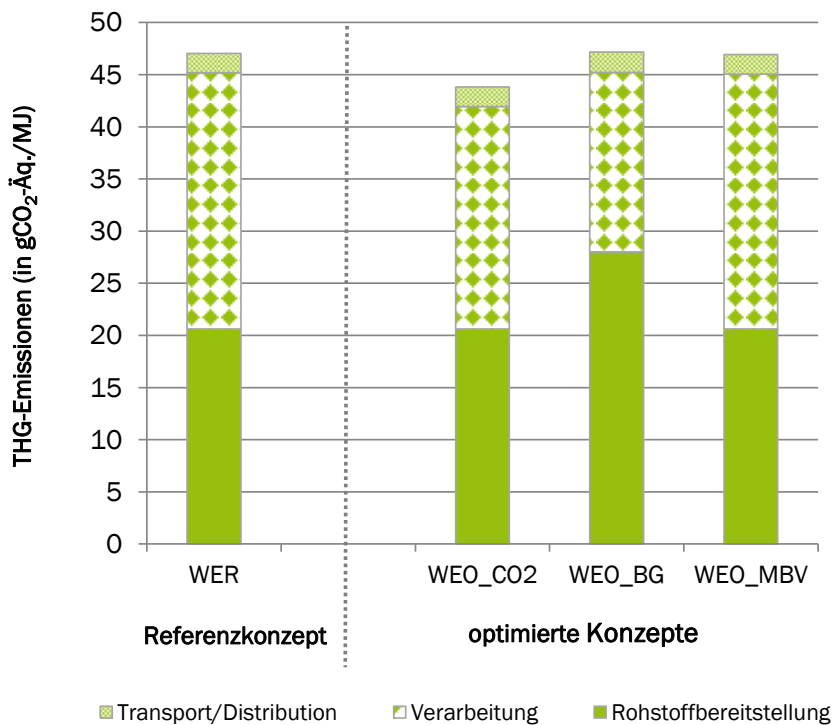


Abbildung 6.2: Spezifische Gesamt-THG-Emissionen der Modelle für die Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

Über alle Konzepte sind neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung die Emissionen aus der Rohstoffverarbeitung hauptsächlich für die Gesamt-THG-Emissionen verantwortlich. Eine detaillierte Darstellung der verarbeitungsbedingten Emissionen gibt Abbildung 6.3.

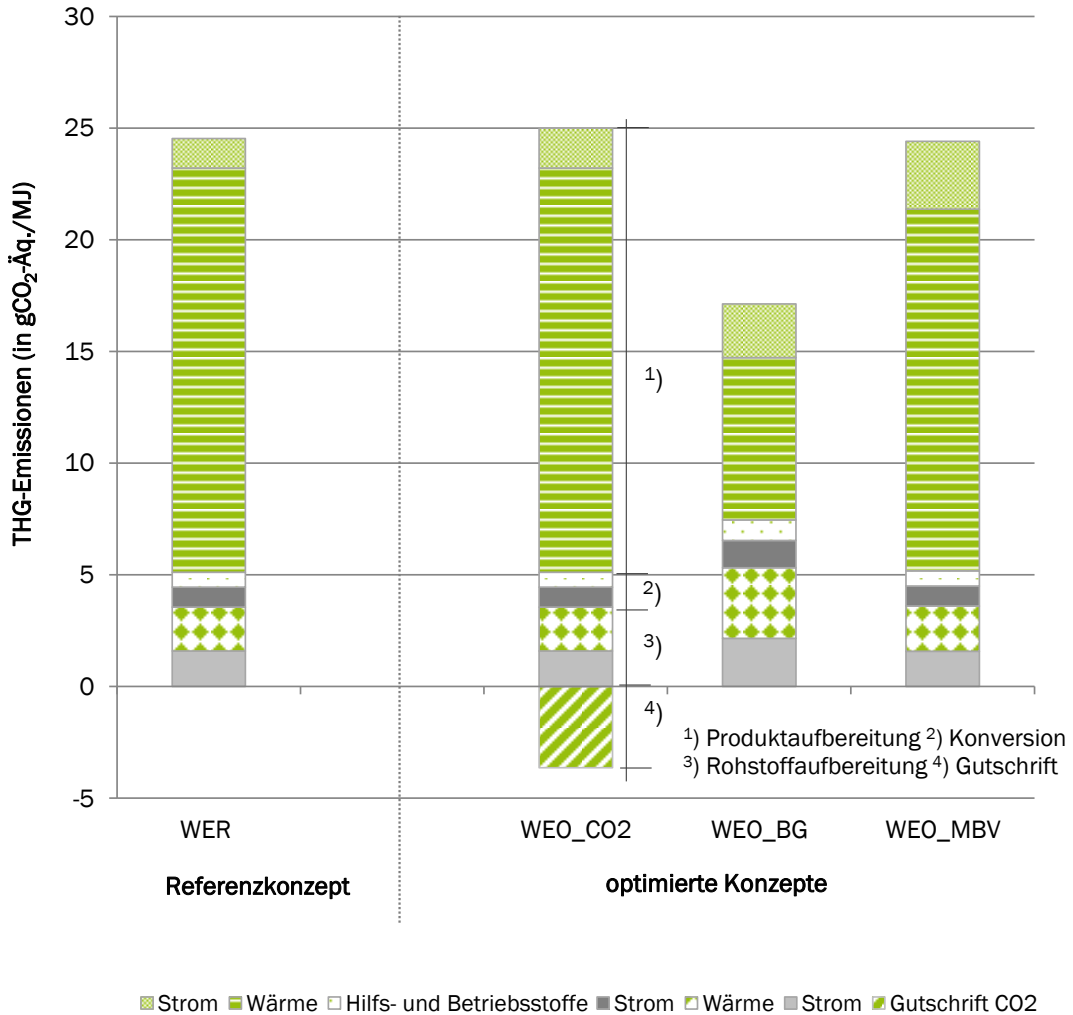


Abbildung 6.3: Spezifische THG-Emissionen bei der Rohstoffverarbeitung in den einzelnen Modellen für die Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

Die mit den Verarbeitungsprozessen Rohstoffaufbereitung, Konversion und Produktaufbereitung verbundenen Emissionen liegen für das Referenzkonzept bei 24,6 g CO₂-Äq. / MJ und für die optimierten Modelle mit 17 – 24 g CO₂-Äq. / MJ zum Teil deutlich darunter. Über alle Konzepte stellt sich der Wärmebedarf der Produktaufbereitung als am THG-intensivsten dar. Die hohen THG-Emissionen sind auf die Verbrennung fossilen Erdgases zur Wärmebereitstellung zurückzuführen.

Im Folgenden werden die Unterschiede der verarbeitungsbedingten Emissionen der optimierten Konzepte zu denen des Referenzkonzepts erläutert.

Beim Konzept WEO_CO2 liegt der Emissionswert mit 21 g CO₂-Äq. / MJ unter dem des Referenzwertes. Dies ist in erster Linie der Verflüssigung eines CO₂-Teilstroms und dessen Berücksichtigung als Nebenprodukt geschuldet. Der Annahme folgend, dass das CO₂ auf fossile Brennstoffe zurückgehendes Koh-

lendioxid für gewerbliche Erzeugnisse und Dienstleistungen substituiert, werden dem System die damit vermiedenen Emissionen gutgeschrieben (im negativen Bereich der y-Achse abgetragen). Der leicht erhöhte Strombedarf für die Verdichtung des Gases (oberstes Balkensegment) hat in diesem Fall nur einen geringen Einfluss auf die Verarbeitungsemissionen.

Die signifikantesten Unterschiede weisen die Emissionen der Verarbeitungsprozesse des Konzeptes WEO_BG gegenüber denen des Referenzkonzeptes auf. Die deutlich geringeren Emissionen aus der Wärmebereitstellung für die Produktaufbereitung sind auf die Vergärung eines Teilstroms der Schlempe in einer Biogasanlage zurückzuführen. Das durch die anaerobe Fermentation der Schlempe entstehende Biogas ersetzt zum Teil das ursprünglich für die Wärmebereitstellung eingesetzte Erdgas und vermeidet somit einen Teil der aus der Verbrennung entstehenden fossilen Kohlendioxidemissionen.

Die verarbeitungsbedingten Emissionen des Konzeptes WEO_MBV sind in deren Höhe zwar nahezu identisch mit denen des Referenzkonzeptes, jedoch ergeben sich deutliche Unterschiede in deren Zuordnung. Während die Emissionen aus der Wärmebereitstellung aufgrund einer effektiveren Wärmenutzung und damit verbunden einem reduzierten Dampfbedarf geringer ausfallen, sind in Folge des erhöhten Strombedarfs die mit dem Einsatz von Netzstrom verbundenen Emissionen deutlich höher. Ursächlich für die klimarelevanten Emissionen ist hier die Verbrennung fossiler Energieträger, die einen relativ hohen Anteil am Erzeugungsmix des deutschen Kraftwerkparks ausmacht (siehe auch Tabelle 6.3).

Einfluss des Allokationsverfahrens auf die Gesamt-THG-Emissionen Wie bereits erwähnt, ist der Umgang mit Nebenprodukten ein zentraler Aspekt der Ökobilanzierung. Gemäß den Vorgaben der Biokraft-NachV werden Nebenprodukte mittels energetischer Allokation berücksichtigt. Im Falle des Referenzkonzeptes (WER) findet zum Beispiel eine Allokation zwischen dem Nebenprodukt DDGS und dem Hauptprodukt Ethanol statt. Das bedeutet, dass alle bis einschließlich der Produktaufbereitung anfallenden Aufwendungen zwischen diesen beiden Produkten unter der Maßgabe des unteren Heizwertes aufgeteilt werden. Der Allokationsfaktor beträgt für das Ethanol im Referenzkonzept 52 %. Aufwendungen aus den Prozessen Weizenanbau, Transport des Weizens zur Konversionsanlage, Rohstoffaufbereitung, Konversion und Produktaufbereitung werden zu 52 % dem Ethanol zugewiesen, die Distribution zu 100 %. Abbildung 6.4 zeigt in einer vergleichenden Darstellung den Einfluss der Allokation auf die Gesamt-THG-Bilanz der betrachteten stärkebasierten Bioethanolkonzepte.

Neben der Allokation nach unterem Heizwert gibt die Biokraft-NachV abweichende Regelungen für spezielle Nebenprodukte vor. So kann für biogenes CO₂ aus dem Biokraftstoffproduktionsprozess das nachweislich fossile Kohlendioxid für gewerbliche Erzeugnisse und Dienstleistungen substituiert und eine Gutschrift für die so vermiedenen Emissionen vergeben werden, wie im Fall des WEO_CO2-Konzeptes geschehen. Hier wurden dem Prozess Emissionen in Höhe des abgeschiedenen verflüssigten CO₂ gutgeschrieben. In Verbindung mit der bereits für das Referenzkonzept beschriebenen Allokation zwischen den Produkten DDGS und Ethanol führt diese Gutschrift zu geringeren Gesamt-THG-Emissionen im Vergleich zu den Gesamt-THG-Emissionen des Referenzkonzeptes. In ähnlicher Höhe wie der THG-Wert des Referenzkonzeptes befinden sich die Gesamt-THG-Emissionen des Konzeptes WEO_MBV. Hier gibt es keine Unterschiede bezüglich der Allokationsverfahren und dimensionen. Für das Konzept WEO_BG hat die Allokation augenscheinlich keinen so großen Einfluss auf das Ergebnis wie auf die Ergebnisse der bereits beschriebenen Konzepte. Dies ist in erster Linie der Tatsache geschuldet, dass ein Teilstrom der Schlempe in eine Biogasanlage geleitet wird und nicht zur Produktion

des DDGS zur Verfügung steht. Durch die geringere Produktion des DDGS erhöht sich im Vergleich zu den anderen Konzepten der Allokationsfaktor für Ethanol auf ca. 70 %.



Abbildung 6.4: Vergleich der allozierten (m. A.) und nicht-allozierten (o. A.) Gesamt-THG-Emissionswerte der Modelle für die Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

6.3 THG-Minderungspotenzial der Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen (WER + WEO)

Als Folge der politisch und gesellschaftlich kontrovers geführten Diskussion um den vermehrten Einsatz von Bioenergie, insbesondere von Biokraftstoffen und der Gefahr daraus resultierender negativer Umwelteffekte, wurden in der Biokraft-NachV Nachhaltigkeitsstandards für Biokraftstoffe und flüssige Biobrennstoffe definiert. Den Vorgaben der Biokraft-NachV folgend, untergliedern sich die Nachhaltigkeitsanforderungen grob in drei Teilbereiche. So darf Biomasse, die zur Herstellung von Biokraftstoffen verwendet wird, nicht von Flächen stammen, die von besonderer Bedeutung für den Erhalt der biologischen Vielfalt sind bzw. über einen hohen Kohlenstoffbestand verfügen. Neben den Anforderungen an den Schutz natürlicher Flächen ist die nachhaltige landwirtschaftliche Bewirtschaftung nach „Cross Compliance“ ein verbindliches Nachhaltigkeitskriterium. Drittes Kriterium und Kernpunkt der Nachhaltigkeitsanforderungen ist die Treibhausgasbilanz der Biokraftstoffe. Demnach müssen Biokraftstoffe, unterschiedlichen Zeithorizonten entsprechend, ein festgelegtes Treibhausgasminderungspotenzial

gegenüber einem fossilen Referenzwert aufweisen. Die Anforderungen an die THG-Minderung gelten ab Umsetzung der Richtlinie.

Die Abbildung 6.5 zeigt die anhand der erstellten THG-Bilanzen ermittelten Minderungspotenziale für Konzepte zur Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen gegenüber dem in der Biokraft-NachV festgelegten fossilen Referenzwert. Es zeigt sich, dass alle drei Anlagenkonzepte das für das Jahr 2015 gültige Minderungsziel von 35 % erreichen. Sie verfehlen jedoch die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 teilweise knapp und dürften zu diesem Zeitpunkt nicht auf die Biokraftstoffquote angerechnet werden.

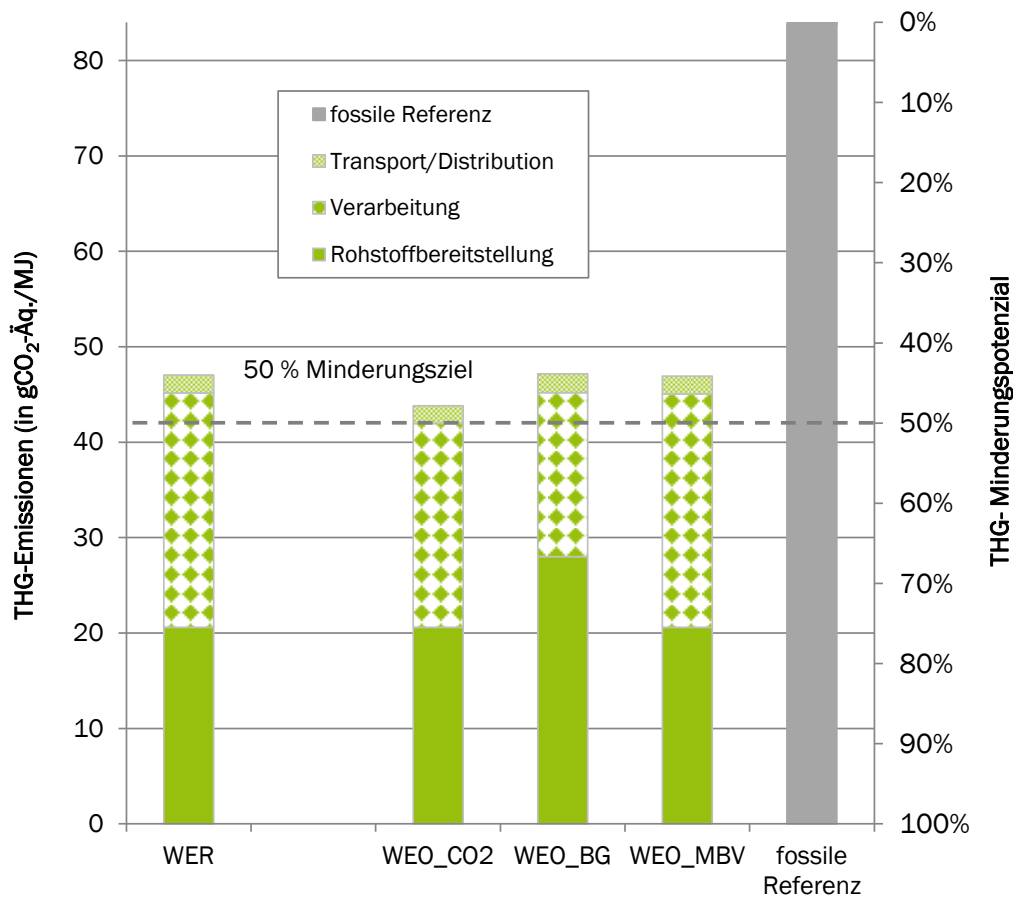


Abbildung 6.5: THG-Minderungspotenzial der einzelnen Modelle für die Bioethanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen gegenüber dem fossilen Referenzwert in g CO₂-Äq. / MJ

6.4 THG-Bilanzen der Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (ZER + ZEO)

Analog zu den stärkebasierten Bioethanolkonzepten wurden die Treibhausgasbilanzen für die Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen entsprechend der vorgestellten Methodik der Biokraft-NachV erstellt. Abbildung 6.6 gibt einen Überblick über die Gesamt-THG-Emissionen des in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Referenzkonzeptes (ZER) und der in Kapitel 5.3 beschriebenen optimierten Konzepte (ZEO_CO2, ZEO_BG, ZEO_MBV). Die Gesamt-THG-Emissionen des Referenzkonzeptes in Höhe von 52 g

CO₂-Äq. / MJ werden hauptsächlich von den mit der Verarbeitung (Rohstoffaufbereitung bis Produktaufbereitung) verbundenen Emissionen verursacht. Im Gegensatz zu den stärkebasierten Bioethanolkonzepten haben bei den zuckerbasierten Konzepten die mit der Rohstoffbereitstellung verbundenen Emissionen einen deutlich geringeren Einfluss auf die Gesamt-THG-Bilanz. Die auf der Grundlage der Sachbilanzdaten für den entsprechenden Teilstandardwert der Zuckerrübenproduktion errechneten THG-Emissionen werden ähnlich zur Weizenproduktion hauptsächlich vom Dieseleinsatz in landwirtschaftlichen Maschinen und dem Einsatz von Düngemitteln beeinflusst (vgl. Kapitel 6.2). Mit 44 – 56 g CO₂-Äq. / MJ sind die Gesamt-THG-Emissionen der optimierten Konzepte nur zum Teil niedriger als die Emissionen des Referenzkonzeptes. Signifikante Unterschiede zwischen den Konzepten zeigen sich bei den Verhältnissen der Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung zu denen aus der Verarbeitung. Diese sind in erster Linie auf die Variation der Nebenproduktnutzung und Berücksichtigung zurückzuführen.

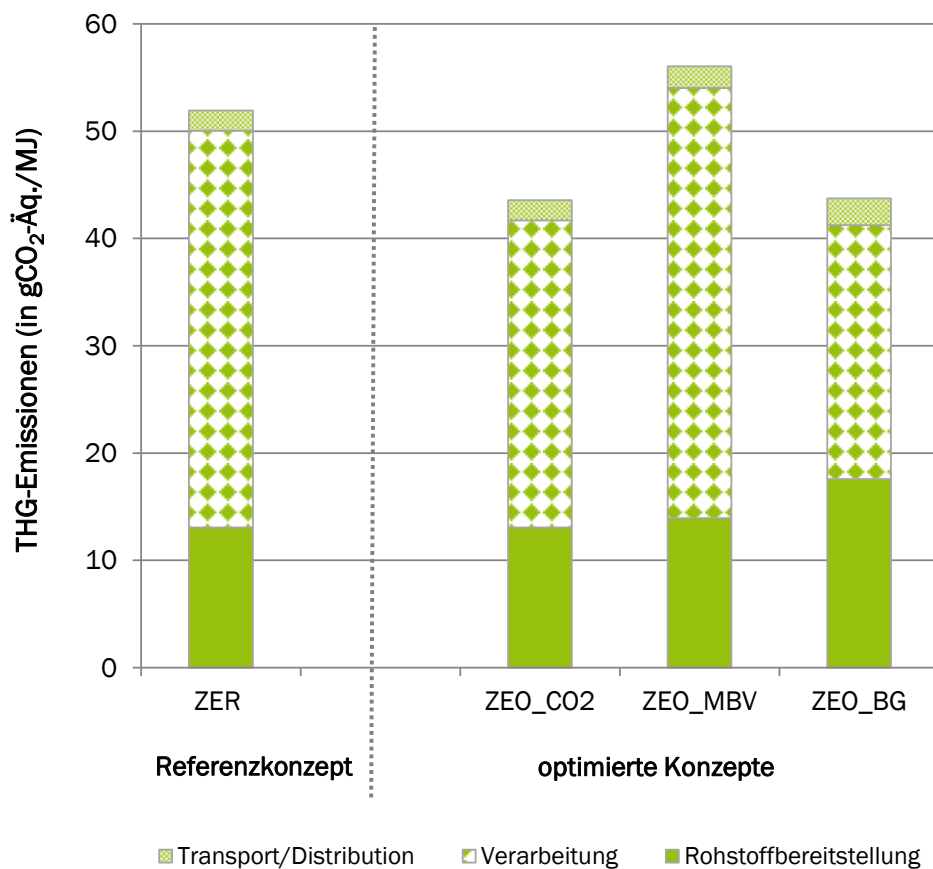


Abbildung 6.6: Spezifische Gesamt-THG-Emissionen der optimierten Modelle für die Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

Wie bereits erwähnt, sind die Emissionen aus der Verarbeitung hauptsächlich für die Gesamt-THG-Emissionen aller hier betrachteten Konzepte verantwortlich. Eine detaillierte Darstellung der Emissionen aus den Verarbeitungsprozessen gibt Abbildung 6.7.

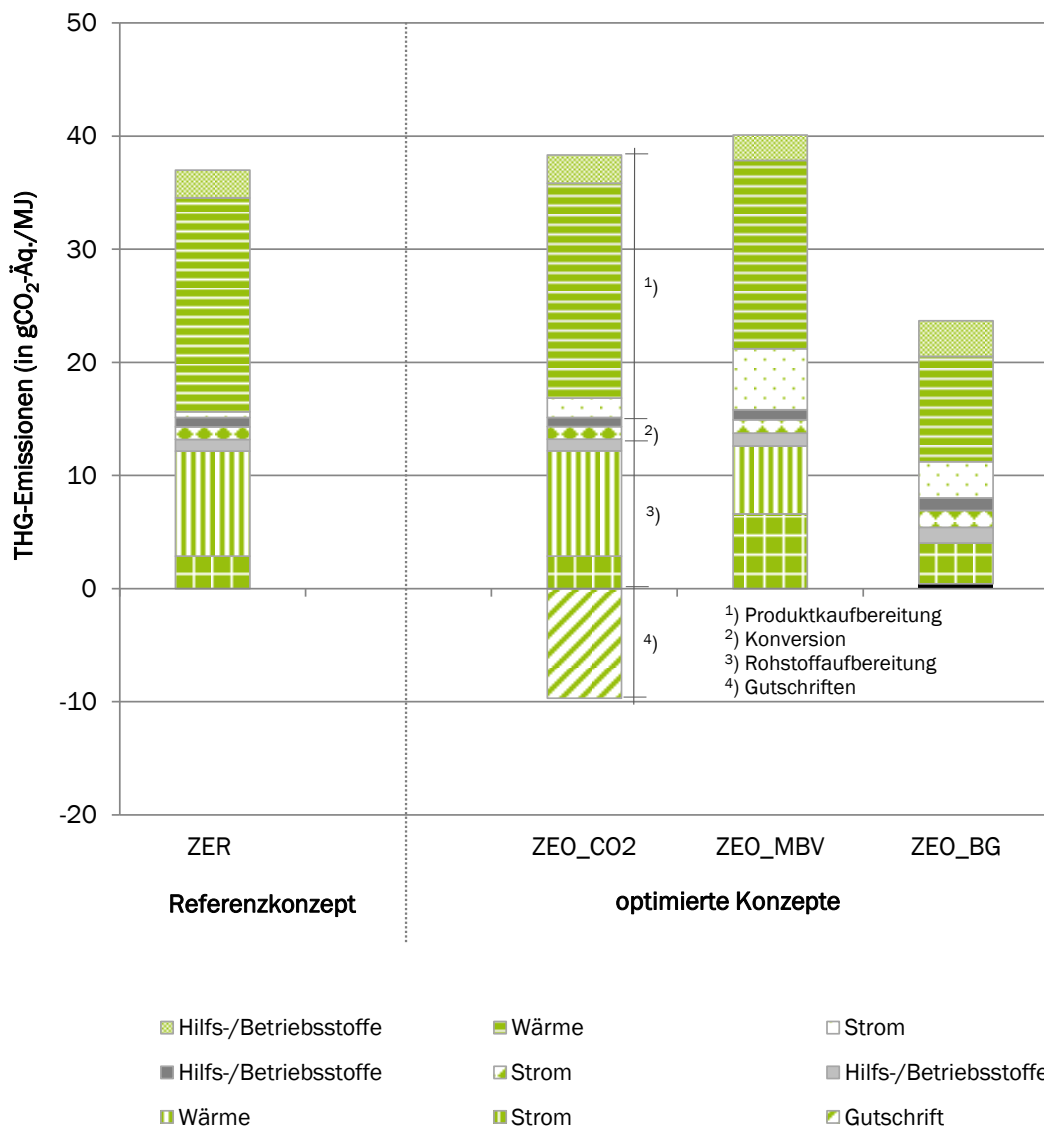


Abbildung 6.7: Spezifische THG-Emissionen der Verarbeitung der Modelle für die Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

Die verarbeitungsbedingten Emissionen der Prozesse Rohstoffaufbereitung, Konversion und Produkt-aufbereitung liegen für das Referenzkonzept bei 37 g CO₂-Äq. / MJ und für die optimierten Modelle zwischen 24 - 44 g CO₂-Äq. / MJ. Analog zu den stärkebasierten Konzepten verursacht die Wärmebereitstellung zur Produkt- und Rohstoffaufbereitung die höchsten Emissionen. Wie bereits beschrieben, sind diese auf die Verbrennung fossilen Erdgases zur Wärmebereitstellung zurückzuführen.

Mit 28 g CO₂-Äq. / MJ liegt der Emissionswert für das Konzept ZEO_CO2 deutlich unter dem des Referenzwertes. Durch die Verflüssigung eines CO₂-Teilstroms und dessen Nutzung für gewerbliche Erzeugnisse und Dienstleistungen können, wie bereits am Beispiel des Konzeptes WEO_CO2 beschrieben (vgl. Kapitel 6.2), THG-Emissionen vermieden werden.

Die Emissionen der Verarbeitungsprozesse des Konzeptes ZEO_BG weisen gegenüber denen des Referenzkonzeptes die deutlichsten Unterschiede auf. Durch die Fermentation der Vinasse in Kombination

mit Rübenschneitzeln und dem daraus entstehenden Biogas wird für die Wärmebereitstellung benötigtes Erdgas ersetzt und ein Teil der Verbrennungsemissionen vermieden.

Für das Konzept ZEO_MBV wurden geringfügig höhere Emissionen bilanziert. Dies ist auf den erhöhten Strombedarf in Folge der Brüdenkompression zurückzuführen.

Einfluss des Allokationsverfahrens auf die Gesamt-THG-Emissionen Im Falle des Referenzkonzeptes (ZER) wurde zwischen dem anfallenden Nebenprodukt Vinasse und dem Hauptprodukt Ethanol alloziert. Knapp 63 % der Aufwendungen aus den Prozessen Zucker-rübenanbau, Transport der Zuckerrüben zur Konversionsanlage, Rohstoffaufbereitung, Konversion und Produktaufbereitung werden hier dem Ethanol zugewiesen. Den Einfluss der Allokation auf die THG-Bilanz zeigt Abbildung 6.8.

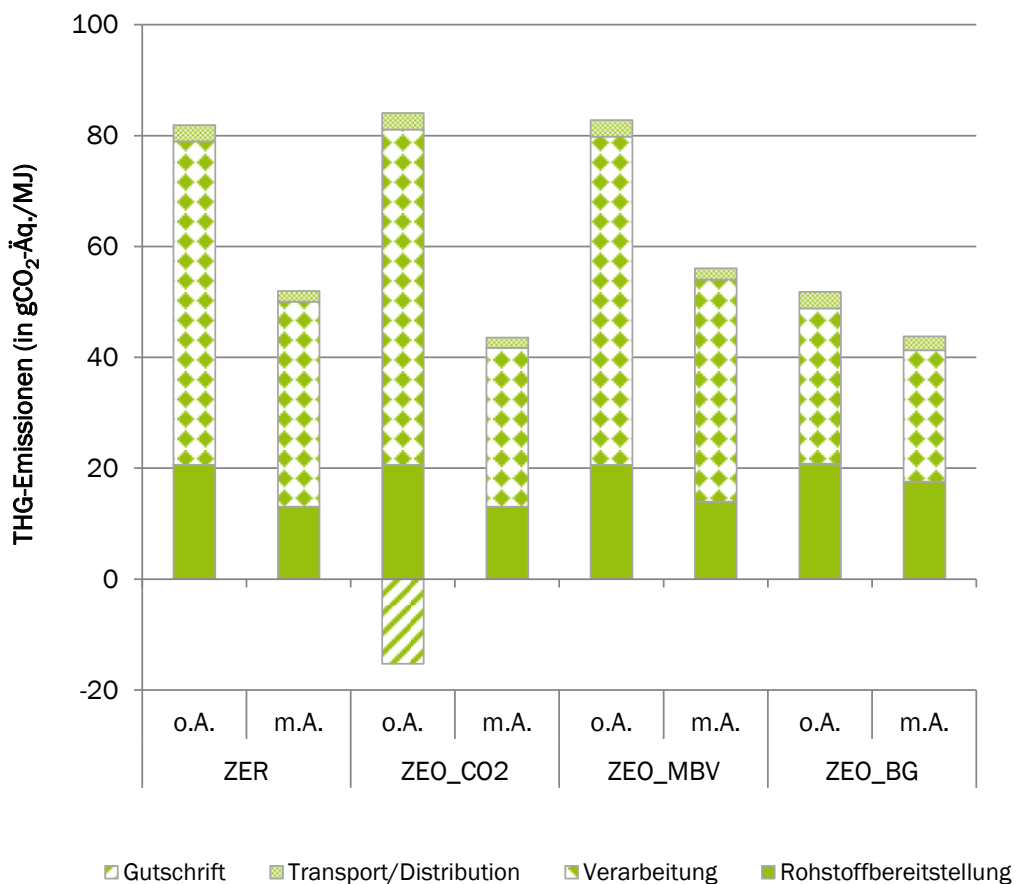


Abbildung 6.8: Vergleich der allozierten (m. A.) und nicht-allozierten (o. A.) Gesamt-THG-Emissionswerten der Modelle für die Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen in g CO₂-Äq. / MJ

Im Fall des ZEO_CO2-Konzeptes wurden dem Prozess Gutschriften für abgeschiedenes, verflüssigtes CO₂ vergeben (siehe auch Kapitel 6.1.2). In Verbindung mit der bereits für das Referenzkonzept beschriebenen Allokation zwischen den Produkten Vinasse und Ethanol führt diese Gutschrift zu geringeren Gesamt-THG-Emissionen im Vergleich zu den Gesamt THG-Emissionen des Referenzkonzeptes.

Leicht höher als der THG-Wert des Referenzkonzeptes sind die Gesamt-THG-Emissionen des Konzeptes ZEO_MBV. Hier gibt es keine Unterschiede bezüglich der Allokationsverfahren und -dimensionen.

Für das Konzept ZEO_BG hat die Allokation keinen vergleichbar großen Einfluss auf das Ergebnis. Dies ist in erster Linie der Tatsache geschuldet, dass ein Teilstrom der Dünnvinsasse in eine Biogasanlage geleitet wird und nicht zur Produktion der Vinasse zur Verfügung steht. Durch die geringere Produktion der Vinasse erhöht sich im Vergleich zu den anderen Konzepten der Allokationsfaktor für Ethanol auf ca. 85 %.

6.5 THG-Minderungspotenzial der Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen (ZER + ZEO)

Über Hintergrund und Notwendigkeit des Minderungspotenzials eines Biokraftstoffes wurde bereits an vorhergehender Stelle ausführlich berichtet, siehe dazu Kapitel 6.3.

In Abbildung 6.9 sind die ermittelten Minderungspotenziale für Konzepte zur Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen gegenüber dem in der Biokraft-NachV festgelegten fossilen Referenzwert abgebildet. Alle drei Anlagenkonzepte erreichen das Minderungsziel von 35 % für das Jahr 2015. Sie verfehlen jedoch genauso wie die stärkebasierten Bioethanolkonzepte die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 teilweise knapp.

6.6 Fazit

Die Gesamt-THG-Emissionen von Bioethanol sind im Wesentlichen von den verarbeitungsbedingten Emissionen geprägt. Die höchsten Emissionen sind mit der Wärmebereitstellung für die Produkt- und Rohstoffaufbereitung verbunden und werden durch die Verbrennung fossilen Erdgases verursacht. Die aus der Wärmebereitstellung resultierenden Emissionen können zwar innerhalb der untersuchten Optimierungsansätze Biogaserzeugung aus Dünnschlempe / Rübenschnitzeln und Vinasse und die mechanische Brüdenverdichtung reduziert werden, jedoch verringern sich die Gesamt-THG-Emissionen infolge von prozessbedingten Mehraufwendungen nicht erheblich. Im Fall der Brüdenverdichtung kommt es sowohl im zuckerbasierten als auch im weizenbasierten Modell aufgrund des mit der Verdichtung verbundenen höheren Strombedarfs zu einer Steigerung der Gesamt-THG-Emissionen. Der Optimierungsansatz der CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung führt zu einer Verringerung der Gesamt-THG-Emissionen. Durch die Verwendung des verflüssigten und abgeschiedenen Kohlendioxids in industriellen Prozessen und der damit verbundenen Substitution fossilen Kohlendioxids können dem Prozess Emissionen gutgeschrieben werden.

Bezüglich der THG-Bilanzen könnte der Einsatz biogener Brennstoffe zur Wärmeerzeugung einen zusätzlichen reduzierenden Effekt auf die Gesamt-THG-Emissionen haben, da insgesamt die Wärme- und Strombereitstellung auf fossiler Basis zu den wesentlichen Treibern der THG-Bilanz zählen.

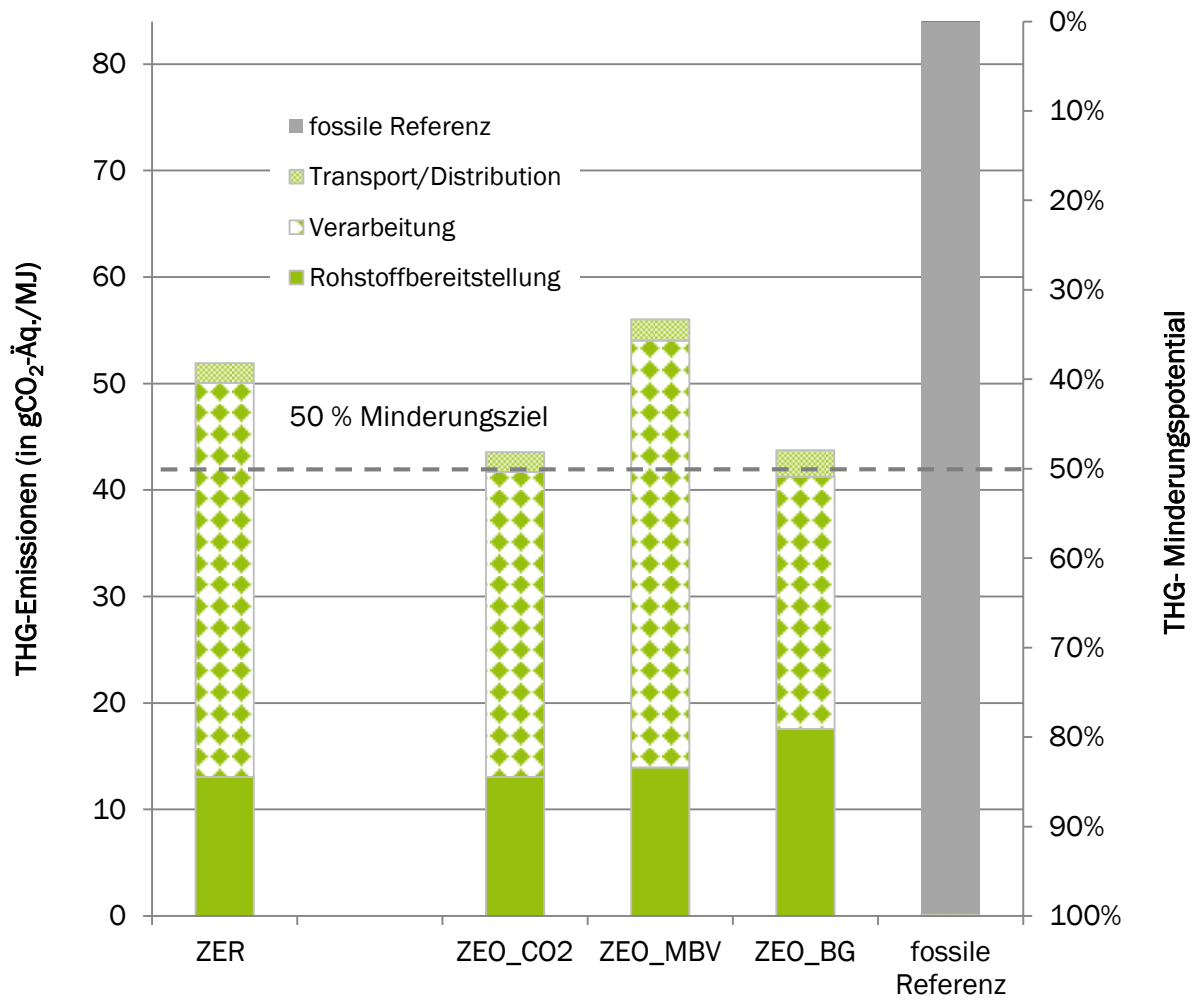


Abbildung 6.9: THG-Minderungspotenzial der einzelnen Modelle für die Bioethanolproduktion aus zuckerhaltigen Rohstoffen gegenüber dem fossilen Referenzwert in g CO₂-Äq. / MJ

7 Ökonomische Betrachtung der Bioethanolproduktion

Im Rahmen der ökonomischen Bewertung werden die einzelnen Bioethanolverfahren auf zwei wesentliche Größen untersucht. Zum einen sind dies die Gestehungskosten des Bioethanols, die als Indikator für die Wirtschaftlichkeit der Produktion herangezogen werden. Weitere Faktoren, die die Wirtschaftlichkeit der Biokraftstoffproduktion beeinflussen können – wie z. B. verbindliche Biokraftstoffquoten oder steuerliche Entlastung gegenüber fossilen Kraftstoffen – bleiben unberücksichtigt. Zum anderen werden die THG-Minderungskosten ermittelt, die eine Aussage darüber treffen, mit welchen Bioethanoloptionen THG-Emissionen zu den geringsten Kosten vermieden werden können. Hierbei wird ein direkter Vergleich zu fossilem Benzin geführt, an dem sich die relative Vorteilhaftigkeit der Bioethanoloptionen gegenüber der fossilen Referenz ablesen lässt.

Die methodischen Ansätze zur Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten sowie der THG-Minderungskosten sind im Methodenteil in Kapitel 1.2.3 dargestellt. Nachfolgend werden die wesentlichen Annahmen genannt, die in die Berechnungen einfließen (Kapitel 7.1). Anschließend folgt eine Darstellung der Ergebnisse mit Erläuterungen einschließlich Sensitivitätsbetrachtungen (Kapitel 7.2). Letztlich werden in Kapitel 7.3 die THG-Emissionen dargestellt und die Ergebnisse in Kapitel 7.4 zusammenfassend betrachtet und kontextualisiert.

7.1 Annahmen

Die Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten beruht auf einer Vielzahl von Annahmen, die im Folgenden erläutert werden. Sie beruhen größtenteils auf Literaturdaten, Marktpreisdatabanken, Angaben von Statistikbehörden sowie direkten Herstellerangaben und sind jeweils möglichst neuen Datums.

Die Basisannahmen, die in die Berechnung der Gestehungskosten aller Kraftstoffoptionen einfließen, sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1: Basisannahmen der ökonomischen Betrachtung der Bioethanolkonzepte, nach [226]–[228]

Annahme	Wert
Jahresvollaststunden	8.000 h / a
Kalkulatorischer Mischzins	8 % p. a.
Betrachtungszeitraum / Anlagennutzungsdauer	20 Jahre
Kosten für Instandhaltung	4 % der Investition p. a.
Kosten für Verwaltung, Versicherung, Unvorhergesehenes	2 % der Investition p. a.
Kosten für Personal	50.000 EUR / MA * a
Kosten für Elektrizität	0,102 – 0,128 EUR / kWh
Kosten für Erdgas	0,038 – 0,048 EUR / kWh
Kosten für Frischwasser und Abwasserentsorgung	2 EUR / t

Tabelle 7.2 stellt wichtige Annahmen dar, die in die Berechnung der Gestehungskosten der verschiedenen Bioethanolfade einfließen. Dabei basieren die Investitionskosten der Weizenethanolanlagen auf [229]. Die Skalierungsfaktoren basieren auf [230].

Tabelle 7.2: Ökonomische Annahmen der Bioethanolerzeugung

Annahme	Wert
Investition Weizenethanolanlage (WER)	235,2 Mio. EUR
Investition Weizenethanolanlage (WEO_BG)	266,8 Mio. EUR
Investition Weizenethanolanlage (WEO_MBV)	236,8 Mio. EUR
Investition Weizenethanolanlage (WEO_CO2)	237,2 Mio. EUR
Investition Rübenethanolanlage (ZER)	74,2 Mio. EUR
Investition Rübenethanolanlage (ZEO_BG)	101,5 Mio. EUR
Investition Rübenethanolanlage (ZEO_MBV)	77,5 Mio. EUR
Investition Rübenethanolanlage (ZEO_CO2)	76,2 Mio. EUR
Kosten für Weizen	162 EUR / t
Kosten für Zuckerrüben	35 EUR / t
Kosten für Enzyme	5.400 EUR / t
Kosten für Hefe	5.505 EUR / t
Kosten für Harnstoff	270 EUR / t
Kosten für Salpetersäure	170 EUR / t
Kosten für Kalkstein	20 EUR / t
Erlöse für DDGS	250 EUR / t
Erlöse für getrocknete Rübenschnitzel (Pülpe)	130 EUR / t TS
Erlöse für Vinassekonzentrat	10 EUR / t
Erlöse für Flüssig-CO ₂	85 EUR / t

Für die Ermittlung der THG-Minderungskosten werden durchschnittliche Gestehungskosten von 57,66 ct / l (16,07 EUR / GJ) für fossilen Dieselkraftstoff und 53,71 ct / l (16,54 EUR / GJ) für fossiles Benzin angenommen [5].

7.2 Gestehungskosten

Die spezifischen Gestehungskosten des Bioethanols sind für die einzelnen untersuchten Verfahrensansätze in Abbildung 7.1 dargestellt, wobei die vier linken Balken die Bioethanolanlagen auf Weizenbasis und die vier rechten Balken die Bioethanolanlagen auf Zuckerrübenbasis darstellen.

Die spezifischen Gestehungskosten des weizenbasierten Bioethanols liegen in einer Spanne zwischen 730 und 904 EUR / t. Dabei spielen die Kapitalkosten und die fixen Betriebskosten (z. B. Personalkosten) lediglich eine untergeordnete Rolle. Den weit größeren Anteil der Kosten machen die variablen Kosten aus, also solche Kosten, die mit der Auslastung der Anlage schwanken, insbesondere für Rohstoffe aber nachrangig auch für Energie sowie Hilfs- und Betriebsstoffe. Auffällig ist weiterhin, dass ein

erheblicher Teil der Kosten durch Erlöse aus dem Verkauf von DDGS kompensiert wird. DDGS ist damit ein äußerst wichtiges Nebenprodukt. Dieser Aspekt wird weiter verdeutlicht durch die spezifischen Gesteungskosten der optimierten Bioethanolanlage mit Biogasnutzung. Hierbei führt insbesondere der Verlust eines Großteils des ansonsten veräußerbaren DDGS zu Mindereinnahmen und infolgedessen zu deutlich höheren Gesteungskosten als in den anderen drei untersuchten Varianten. Das Optimierungsverfahren ist daher aus der Perspektive der spezifischen Gesteungskosten von Nachteil gegenüber der Referenzanlage. Grund dafür ist, dass bereits die höheren Kapital- und Betriebskosten der Biogasanlage nicht durch die eingesparten Erdgaskosten kompensiert werden können.

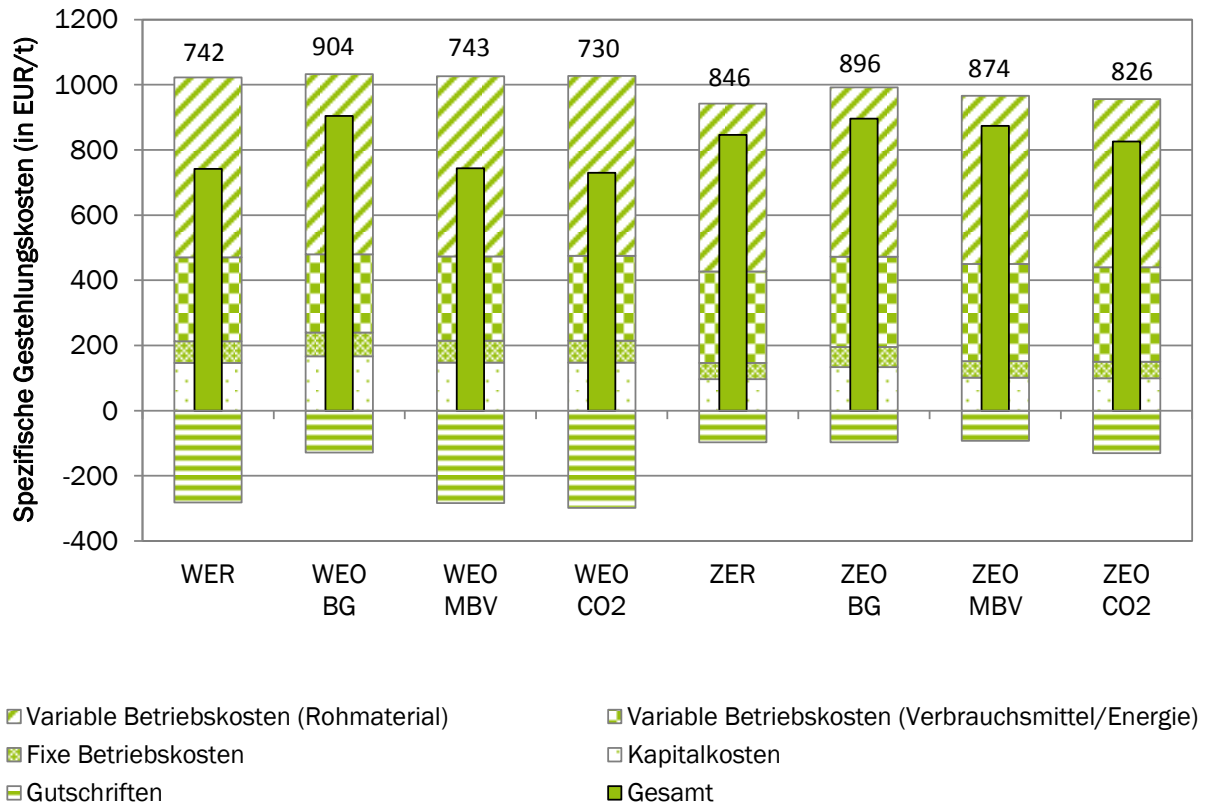


Abbildung 7.1: Spezifische Gesteungskosten für die Bioethanolproduktion in EUR / t

Die Installation einer Brüdenverdichtung führt zu leicht erhöhten Gesteungskosten, wobei sich verringerte Erdgaskosten und die erhöhten Kapital- und Stromkosten praktisch ausgleichen.

Die Installation einer CO₂-Verflüssigung hat insofern niedrigere spezifische Gesteungskosten zum Resultat, weil durch eine moderate Investition in Verbindung mit etwas erhöhten Stromkosten ein relativ ertragsreiches Nebenprodukt hergestellt werden kann, dessen Erlöse die gestiegenen Kosten übersteigen.

Bei den Bioethanolanlagen auf Basis von Zuckerrüben liegen die spezifischen Gesteungskosten zwischen 826 und 896 EUR / t. Trotz der hier unterstellten geringeren Anlagengröße liegen deren spezifischen Kapitalkosten unter denen der weizenbasierten Anlagen. Dies kann mit dem geringeren technischen Aufwand der zuckerrübenbasierten Anlagen erklärt werden. Die weiteren spezifischen Kostenanteile sind in ihrer Höhe vergleichbar mit denen der weizenbasierten Anlagen. Allerdings führt

das Fehlen eines ertragsreichen Nebenproduktes zu den höheren spezifischen Gestehungskosten. Analog zu den weizenbasierten Anlagen sind die Gestehungskosten insbesondere von den variablen Kosten geprägt und hierbei vordergründig durch die Beschaffung der Zuckerrüben.

Auch bei den zuckerrübenbasierten Anlagen sind die Optimierungsverfahren einer Biogasnutzung oder einer Brüdenverdichtung aus Sicht der spezifischen Gestehungskosten nicht von Vorteil. Hierbei können die Einsparungen an Erdgas nicht die erhöhten Kosten für Investitionen und Betrieb rechtfertigen. Lediglich die Nutzung einer CO₂-Verflüssigung erscheint vorteilhaft.

Die Sensitivität der spezifischen Gestehungskosten der Bioethanolherzeugung auf Weizenbasis bezüglich ausgesuchter Parameter ist in Abbildung 7.2 exemplarisch für den Fall mit Biogasnutzung dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der wichtigste Einflussfaktor der Rohstoffpreis ist. Er hat den deutlichsten Einfluss auf die Gestehungskosten. Ebenso ist die Auslastung der Anlage mit den geleisteten Betriebsstunden von großer Bedeutung. Die Höhe der Investitionssummen und die erzielten Preise für DDGS sind ebenfalls substantiell.

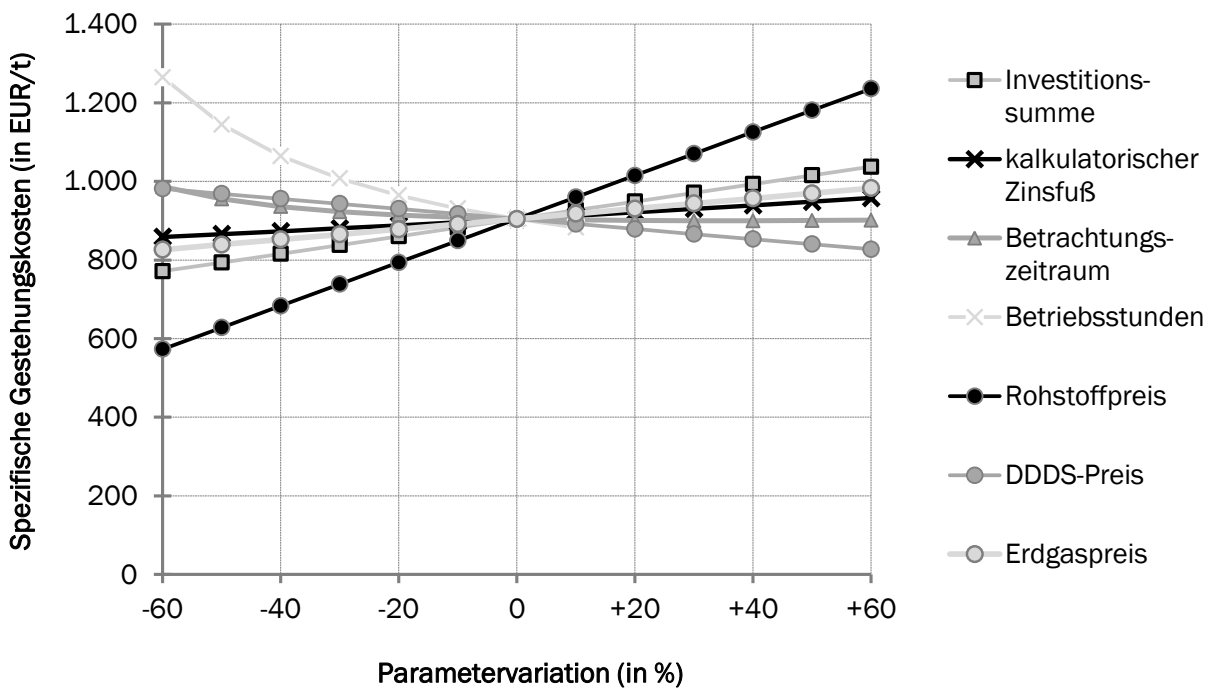


Abbildung 7.2: Sensitivität der spezifischen Gestehungskosten der weizenbasierten Bioethanolproduktion mit Biogaserzeugung in EUR / t

Eine analoge Sensitivitätsbetrachtung ist in Abbildung 7.3 exemplarisch für Bioethanolherstellung auf Zuckerrübenbasis mit CO₂-Verflüssigung aufgeführt. Hierbei wird deutlich, dass der Preis der Zuckerrüben den größten Einfluss auf die spezifischen Gestehungskosten des Bioethanols hat. Die Anzahl der jährlichen Betriebsstunden ist ebenfalls gewichtig. Die anderen Parameter, wie Investitionssummen und Nebenproduktpreise, sind von nachrangiger Bedeutung.

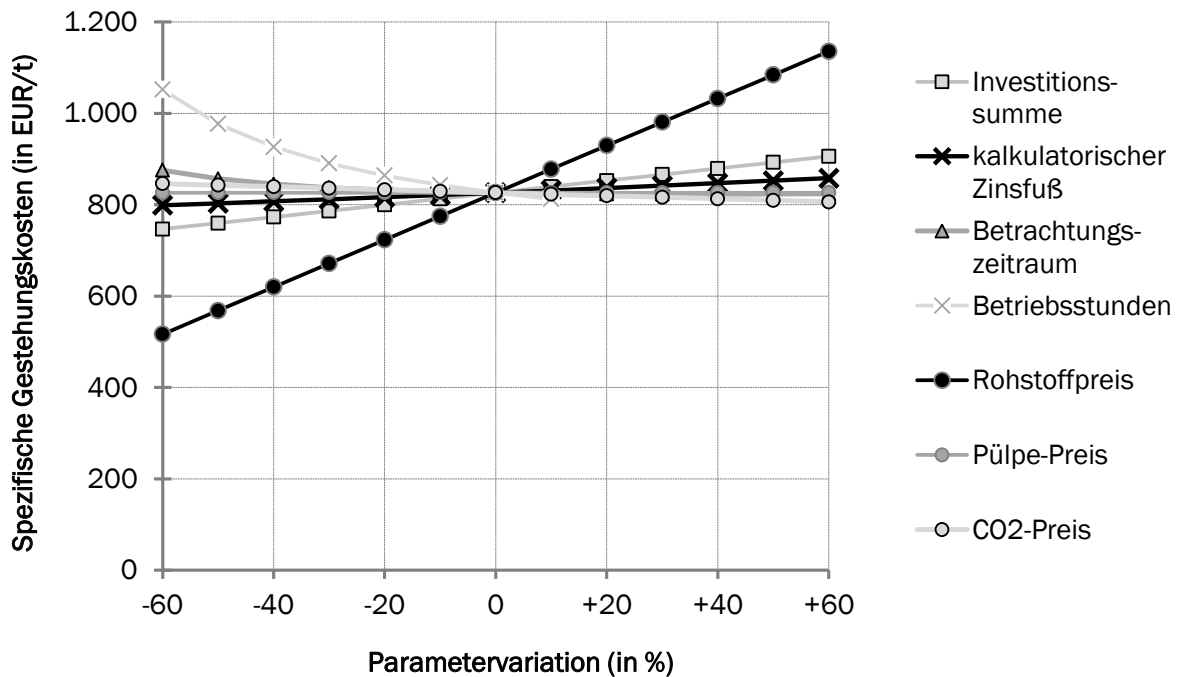


Abbildung 7.3: Sensitivität der spezifischen Gestehungskosten der zuckerrübenbasierten Bioethanolproduktion mit CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung in EUR / t

7.3 THG-Minderungskosten

Die Kosten der THG-Minderung durch die Bioethanolherstellung sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Im Falle der weizenbasierten Verfahren wird eine THG-Minderung von etwa 43 bis 45 % gegenüber der fossilen Referenz erreicht. Bei den Minderungskosten liegen das Referenzkonzept und das Konzept mit Brüdenverdichtung bei jeweils ca. 306 EUR / t CO₂-Äq. Aufgrund der etwas höheren THG-Minderung bei gleichzeitig niedrigeren Gestehungskosten hat das Konzept mit CO₂-Verflüssigung die geringsten THG-Minderungskosten von ca. 270 EUR / t CO₂-Äq. Angesichts der höchsten spezifischen Gestehungskosten beim Konzept mit Biogasnutzung hat dieses mit ca. 481 EUR / t CO₂-Äq. ebenfalls die höchsten THG-Minderungskosten.

Bei den zuckerrübenbasierten Konzepten liegt die THG-Minderung zwischen ca. 33 und 48 %. Vorteilhaft ist hierbei wiederum das Konzept mit CO₂-Verflüssigung, welches durch die höchste THG-Minderung bei gleichzeitig geringsten Gestehungskosten mit ca. 358 EUR / t CO₂-Äq. auch die niedrigsten THG-Minderungskosten hat. Aufgrund der vergleichsweise hohen THG-Minderung erreicht das Konzept mit Biogasnutzung trotz der höchsten Gestehungskosten THG-Minderungskosten von ca. 425 EUR / t CO₂-Äq. Die Kosten liegen unter denen des Referenzkonzeptes (ca. 476 EUR / t CO₂-Äq.) und des Konzeptes mit Brüdenverdichtung (583 EUR / t CO₂-Äq.). Letzteres schneidet aufgrund der geringsten THG-Minderung am schlechtesten ab.

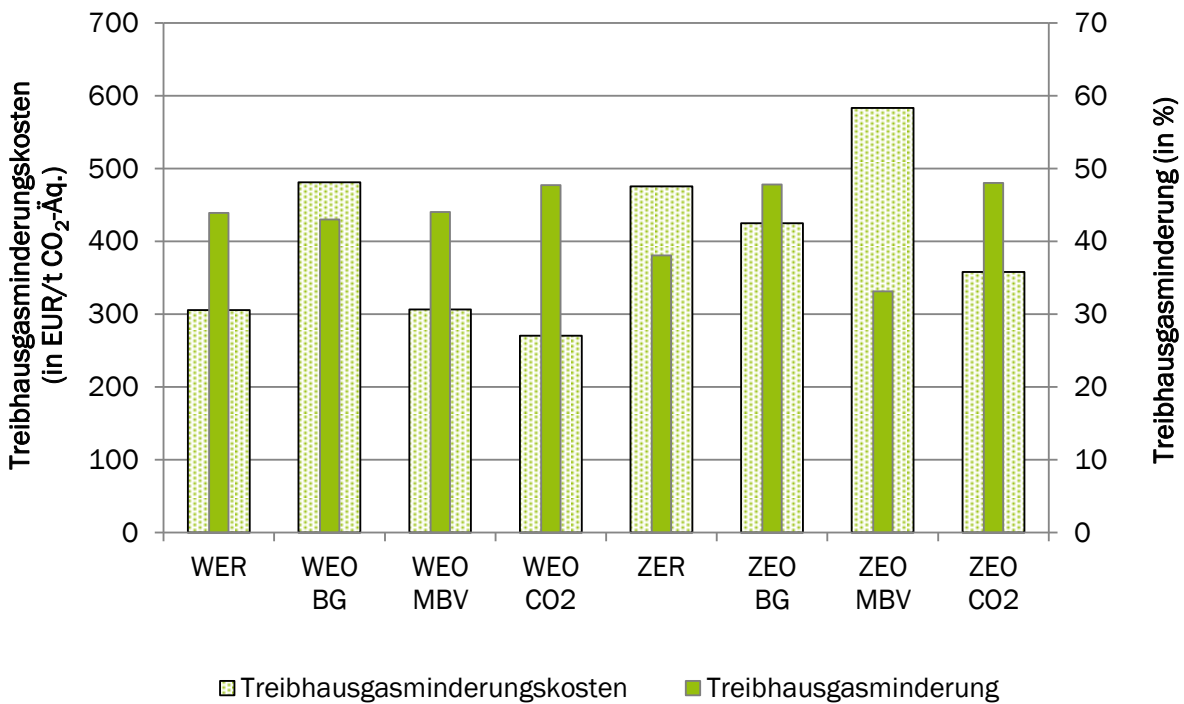


Abbildung 7.4: Treibhausgasminderung (in %) und Treibhausgasminderungskosten (in EUR / t CO₂-Äq.) der Bioethanolproduktion

7.4 Fazit

Die Gestehungskosten von Bioethanol sind wesentlich geprägt von den verbrauchsgebundenen Kosten und Erlösen. So sind die Preise von Weizen bzw. Zuckerrüben und die Preise der Nebenprodukte DDGS und getrockneter Rübenschnitzel gewichtig. Ebenso sind die Energiekosten erheblich, während die Kosten für Kapital, Hilfsstoffe und Personal von untergeordneter Bedeutung sind. Weiterhin führen die untersuchten Optimierungsverfahren, mit Ausnahme der CO₂-Verflüssigung, nicht zu einer Kostenreduktion. Die Nutzung von Biogas oder der Brüdenverdichtung führt sogar zu Kostensteigerungen. Da dies allerdings vom jeweiligen Marktumfeld abhängt, muss die Nutzung solcher Optimierungsverfahren in Abhängigkeit vom jeweiligen Einzelfall untersucht werden. Die Treibhausgasvermeidungskosten sind bei den weizenbasierten Anlagen meist niedriger als bei den zuckerrübenbasierten Anlagen, da dort die CO₂-Vermeidung ähnlich hoch oder höher ist und gleichzeitig die Gestehungskosten niedriger sind.

8 Biodiesel

Dieses Kapitel widmet sich dem Stand der Technik im Herstellungsprozess von Biodiesel sowie Ansätzen zur verfahrenstechnischen Optimierung. Ausgehend von den möglichen Rohstoffen (Kapitel 8.1) wird die Verfahrenstechnik entlang der Verarbeitungskette beschrieben (Kapitel 8.2). Im Vordergrund stehen dabei die einzelnen prozessrelevanten Komponenten und deren gebräuchliche Betriebsparameter.

Mit dem Begriff Biodiesel sind Fettsäuremethylester (engl. *Fatty Acid Methyl Ester*, FAME) bezeichnet, die als Diesel-Kraftstoff eingesetzt werden. Die folgende Tabelle 8.1 vergleicht die relevanten Eigenschaften von Biodiesel und fossilem Diesel. Auffallend ist der geringere Heizwert von Biodiesel im Gegensatz zu Diesel. Dadurch ist rechnerisch ein Mehrverbrauch von etwa 10 % zu erwarten [231]. Im praktischen Betrieb fällt dieser jedoch geringer aus, da andere günstige Kennwerte einen effizienteren Motorbetrieb erlauben. So wurden in Flottenversuchen Mehrverbräuche von 0 bis 5 % ermittelt [232].

Tabelle 8.1: Vergleich der Eigenschaften von Biodiesel und fossilem Diesel [212], [233]

Eigenschaft	Biodiesel	Fossiler Diesel
Heizwert	37,14 MJ / kg	43,1 MJ / kg
Brennwert	40 MJ / kg	45,4 MJ / kg
Dichte	0,88 kg / l	0,83 kg / l
Viskosität	3,5 mm ² / s	2 – 4,5 mm ² / s
Siedepunkt	ca. 176 °C	170 – 390 °C
Schmelzpunkt	-10 °C	k. A.
Flammpunkt	135 °C	55 °C
Zündtemperatur	ca. 250 °C	220 °C
Cetanzahl	54 – 56 CZ	51 – 60 CZ

Der Flammpunkt von Biodiesel ist mit 135 °C deutlich höher als der von fossilem Diesel. Biodiesel ist daher kein Gefahrgut und trägt aus diesem Grund auch keine UN-Nummer (Stoffnummer auf der Gefahren tafel beim Transport). Weiterhin ist Biodiesel schwefelärmer und enthält keine Aromaten.

Die Mindestanforderungen für Biodiesel sind in der EN 14214 vom Europäischen Amt für Normung festgelegt. In Deutschland ist sie als DIN-Norm EN 14214 im Oktober 2004 in Kraft getreten. In der Tabelle 8.2 sind die Parameter in der gültigen neuen Fassung aus dem Jahr 2010 aufgeführt. Hierbei werden die Grenzwerte der chemischen Zusammensetzung, des Gehalts an anorganischen Bestandteilen, der Gesamtverschmutzung, der physikalischen Parameter sowie motortechnischer Parameter definiert.

Tabelle 8.2: Qualitätsanforderungen Biodiesel nach EN 14214 [233]

Eigenschaft	Einheit	unterer Grenzwert	oberer Grenzwert	Prüfverfahren
Fettsäuremethylester-Gehalt	m.-%	96,5	–	EN 14103
Dichte bei 15 °C	kg / m ³	860	900	EN ISO 3675/ EN ISO 12185
Viskosität bei 40 °C	mm ² / s	3,5	5,0	EN ISO 3104
Flammpunkt	°C	101	–	EN ISO 2719/ EN ISO 3679
Schwefel-Gehalt	mg / kg	–	10	EN ISO 20846/ EN ISO 20884/ EN ISO 13032
Koksrückstand (von 10 % Destillationsrückstand)	m.-%	–	0,3	EN ISO 10370
Cetanzahl		51,0	–	EN ISO 5165
Asche-Gehalt (Sulfat-Asche)	m.-%	–	0,02	ISO 3987
Wassergehalt	mg / kg	–	500	EN ISO 12937
Gesamtverschmutzung	mg / kg	–	24	EN 12662
Korrosionswirkung auf Kupfer (3 h bei 50 °C)	Korrosionsgrad	Klasse 1	Klasse 1	EN ISO 2160
Oxidationsstabilität, 110 °C	h	8	–	EN 14112 / EN 15751
Säurezahl	mg KOH / g	–	0,5	EN 14104
Iodzahl	g Iod / 100 g	–	120	EN 14111/ EN 16300
Gehalt an Linolensäure-Methylester	m.-%	–	12	EN 14103
Mehrfach ungesättigte (≥ 4 Doppelbindungen) Methylester	m.-%	–	1	EN 15779
Methanol-Gehalt	m.-%	–	0,2	EN 14110
Monoglycerid-Gehalt	m.-%	–	0,7	EN 14105
Diglycerid-Gehalt	m.-%	–	0,2	EN 14105
Triglycerid-Gehalt	m.-%	–	0,2	EN 14105
Gehalt an freiem Glycerin	m.-%	–	0,02	EN 14105/ EN 14106
Gehalt an Gesamt-Glycerin	m.-%	–	0,25	EN 14105
Gehalt an Alkali-Metallen (Natrium + Kalium)	mg / kg	–	5	EN 14108/ EN 14109/ EN 14538
Gehalt an Erdalkali-Metallen (Calcium + Magnesium)	mg / kg	–	5	EN 14538
Phosphor-Gehalt	mg / kg	–	4	EN 14107

Die chemische Zusammensetzung von Biodiesel lässt sich durch Gaschromatographie bestimmen. Der so bestimmte Gehalt an FAME, kurz als „Estergehalt“ bezeichnet, wird auf mindestens 96,5 % (mol / mol) festgelegt. Dieser Wert ist ein Maß für die Reinheit und Qualität des Biodiesels und spiegelt den Grad der Umesterung wieder. In der Praxis liegt der Gehalt an FAME bei über 98 %. Ein weiteres Kriterium für eine hohe Qualität ist der geringe Anteil an freien Fettsäuren (engl. *Free fatty acids*, FFA) im Biodiesel. Ist ihr Anteil zu hoch, können sie Korrosionen im Motor verursachen oder durch Reaktion mit den vorhandenen Alkalisalzen zu Seifen reagieren und zu Verklebungen und Filterverstopfungen führen. Sie werden über die Säurezahl bestimmt, der Grenzwert liegt bei 0,5 mg / g (KOH). Ebenso ist der Grad sowohl an Di-, Mono- sowie Triglyceriden als auch freiem Glycerin für die Qualität entscheidend. Deren Anteil gibt ebenso Auskunft über das Maß für die Vollständigkeit der Umesterung [234], [235].

Zu den beschränkten anorganischen Bestandteilen zählen der Wassergehalt, der Phosphorgehalt (aus dem im Öl enthaltenen Phospholipiden), der Gehalt der Erdalkalimetalle Calcium und Magnesium (aus dem „harten“ Waschwasser) sowie der Alkalimetalle Natrium und Kalium (aus dem Katalysatorrückständen). Für die Beurteilung des Wassergehalts muss beachtet werden, dass Biodiesel hygroskopisch ist und der Wassergehalt entlang der Transportkette ansteigt. Aus diesem Grund sind drei Grenzwerte heranzuziehen: der in der EN 14214 vorgegebene Grenzwert von 500 mg / kg und der in der Kraftstoffqualitätsrichtlinie (engl. *Fuel Quality Directive*, FQD) definierte Wert von 220 mg / kg für Hersteller bzw. 300 mg / kg für Logistiker [235]. Zusätzlich wird die Gesamtverschmutzung, d. h. der Anteil an nicht filtergängigen Partikeln, mittels Filtration bestimmt. Deren Anteil darf 24 ppm nicht überschreiten. Biodiesel gilt laut Definition als schwefelfrei, da er eine Konzentration von 10 ppm nicht überschreiten darf [236].

Bei den motortechnischen Parametern ist die Cetanzahl entscheidend. Als dimensionslose Kennzahl beschreibt sie die Zündwilligkeit des Kraftstoffes. Je zündwilliger der Kraftstoff ist, umso höher ist seine Cetanzahl. Per Definition wird n-Hexadecan (Cetan, $C_{16}H_{34}$) die Cetanzahl $CZ = 100$ zugewiesen, was sehr zündwillig bedeutet. Dagegen bekommt α -Methyl-Naphthalin ($C_{11}H_{10}$) die Cetanzahl $CZ = 0$, was zündunwillig bedeutet. Die Cetanzahl eines zu prüfenden Dieselkraftstoffs ist gleich dem Anteil an n-Hexadecan im Gemisch aus diesen beiden Stoffen, das unter gleichen Bedingungen dieselbe Zündverzugszeit hat wie der Prüfkraftstoff [237]. Als unteren Grenzwert gibt die EN 14241 einen Wert von $CZ = 51$ an.

Eine weitere wichtige Größe ist die Oxidationsstabilität, die die chemische Stabilität des Biodiesels während der Lagerung kennzeichnet. Sie wird durch die Induktionszeit definiert und ist auf sechs Stunden festgelegt. Die Biodieselprobe wird einem Luftstrom bei einer Temperatur von 110 °C über eine bestimmte Zeit ausgesetzt. Die organischen Bestandteile werden in Wasser absobiert und die Leitfähigkeit gemessen. Der auftretende Knickpunkt der Leitfähigkeitskurve bezeichnet die Induktionszeit. Da der Einsatz von Stabilisatoren derzeit üblich ist, wird von Seiten der Mineralölindustrie eine höhere Induktionszeit von acht Stunden gefordert [234].

8.1 Rohstoffe der Biodieselproduktion

Als Rohstoff für die Biodieselproduktion dienen Öle oder Fette, welche sich in erster Linie aus ölhaltigen Pflanzen gewinnen lassen. Diese unterteilen sich in Ölpflanzen, Früchte die fetthaltiges Fruchtfleisch ausbilden, wie die Ölpalme oder der Olivenbaum, und in Ölpflanzen, die fetthaltige Samen liefern, wie

Raps, Sonnenblume, Lein oder Soja. Des Weiteren kann zur Biodieselproduktion direkt Altspeiseöl oder -fett (engl. *used cooking oil*, UCO) eingesetzt werden. Eine Ölgewinnung aus Algen wird erforscht, ist aber mit vergleichsweise hohem Aufwand verbunden. Im Folgenden werden die zumeist verwendeten Rohstoffe kurz beschrieben.

8.1.1 Ölsaaten und -pflanzen

Raps Die Rapspflanze ist in Deutschland von hoher wirtschaftlicher Bedeutung und die wichtigste Ölf Frucht. Die Anbaufläche für Raps ist, wie in der Abbildung 8.1 ersichtlich, in den letzten neun Jahren mit rund 1,4 Mio. ha annähernd konstant geblieben. Durch Züchtungserfolge und Effizienzsteigerungen konnte jedoch der Ertrag gesteigert werden [21].

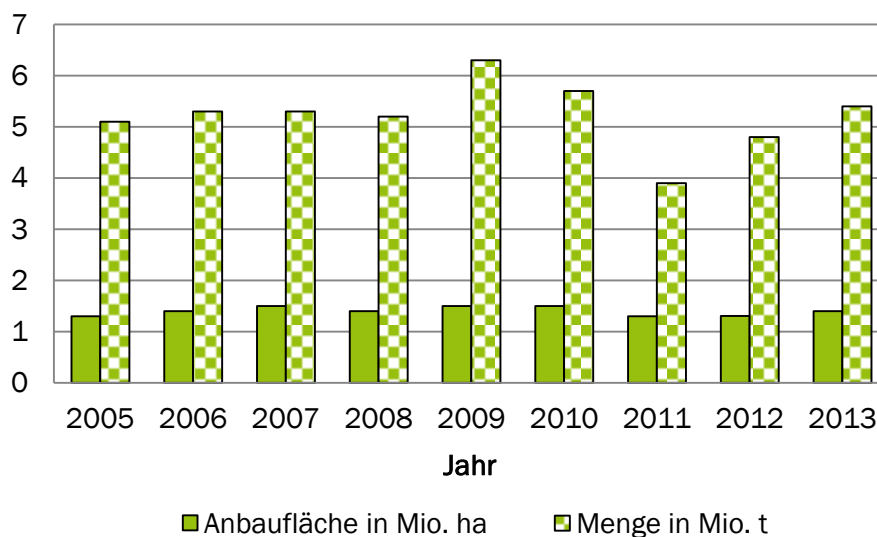


Abbildung 8.1: Rapsanbau in Deutschland [238]

Aus der Rapssaat entstehen durch Pressung und / oder Extraktion Rapsöl und je nach Verfahren das Kuppelprodukt Presskuchen oder Extraktionsschrot. In Deutschland wurden im Jahr 2012 etwa 5,2 Mio. t Pflanzenöle verbraucht. Der Anteil von Rapsöl betrug dabei rund 60 % [239]. Rapsöl findet in Deutschland zu etwa 30 % in der Nahrungsmittelproduktion oder als Speiseöl Anwendung. Die Hälfte der gesamten Rapsölproduktion wird zu Kraftstoff verarbeitet. Nahezu alles davon wird zu Biodiesel verarbeitet, da Rapsöl als Reinkraftstoff durch seine Eigenschaften, wie die höhere Viskosität, und den gegebenen politischen Rahmenbedingungen an Bedeutung verliert. Weitere 12 % fließen als technische Öle oder Fette in industrielle Anwendungen [240].

Presskuchen und Extraktionsschrot sind hochwertige Eiweißfuttermittel. Sie eignen sich besonders für die Fütterung von Rindern und Schweinen und teilweise auch für Geflügel. Durch den vermehrten Anbau von heimischem Raps kann der Import von Sojaschrot, welches mit etwa 64 % das bedeutendste Futtermittel ist, gedrosselt werden. In der Tabelle 8.3 finden sich die Nährstoffe und ausgewählte Faserfraktionen der Rapssaat und je nach Verfahren gewonnenen Futtermittel wieder.

Tabelle 8.3: Nährstoffe und ausgewählte Faserfraktionen (g/ kg TS) der Rapssaat und verschiedener Futtermittel [241]

Produkt	Rohprotein	Rohfett	Rohfaser	Neutrale Detergenzienfaser	Saure Detergenzienfaser	Lignin
Rapssaat	214	460	82	176	124	55
Rapskuchen	350	130	125	275	195	85
Rapsexpeller	365	110	130	265	185	82
Rapsextraktionsschrot	379	32	140	302	207	96

Raps ist eine einjährige Pflanze und kann eine Wuchshöhe bis 150 cm erreichen. Wie die Rübe und der Kohl gehört Raps zur Familie der Kreuzblütengewächse. Die grau-blaue Pflanze bildet Pfahlwurzeln aus, daher benötigt die Pflanze tiefgründige Böden. Die Blühdauer beträgt etwa drei bis fünf Wochen, wobei eine einzelne Blüte schon nach bereits ein bis zwei Tagen verblüht [242]. Raps wird im August ausgesät, so dass im Folgejahr im Mai die Rapsblüte erfolgt. Die Ernte findet in der Regel im Juli statt. Beim Rapsanbau muss eine drei- bis vierjährige Fruchtfolge beachtet werden, da Raps mit sich selbst unvertäglich ist. Als Zwischenfrucht eignen sich Leguminosen, Getreide oder ein Brachjahr. Geerntet werden nur die Rapskörner, das Stroh bleibt wegen seiner spröden Struktur meist zur Humusanreicherung auf dem Feld. Der Kornertrag beim Winterraps liegt zwischen 2,8 und 4,8 t/ (ha * a) [28, S. 112], [28, S. 112], [243, S. 109]. Einen Überblick über die Zusammensetzung der in Mitteleuropa meist verbreiteten Rapssaat *Brassica napus L.* gibt die Tabelle 8.4. Die Samen sind kugelförmig und haben einen Durchmesser von 2,0 bis 3,2 mm. Sie sind zumeist von schwarzer und sehr selten von gelber Farbe. Die dunkle Samenfarbe wird vor allem von den hochkondensierten Polyphenolen, die in den Wänden der Zellschicht eingelagert sind, verursacht. Der Kern, der von der Schale umhüllt wird, besteht ausschließlich aus dem Embryo, welcher 84 bis 88 % der Saatmasse entspricht. Dieser setzt sich aus den Keimblättern und einem inneren Gewebe zusammen. Das Öl befindet sich in Form kleiner Tröpfchen (Oleosomen) in den großlumigen Zellen der Keimblätter. Zwischen den Öltröpfchen befinden sich Proteine, die 20 bis 27 % des Samens ausmachen. Durch den hohen Gehalt an Öl, der zwischen 39 und 45 % je nach Sorte und Jahrgang schwankt, resultiert ein niedriger Wassergehalt von durchschnittlich 6 bis 9 % [244, S. 3].

Für die Biodieselherstellung wird ausschließlich ein hoher Ölertrag angestrebt. Aus diesem Grund eignet sich besonders Winterraps, dessen Ölgehalt bezogen auf die Feuchtmasse mit 40 bis 45 m.-% über dem des Sommerrapses mit 38 bis 40 m.-% liegt. In der Tabelle 8.5 auf Seite 149 sind die Anteile der verschiedenen Fettsäuren der Rapssaat ersichtlich. Auffallend ist der hohe Gehalt der Erucasäure (C22:1) bei alten Rapssaaten. Nach Bekanntwerden der gesundheitlich schädlichen Wirkung wurden nur noch Saaten mit geringen Anteilen dieser Säure gezüchtet. Heutige Rapssaaten haben einen Ölsäureanteil von etwa 60 % und nur noch geringe Erucasäureanteile von etwa 2 %.

Tabelle 8.4: Zusammensetzung der Rapssaat *Brassica napus* L. [244, S. 2]

Kennwert	Gehalt
Samengewicht	3,5 – 5,5 mg
Samenfarbe	Schwarz, gelb
Samengröße	2,0 – 3,2 mm
Wassergehalt	6 – 9 m.-%
Schalenanteil	12 – 17 m.-%
Kotyledon davon:	84 – 88 m.-%
▪ Triglyceride	39 – 45 m.-%
▪ Proteine	20 – 27 m.-%
▪ Kohlenhydrate	11 – 26 m.-%
▪ Phospho- und Glycolipide	0,5 – 1,5 m.-%

Soja Weltweit ist Soja die wichtigste Ölpflanze, sie wird auf 6 % der globalen Landwirtschaftsfläche angebaut. Im Jahr 2012 wurden 242 Mio. t der ölhaltigen Sojabohnen produziert [245]. Die Bohne enthält etwa 20 % Öl und 37 % Eiweiß. Der Großteil der geernteten Sojabohnen wird zur Ölgewinnung genutzt. Der dabei anfallende Sojakuchen mit seinem hohen Anteil an hochwertigem Eiweiß wird weltweit als Futtermittel eingesetzt.

Ölpalme Die wirtschaftlich bedeutendste Palmenart ist die Ölpalme. Mittlerweile wird sie weltweit im Gebiet der Tropen kultiviert. Die Ölpalme wird bis zu 30 m hoch und trägt 3.000 bis 6.000 Früchte. Nach der Ernte müssen die Früchte schnell weiterverarbeitet werden, da das Fruchtfleisch verderblich ist. So werden sie unmittelbar mit Wasserdampf behandelt, gequetscht und die Kerne abgetrennt. Das Fruchtfleisch mit einem Ölgehalt von 45 – 50 % liefert das Palmöl und die Samen aus dem harten Kern das Palmkernöl. Die Kerne haben einen Ölgehalt zwischen 48 – 52 m.-%.

Sonnenblume Die Sonnenblume ist eine einjährige Pflanze der Familie der Korbblütler. Ihre Stängel werden bis 2 m hoch. Die Blütezeit im Juli dauert in der Regel 2 bis 3 Wochen. Aus den Früchten, den Achänen, wird das wirtschaftlich bedeutende Öl gewonnen. Der Ölgehalt der Samen liegt zwischen 55 und 60 m.-% ohne Einbeziehung der Samenschale und zwischen 35 und 52 m.-% mit Samenschale. Vorwiegend setzen sich die Öle aus Linolsäure (C18:2) mit einem Anteil von etwa 61 % und Ölsäure (C18:1) mit 28 % zusammen. Es gibt aber auch neue Züchtungen mit Ölsäureanteilen von 80 bis 90 % (High-Oleic-Sonnenblume). Die Ernte der Sonnenblumen erfolgt Ende August bis Mitte September mit einem Ertrag von 2,4 bis 4 t / (ha * a) [28, S. 115], [243, S. 109]. Da die Sonnenblume für die Biodieselproduktion eine untergeordnete Rolle spielt, wird hier nicht näher darauf eingegangen.

Weitere Ölpflanzen sind Lein, Jatropha, Rizinus und Olive, deren Bedeutung für die Biodieselproduktion aber derzeit ebenfalls eine untergeordnete Rolle spielt.

Zur Übersicht sind in der Tabelle 8.5 die wichtigsten Fettsäuren der für die Biodieselproduktion eingesetzten Ölpflanzen und -saaten aufgelistet. Es ist zu sehen, dass Palmkern- sowie Kokosnussöl vorwiegend gesättigte Fettsäuren enthalten, welche unter Normbedingungen fest sind und somit die Triglyceride als Fette bezeichnet werden. Raps- und Sojaöl enthalten vorwiegend Ölsäure und Linolsäure,

welche aufgrund ihrer Doppelbindung(en) zu den ungesättigten Fettsäuren zählen. Sie sind unter Normbedingungen flüssig und die Triglyceride werden als Öle bezeichnet. Da die jeweiligen Pflanzen noch andere Öle oder Fette in geringen Mengen enthalten, addiert sich die Summe nicht zu 100 %.

Tabelle 8.5: Fettsäuregehalte (in %) verschiedener Ölpflanzen [246], [247]

Fettsäure	C-Zahl: Anzahl Doppelbindungen	Raps (alte Sorte)	Raps (neue Sorte)	Sonnen- blume	Ölpalme	Palm- kern	Soja	Kokos- nuss
Laurinsäure	12:0	–	–	–	–	50	–	48
Myristinsäure	14:0	1	1	–	2	15	–	17
Palmitinsäure	16:0	2	4	6	42	7	11	9
Stearinsäure	18:0	1	1	4	5	2	4	2
Ölsäure	18:1	15	60	28	41	15	24	7
Linolsäure	18:2	15	20	61	10	1	54	1
Linoleinsäure	18:3	7	7	–	–	–	7	–
Eurucasäure	22:1	50	2	–	–	–	–	–

8.1.2 Tierische Fette und Altspeiseöle

Altspeiseöle und -fette Der Einsatz von Altspeiseölen und -fetten zur Biodieselproduktion ist für die deutsche Biodieselindustrie von zunehmender Bedeutung. Eine doppelte Anrechenbarkeit auf die Biokraftstoffquote und ein hohes THG-Minderungspotenzial machen die Verarbeitung nach ökonomischen Kriterien interessant. Diese, oft unter der Bezeichnung UCO geführten, tierischen und pflanzlichen Reststoffe unterliegen besonderen Anforderungen hinsichtlich der Hygiene und der Verarbeitung. Ihre Herkunft ist dabei zunächst zweitrangig, wobei der Einkauf sowohl über die internationalen Märkte als auch über bilaterale Verträge zwischen Produzenten und Anlagenbetreiber erfolgt. Wie in Tabelle 8.6 ersichtlich, haben UCO einen höheren Gehalt an freien Fettsäuren (FFA). Dies erfordert veränderte Konzeptionen bei der Anlagentechnik oder besondere Aufbereitungsschritte. Darauf wird im Kapitel 9.1 näher eingegangen.

Tabelle 8.6: Anteil freier Fettsäuren in Ölsaaten / Ölpflanzen und alternativen Rohstoffen [248]

Ölsaaten / Ölpflanzen	Alternative Rohstoffe
Rapsöl	Used Cooking Oil
Sonnenblumenöl	Tierische Fette
Sojaöl	Fettabscheider
Palmöl	Fettsäuren
Camelina Öl	

Tierische Fette Auch der Einsatz tierischer Fette als Nebenprodukt der Tierkörperverarbeitung ist für die Biodieselproduktion möglich. Jedoch ist dies aufgrund bestehender rechtlicher Rahmenbedingun-

gen, insbesondere für FAME aus tierischen Fetten der Kategorie III (§ 37 b, Satz 6, BImSchG), für den deutschen Markt nicht von großem Interesse. Aus diesem Grund wird nicht näher auf tierische Fette als Rohstoff eingegangen.

8.2 Verfahrenstechnik der Biodieselproduktion

Dieses Kapitel widmet sich den verfahrenstechnischen Prozessen zur Herstellung von Biodiesel aus einer Ölsaart. Die Gliederung orientiert sich entlang der Prozesskette, wie sie in der Abbildung 8.2 dargestellt ist. Ausgehend von der Rohstoffannahme und Lagerung der Ölsaart (Kapitel 8.2.1) wird im Kapitel 8.2.2 die Ölgewinnung in verschiedenen Ölmühlen beschrieben. Diese unterscheiden sich in Kaltpressung, Warmpressung und Extraktionspressung. Da in Deutschland vorwiegend Rapssaat in einer Ölmühle für die Biodieselproduktion verarbeitet wird, werden andere Rohstoffe, wie Lein oder Sonnenblume, nicht betrachtet.

Die Verfahren der Umesterung unterscheiden sich in erster Linie hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren und der Prozessbedingungen (T, p, t). Das Kapitel 8.2.3 setzt den Fokus auf die jeweiligen Unterschiede und beschreibt den Prozess. Nach der Umesterung muss der Biodiesel gewaschen und getrocknet werden. Darauf wird in Kapitel 8.2.4 eingegangen. Das Nebenprodukt Glycerin wird aufbereitet und je nach eingesetztem Katalysator ein Salz gewonnen. Methanol, welches in Überschuss zugegeben wird, kann durch eine Rektifikationskolonne zurückgewonnen werden. Das Kapitel 8.2.5 widmet sich diesen Prozessschritten.

8.2.1 Rohstoffannahme und Lagerung

Je nach Größe der Anlage ergeben sich verschiedene Voraussetzungen bezüglich der vorzuhaltenden Logistik. Die Anlieferung der Ölsaart erfolgt in kleinen Anlagen bis 5.000 t/a zumeist per LKW, da sich das Einzugsgebiet in näherer Entfernung von etwa 50 km befindet. Für größere Anlagen von ca. 5.000 bis 30.000 t/a ist eine Schienenanbindung Voraussetzung, um den erzeugten Biodiesel abzutransportieren. Vielfach bestehen direkte Lieferverträge mit den Landwirten, die Rohstofflieferant und zugleich Abnehmer für den anfallenden Presskuchen sind. Die Anlieferung ist zeitlich gleichmäßig über das Jahr verteilt.

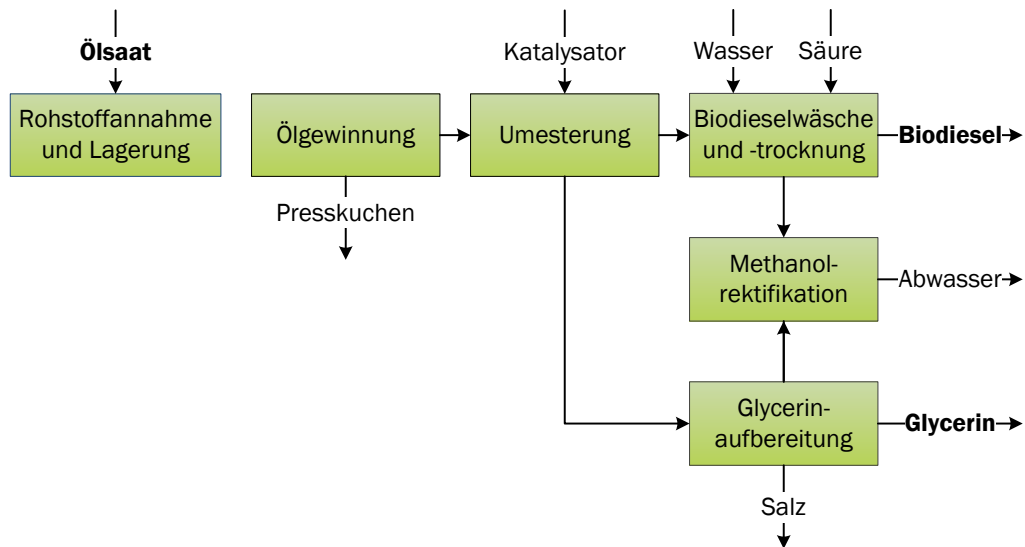


Abbildung 8.2: Prozessschritte bei der Biodieselproduktion aus Ölsaart

Für die Herstellung von Biodiesel in größeren Mengen von 80.000 bis 250.000 t/a ist eine Vielzahl vorgelagerter Prozesse notwendig. Die Anforderungen an die Logistik unterscheiden sich stark von den kleineren Biodieselanlagen. Der Standort befindet sich unmittelbar an zentralen Verkehrswegen, wie Wasserstraßen, Bahn- oder Straßennetzen. Die Anlieferung der Saat erfolgt zumeist auf dem Wasserweg, der Abtransport des Biodiesels auf dem Schienenweg und der Transport der Hilfsstoffe und Nebenprodukte per Bahn oder LKW. Der Einzugsbereich des Rohstoffs ist international, in der Regel ist keine Einbindung in die landwirtschaftliche Produktion vorhanden. Der Einkauf ist von den Weltmarktpreisen abhängig, eine regionale Wertschöpfung für die Landwirtschaft ist dadurch nicht gegeben [213].

Im Folgenden werden die der Ölgewinnung vorgelagerten Schritte beschrieben.

Saatreinigung Die Ölsaart wird nach der Anlieferung direkt auf Ölgehalt und Feuchte analysiert. Per Trogkettenförderer gelangt sie in ein Trommelsieb, wo der Besatz und Verunreinigungen abgetrennt werden. Ziel ist es, den Besatz auf weniger als 1 m.-% zu reduzieren [249].

Saatlager Um saisonale und preisliche Schwankungen auszugleichen, ist ein möglichst großer Bunker empfehlenswert. So kann die Ölsaart über Monate gelagert und dem Prozess bereitgestellt werden, ohne von Lieferungen abhängig zu sein. Die Absicherung und der Erhalt der Saatqualität ist ein weiteres Kriterium für ein Saatlager. Es eignen sich Flach- oder Hochzellenlager, auch abgedeckte Außensilos sind eine Möglichkeit. Die Kühlung der Saat erfolgt mit kälterer Nachtluft oder bei Bedarf mit einem Kühlaggregat. Zur Überwachung ist eine Temperaturregelung nötig. Die eingestellte Silotemperatur liegt bei etwa 10 °C. Findet eine Erwärmung des Lagergutes statt, besteht die Gefahr des Ölaustritts aus der Saat, was zu Verkrustungen führt und eine Weiterverwendung der Charge ausschließt [213].

Saatzwischenbehälter Dieser Behälter soll so ausgelegt sein, dass er den Rohstoff einer gesamten Tagesproduktion aufnehmen kann und somit die Pressen kontinuierlich versorgt. In diesem Behälter bietet sich eine moderate Vorwärmung auf die Umgebungstemperatur an, was mittels Niedertempera-

turbawärme erfolgen kann. Die Vorwärmung hat zudem den Vorteil, dass der entstehende Wasserdampf in den Pressen nicht an der kalten Saat kondensiert, sondern abgezogen werden kann.

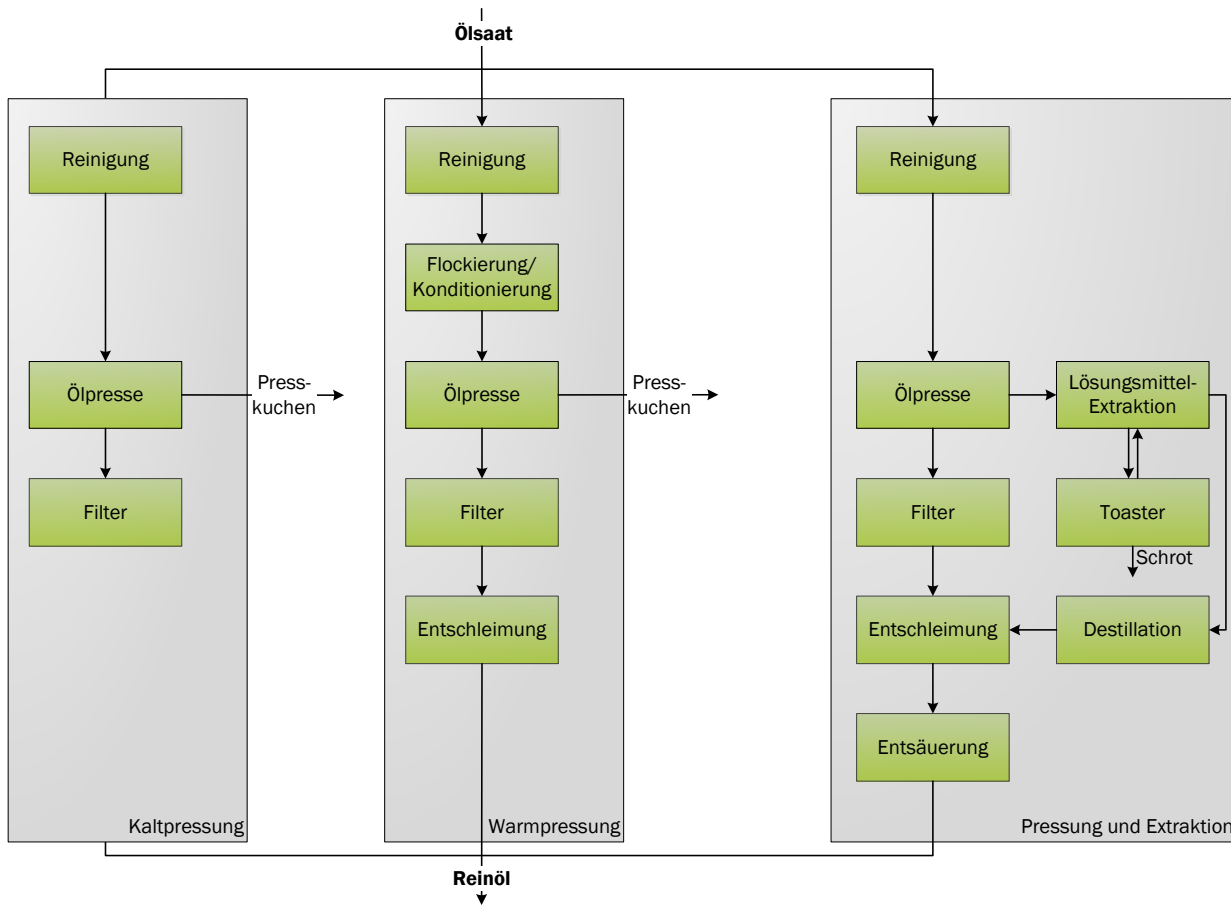


Abbildung 8.3: Ölgewinnung aus Ölsaaten durch Kalt- und Warmpressung sowie Lösungsmittelextraktion

8.2.2 Ölgewinnung

Die Ölgewinnung erfolgt in Deutschland über drei mögliche Verfahren. Diese sind in der Abbildung 8.3 dargestellt. Für die Biodieselherstellung wird vorwiegend Rapssaat eingesetzt. Andere Rohstoffe, wie Lein oder Sonnenblume, werden im Lebensmittelsektor eingesetzt und spielen für die Kraftstoffherstellung eine untergeordnete Rolle. Aus diesem Grund beziehen sich die im Folgenden beschriebenen Ölmühlen und dazugehörigen Apparate und Prozessparameter auf den Rohstoff Rapssaat.

Das einfachste Verfahren ist die Kaltpressung. Sie findet bei sehr kleinen Biodieselanlagen mit einer Produktionskapazität von etwa 2.000 t/a Anwendung.

Um die Ölausbeute zu erhöhen, kann das Öl in einem vorgelagerten Schritt erwärmt werden. Dieses Verfahren wird als Warmpressung bezeichnet und kommt aufgrund der höheren Investitionskosten und des Energiebedarfes bei mittleren Anlagen mit einer Kapazität von 5.000 bis etwa 30.000 t/a zum Einsatz.

Um die maximale Ölausbeute zu erhalten, wird die Saat vorgepresst und mit Hilfe eines Lösungsmittels extrahiert. Hierfür sind eine Vielzahl zusätzlicher Apparate, komplexere Sicherheitsbestimmungen und die Überwachung der Betriebsparameter notwendig. Dieses Verfahren findet daher nur bei großen Anlagen mit einer Kapazität über 100.000 t/a Anwendung.

Die Abbildung 8.4 zeigt eine typische kleintechnische, dezentrale Ölmühle nach dem Kaltpressverfahren. Die einzelnen Komponenten ab der Saatgutvorwärmung (6) werden nachfolgend dargelegt.

8.2.2.1 Kaltpressung

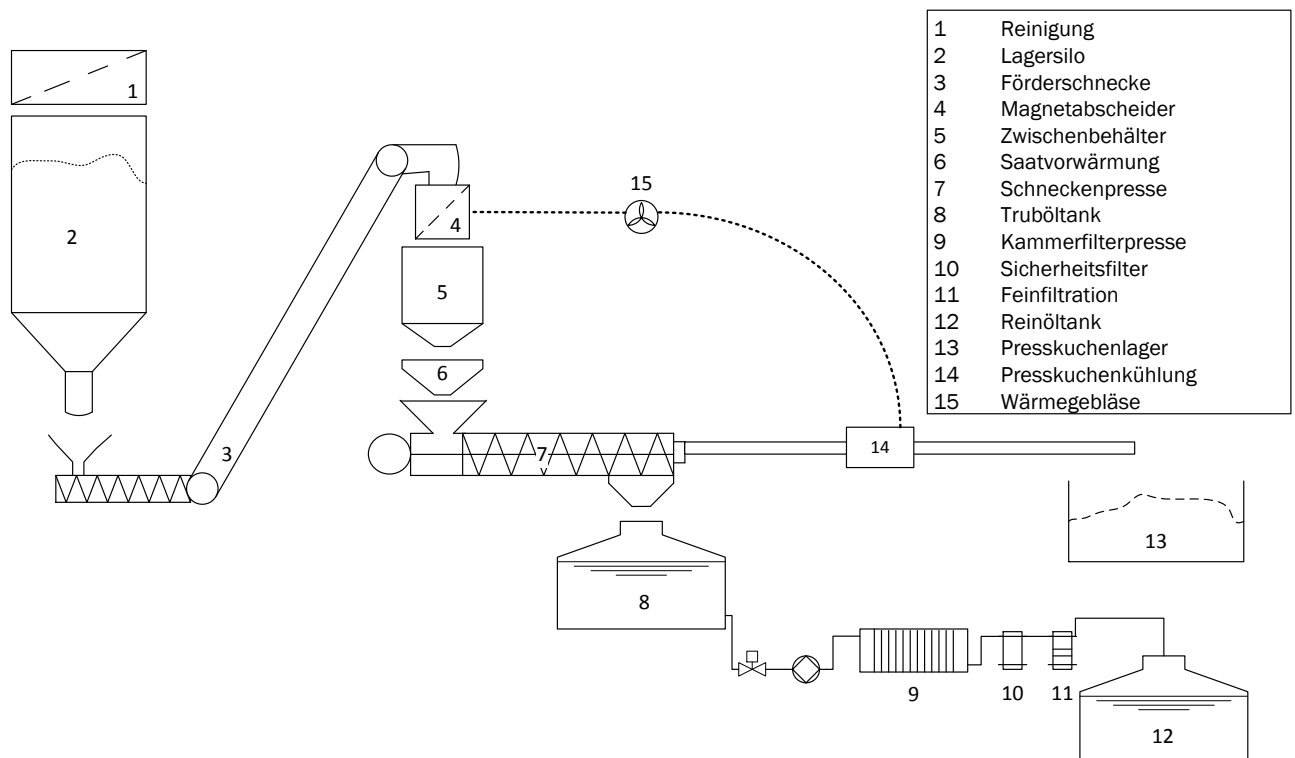


Abbildung 8.4: Schematische Darstellung einer einfachen kleintechnischen Ölmühle, nach [213]

Saatvorwärmung Im Winter ist eine Angleichung der Saatterperatur an die Presstemperatur vorteilhaft. Wenn die Presse keine vorgeschaltete Heizung besitzt, ist eine externe Saatvorwärmung notwendig. Diese erfolgt zumeist elektrisch. Eine direkte Nutzung der Abwärme aus der Presse ist nicht zu empfehlen, da durch die Wasserdampfabgabe eine hohe Luftfeuchtigkeit vorherrscht. Diese würde zur Kondensation an der kalten Saat führen. Anschließend wird das Saatgut über eine Dosiereinrichtung und einen Magnetabscheider der Presse zugeführt.

Schneckenpresse Die Schneckenpresse ist das wichtigste Glied der dezentralen Ölmühle und für die Qualität und Menge des Öls von entscheidender Bedeutung. Die Betriebsweise der Presse beeinflusst den Ölgehalt und den Gehalt an unerwünschten Begleitstoffen. Eine höhere Presstemperatur steigert einerseits die Ausbeute an Öl, andererseits reichern sich auch mehr Begleitstoffe, wie Phosphor, Calcium und Magnesium im Öl an. Die Abbildung 8.5 zeigt den Zusammenhang zwischen Presskopftemperatur und dem Phosphorgehalt im Öl auf. Nach DIN V 51605 ist ein zulässiger Phosphorgehalt von 12 mg/kg erlaubt. Ab einer Temperatur von ca. 80 °C muss das Öl anschließend durch Teilraffination von Phosphor befreit werden, wie es auch bei der Warmpressung notwendig ist [213].

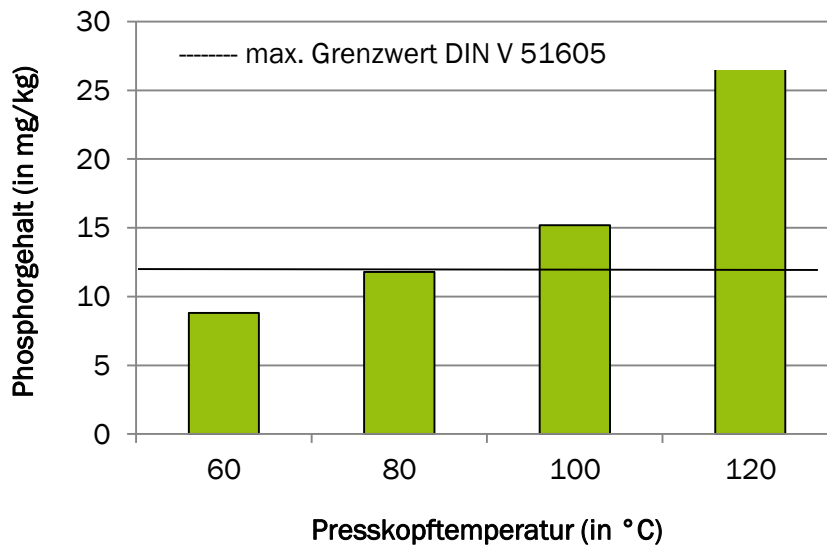


Abbildung 8.5: Phosphorgehalt in Rapsöl in Abhängigkeit von der Presskopftemperatur, nach [213]

Die Betriebsbedingungen der Ölpresse lassen sich durch den Abpressgrad (APG) beschreiben. Dieser wird definiert als prozentualer Anteil des gewonnenen Öls am Ölgehalt der Saat:

$$APG(TS) = 100 \cdot \frac{\text{Ölgehalt}(TS, \text{Saat}) - \text{Ölgehalt}(TS, \text{Presskuchen})}{\text{Ölgehalt}(TS, \text{Saat}) \cdot \left(1 - \frac{\text{Ölgehalt}(TS, \text{Presskuchen})}{100}\right)}$$

Bei der dezentralen Ölsaatenverarbeitung werden mit der Kaltpressung Abpressgrade von etwa 80 m.-% bezogen auf die Trockenmasse erreicht [213].

Schneckenpressen werden in unterschiedliche Bauformen angeboten. Im kleinen Leistungsbereich bis ca. 75 kg/h werden Lochseiher-Schneckenpressen verwendet. Dabei ist der Presszylinder durch Bohrungen perforiert. Die Pressdüse befindet sich am Presskopf und bestimmt die zylindrische Form des Presskuchens. Im größeren Leistungsbereich bis ca. 3.000 kg/h kommen Seiherstab-Schneckenpressen zum Einsatz. Sie sind gekennzeichnet durch parallel zueinander angeordnete Seiherstäbe zwischen denen das Öl über Spalten austritt. Der Presskuchen wird am Ende der Schnecke in Form von Plättchen ausgeworfen. Je nach Kapazität der Ölmühle werden Schneckenpressen parallel geschaltet [28, S. 728].

Als Faustformel gilt: 1.000 kg Rapssaad mit einem durchschnittlichen Ölgehalt von 42 % und einem durchschnittlichen Abpressgrad von 80 % ergeben 340 kg Rapsöl und 660 kg Presskuchen [213].

Presskuchenlager Der Presskuchen wird mit einer Temperatur von ca. 70 °C aus der Presse ausgeworfen. In Tabelle 8.7 sind weitere Eigenschaften des Presskuchens ersichtlich. Bevor der Presskuchen ins Lager gelangt, muss seine Temperatur auf maximal 30 °C abgekühlt sein. Des Weiteren gibt der Presskuchen große Mengen an Wasserdampf ab. Daher sind die Fördereinrichtungen so zu wählen, dass sie ein Abkühlen und Trocknen in einer bestimmten Zeit ermöglichen. Das Lager sollte eine Kapazität von einem Monat Produktion aufweisen, um Schwankungen der Nachfrage auszugleichen.

Tabelle 8.7: Eigenschaften von Rapspresskuchen und Bestimmungsmethoden [250]

Prüfparameter	Einheit	Grenzwerte		Prüfverfahren
		min	max	
Feuchte	%	k. A.	12,0	DGF B I 4
Ölgehalt	%	k. A.	11,0	DGF C III 16 a
Rohprotein	%	30,0	35,0	FOSS-Schnellbestimmer

Trüböltank Das Öl aus der Presse ist noch mit festen Bestandteilen, welche von 1 bis 13 m.% schwanken können, verunreinigt [213]. Dies wird im Trüböltank gesammelt. Als Auslegungsrichtwert dient eine Größe für drei Tage Pressen. Sinnvoll ist ein geschlossener, isolierter Tank, um Fremdstoffeinträge zu verhindern und den Luftsauerstoff zu reduzieren.

Ölreinigung durch Fest- / Flüssigtrennung Dieser Schritt hat durch die Entfernung fester Verunreinigungen aus dem Öl neben der Pressung einen entscheidenden Einfluss auf die Produktqualität. Dabei stehen zwei Hauptverfahren zur Auswahl: die Sedimentation und die Filtration. Bei beiden Verfahren sind die Eigenschaften der flüssigen Phase (Viskosität, Dichte) und der festen Phase (Menge, Form, Größenverteilung, Dichte) von Bedeutung.

Die Sedimentation nutzt den Dichteunterschied zwischen fester und flüssiger Phase. Das Verfahren wird durch die Dichtedifferenz, Partikelgröße und -form, Viskosität sowie verschiedener Wechselwirkungen beeinflusst. Ein hoher Raumbedarf und eine geringe Verarbeitungskapazität von bis zu 50 kg Ölsaaten pro Stunde kennzeichnen dieses Trennverfahren. Die Sedimentation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich im Erdschwerefeld oder im Zentrifugalfeld durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Sedimentation werden einzelne große Behälter gefüllt. Nach mehreren Wochen werden die Flüssigkeit durch Schwimmabsauger und der Feststoff manuell am Boden des Behälters entnommen. Durch die Entnahme und Reinigung ist das Verfahren sehr arbeitsintensiv. Die kontinuierliche Sedimentation ist durch ein zeitgleiches, meist vierstufiges Absetzverfahren gekennzeichnet. Das System wird auf eine Verweilzeit von ca. vier Tagen ausgelegt. Jedoch findet sich danach noch ein hoher Anteil von Partikeln (250 mg/kg) wieder, so dass eine Nachschaltung von Filtern unterschiedlicher Porengröße notwendig ist. Durch Einwirken der Zentrifugalkraft wird die Sinkgeschwindigkeit erhöht und die Verweilzeit verkürzt. Es können Dekanter, Separatoren oder eine Kombination von beiden im diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Betrieb eingesetzt werden. Diese Variante ist aufgrund hoher Investitionskosten wenig verbreitet.

Bei größeren Anlagen weit mehr verbreitet ist die Filtration als Reinigungsstufe. Dabei ist zwischen der Kuchenfiltration und der Tiefenfiltration zu unterscheiden. Bei der Kuchenfiltration werden die Feststoffe in der Suspension unter Wirkung eines Druckgefälles an einem porösen Filtermaterial, wie Gewebe, Vliese oder Metallmembranen, zurückgehalten und bilden eine entfernbare Schicht aus. Der Porendurchmesser des Filtermittels wird größer gewählt als der Durchmesser der Partikel, um ein Verstopfen zu vermeiden. Deswegen gelangen zu Beginn solange Partikel in das Filtrat, bis sich über dem Filtermittel stabile Brücken gebildet haben, die zu einem Filterkuchen heranwachsen. Im Gegensatz dazu werden bei der Tiefenfiltration grobporige Filterhilfsmittelschichten (Schüttungen aus Sand, Precoatschicht-

ten aus Kieselgur oder maschinell gefertigte Pappen aus Zellstoffen) eingesetzt, in deren Innerem sich die Feststoffe festsetzen. Eine Regenerierung der Filterschichten ist nicht möglich.

Die Hauptreinigung mit einem oder mehreren der beschriebenen Verfahren hat das Ziel, die Partikel weitestgehend abzuscheiden. Dabei kommen meist Kammer- oder Rahmenfilterpressen sowie Vertikal-Druckplattenfilter oder Vertikal-Druckkerzenfilter zum Einsatz. Die anschließende Sicherheitsreinigung hat vorwiegend die Aufgabe, Störungen der Hauptreinigung anzuzeigen. Hier werden Beutel-, Kerzen- oder Tiefenschichtenfilter verwendet [28, S. 730], [213].

Reinöltank Die Lagerung des Öls soll trocken und kühl erfolgen. In der Praxis haben sich Erdtanks oder überirdische Tanks in Hallen bewährt. Deren Volumen sollte jeweils auf eine 14-tägige Produktion oder auf einen anderen, von der Biodieselproduktion abhängigen Wert ausgelegt sein.

Reduzierung unerwünschter Begleitstoffe Sollen aus dem Öl zusätzlich gelöste Inhaltsstoffe, wie Phosphor, Calcium und Magnesium, entfernt werden, bietet sich für kleinere Anlagen die Behandlung des Öls mit Bleichmitteln, wie Bleicherde, Silikagel oder Cellulose, an. Dabei wird das Bleichmittel vor der Filtration zugegeben, so dass sich die unerwünschten Elemente am Sorptionsmittel anreichern können und am Filter abgetrennt werden.

Tabelle 8.8: Vor- und Nachteile der Ölgewinnung in kleintechnischen, dezentralen Anlagen mit Kaltpressung (UF-OP, 2005)

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Verarbeitung von kleinen Saatsmengen und Sonder-saaten, einfache Umstellung • keine Raffination notwendig • niedriger Investitionsbedarf • geringe Sicherheitsanforderungen • niedriger Energieverbrauch (0,1 – 0,5 GJ / t Saat) • kein Abwasser • geringe Anforderungen an Logistik • zusätzliche Wertschöpfung in der Landwirtschaft 	<ul style="list-style-type: none"> • niedrige Verarbeitungskapazität • niedrige Ausbeute (ca. 80 %) • hoher spezifischer Aufwand an Qualitätsüberwachung • nur Saaten höchster Qualität zu verarbeiten • hoher Anlagenverschleiß • hohe Stückkosten durch niedrige Verarbeitungskapazität und Ausbeute

8.2.2.2 Warmpressung

Die Warmpressung ist durch den erhöhten Energieaufwand und Investitionsbedarf für mittlere bis große Anlagen geeignet und soll in erster Linie die Ölausbeute erhöhen. Des Weiteren soll die Qualität des Kuppelproduktes Presskuchen erhalten bleiben. Im Gegensatz zur Kaltpressung wird nun der Rohstoff vor der Pressung erwärmt und flockiert. Dies erfolgt durch zwei vorgelagerte Apparate.

Das Ziel der Flockierung ist die Zerkleinerung der Ölsaaten. Dabei werden das Speichergewebe und die Samenschalen zerstört, um durch Schaffung zusätzlicher Oberflächen den Ölaustritt zu erleichtern. Die Vorzerkleinerung erfolgt durch den Einsatz von Riffelwalzen, welche einen sägezahnähnlichen Querschnitt haben. Die schräg verlaufende Riffelung läuft dabei mit unterschiedlichen Drehzahlen gegeneinander. Dies führt zu Schneidbewegungen, welche die Saaten aufbrechen. Die Feinzerkleinerung erfolgt

durch den Einsatz von Glattwalzen. Das Walzwerk besteht aus zwei nebeneinander angeordneten, glatten Walzen, die durch Federkraft oder Hydraulik aneinander gepresst werden. Die Umdrehungsgeschwindigkeit der Walzen unterscheidet sich nur gering im Bereich von 3 bis 5 %. Durch die Einstellung der Walzenlänge, der Umdrehungsgeschwindigkeit und des Walzenabstandes werden die Größe und der Durchsatz der Ölsaart beeinflusst. Im Ergebnis werden Flocken mit einer Dicke von 0,25 – 0,35 mm produziert [28, S. 714].

Im Konditionierer werden die Temperatur und der Wassergehalt für ein gutes Trennergebnis in der Schneckenpresse eingestellt. Wenn der Wassergehalt zu hoch ist, wird der Druckaufbau in der Presse beeinträchtigt. Bei zu niedrigem Wassergehalt entstehen zu hohe Trubmengen, der Feststoffanteil im Öl wird zu hoch und der Presskuchen bröselig. Das Optimum stellt ein Wassergehalt zwischen 4 und 6 % dar. Eine Temperatur von über 80 °C führt zu positiven Veränderungen im Pressgut. Die Enzyme und Mikroorganismen in der Ölsaart werden inaktiv. Dies führt zu einer verbesserten Haltbarkeit des Presskuchens. Gleichzeitig werden Eiweißstoffe koaguliert. Dadurch werden Verschmierungen in der Presse vermieden und das Öl wird außerdem dünnflüssiger [28, S. 715]. Zur Anwendung kommen trommelartige, horizontale oder geneigte Apparate. Entweder werden die Mäntel oder das Rührwerk mit Dampf beheizt oder Wasserdampf direkt eingeblasen. Im ersten Fall kann die erhitzte eingebrachte Luft anschließend zur Vortrocknung des Saatguts verwendet werden [251]. Aus Gesprächen mit Anlagenbetreibern und Besichtigungen wurde deutlich, dass im Allgemeinen die Flocken auf 80 – 110 °C erhitzt werden.

Die Presse unterscheidet sich im technischen Aufbau nicht von denen, die bei der Kaltpressung zum Einsatz kommen. Lediglich die Dimensionierung ist für die erhöhten Durchsätze von mittleren bis großen Biodieselanlagen angepasst.

Ein detailliertes Verfahrensfliessbild der Warmpressung ist in der Abbildung 8.7 ersichtlich.

8.2.2.3 Vergleich der Kalt- und Warmpressung

In Abbildung 8.6 ist die Massenbilanz der Pressen vergleichend dargestellt. Auf der linken Seite ist die Bilanz der Kaltpressung ersichtlich. Mit einem Abpressgrad von 82 % können 340 kg Öl aus 1.000 kg Rapssaart gewonnen werden. Dies entspricht der gängigen Praxis. In der Literatur ist ein durchschnittlicher Abpressgrad von 80 % zu finden [213, S. 70]. Der Ölgehalt im Presskuchen beträgt ca. 12 %, was ihn als Futtermittel wertvoll macht. Das vorhandene Wasser in der Rapssaart von ca. 9 % verdampft teilweise durch den Pressvorgang, das restliche Wasser findet sich im Presskuchen wieder.

Rechtsseitig zu sehen ist die Bilanz der Warmpressung. Auffallend ist der hohe Abpressgrad von 96 % der sich durch die gute Ausbeute durch das erhitzte Öl ergibt. Aus 1.000 kg Rapssaart können 400 kg Öl gewonnen werden. Der Presskuchen hat nur noch einen Ölanteil von unter 5 %. Da der größte Teil des Wassers während der Pressung verdampft, ist der Presskuchen mit einem Wassergehalt von 2,5 % sehr trocken. Zur Weiterverarbeitung und späteren Lagerung muss er wieder auf einen Wassergehalt von ca. 12 % angefeuchtet werden.

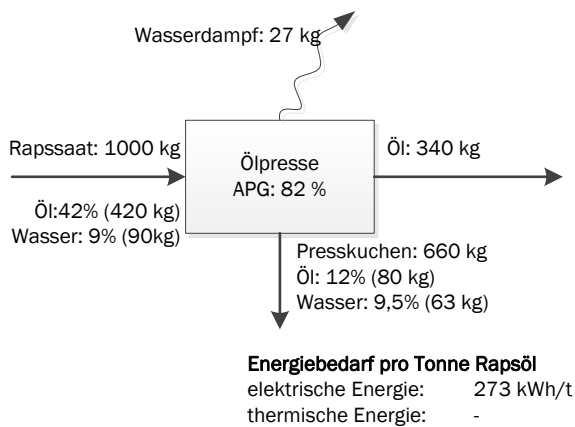
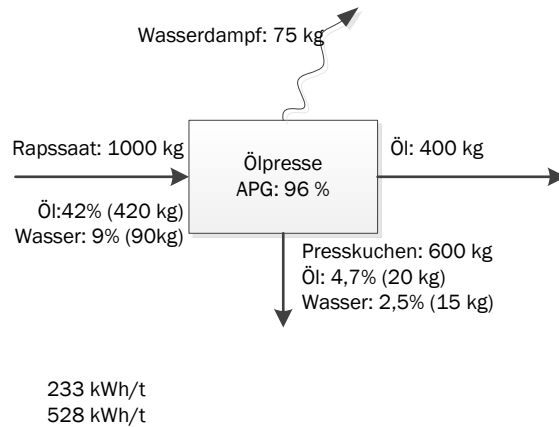
Kaltpressung:**Warmpressung:**

Abbildung 8.6: Vergleich der Kalt- und Warmpressung, nach [213]

Der Hauptvorteil der Warmpressung liegt in der um sechs Prozentpunkte erhöhten Ölausbeute (bezogen auf die Rapssaat) bzw. 15 % gegenüber dem Ölertrag der Kaltpressung. Mit Blick auf den Energiebedarf ergibt sich hierfür ein hoher Wärmebedarf, während bei der Kaltpressung keine thermische Energie, z. B. durch die Verbrennung von Erdgas, bereitgestellt wird. Da die Pressen ähnlicher Bauweise sind, unterscheidet sich der elektrische Energiebedarf nur geringfügig.

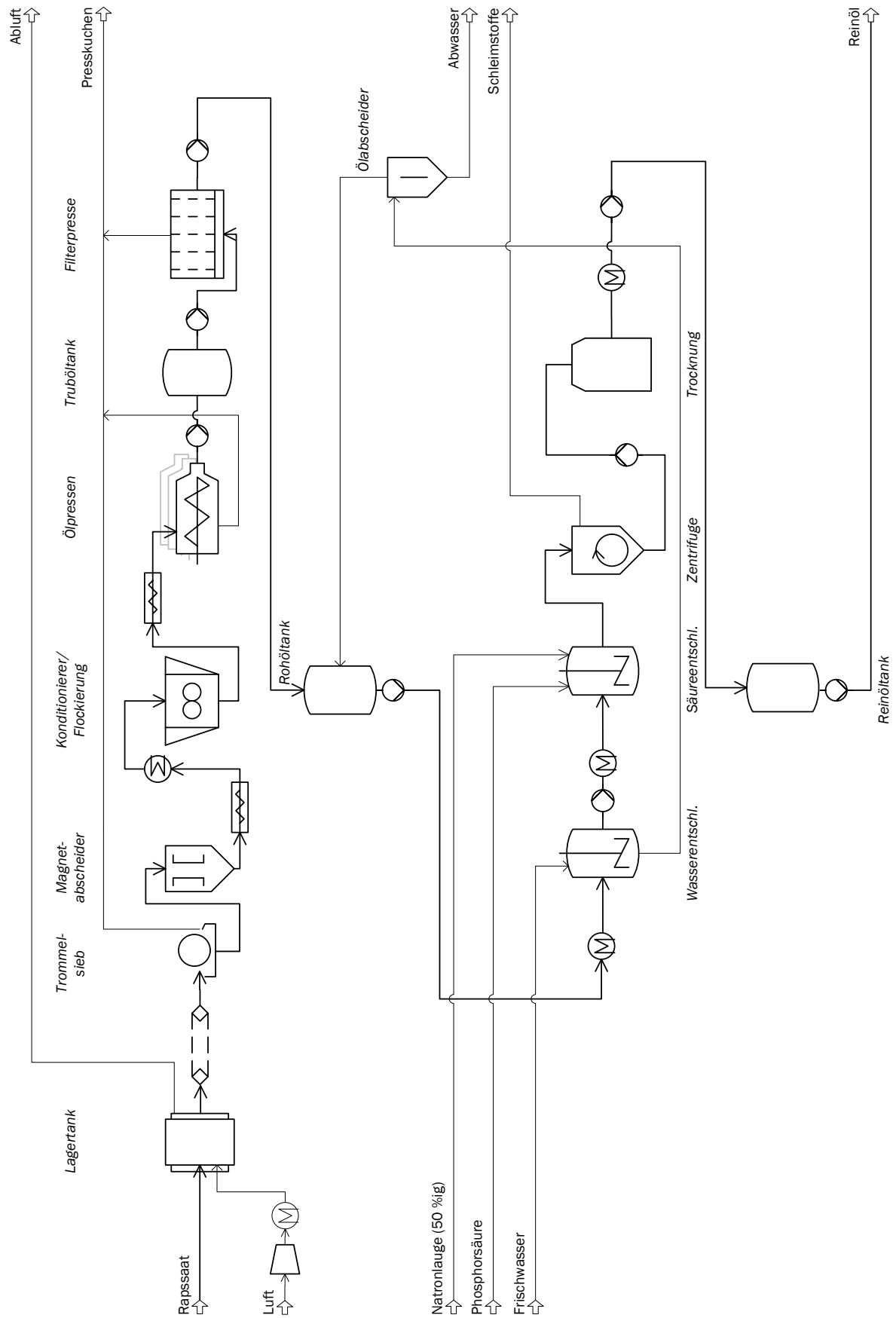


Abbildung 8.7: Verfahrensfliessbild einer kleintechnischen, dezentralen Ölmühle (Warmpressung)

8.2.2.4 Extraktion der Ölsaart

Die Verarbeitung der Ölsaart zu raffiniertem Pflanzenöl erfolgt in einer Ölmühle nach dem Press- und Extraktionsverfahren. Dabei ist die Ölausbeute im Vergleich zu Warm- oder Kaltpressverfahren mit bis zu 98 % sehr hoch. Durch den hohen Anteil an unerwünschten Begleitstoffen, wie Phosphatide, muss das Öl anschließend teilraffiniert werden, um eine ausreichend hohe Qualität zu erreichen.

Vorbehandlung Die erste Stufe besteht in der groben Reinigung der Saat. Die Saat wird mit Hilfe eines Trommelsiebes vom Besatz getrennt und eventuell vorhandene metallische Teile mit einem Magnetabscheider entfernt. Im zweiten Schritt wird die Saat zerkleinert. Dies erfolgt mit Hilfe von Riffelwalzen und anschließend zur Feinzerkleinerung durch Glattwalzen. Die Größe und der Durchsatz des Mahlguts werden über die Walzenlänge, die Umdrehungsgeschwindigkeit und den Walzenabstand an die nachfolgenden Hauptarbeitsschritte (Pressung und Extraktion) angepasst. Das Mahlgut wird im dritten Vorbehandlungsschritt konditioniert. Dabei werden der Wassergehalt und die Temperatur so eingestellt, dass ein optimales Trennergebnis beim Pressen erreicht wird. Es wird eine Temperatur des Pressguts von 80 – 90 °C mit Hilfe von mit Dampf beheizten Mänteln und Rührwerken oder durch direktes Einblasen von Dampf ins Pressgut eingestellt [28].

Pressung der Ölsaart Die Schneckenpressen unterscheiden sich bis auf die Größe und den Durchsatz kaum von den eingesetzten Pressen bei dezentralen Ölmühlen. Wenn sie wie hier einer Extraktion vorgeschaltet sind, werden sie als Vorpresse bezeichnet. Der Ölgehalt im Presskuchen wird nur auf ca. 20 m.-% reduziert. Durch den viel niedrigeren Pressdruck ist auch die elektrisch installierte Leistung geringer. Beim Vorpressen liegt auf dem Ölgehalt im Presskuchen nicht der Hauptfokus, sondern die Extrahierfähigkeit des abgepressten Materials. Dieses wird gekühlt und weiter zur Extraktionsanlage geführt. Das Pressöl enthält noch Trub, welcher in nachgeschalteten Trubabscheidern, d. h. in Dekantern oder Filtern, entfernt wird. Der Trub wird zur Presse rückgeführt und das gereinigte Pressöl mit dem in der Extraktionsanlage gewonnenen Öl gemischt und zur Raffination geführt [28], [252].

Extraktionsanlage Mit Hilfe der Extraktion wird das restliche Öl dem Presskuchen entzogen. Zwischen der Presse und der Extraktionsanlage erfolgt eine Abkühlung des Presskuchens mittels Umgebungsluft auf eine Temperatur von ca. 70 °C, wobei sich der Feuchtegehalt ebenfalls absenkt. Als Lösungsmittel wird n-Hexan eingesetzt, da es zum gegenwärtigen Zeitpunkt die gestellten Anforderungen am besten erfüllt. So soll es nur die Triglyceride, nicht aber unerwünschte Begleitstoffe aus dem Presskuchen lösen, es darf keine nicht-flüchtigen toxischen Bestandteile enthalten und sich gut und nahezu verlustfrei aus dem Schrot entfernen lassen. Ein Nachteil von n-Hexan besteht darin, dass es in der Kombination mit Luft ein explosives Gemisch bildet. An einem Lösungsmittel mit höherer Extraktionsschärfe und einer unkritischeren Handhabung wird derzeit noch geforscht. Die Verluste von n-Hexan durch Verbleiben im Schrot oder in der Abluft liegen zwischen 0,6 und 1,5 kg/ t Saat [28], [253]. Bei der Extraktion entstehen zwei Produkte: das mit Öl angereicherte Lösungsmittel, Miscella genannt (Ölgehalt: 10 – 30 m.-%), und das mit Lösungsmittel durchsetzte ölfreie Extraktionsschrot (Lösemittel: 25 – 30 m.-%). Die Miscella wird durch Filter gereinigt und durch eine mehrstufige Destillation in Öl und n Hexan aufgetrennt [252].

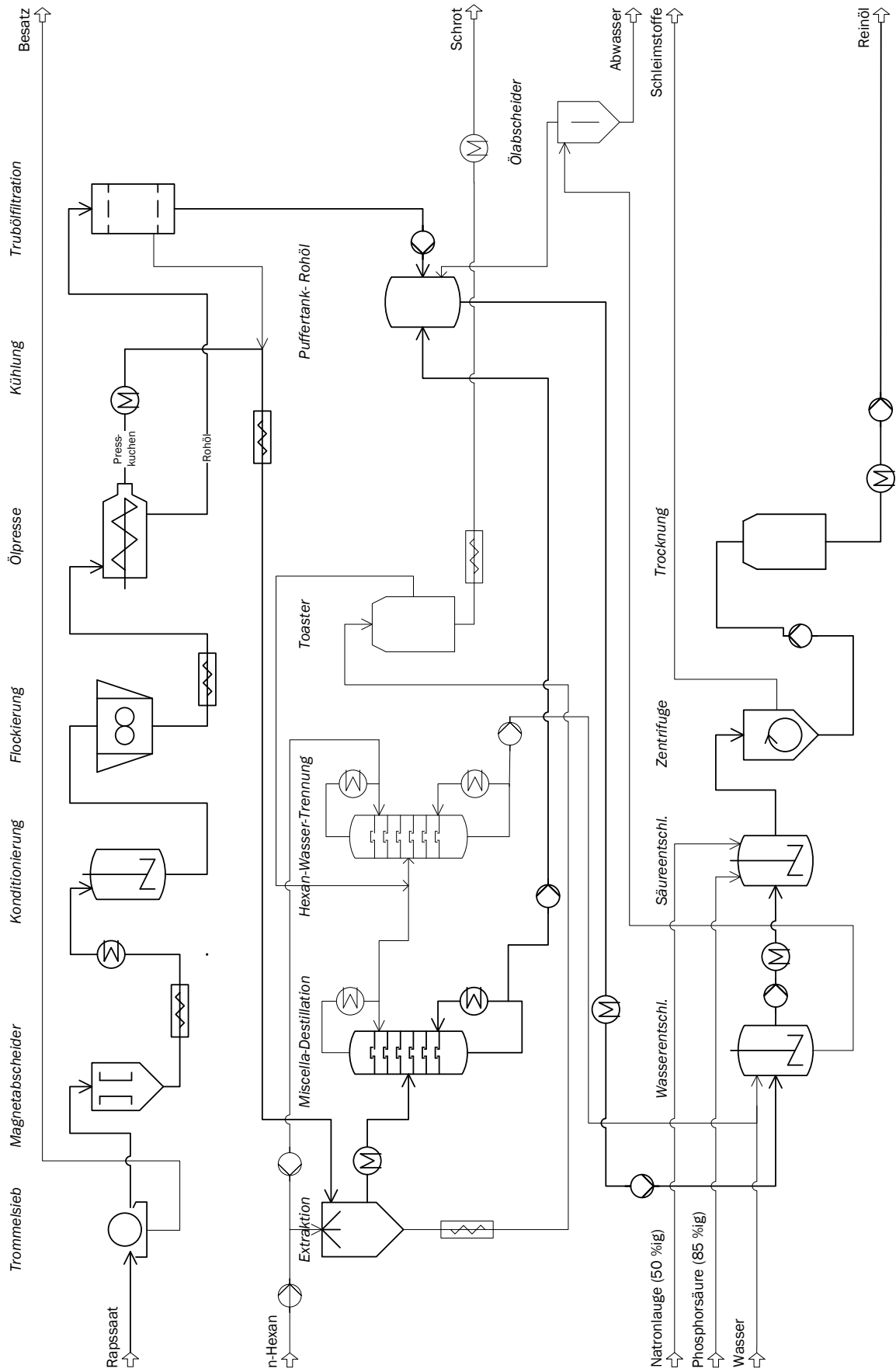


Abbildung 8.8: Verfahrensfießbild einer Extraktionsölmühle

Das im Schrot enthaltene Lösungsmittel wird im Desolventizer-Toaster ausgetrieben. Dabei durchläuft das Schrot den Toaster über beheizte Stufen von oben nach unten, während im Gegenstrom Wasserdampf durchgeleitet wird. Das Schrot wird anschließend auf ca. 105 °C erhitzt, um unerwünschte Begleitstoffe zu zerstören. Bevor das Schrot für die weitere Verwendung pelletiert oder gemahlen werden kann, muss es noch getrocknet und gekühlt werden. Dies kann in einer weiteren Komponente durch Heiß- und Kaltluft erfolgen oder direkt im Desolventizer als letzter Prozessschritt integriert sein. Das entstandene Schrot ist ein hochwertiges Eiweißfuttermittel mit einem Restölgehalt von unter einem Prozent [28], [254].

Der verfahrenstechnische Aufbau einer Extraktionsölmühle ist in der Abbildung 8.8 auf der vorhergehenden Seite zu sehen.

Teilraffination Das gewonnene Rohöl aus der Warm- bzw. Extraktionspressung enthält noch viele Begleitstoffe, wie freie Fettsäuren, Phospholipide, Glycolipide, Zucker, Metallionen, Aldehyde und Ketone, die vor der Weiterverarbeitung entfernt werden müssen. Dies erfolgt im Allgemeinen über die Raffination des Rohöls, welche durch folgende Teilschritte beschrieben werden kann:

- Entschleimung (Entfernung von Phospholipiden, Zuckern, Metallionen);
- Neutralisation (Abtrennung freier Fettsäuren);
- Bleichung (Entfernung von Farbstoffen, restlichen Schleimstoffen);
- Desodorierung (Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen mittels Dampfdestillation).

Da das Öl als Rohstoff für die Biodieselproduktion verwendet wird, sind die letzten beiden Schritte, die Bleichung und Desodorierung, nicht notwendig.

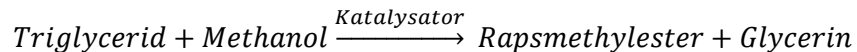
Wasser- und Säureentschleimung Wie in Abbildung 8.5 auf der Seite 154 ersichtlich, nimmt der Gehalt an Phosphor im Öl bei Temperaturerhöhung in der Presse zu. Ab einer Temperatur von 80 °C ist eine Entschleimung notwendig. Neben Phospholipiden werden dabei auch Glycolipide, freie Zucker und Metallionen entfernt. Anwendung finden zwei Verfahren: die Wasserentschleimung und die anschließende Säureentschleimung. Bei der Wasserentschleimung trennen sich die hydratisierbaren Bestandteile vom Öl ab. Das Öl und 2 bis 4 % Wasser werden intensiv gemischt und verweilen ca. 15 min im Reaktor [28, S. 215]. Die Abtrennung erfolgt anschließend in einer Zentrifuge. Die Schleimstoffe können in einem weiteren Schritt zu Rohlecithin verarbeitet oder dem Presskuchen beigemischt werden. Die Säureentschleimung stellt das wichtigste Verfahren dar. Zum Einsatz kommen hierbei Phosphor- oder Zitronensäure, welche mit dem Öl gemischt wird. Die vorhandenen Magnesium- und Kalziumkomplexe werden dadurch zerstört und die Phospholipide hydratisiert. Durch Zugabe von Natronlauge wird das Gemisch anschließend neutralisiert und über eine Zentrifuge getrennt. Das Öl wird darauf nochmals gewaschen und in einem Vakuumsystem getrocknet [255].

Entsäuerung Freie Fettsäuren, die zu etwa 0,3 – 6 % im Rohöl enthalten sind, werden durch die Entsäuerung mit Hilfe eines alkalischen Mediums neutralisiert. Dabei werden durch Zugabe von Natronlauge (14 bis 20 %ig) die FFA in Seifen umgewandelt, welche in einer ersten Zentrifuge abgetrennt werden. Im Anschluss wird dem Öl Wasser zugegeben und die restlichen Seifen zusammen mit dem Wasser zentrifugal abgetrennt. Das Öl wird daraufhin getrocknet. Bei dem Prozess der Entsäuerung kommt es zu Ölverlusten, da die Verseifung auch Nebenreaktionen der Glyceride hervorbringt. Die Seife

kann mit Schwefelsäure wieder in Fettsäuren gespalten werden und zu Biodiesel verestert oder vermarktet werden [28, S. 723], [255].

8.2.3 Umesterung

Die Umesterung der im Öl enthaltenen Triglyceride erfolgt durch die nachfolgend dargestellte Reaktion mit Methanol unter Zuhilfenahme eines Katalysators.

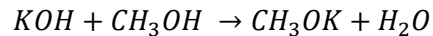


Die Auswahl an Katalysatoren ist groß. Es wird zwischen sauren, alkalischen, heterogenen und homogenen Katalysatoren unterschieden. Jedoch finden bei der heutigen kommerziellen Biodieselproduktion nur alkalische, homogene Katalysatoren Anwendung. Der Hauptvorteil gegenüber den sauren Katalysatoren ist die hohe Ausbeute unter milden Prozessbedingungen in einer verhältnismäßig kurzen Reaktionszeit. Des Weiteren neigen sie weniger zu Korrosion und es wird ein geringeres Alkohol-Triglycerid-Verhältnis benötigt. Der Nachteil der alkalischen, homogenen Katalysatoren liegt in der Empfindlichkeit gegenüber freien Fettsäuren im Öl. Die Angaben in der Literatur variieren zwischen 0,1 bzw. 0,5 % und maximal 4 % bei dem eine rein basische Umesterung noch möglich ist [28, S. 739]. Das macht u. a. den direkten Einsatz von Altspeiseölen und -fetten problematisch. Unter den alkalischen, homogenen Katalysatoren finden derzeit Kaliummethylat und Natriummethylat in großem Maße Anwendung. In der Tabelle 8.9 sind die Vor- und Nachteile sowie die bestimmten Reaktionsbedingungen dieser Katalysatoren aufgelistet.

Tabelle 8.9: Vergleich der gängigen alkalischen, homogenen Katalysatoren [247, S. 54]

	Kaliumhydroxid	Natriummethylat
Reaktionstemperatur	20 °C	20 – 100 °C
Verweilzeit	2 h	1 h
Methanol:Öl-Verhältnis	3:1 (mol / mol)	3:1 – 5:1 (mol / mol)
Katalysatormenge	1,0 – 1,7 m.-% vom Öl	0,1 – 0,5 m.-% vom Öl
Beschaffung	KOH wird vor Ort mit Methanol zu Kaliummethylat angemischt, dadurch reaktionsbedingte Wasserbildung	wird direkt eingekauft
Besonderheiten	<ul style="list-style-type: none"> ▪ schnellere Phasentrennung, aufgrund höherer Dichte in Glycerinphase (größere Molmasse) ▪ weniger Ester in Glycerinphase gelöst 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ schnellere Umesterungsreaktion ▪ günstiger
Nebenprodukte	Düngemittel als Nebenprodukt bei Ansäuerung der Glycerinphase mit Phosphor- oder Schwefelsäure	

Für kleinere Anlagen wird aufgrund der schnelleren Phasentrennung (keine Zentrifuge notwendig) vorwiegend Kaliummethylat als Katalysator eingesetzt. Dieses wird vor Ort aus Kaliumhydroxid und Methanol hergestellt. Dazu wird Kaliumhydroxid zu 30 % mit Methanol angesetzt. Die zugeführte Menge an Kaliummethylat soll zwischen 1,0 – 1,7 m.-% des Rapsöls betragen [256]. In weiterführender Literatur und in der Praxis wird eine Menge an Kaliumhydroxid von 1 m.-% des Öls empfohlen [247], [257]. Durch den Lösungsvorgang von Kaliumhydroxid in Methanol entsteht Wasser und somit auch die Gefahr der Verseifung im Biodieselprozess. Diesem Umstand wird durch die Betriebsweise mit milden Reaktionsbedingungen entgegengewirkt.



Größere Anlagen verwenden zumeist den Katalysator Natriummethylat, welcher einsatzfertig bezogen wird. Der Vorteil besteht darin, dass kein Reaktionswasser wie beim Kaliummethylat entsteht und dadurch die Gefahr der Seifenbildung vermindert wird. Zudem erfolgt eine schnellere Umesterungsreaktion. Der prozentuale Massenanteil des Katalysators liegt zwischen 0,1 und 0,5 m.-% vom eingesetzten Öl [247].

Um eine maximale Ausbeute zu erzielen, findet die Reaktion in zwei nachgeschalteten Reaktoren statt. Es kommen zumeist Rührreaktoren zum Einsatz, wo durch gleichzeitige Zugabe von Methanol und dem Katalysator die Umesterung zu Rapsmethylester (RME) stattfindet. Der Massenstrom aus Methanol und Katalysator wird je nach Verfahren und anlagenspezifischen Besonderheiten auf die Reaktoren aufgeteilt. Die gängigste Verteilung liegt bei 80 m.-% für den ersten Reaktor und 20 m.-% für den zweiten Reaktor [258]. In der Literatur sind auch Konzepte zu finden, in denen je eine Hälfte der jeweiligen Umesterungsreaktion zugeführt wird [259]. Das stöchiometrische Verhältnis der Reaktion von Öl (Triglycerid) und Methanol zu RME und Glycerin beträgt 1:3. Um eine hohe Ausbeute von 99 m.-% zu erreichen, wird Methanol im Überschuss gefahren. Um das Gleichgewicht zusätzlich in Richtung RME / Glycerin zu verschieben, beträgt das empfohlene stöchiometrische Verhältnis Triglycerid:Methanol 1:6. Der Überschuss an Methanol ist nach der Abscheidung in der glycerinhaltigen Phase und in der esterhaltigen Phase zu fast gleichen Anteilen vorhanden. In der weiter unten beschriebenen Rektifikation wird ein Großteil des Methanols zurückgewonnen und steht dem Umesterungsprozess erneut zur Verfügung [247], [256].

Jedem Reaktor ist ein Abscheider nachgeschaltet. Dort setzt sich das Glycerin aufgrund seiner höheren Dichte am Boden ab und kann abgezogen werden. Beim Einsatz von Kaliumhydroxid (KOH) als Katalysator kommen vorwiegend Schwerkraftabscheider zum Einsatz, da die Phasentrennung schneller verläuft als beim Einsatz von Natriumhydroxid. Der Grund liegt in der höheren Molmasse von KOH. Da sich der Großteil des Katalysators in Bindung mit der glycerinhaltigen Phase befindet, ist die Gesamtdichte und somit die Absetzgeschwindigkeit höher. Beim Einsatz von Natriumhydroxid kommen vorwiegend Zentrifugen zur Trennung zum Einsatz, welche sich für größere Anlagen lohnen. Es ist von Vorteil, die Temperatur im Abscheider gegenüber dem Reaktor leicht abzusenken. Dadurch wird eine Beschleunigung der Phasentrennung erreicht [259]. In der Praxis gestaltet sich diese Maßnahme schwierig und es wird eine längere Verweilzeit in Kauf genommen. Die Glycerinphase wird im unteren Teil des Schwerkraftabscheiders abgezogen und trägt noch relativ große Anteile von Wasser, Methanol, Seifen und vor allem Katalysatorreste mit sich. Der Biodiesel wird im oberen Teil abgezogen und dem zweiten Reaktor zugeführt. Dieser Strom ist vor allem mit überschüssigem Methanol verunreinigt.

Der zweite Reaktor arbeitet unter den gleichen Prozessbedingungen wie der erste. Es entsteht im Reaktionsgemisch nur noch wenig Glycerin, da der Großteil der Umesterung bereits im ersten Reaktor erfolgt ist. Jedoch sind noch größere Mengen an Methanol, Wasser, Katalysatorreste und Seifen vorhanden. Eine Möglichkeit, diese unerwünschten Stoffe zu entfernen, besteht darin, nach beendeter Reaktion wasserfreies Glycerin zuzuführen und eine intensive Vermischung zu erzeugen. Da sich die hydrophilen Reststoffe wesentlich besser im polaren Glycerin als im Biodiesel lösen, können sie nach der Absetzzeit im Separator zusammen mit dem Glycerin entfernt werden [256].

8.2.4 Biodieselwäsche und -trocknung

Nach der Umesterung und Trennung vom Glycerin muss der Biodiesel gewaschen werden. Dies erfolgt zumeist in einem zweistufigen Verfahren: in der Sauerwaschung und in der Neutralwaschung. Bei der Sauerwaschung wird dem Biodiesel ein Gemisch aus Säure und Wasser zugegeben. Die Art der Säure ist bei den Betreibern und in der Literatur sehr unterschiedlich und hat dementsprechende Vor- und Nachteile. Möglich ist die Verwendung von Salz-, Schwefel- oder Essigsäure. Dabei wird zum einen der Biodiesel neutralisiert und zum anderen werden die Seifen gespalten und in freie Fettsäuren überführt. Das saure Waschwasser wird abgezogen und der glycerinhaltigen Phase zur weiteren Aufarbeitung zugeführt. Im zweiten Schritt erfolgt eine Neutralwaschung, wobei frisches Wasser dem Biodiesel zugeführt wird. Ein Richtwert ist eine Zugabe von 10 % Wasser bezogen auf den Biodieselmassenstrom. Jedoch minimiert sich der Anteil an Frischwasser auf ein Minimum, da für die Wäsche vor allem Recyclingwasser aus der Biodieseltrocknung, der Glycerintrocknung und der Methanolrektifikation verwendet wird. Der Waschwasserkreislauf kann auf diese Weise weitestgehend geschlossen werden.

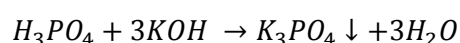
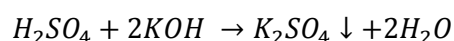
Nach der Wäsche wird der feuchte Biodiesel von dem ca. 1 m.-% mitgeführten Wasser befreit. Dieser Prozess kann im Fallfilmverdampfer oder einer Destillationskolonne erfolgen. Aufgrund der geringen Wassermenge wird in der Praxis meist ein Verdampfer eingesetzt.

Zuletzt erfolgt noch eine Feinfiltration, um eventuelle feste Partikel abzutrennen. Das Produkt muss der Norm DIN EN 14214 entsprechen [256].

8.2.5 Glycerinaufbereitung

Die Glycerinphase aus dem gesamten Biodieselprozess wird zusammen mit dem Sauerwasser und dem Waschwasser in einem Behälter gesammelt. Der Glyceringehalt beträgt etwa 50 %, und wird zur weiteren Verwendung und Nutzung aufgearbeitet [247], [256], [260].

Das Gemisch wird als erstes mit einer Säure angesäuert. Die saure Wirkung wird teilweise durch das zugeführte Sauerwasser erzielt, dadurch findet eine Seifenspaltung zu freien Fettsäuren statt. Um einen pH-Wert kleiner fünf zu erreichen, wird zusätzlich entweder Schwefelsäure oder Phosphorsäure zugegeben. Die Wahl der Säure ist davon abhängig, welcher Katalysator eingesetzt wird und welches Nebenprodukt im nächsten Prozessschritt erwünscht ist. Beim Einsatz von Kaliumhydroxid reagieren die Katalysatorreste mit der Säure und fallen aus. Dabei sind je nach Säure zwei Reaktionen denkbar:



Gleichzeitig dient die Ansäuerung der Spaltung gebildeter Seifen in freie Fettsäuren. Das Gemisch besteht nach der Reaktion aus drei Phasen, welche in einem Dekanter getrennt werden. Aus Sicherheitsgründen wird der Dekanter während des Betriebes mit Stickstoff beaufschlagt. Da die Kaliumsalze als feste Phase ausfallen, können sie leicht abgetrennt werden. Sie werden einer Trocknung zugeführt und können als Düngemittel aufbereitet vermarktet werden. Weiterhin lassen sich die freien Fettsäuren aufgrund der geringen Dichte leicht von dem Glycerin-Wasser-Gemisch abtrennen. Als weitere Verwendung können sie in einer separaten Prozesslinie verestert werden. Dieser Prozess wird im Kapitel 9.1 beschrieben.

Beim Einsatz von Natriummethylat als Katalysator wird das Glycerin-Wasser-Gemisch vorwiegend mit Salzsäure angesäuert. Die Katalysatorreste reagieren mit der Säure zu Kochsalz, welches in gelöster Form im Gemisch vorliegt.

Der größte Massenstrom ist das Glycerin-Wasser-Methanol-Gemisch, welcher im nächsten Prozessschritt in die drei Stoffe aufgetrennt wird. Dazu wird das Gemisch durch Zugabe von geringen Mengen Kaliumhydroxid neutralisiert. Die anschließende Trocknung erfolgt entweder über einen Verdampfer oder eine Destillationskolonne. Das Glycerin wird zu einer Reinheit von über 80 % aufgearbeitet, es lässt sich als technisches Glycerin vermarkten. Je nach eingesetztem Katalysator liegt es in verschiedenen Qualitäten vor. Während bei der Verwendung von KOH die entstandenen Salze in einer Zentrifuge abgetrennt werden, enthält das technische Glycerin beim Einsatz von Natriummethylat noch einen Salzanteil von 6 bis 10 m.-% in Form von NaCl [261].

Die entstandenen Brüden, ein Gemisch aus Methanol und Wasser, werden auf eine Temperatur unterhalb von 65 °C, dem Siedepunkt von Methanol, abgekühlt und flüssig einer Methanolrektifikation zugeführt. Methanol wird im Kopf der Kolonne abgezogen, kondensiert und abgekühlt. Nach der destillativen Trennung stehen Methanol als Reaktant und Wasser als Waschwasser dem Prozess wieder zur Verfügung.

Das Verfahrensfliessbild in Abbildung 8.9 stellt eine Biodieselanlage dar, wobei der Katalysator KOH eingesetzt und das Nebenprodukt Kaliumsulfat gewonnen wird.

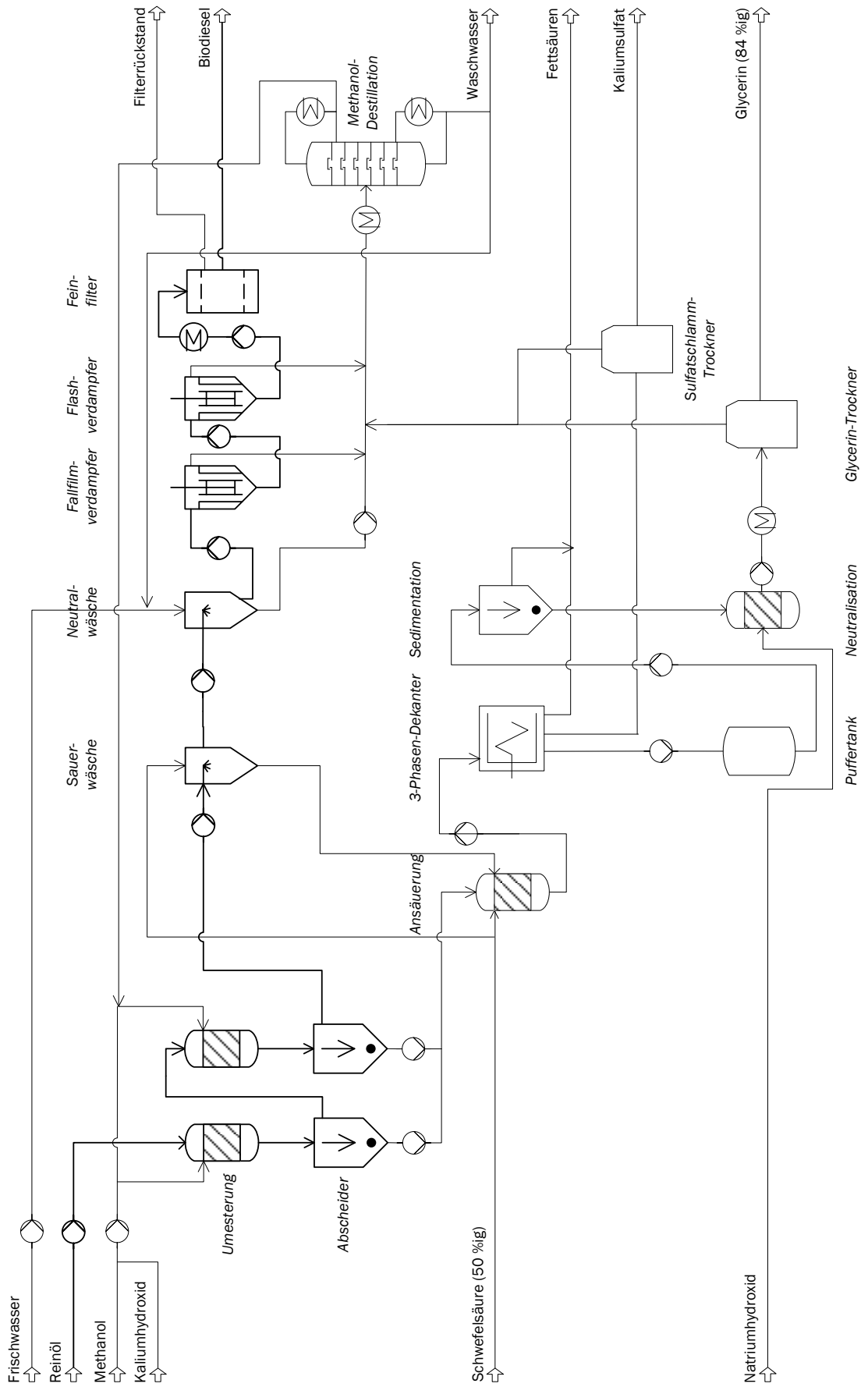


Abbildung 8.9: Verfahrensfliessbild einer Biodieselanlage mit Gewinnung des Nebenproduktes Kaliumsulfat

9 Optimierungsansätze der Biodieselproduktion

Im Folgenden werden verschiedene Ansätze beschrieben, um die Herstellung von Biodiesel in Bezug auf die Verringerung der THG-Emissionen effizienter zu gestalten. Bei den Ansätzen lässt sich nach Veränderungen bei den Einsatzstoffen und der Peripherie sowie verfahrenstechnischen Umgestaltungen unterscheiden. Eine Optimierung für Bestandsanlagen ist am einfachsten mit der Veränderung der Peripherie und ohne großen Umbau zu erreichen. Dazu zählen:

- Einsatz alternativer Rohstoffe, wie UCO;
- Weiteraufwertung von Glycerin zu Pharmaglycerin;
- Reformierung von Glycerin zu Methanol;
- teilweiser Einsatz von Glycerin in einer Biogasanlage.

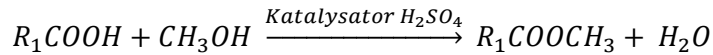
Darüber hinaus wurden in Forschung und Entwicklung befindliche verfahrenstechnische Ansätze zusammengetragen. Diese zeichnen sich häufig durch große Veränderungen der Anlagenkomponenten aus. Daher ist ein Umrüsten von Bestandsanlagen aufwendig. Ein Einsatz ist vor allem bei neuen Anlagen denkbar. Die folgenden Ansätze werden weiterhin behandelt:

- Kavitationstechnologie;
- heterogene, saure Katalyse;
- enzymatische Katalyse;
- Einsatz von überkritischem Methanol;
- In-Situ-Umesterung;
- Oscillatory Flow Reaktor (OFR);
- Mikrowellentechnik;
- Ultraschall-Technologie;
- effiziente Membrantechnik.

9.1 Biodiesel aus Altspeiseölen und -fetten

Eine Alternative zu den Rohstoffen aus Ölsaaten und Ölfrüchten stellt der Einsatz von Altspeiseölen und -fetten (UCO) dar. Im Vergleich zu Rapsöl haben UCO eine inhomogenere Zusammensetzung mit unterschiedlich hohen Gehalten an verschiedenen Triglyceriden, einen höheren Anteil an freien Fettsäuren (FFA) und einen erhöhten Seifen-, Polymer- und Schwefelgehalt. Aus diesem Grund ist es schwierig, UCO ohne Veränderung der Komponenten in die laufende Prozesskette einzubringen. Insbesondere der hohe Gehalt an FFA lässt eine basische Katalyse ohne Vorbehandlung nicht zu. Sie können nicht direkt umgeestert werden.

Eine weitere unabhängige Prozessschiene oder eine Vorbehandlung zur Entfernung der FFA sind somit notwendig. Beim Aufbau einer zusätzlichen Prozessschiene bietet die Veresterung und gleichzeitige Umesterung mit einem sauren Katalysator Vorteile. Dabei kommt Schwefelsäure als Katalysator und Methanol als Reaktant zum Einsatz. In der folgenden Formel ist die Veresterung der FFA zu Biodiesel aufgezeigt:



Nach der Reaktion erfolgt die Separation der Biodiesel- und der Glycerinphase durch Sedimentation oder eine Zentrifugation. Die getrennten Phasen können anschließend in die vorhandene Prozessschiene integriert werden. Die Biodieselphase wird der Wäsche und die Glycerinphase der weiteren Aufbereitung zugeführt. Da als Katalysator Schwefelsäure eingesetzt wird, muss die Glycerinphase nur noch geringfügig angesäuert werden. Die Abbildung 9.1 zeigt das Verfahren des Gesamtprozesses.

In Tabelle 9.1 sind die Parameter beim Einsatz des Katalysators Schwefelsäure bei zwei Verweilzeiten dargestellt. Um eine Ausbeute von 99 % zu realisieren, muss eine lange Verweilzeit von fast 70 h in Kauf genommen werden. Die Reaktion läuft zwar bei einer geringeren Temperatur von etwa 65 °C ab, dafür wird jedoch mehr Methanol im Überschuss gefahren, um das Gleichgewicht in Richtung Produkte zu lenken. Es ist generell ein anlagenspezifischer Kompromiss, unter welchen Bedingungen Altspeseöle ver- und umgeestert werden.

Tabelle 9.1: Parameter der sauren Katalyse beim Einsatz von UCO [262]

Parameter	t = 20 h	t = 69 h
Ausbeute η	0,9	0,99
Temperatur ϑ	95 °C	65 °C
Methanol:Öl	20:1	30:1
Masse Katalysator	4 m.-%	1 m.-%

Gespräche mit Anlagenbetreibern ergaben, dass gegenüber der direkten Ver- und Umesterung die Entfernung der freien Fettsäuren als Vorbehandlungsschritt eine weitere Möglichkeit darstellt. Der Prozess ist gleichzusetzen mit der im Kapitel 8.2.2 beschriebenen Teilraffination des Öls. Nach der Entschleimung erfolgt durch Zugabe von Natronlauge die Entsäuerung, wobei die FFA mit der Lauge zu Natronsalzen (Seifen) reagieren und über einen Separator abgetrennt werden. Die Seife wird im nächsten Schritt durch Zugabe von Schwefelsäure wieder in freie Fettsäuren gespalten und kann separat umgeestert oder vermarktet werden. Das gewonnene Reinöl mit einem geringen Anteil an FFA wird anschließend in der Bestandsanlage alkalisch umgeestert.

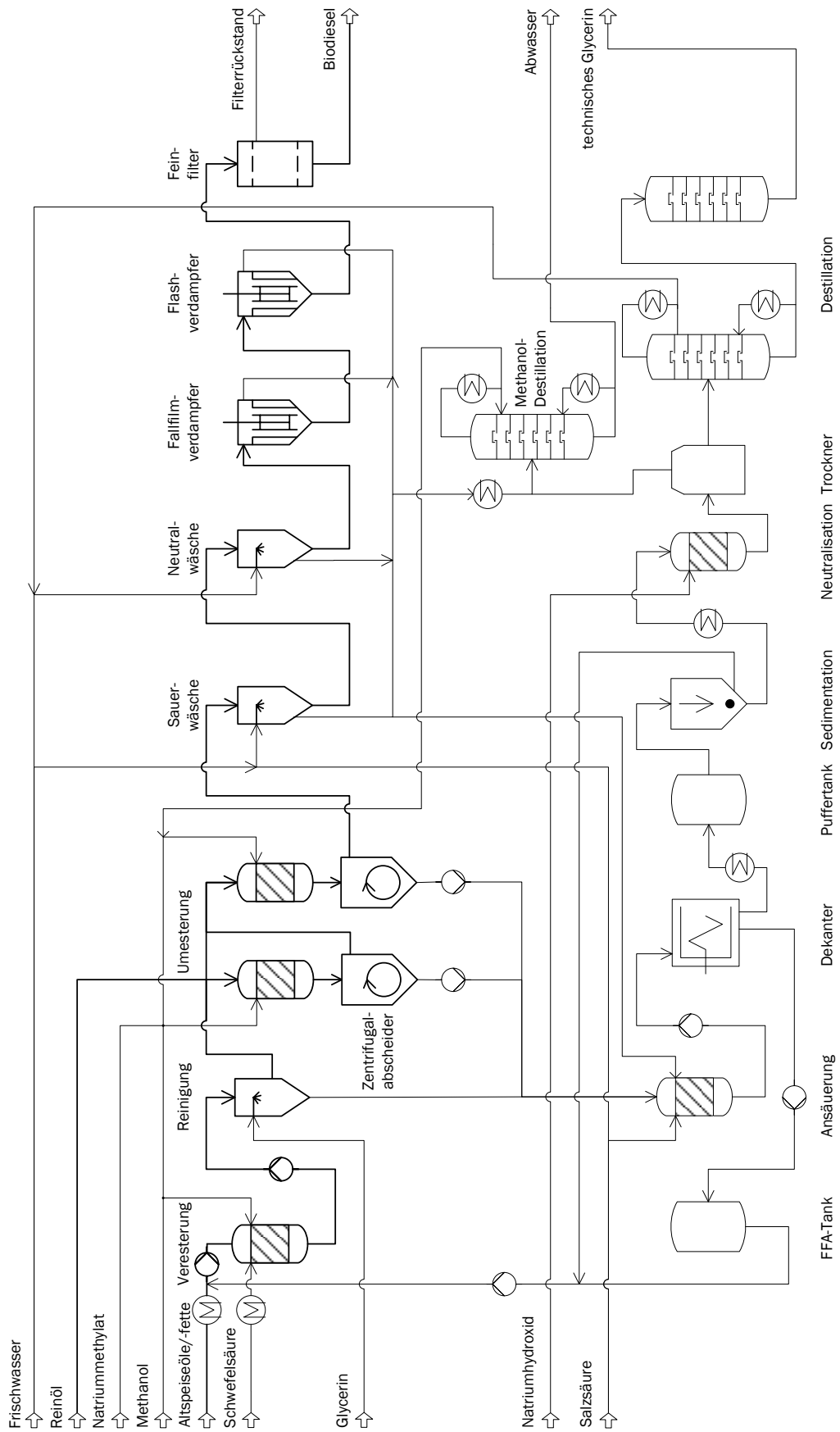


Abbildung 9.1: Verfahrensfliessbild der Veresterung von Altspeiseölen

Ein weiteres spezifisches Problem bei Altspeiseölen und -fetten ist die Verunreinigung mit Polymeren. Der Grund dafür ist in dem Verfahren der Einsammlung dieser Öle und Fette zu finden. In der Regel werden sie in Behältern aus Polyethylen oder Polypropylen gesammelt. Bei der Aufarbeitung und Abfüllung in größere Sammelbehälter (z. B. Bigpacks) werden sie grob zerkleinert und zusammen mit dem Öl oder Fett in großen Behältern aufgeschmolzen. Die groben Behälterreste und Partikel werden anschließend durch Grobfiltration entfernt. Während des Schmelzvorgangs lösen sich aber vorhandene Polymere, die nicht durch die Grobfiltration entfernt werden konnten. Abhängig von der Schmelztemperatur und Verweildauer können Altspeiseöle und -fette mehr als 1.000 ppm polymere Verunreinigungen aufweisen. Diese Verunreinigungen lassen sich bei der zuvor beschriebenen Entschleimung und Entsäuerung nicht oder kaum entfernen und werden durch den ganzen Prozess getragen. Die Folge sind Ablagerungen an Wärmeüberträgern und Kolonnenböden, sowie ein erhöhter Gehalt an Polymeren in der Biodiesel- bzw. der Glycerinphase [28], [263]. Durch verschiedene, zusätzliche verfahrenstechnische Methoden, wie dem Einsatz eines Hydrogels mit anschließender Filtration, dem Einsatz poröser Membranen oder der Zugabe von Bleicherde und Aktivkohle, kann die Polymerkonzentration im UCO verringert werden [264], [265]. Diese Verfahren befinden sich nach wie vor in der Entwicklungsphase und werden im Rahmen dieser Studie nicht näher betrachtet.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • unempfindlich gegenüber FFA-Gehalt • simultane Ver- und Umesterung 	<ul style="list-style-type: none"> • langsame Reaktionszeit • höhere Reaktionstemperatur • höheres molares Methanol:Öl-Verhältnis • Korrosionsprobleme

9.2 Pharmaglycerinaufbereitung

Eine weitere zu bewertende Optimierung stellt die Aufbereitung des technischen Glycerins zu Pharmaglycerin dar. Aus ökonomischer Sicht verdoppelt sich der Erlös bei der Vermarktung von Pharmaglycerin. Die Abbildung 9.2 verdeutlicht die Preisentwicklung von technischem Glycerin und Pharmaglycerin der letzten drei Jahre. Dagegen müssen die Investitionskosten für die zusätzliche Anlagentechnik, der erhöhte energetische Aufwand und die Reststoffentsorgung gestellt werden.

In der Tabelle 9.2 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften von technischem Glycerin und Pharmaglycerin gegenüber gestellt. Um einen Glyceringehalt von etwa 99,7 m.-% zu erhalten, müssen das restliche Wasser, die Salze und Verunreinigungen wie MONG (engl. *Matter Organic Non-Glycerol*) entfernt werden. Je nachdem, welcher Katalysator bei der Umesterung eingesetzt wurde, unterscheidet sich die Zusammensetzung des Rohglycerins. Beim Einsatz von Natriummethylat beträgt der Salzgehalt (NaCl) zwischen 5 und 8 m.-% im Glycerin-Wasser-Gemisch. Das Salz lässt sich vorher nicht entfernen und wird mit in den Destillationsvorgang geführt. Beim Einsatz von Kaliummethylat wird durch Zugabe von Säure im vorangegangenen Schritt das Düngemittel Kaliumsulfat gewonnen. Dennoch verbleiben Reste von etwa 1 bis 1,5 m.-% davon im Rohglycerin. Diese müssen vor der Destillation durch einen Verdampfungsprozess abgetrennt werden [261].

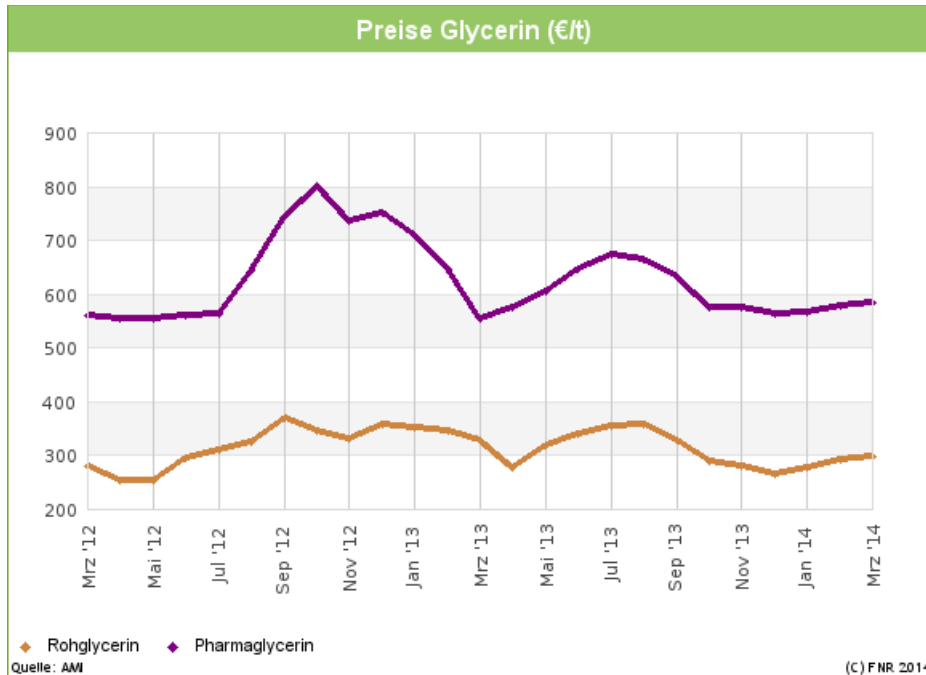


Abbildung 9.2: Preisentwicklung Rohglycerin und Pharmaglycerin 2012 – 2014 [266]

Tabelle 9.2: Eigenschaften von technischem Glycerin und Pharmaglycerin [267]

Eigenschaften	Technisches Glycerin	Pharmaglycerin
Dichte	1,223 – 1,276 g/ ml	1,260 – 1,263 g/ ml
Gehalt	> 80 %	99,6 – 99,8 %
Wassergehalt	6 – 8 %	max. 0,2 %
Salzgehalt (NaCl)	max. 8 %	< 10 ppm
MONG	0,5 – 2,5 %	–
Methanolgehalt	max. 1 %	–

Die Abbildung 9.3 zeigt das verfahrenstechnische Fließbild des Gesamtprozesses. Im Folgenden wird die Aufbereitung zu Pharmaglycerin in drei Schritten näher betrachtet:

Destillation zur Entfernung des Wassers Der Eingangsstrom, das technische Glycerin, hat eine Zusammensetzung von etwa 80 m.-% Glycerin, 7 m.-% Natriumchlorid (bei Natriummethylat als Katalysator), 11 m.-% Wasser und 1 m.-% Begleitstoffe, wie Farb-, Geruchs-, Geschmacksstoffe und freie Fettsäuren. Um Wasser und Salz vom Glycerin abzutrennen, wird zumeist eine Destillationskolonne mit Seitenabzug eingesetzt. Eine vorgeschaltete Verdampferinheit zur Minimierung des Wassergehaltes und zur verbesserten Wärmeintegration durch Erhitzung des Zulaufstroms wird vielfach ausgeführt. Im Seitenabzug wird das Glycerin abgezogen, welches dort eine Reinheit von über 99 % aufweist. Wasser und Methanolreste werden im Kolonnenkopf abgetrennt und die Salze, Ölreste und MONG verbleiben im Kolonnensumpf.

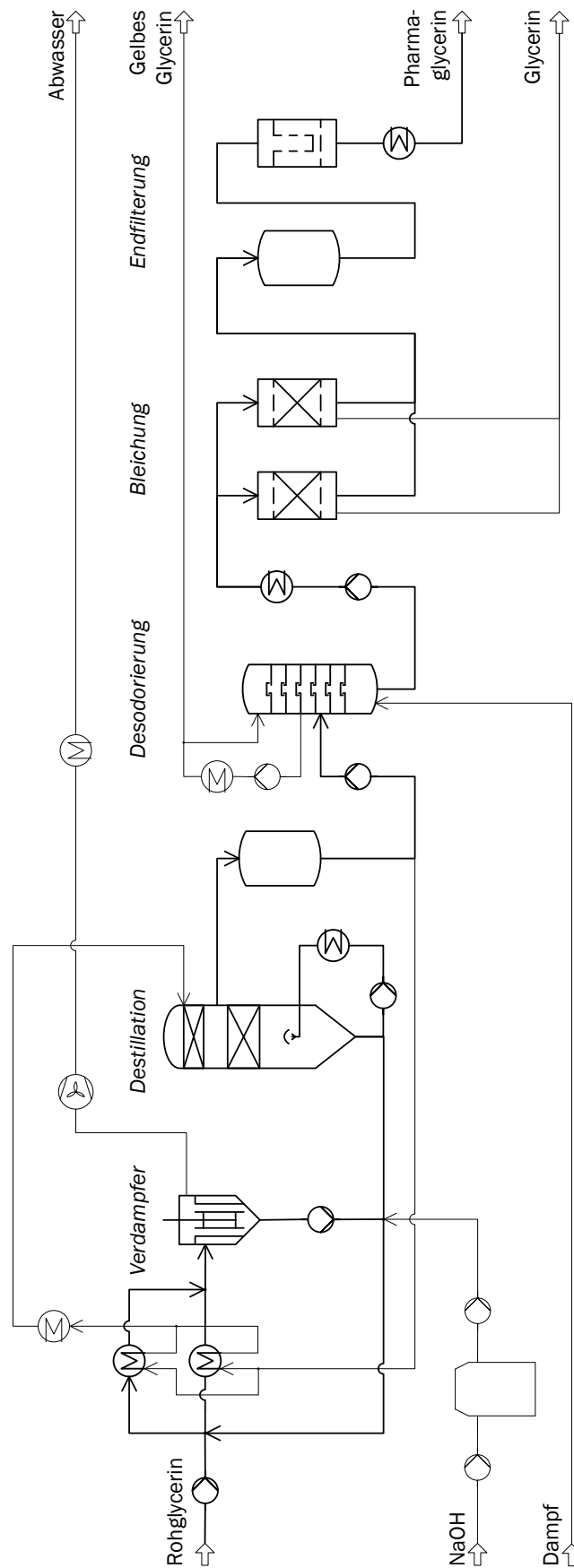


Abbildung 9.3: Verfahrensfließbild zur Glycerinaufbereitung zu Pharmaqualität

Desodorierung zur Entfernung von Geruchs- und Geschmacksstoffen Das entwässerte Glycerin enthält noch unerwünschte Begleitstoffe, die die Qualitäten Geruch und Geschmack beeinträchtigen. Diese werden in einer weiteren Kolonne, der Stripping-Kolonne, entfernt. Das Glycerin wird auf der mittleren Stufe zugeführt, während im Kolonnenboden überhitzter Wasserdampf eingeblasen wird.

Bleichung zur Entfernung von Farbstoffen Im letzten Verfahrensschritt werden dem Glycerin durch Zugabe von Aktivkohle verbliebene Farbstoffe entzogen. Als Produkt erhält man Pharmaglycerin nach den Qualitätsansprüchen des Europäischen Arzneibuches.

Die Entsorgung des mit organischen Anteilen (30 – 40 m.-% MONG) belasteten Salzes stellt bislang eine große Herausforderung dar. Bei niedrigen Salzfrachten kann ein Teil in Kompostierungsanlagen verwertet werden. Ansonsten ist eine bergbauliche Entsorgung untertage erforderlich, aufgrund der Selbstentzündlichkeit jedoch ebenfalls problematisch. In neuen Ansätzen wird die Trennung der Reststoffe mittels Dekantern untersucht, um den Salzanteil auf 90 – 92 m.-% anzuheben. Zu unterscheiden sind hier die Verunreinigungen des Rohglycerins mit NaCl oder K₂SO₄. Durch die in Kapitel 8.2.3 beschriebene Düngemittelabtrennung von Kaliumsulfat verbleiben lediglich Rückstände von 1 – 2 m.-% des unlöslichen Salzes im Glycerin, während beim Einsatz von Natriummethylat Salzanteile von 6 – 7 % vorliegen [261].

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • höherer Marktwert, zusätzliche Wertschöpfung • THG-Einsparung durch Allokation auf Produkt mit höherem Heizwert 	<ul style="list-style-type: none"> • zusätzlicher anlagentechnischer Mehraufwand, zusätzlicher Platz- und Personalbedarf • zusätzliche Logistik für neue Nebenprodukte • höherer energetischer Aufwand • begrenztere Absatzmöglichkeiten

9.3 Glycerinreformierung zur Methanolbereitstellung

Glycerin kann als Rohstoff zur Synthese von Methanol eingesetzt werden. Da Methanol als Reaktionspartner für die Umesterung benötigt wird, kann es direkt aus Glycerin erzeugt und verwendet werden.

Das von Salzen, Ölresten und organischen Verbindungen gereinigte Glycerin wird in einem Vergaser zu Synthesegas umgewandelt. Anschließend wird das Gas durch Druckwechsel-Adsorption (engl. *Pressure Swing Adsorption*, PSA) aufbereitet, d. h. der Überschuss an Wasserstoff wird abgetrennt und die optimale Zusammensetzung des Synthesegases für die Methanolsynthese bereitgestellt. Die abgetrennten Gase werden verbrannt und stellen die benötigte thermische Energie für den Vergaser (Synthesegasherstellung) bereit. In einem weiteren Reaktor findet im nächsten Prozessschritt die Methanolsynthese statt. Das entstandene flüssige Methanol muss anschließend noch in einer Rektifikationskolonne aufgereinigt werden [268]. In der Abbildung 9.4 findet sich das verfahrenstechnische Fließbild des Gesamtprozesses. Im Folgenden werden die vier Teilprozesse näher betrachtet.

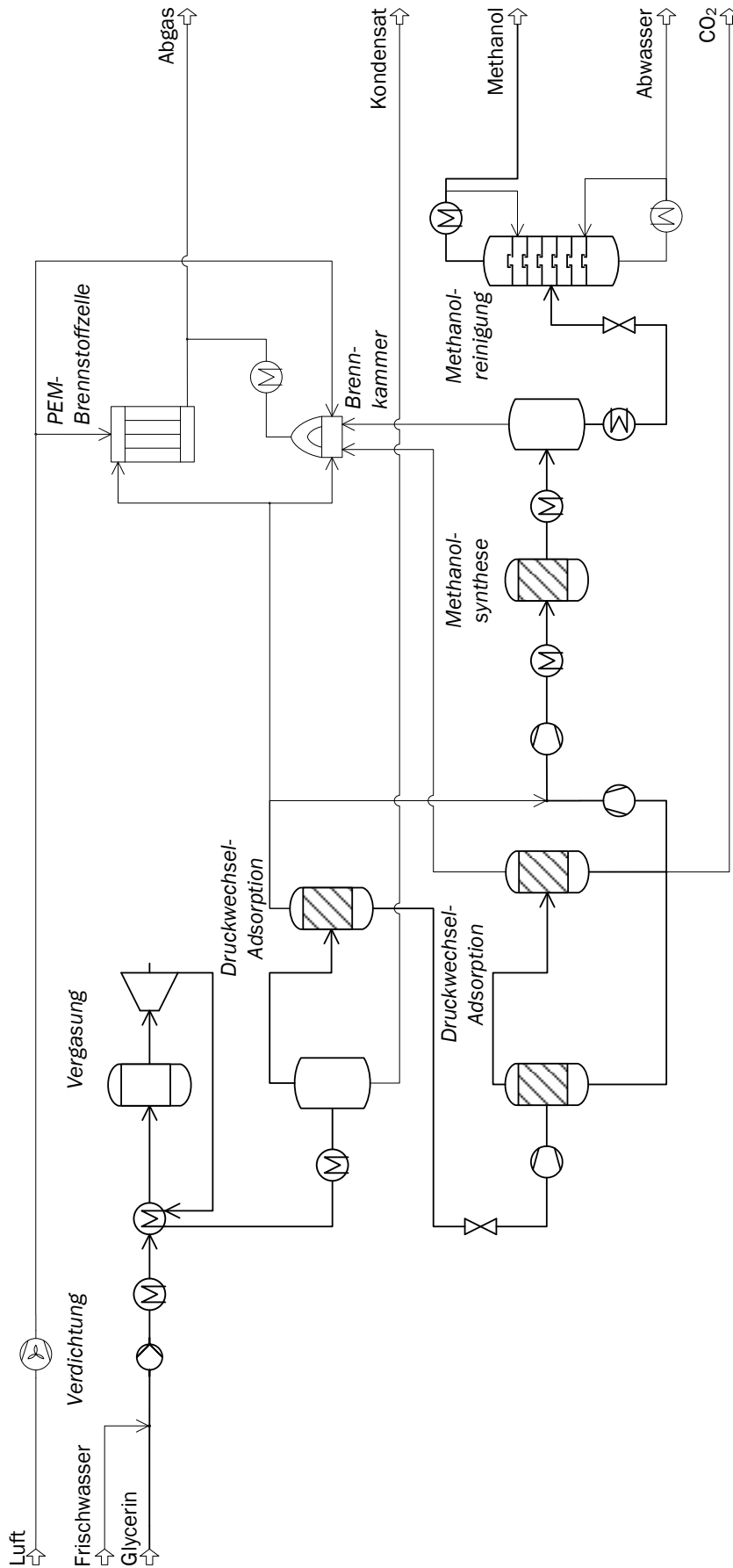


Abbildung 9.4: Verfahrensfliessbild der Glycerinreformierung zu Methanol (PEM = Polymer-Elektrolyt-Membran)

Glycerinreformierung Das Glycerin-Wasser-Gemisch wird verdichtet, durch interne Verschaltungen vorgewärmt und anschließend einem Reformer zugeführt. Dieser arbeitet bei etwa 240 bar in einem Temperaturbereich von 700 bis 1.000 °C. Unter diesen Bedingungen befindet sich das Wasser in einem überkritischen Zustand. Das Glycerin wird in ein Synthesegas, bestehend aus den Hauptbestandteilen H₂, CO, CH₄ und CO₂, umgewandelt. Anschließend muss das Produktgas auf einen Druck von 30 bar gedrosselt werden. Dies erfolgt in einer Expansionsturbine, wobei elektrische Energie generiert wird [269].

PSA-System Das erzeugte Synthesegas wird in einem Druckwechsel-Adsorptions-System PSA geführt, um die optimale Zusammensetzung für die Methanol-Synthese zu erlangen. Der Strom wird in seinen Komponenten aufgetrennt und zum Ende wieder dementsprechend zusammengeführt. Das System besteht aus mehreren, meist drei hintereinandergeschalteten Festbettreaktoren, welche bei einem Druck von etwa 30 bar und einer Temperatur von 35 °C arbeiten. Im ersten Reaktor wird Wasserstoff abgetrennt. Davon wird ein Teil energetisch in einer Polymerelektrolytbrennstoffzelle (PEFC) oder durch Verbrennung verwendet und ein Teil wieder für die MeOH-Synthese bereitgestellt. Der zweite Reaktor trennt CO ab, der dritte Reaktor trennt CH₄ und CO₂ ab. Methan wird direkt zur Prozessenergiebereitstellung verbrannt. Die für die Methanolsynthese benötigten Gase werden im folgenden Verhältnis gemischt [270]:

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2,1$$

Die folgenden speziellen Verhältnisse sind für die optimale Methanolsynthese erforderlich:

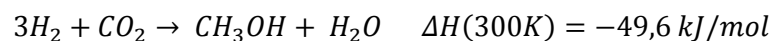
$$H_2/CO = 2,4 - 2,5$$

$$CO_2/CO = 0,13 - 0,14$$

$$CH_4 < 3 \text{ vol. } \%$$

Das Synthesegas wird im letzten Schritt auf etwa 85 bar und 250 °C komprimiert und dem Synthesereaktor zugeführt [269].

Methanolsynthese Für die Methanolsynthese aus Synthesegas stehen das Nieder- und das Mitteldruckverfahren zur Auswahl. Das ursprüngliche Hochdruckverfahren kommt aus ökonomischen Gesichtspunkten nicht mehr zur Anwendung. Die Entwicklung von neuen Katalysatoren für die Synthese ermöglicht zudem niedrigere Prozesstemperaturen und -drücke. Als Katalysatoren werden vor allem Kupfer-Zinkoxid-Alumina- oder Chrom-Zink-Katalysatoren eingesetzt. Für den katalytischen Prozess lassen sich folgende Gleichungen formulieren:



Da beide Reaktionen exotherm sind, führen niedrige Temperaturen und eine Druckerhöhung nach dem Prinzip von Le Chatelier zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung Methanol. Typische Parameter für die Synthese sind Drücke von 50 bis 100 bar in einem Temperaturbereich von 220 bis

280 °C. Nach der Synthese wird das erzeugte Methanol auf etwa 30 °C abgekühlt, so dass das Methanol kondensiert und die restlichen verbleibenden Gase leicht abgetrennt und zurückgeführt werden können [269].

Methanolreinigung Das Rohmethanol enthält synthesebedingt noch Wasser und geringe Konzentrationen von Dimethyl-ether und höheren Alkoholen. Diese werden durch eine zusätzliche Destillationskolonne abgetrennt.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Einsparung von fossilem Methanol • Netto-Stromüberschuss durch PEFC • keine externe Wärmeversorgung erforderlich • verbesserte THG-Bilanz durch biogenes Methanol 	<ul style="list-style-type: none"> • großer anlagentechnischer Mehraufwand • logistischer Aufwand für Sammlung von technischem Glycerin • Methanolausbeute bezogen auf Glycerininput

9.4 Biogasproduktion aus Glycerin

Das Nebenprodukt Glycerin kann als Co-Substrat zur Biogaserzeugung eingesetzt werden. Es wird vorwiegend zur Leistungssteigerung der Biogasproduktion eingesetzt [267]. Die Biogasproduktion aus Glycerin ist besonders für kleine Anlagen sinnvoll, da das Rohglycerin nicht weiter aufbereitet und aufkonzentriert werden muss. Andere Reststoffe aus der Biodieselproduktion, wie Seifen und Fette, können dabei mitvergoren werden. Die Tabelle 9.3 zeigt eine typische Zusammensetzung von Rohglycerin. Auffallend hoch ist der Gehalt an Methanol mit etwa 20 m.-%. Methanol ist ein Nährsubstrat für bestimmte methanogene Bakterien, es kann in zu hohen Konzentrationen aber auch die Methangärung hemmen. Aus ökonomischer Sicht ist es zweckmäßig, Methanol aus dem Rohglycerin zu recyceln. Ein hoher Anteil an Seifen wiederum bedingt eine intensive Schaumbildung im Biogasprozess und ist zu vermeiden.

Tabelle 9.3: Zusammensetzung der Rohglycerinphase [271]

Parameter	Methode	Anteil (m.-%)
Wasser	Karl-Fischer-Titration	19,9
Freie Fettsäuren	Titration	0,99
Seifen	Titration	28,3
Methanol	GC	23,4
Glycerin	GC	25,7
Asche	Veraschung bei 600 °C	5,0

Die Gasausbeute von Glycerin (100 %) liegt bei 1.294 NI/ kg oTS mit einem Methangehalt von 58 %. Untersuchungen haben gezeigt, dass Glycerin nicht zur Monofermentation geeignet ist und als Co-Substrat mit 3 – 6 m.-% die besten Ausbeuten bringt. Einer Grundmischung aus Silomaissilage (31 %), Körnermais (15 %) und Schweinegülle (54 %) wurde Rohglycerin zugegeben und bei einem Anteil von 6 m.-% die besten Ergebnisse erzielt. Der Biogasertrag erhöhte sich um fast 20 %, der Methanertrag um fast 30 % [272][271]. Zweckvoll ist eine ortsnahe Verbindung der Biogasanlage mit der Biodiesel-

anlage. So kann die aus der Verbrennung in einem BHKW anfallende thermische und elektrische Energie für den Prozess genutzt werden.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> keine Aufbereitung notwendig → Einsparung von Anlagentechnik Mitvergärung anderer Reststoffe: Seifen, Fette, Proteine Leistungssteigerung der Biogasfermentation → Gasausbeute Glycerin: 810 m³ / t → Methangehalt: 51 % Integration des Biodieselprozesses in regionale Strukturen 	<ul style="list-style-type: none"> nicht zur Monofermentation geeignet → 3 bis 6 % als Co-Substrat möglich Methanolgehalt gering Biogasanlage im Umkreis der Biodieselanlage nicht immer gegeben

9.5 Kavitationstechnologie

Eine Technologie zur Intensivierung des Mischvorganges zwischen Öl, Methanol und dem Katalysator ist die Kavitationstechnologie. Der große Vorteil ist die Einsparung an Methanol und dem Katalysator, da für die Umesterung nicht mehr ein großer Überschuss notwendig ist [273]. Weiterhin ist der Aufbau statisch und die Reaktionszeit sehr schnell (im Sekundenbereich). Eine Anlage im Produktionsmaßstab besteht derzeit noch nicht, daher gibt es keine genauen Daten, wie hoch das Öl-Methanol-Verhältnis sein muss. Ein vereinfachtes Fließbild ist in der Abbildung 9.5 zu sehen. Die Mischung von Katalysator und Methanol erfolgt separat, bevor die Zugabe zum Öl erfolgt. Der verwendete statische Mischer zeichnet sich durch verschiedene Einbauten aus, die durch Verwirbelungen, Umlenkungen und Veränderung der Strömungseigenschaften eine optimale Mischung erzielen. Durch eine Hochdruckpumpe wird das Gemisch auf einen Druck von etwa 34 bar gebracht und der Hauptkomponente, dem Kavitator, zugeführt. Hier findet die Umesterungsreaktion statt.

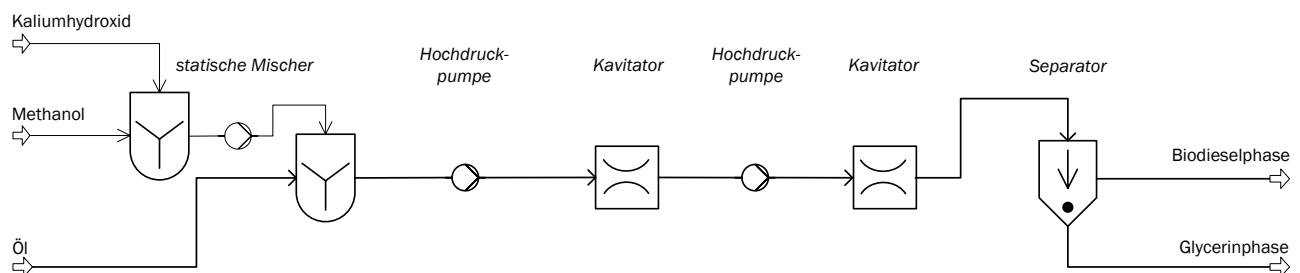


Abbildung 9.5: Verfahrensfließbild der Kavitationstechnologie, nach [274]

Das Prinzip beruht auf Kavitationseffekten im Venturi-Rohr (Kavitator) und ist in Abbildung 9.6 schematisch dargestellt. Das Gemisch aus Öl, Methanol und Katalysator wird mit einem bestimmten statischen und dynamischen Druck (p_1 , w_1) in den Kavitator geleitet. Durch die plötzliche Verengung des Querschnitts (A_2) erhöht sich die Geschwindigkeit (w_2) und der statische Druck (p_2) verringert sich so, dass er kleiner als der Dampfdruck von Methanol wird. Dadurch bilden sich Dampfblasen aus dem Methanol. Durch die nun folgende Vergrößerung des Querschnitts verringert sich wieder die Geschwindigkeit (w_3) und der statische Druck (p_3) steigt an. Es kommt zur Dampfkondensation und die Methanol-

Dampfblasen kollabieren schlagartig. Genau an der Phasengrenze erfolgt nun die Umesterungsreaktion.

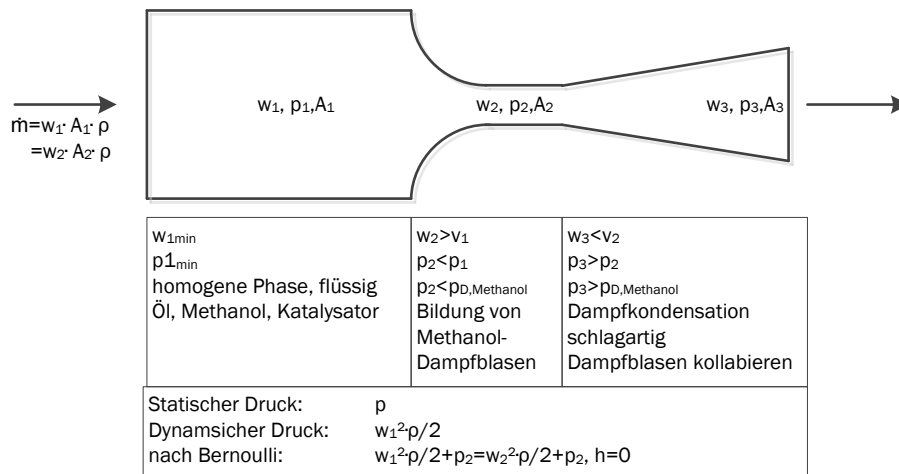


Abbildung 9.6: Prinzip der Kavitationstechnologie (eigene Darstellung)

Dieser Vorgang wird in einem zweiten, nachgeschalteten Kavitator wiederholt. Das nun erzeugte Gemisch aus Biodiesel und Glycerin wird durch eine Separation getrennt. Der Gesamtprozess der Umesterung und Separation benötigt eine Zeit von 8 min bei einer Ausbeute von 99,9 % [274]. Anschließend werden die Phasen wie in Bestandsanlagen aufgereinigt und getrocknet. Dieser Prozess eignet sich vor allem für Neuanlagen, eine Integration in Bestandsanlagen ist jedoch möglich, wenn eine neue Produktionsschiene, wie bei einer erweiterten Nutzung von z. B. Altspeseölen und -fetten integriert wird.

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> ● Intensivierung des Mischprozesses: → Reaktion näher zum stöchiometrischen Verhältnis → Methanoleinsparung → Einsparung thermischer Energie für Methanoldestillation ● sehr schnelle Reaktionszeit (im Sekundenbereich) → Sedimentationszeit ca. 8 min ● keine beweglichen Teile (Venturi-Rohr) ● hohe Ausbeute (99,9 m.-%) 	<ul style="list-style-type: none"> ● hohe Materialbeanspruchung durch lokale hohe Drücke und Temperaturen ● hohe Umbaukosten ● keine / wenig Praxiserfahrungen ● gesteigerter Strombedarf für Hochdruckpumpen

9.6 Heterogene, saure Katalyse

Um homogene Katalysatoren zu ersetzen, legt die Forschung den Fokus besonders auf heterogene, saure Katalysatoren. Die Hauptvorteile sind die Unempfindlichkeit gegenüber FFA, die Möglichkeit einer simultanen Ver- und Umesterung und eine einfache Trennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch. Weiterhin entfällt die Biodieselwäsche, da keine Katalysatorreste dort enthalten sind. Somit birgt dieses

Verfahren ein hohes Kostensenkungspotenzial. Ein idealer fester, saurer Katalysator soll eine große Oberfläche versetzt mit langen Poren aufweisen, um die Reaktionsfläche zu maximieren. Gleichzeitig muss er über lange Zeit säurebeständig sein und eine hydrophobe Oberfläche besitzen. Durch die Ausführung als kontinuierlicher Rohrreaktor mit Füllkörpern wären darüber hinaus Material- und Platzeinsparungen möglich. Bislang wurden Versuche mit Zirconiumoxid (ZrO_2) und Titanoxid (TiO_2) durchgeführt. Bei beiden Katalysatoren spielt die hohe Oberflächenacidität eine entscheidende Rolle. Um dies zu erreichen, werden die Katalysatoren mit einer Sulfatgruppe imprägniert. Ausbeuten von 85 % bei einer Verweilzeit von 20 h und einer Temperatur von 75 °C konnten bisher erreicht werden [247], [262].

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> unempfindlich gegenüber hohem FFA-Gehalt → simultane Veresterung und Umesterung keine Biodiesel-Wäsche notwendig einfache Trennung des Katalysators vom Reaktionsmedium einfache Regeneration und Recycling des Katalysators 	<ul style="list-style-type: none"> Ausbeute gering in angemessenen Reaktionszeiten (< 20 h) nicht für Bestandsanlagen einsetzbar geringe Praxiserfahrung durch Entwicklungsstand

9.7 Enzymatische Katalyse

Das Augenmerk der Forschung der letzten zehn Jahre lag neben der sauren, heterogenen Katalyse auch auf dem Einsatz von Enzymen als Katalysator für die Umesterung. Der Hauptvorteil liegt darin, dass alle Öle unabhängig vom FFA-Gehalt eingesetzt werden können und dabei die Umesterung unter milden Reaktionsbedingungen stattfindet. Unerwünschte Begleitstoffe, wie Seifen, werden durch die unterdrückten Nebenreaktionen zur Umesterung nicht erzeugt. So kann auf eine Biodieselwäsche verzichtet werden. Die Enzyme können nach der Separation recycelt werden, jedoch ist deren Filterung technisch noch schwierig [275]. Eine großtechnische Produktion mit Enzymen als Katalysator existiert noch nicht, die folgende Tabelle 9.4 zeigt jedoch einige erprobte Prozessparameter beim Einsatz verschiedener Enzyme.

Tabelle 9.4: Prozessparameter der enzymatischen Katalyse [262]

Parameter	Mucor miehei (Lipozym IM 60)	Pseudomonas cepacia (IM PS 30)
Temperatur	45 °C	50 °C
Verweilzeit	5 h	18 h
Methanol:Öl (molar)	3:1	4:1
Ausbeute	93 – 95 m.-%	84 – 94 m.-%

Bei der Verwendung des Enzyms Lipozym IP 60 können primäre oder sekundäre Alkohole als Reaktant verwendet werden. Durch die Zugabe des Lösungsmittels Hexan wird die Löslichkeit zwischen Glycerin und Alkohol erhöht und gleichzeitig die Enzym-Deaktivierung, die durch Glycerin und Methanol erfolgt, minimiert. Versuche wurden auch mit bewegungsunabhängigen Enzymen, wie dem IM PS 30 unter-

nommen. Die Vorteile gegenüber freien Enzymen ist die leichtere Lipase-Rückge-winnung, eine höhere Stabilität und die Unempfindlichkeit gegenüber Lösungsmitteln [262].

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> keine unerwünschten Nebenreaktionen keine Wäsche notwendig milde Reaktionsbedingungen geeignet für Rohstoffe mit hohem FFA-Gehalt 	<ul style="list-style-type: none"> längere Reaktionszeiten hohe Enzymkosten Recycling der Enzyme problematisch keine Marktreife

9.8 Einsatz von überkritischem Methanol

Ebenfalls als Alternative zu den heutigen Verfahren wird in der Forschung der Einsatz von überkriti-schem Methanol untersucht. Die Umesterung läuft dabei ohne Katalysator ab, was bedeutet, dass die bisher notwendigen Aufbereitungsschritte, wie die Biodieselwäsche, entfallen können. Die Prozessbe-dingungen für die Umesterung liegen bei 250 – 350 °C und einem Druck von 430 bar. Dabei läuft die Reaktion sehr schnell ab, nach 240 s ist eine Ausbeute von 96 % und nach 10 min eine Ausbeute von 100 % erreicht [269]. Das Öl kann Wasser und FFA enthalten, da die Ver- und Umesterung simultan stattfinden. Das benötigte hohe Alkohol-Öl-Verhältnis stellt einen sehr großen Nachteil dar, so dass bis-her noch keine Anlage im Produktionsmaßstab gebaut wurde. Der Gesamtenergieeinsatz soll jedoch kleiner sein, als bei der konventionellen Biodieselherstellung. Trotz der hohen Prozessparameter kann durch Wegfall der Wäschen und bei optimaler Verschaltung der Wärmesenken und -quellen energe-tisch günstiger Biodiesel hergestellt werden [276].

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> spontane, sehr schnelle Reaktion → 240 s bei 350 °C und 43 MPa → Ausbeute nach 240 s bei 96 % → Ausbeute nach 10 min bei 100 % kein Katalysator notwendig FFA werden simultan verestert → keine Seifenbildung andere überkritische Alkohole einsetzbar Wasser im Rohmaterial hat keine negativen Aus-wirkungen 	<ul style="list-style-type: none"> sehr hohe Prozessparameter → 250 bis 350 °C bei 43 MPa sehr hohes Alkohol-Öl-Verhältnis (bis 42:1) keine Umrüstung möglich, nur für Neubau der An-lage

9.9 In-Situ-Umesterung

Hierbei werden die Extraktion der Ölsaart und die Umesterung des Öls in einem Schritt durchgeführt. Der eingesetzte Alkohol dient dabei gleichzeitig als Extraktionsmittel und als Reaktant. Bei der Anwendung von Methanol wurden aber nur geringe Ausbeuten erzielt, da es als Lösungsmittel ungünstige Extrakti-onseigenschaften besitzt. Höhere Alkohole, wie Ethanol oder Butanol, sind als Lösungsmittel besser geeignet. Eine Notwendigkeit dabei ist die absolute Wasserfreiheit des Alkohols, da sonst die Ester

durch Nebenreaktionen mit phosphor- und sulfathaltigen Komponenten verunreinigt werden. Lange Zeit war der Preis von anhydriertem Ethanol ein Kriterium, dieses Verfahren nicht in Betracht zu ziehen. Doch mit Zunahme der Bioethanolproduktion kann die In-Situ-Umesterung in Zukunft an Bedeutung gewinnen [247, S. 88].

9.10 Oscillatory Flow Reactor (OFR)

Bei diesem Verfahren wird der Fokus auf die Intensivierung des Mischvorganges zwischen Öl, Methanol und Katalysator gelegt. Durch Einbau von strömungstechnischen Bauteilen in einen kontinuierlichen Strömungsreaktor werden oszillierende Bewegungen erzeugt und der Massen- und Wärmetransport verbessert. Damit können im Vergleich zu herkömmlichen, kommerziellen Verfahren höhere Ausbeuten (siehe Tabelle 9.5) in einer kürzeren Reaktionszeit erreicht werden. Bei einem Versuch mit UCO und Rapsöl wurde ein OFR mit folgenden Ergebnissen untersucht:

Tabelle 9.5: Parameter des Oscillatory Flow Reactors (OFR) [262]

Parameter	Bereich	Versuch
Temperatur	20 – 70 °C	50 °C
Verweilzeit	10 – 30 min	30 min
Methanol:Öl (molar)	1,5:1	1,5:1
Ausbeute	–	99 m.-%

9.11 Mikrowellentechnologie

Die Mikrowellentechnik dient der Erwärmung eines Gemisches in einem kontinuierlichen Strömungsreaktor. Die benötigte thermische Energie wird dabei durch elektromagnetische Bestrahlung mit Mikrowellen erzeugt. Dabei wird der Strömungsreaktor einem oszillierenden Mikrowellenfeld ausgesetzt. Die Moleküle oszillieren in gleicher Frequenz und bewegen sich schneller. Durch die hervorgerufenen Kollisionen erfolgt eine bessere Durchmischung unter Wärmeentwicklung. Der Hauptvorteil ist eine höhere Ausbeute bei geringerer Reaktionszeit und geringerem Energieeinsatz. Jedoch wurde diese Technologie noch nicht im Produktionsmaßstab angewendet, so dass keine relevanten Ergebnisse vorliegen [262].

9.12 Ultraschall-Technologie

Ultraschall wird eingesetzt, um den Mischungsvorgang zwischen Öl, Methanol und Katalysator zu intensivieren. Dabei wird ein Strömungsreaktor mit Ultraschall einer Frequenz von 20 bis 100 kHz bestrahlt. Die Moleküle werden abwechselnd komprimiert und gestreckt. Durch diese kontinuierliche Vibration werden hohe Druckschwankungen auf kleinen Raum generiert. Die dabei auftretende Kavitation führt zu einer stärkeren Vermischung der Komponenten, wobei an der Oberfläche der Blasen die Umesterungsreaktion erfolgt. Dieser Vorgang führt zu einer verkürzten Reaktionszeit, minimiert das molare Methanol-Öl-Verhältnis und reduziert den Gesamtenergieeinsatz im Vergleich zu herkömmlichen Methoden. Wie bei der Mikrowellentechnologie gibt es noch keine kommerzielle Anwendung [262], [278].

9.13 Effiziente Membrantechnik

Die destillative Trennung der Stoffgemische RME-Wasser und Glycerin-Wasser-Methanol stellt zweifellos eine weitere Möglichkeit dar, die Verfahrenstechnik bestehender Biodieselanlagen zu optimieren. Durch die Stofftrennung mittels Membranen können vergleichbare oder höhere Reinheiten der Produkte erzielt werden, wobei thermische Energie für die Verdampfungsprozesse eingespart werden kann. Inzwischen gibt es auch Plugin-Membran-Module, die in bestehende Rektifikationskolonnen eingebracht werden können. Allein die benötigte elektrische Leistung steigt gegenüber den Referenzkonzepten, da die Membransysteme eine ausreichende Druckdifferenz benötigen, um hohe Permeatflüsse zu ermöglichen [279]. Weitere Aspekte der membranbasierten Stofftrennung wurden darüber hinaus bereits in Kapitel 4.6 beschrieben. In der Gesamtbetrachtung handelt es sich um nachrüstbare, marktreife Technologien, die wartungsarm sind. Dem großen Vorteil der Dampfeinsparung stehen die Erfordernis größerer Spülströme und ein gesteigerter Strombedarf für die Verdichtung gegenüber.

10 Technische Analyse der Optimierungsansätze für die Biodieselproduktion

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung werden Referenzkonzepte für die Biodieselproduktion definiert, die den Anlagenbestand in Deutschland repräsentieren sollen. Die konkreten Verfahrensführungen, deren Umsetzung als entsprechendes Simulationsmodell in Aspen Plus sowie die errechneten Massen- und Energiebilanzen werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt. Die Simulationsmodelle dienen über die Abbildung des Status quo derzeit produzierender Anlagen hinaus dazu, die zu untersuchenden Optimierungsansätze in einer virtuellen Anlagenumgebung zu überprüfen. Die Integration der Optimierungsansätze in die Referenzmodelle und die daraus resultierenden Auswirkungen auf Massen- und Energiebilanzen sind in Kapitel 10.2 und 10.3 dargestellt. Die sich durch die Umsetzung der Optimierungsansätze ergebenden Veränderungen werden hinsichtlich der THG-Bilanz (Kapitel 11) und der Vermeidungskosten (Kapitel 12) abgeschätzt.

Analog zu den Modellbezeichnungen für Bioethanol in Kapitel 3.1.1, sollen die nachfolgenden Produktionspfade mit den in Tabelle 10.1 folgenden Bezeichnungen geführt werden:

Tabelle 10.1: Modellbezeichnungen der Biodieselproduktion

Modell	Modellbezeichnung
Biodieselproduktion in K leinanlagen - Referenz	KBR
Biodieselproduktion in K leinanlagen - Optimiert	KBO
Biodieselproduktion in G roßanlagen - Referenz	GBR
Biodieselproduktion in G roßanlagen - Optimiert	GBO
Biodieselproduktion in G roßanlagen - Optimiert mit Pharmaglyce- r inaufbereitung	GBO_PHGLY
Biodieselproduktion in G roßanlagen - Optimiert mit Glycerinre- f ormierung	GBO_GLYREF

10.1 Referenzkonzepte Biodieselproduktion

Die in Deutschland betriebenen Anlagen (siehe Tabelle 2.2) zur Produktion von Biodiesel basieren überwiegend auf dem ölhaltigen Rohstoff Raps (vgl. Kapitel 8.1), weshalb dieser die Grundlage für die Untersuchung der Referenzkonzepte darstellt. Die Produktionsanlagen unterscheiden sich allerdings hinsichtlich der produzierten Menge, was sich auch in der Auswahl der geeigneten Verfahrenstechnik widerspiegelt. So kommen, wie bereits in Tabelle 2.2 dargestellt, im Bereich kleintechnischer Anlagen häufig das AT-Verfahren oder davon abgewandelte Formen zum Einsatz. Großtechnische Verfahren mit Produktionskapazitäten von mehr als 200.000 t/a beruhen dahingegen oft auf dem Connemann- oder dem Lurgi-Verfahren. An diesen Verfahren sind entsprechend die nachfolgend untersuchten Referenzkonzepte angelehnt, wobei ein kleintechnisches Konzept mit 30.000 t/a und ein großtechnisches Konzept mit 200.000 t/a dargestellt wird.

Für die Konzepte wurden Simulationsmodelle mit der Software Aspen Plus erstellt. Als Basismethode wurde NRTL gewählt, da diese Methode die thermodynamischen Eigenschaften des Prozesses am besten widerspiegelt.

10.1.1 Biodieselherstellung in kleintechnischen Anlagen (KBR)

Zur Simulation der dezentralen Biodieselproduktion wurde diese in folgende Bereiche untergliedert und die einzelnen Komponenten wie in Tabelle 10.2 dargestellt zugeordnet:

Tabelle 10.2: Zusammenfassung der simulierten Komponenten zu Anlagenbereichen (KBR)

Anlagenbereich	Bezeichnung	Komponente
100	Rohstoffannahme	Mechanische Reinigung mit Aussonderung von Ausputz
200	Rohstoffaufbereitung und -trennung	Konditionierer, Ölpresse, Filter, Teilraffination
300	Umwandlung / Konversion	Umesterung
400	Hilfsmittelaufbereitung	Katalysatorherstellung
500	Produktaufbereitung	Biodieselwäsche, Biodieseltrocknung
600	Nebenproduktbehandlung	Methanolrektifikation, Glycerinansäuerung, -trocknung
700	Lager	Rapslager, Glycerintank, Biodieseltank
800	Kraft-Wärme-Anlage	Wärmebereitstellung
900	Utilities	Kühlaggregat

Die in der Simulation betrachteten stofflichen Komponenten sind im Anhang A 2 dargestellt.

Das Referenzmodell wird mit einer Biodieselpkapazität von 30.000 t/a festgelegt. Bei einer Jahresauslastung von 8.000 h/a ergeben sich 3,75 t/h. Als Rohstoff für die Umesterung wird ausschließlich Rapsöl verwendet, welches im vorgelagerten Prozess aus der Rapssaat gepresst wird. Es wird angenommen, dass die Ölmühle mit Warmpressung in die Biodieselanlage integriert ist und es sich um einen kontinuierlichen Prozess handelt, wobei keine großen Ölspeicher notwendig sind. Somit kommen nur Pufferspeicher zum Einsatz. Daher wird auch angenommen, dass das verwendete Rapsöl nur eine leichte Abkühlung nach der Pressung und Entschleimung erfährt und es mit einer Temperatur von $T = 40 \text{ °C}$ dem Biodieselprozess zugeführt wird. Die genaue Prozessverschaltung kann der nachfolgenden Abbildung 10.1 entnommen werden.

Das teilraffinierte Öl setzt sich vereinfacht wie folgt zusammen: als Vertreter der Triglyceride wird Triolein mit einem Massenanteil von 98 % und als Vertreter der freien Fettsäuren wird Ölsäure mit einem Massenanteil von 2 % gewählt, da es auch im realen Rapsöl die häufigsten Stoffe sind. Der Strom wird über eine Pumpe direkt dem ersten Umesterungsreaktor zugeführt.

Als Katalysator findet Kaliummethylat Anwendung. Wie im Kapitel 8.2.3 beschrieben, überwiegen die Vorteile von Kaliumhydroxid für kleinere Anlagen. Im Referenzmodell wird KOH mit einem prozentualen Massenanteil von 1 % der eingesetzten Ölmasse definiert. KOH wird mit Methanol im Verhältnis 1:3 gemischt. Der Mischstrom wird anschließend so aufgeteilt, dass 80 % dem ersten Umesterungsreaktor und 20 % dem zweiten Umesterungsreaktor zugeführt werden. Methanol wird im stöchiometrischen

Verhältnis 1:3 der Umesterung zugeführt. Der Gesamtmassenstrom addiert sich somit aus dem Anteil Methanol für die Umesterung und dem Anteil für die Katalysatorbildung. Die Umesterung im ersten Rührreaktor erfolgt bei einer Temperatur von 40 °C und Umgebungsdruck. Dabei werden 80 m.-% des Trioleins umgesetzt. Dem Reaktor ist ein Abscheider nachgeschaltet, wo sich die Glycerinphase aufgrund der höheren Dichte von der Biodieselphase absetzt. Der Biodieselstrom wird der zweiten Umesterungsstufe zugeführt. Hier findet unter den gleichen Prozessbedingungen die Umesterung des noch vorhandenen Trioleins mit einer Ausbeute von 99 m.-% statt. Im folgenden Abscheider werden wieder die Glycerinphase und die Biodieselphase getrennt. Beide Ströme sind jedoch nicht rein und enthalten vor allem Methanol und Katalysatorreste. Die Separation in beiden Abscheidern ist in Tabelle 10.3 beschrieben:

Tabelle 10.3: Massenbezogene Aufteilung im Abscheider, nach [280, S. 1047]

	Esterreiche Phase	Glycerinreiche Phase
Glycerin	2,3 m.-%	97,7 m.-%
Methanol	42,0 m.-%	58,0 m.-%
Ester	99,0 m.-%	1,0 m.-%
Katalysator	5,8 m.-%	94,2 m.-%

Die freiwerdende Wärmemenge beträgt im ersten Reaktor 108 kW und im zweiten Reaktor 28 kW. Da die Temperatur mit 40 °C relativ niedrig ist, kann der Wärmestrom prozesstechnisch nicht mehr genutzt werden und ist als Verlust zu betrachten.

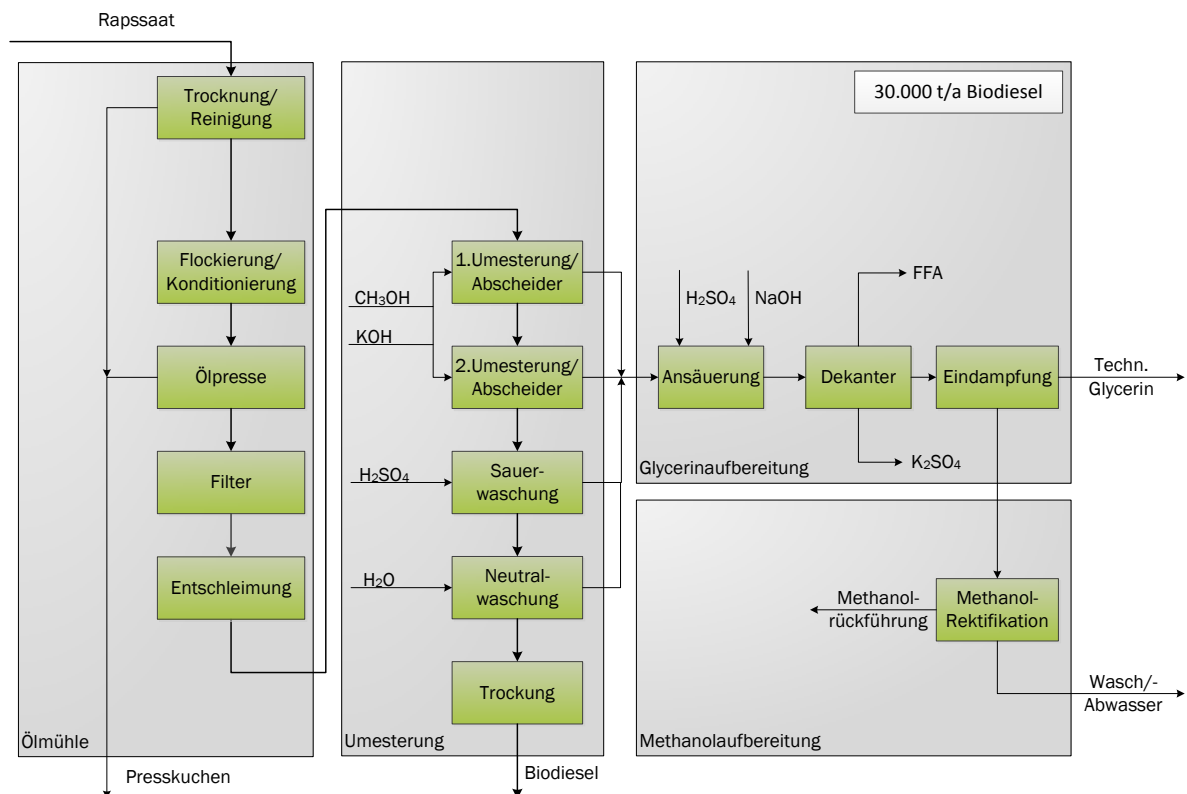


Abbildung 10.1: Blockfließbild der kleintechnischen Biodieselproduktion (KBR)

Die esterreiche Phase wird der Biodieselwäsche zugeführt. Unter Zugabe von Wasser und Säure werden im nachgeschalteten Separator Methanol und die Katalysatorreste entfernt. Dieser Waschwasserstrom wird mit dem Glycerinstrom in einem Mischer beigemischt. Der gereinigte Biodiesel enthält noch 1 m.-% Wasser und muss im nächsten Schritt getrocknet werden. Dies erfolgt in zwei nachgeschalteten Fallfilmverdampfern. Dazu wird der Strom auf eine Temperatur von 135 °C in einem dampfbetriebenen Wärmeübertrager erwärmt. Der ausgehende Strom wird dem ersten Fallfilmverdampfer zugeführt, welcher bei einem Absolutdruck von 250 mbar betrieben wird. Im Ausgang hat der Biodieselstrom eine Reinheit von 99,4 m.-%. Der zweite Verdampfer arbeitet bei einem Absolutdruck von 25 mbar und der gleichen Temperatur. Das restliche Wasser verdampft, bis als Endprodukt Biodiesel mit einer Reinheit von 99,95 m.-% bereitgestellt werden kann. Der Biodiesel wird auf eine Temperatur von 40 °C abgekühlt. Die freiwerdende Wärme von 203 kW kann zur Vorwärmung vor der Trocknung genutzt werden. Das verdampfte Wasser wird ebenfalls nach Abkühlung auf 60 °C mit dem Glycerinstrom vermischt.

In einem Mischer werden die Glycerinphase aus den Abscheidern, der Waschwasserstrom sowie das Wasser aus der Trocknung zusammen einem Reaktor zugeführt. Mit Hilfe von 50 %iger Schwefelsäure wird die Glycerinphase angesäuert. Dabei erfolgen zwei hauptsächliche Reaktionen. Zum einen reagieren die Katalysatorreste mit der Schwefelsäure zu Kaliumsulfat, welches als Feststoff ausfällt. Zum anderen werden die in der Umesterung durch unerwünschte Nebenreaktionen gebildeten Seifen zu freien Fettsäuren gespalten. Im nächsten Prozessschritt erfolgt eine Trennung in einem Drei-Phasen-Dekanter, welcher im Modell durch einen Separator dargestellt ist. Hier werden die feste, ausgefallene Phase Kaliumsulfat und die leichte Phase der freien Fettsäuren abgetrennt. Der Hauptstrom besteht zu gleichen Anteilen aus Glycerin und Wasser, verunreinigt mit überschüssigem Methanol. Im nächsten Prozessschritt erfolgt die Aufbereitung zu technischen Glycerin. Dazu wird ein Großteil des Wassers und Methanols verdampft. Dies erfolgt in einem Verdampfer bei einer Temperatur von 100 °C und einem Absolutdruck von 0,4 bar. Als Kuppelprodukt fällt Glycerin mit einer Reinheit von 83 % an. Das verdampfte Methanol-Wasser-Gemisch wird auf 65 °C abgekühlt und einer Rektifikationskolonne zugeführt, welche bei einem Absolutdruck von 0,2 bar mit sieben Böden und totaler Kondensation betrieben wird. Der Feedstrom wird auf der vierten Stufe zugeführt, eine Destillationsrate von 95 kg/h und ein Reflux von 2 sind vorgegeben. Beide Trennströme werden im Modell als Recyclingströme rückgeführt. Der Wasserstrom wird wieder als Waschwasser eingesetzt, so dass ein quasi geschlossener Waschwasserkreislauf vorhanden ist. Der Anteil von benötigtem Frischwasser verringert sich dadurch auf ein Minimum. Methanol wird ebenfalls als Recyclingstrom wieder der ersten Umesterungsstufe zugeführt. In der Tabelle 10.4 sind die jeweiligen Parameter und die Kenngrößen der einzelnen Prozesse übersichtlich dargestellt.

Tabelle 10.4: Übersicht über Prozessparameter der einzelnen Anlagenkomponenten (KBR)

Anlagenbereich	Prozess	Parameter	Wert	Einheit
100	Mechanische Reinigung	Besatzabtrennung	1	m.-%
200	Konditionierung	Temperatur	110	°C
	Pressung	Elektr. Leistung	93	kWh / t _{öl}
	Entschleimung	Verweilzeit	4	min
		Wasserzugabe	4	m.-%

Anlagenbereich	Prozess	Parameter	Wert	Einheit
300	Erste Umesterung	Druck	1	bar
		Temperatur	40	°C
		Ausbeute	80	%
	Zweite Umesterung	Druck	1	bar
		Temperatur	40	°C
		Ausbeute	99	%
400	Katalysatorherstellung	Kaliumhydroxid	1	m.-%
500	Neutralwäsche	Wasserzufuhr	10	m.-%
	Trocknung	Temperatur	135	°C
		Druck 1	0,250	bar
		Druck 2	0,025	bar
600	Ansäuerung	Temperatur	30	°C
	Glycerintrocknung	Druck	0,4	bar
		Temperatur	100	°C
	Methanolrektifikation	Feedtemperatur	65	°C
		Druck	0,2	bar
		Anzahl Stufen	7	
		Rückfluss-Rate	2	

10.1.2 Massen- und Energiebilanz der kleintechnischen Biodieselproduktion (KBR)

In diesem Kapitel wird die Massen- und Energiebilanz der Referenzanlage KBR dargestellt und ausgewertet. In der Tabelle 10.5 sind die Heizwerte der Stoffe dargestellt, die als Ein- und Ausgangsgrößen für die Anlage bilanziert werden.

Die ein- und ausgehenden Stoffströme sowie die für den Gesamtprozess der Biodieselherstellung benötigte elektrische und thermische Energie ist in der Tabelle 10.6 auf Seite 191 ersichtlich. Die Tabelle ist unterteilt in den Betrieb der Ölmühle und der Biodieselanlage. Jeweils sind die relativen Werte bezogen auf eine Tonne Rapsöl oder Biodiesel und die absoluten Werte aufgeteilt in Jahres- und Stundenwerte zu sehen. Die absoluten Werte beziehen sich immer auf die Gesamtproduktion von 30.000 t/a bzw. 3.750 kg/h.

Die Stoff- und Energiebilanz der Ölmühle wurde theoretisch nach Literaturwerten und Angaben von Ölmühlenbetreibern erstellt, während die Bilanz für den Biodieselprozess in Aspen Plus simuliert wurde. Im Folgenden wird die Energiebilanz näher aufgeschlüsselt:

Elektrische Energie Ölmühle Die Ölpressen sind der größte Verbraucher bei der dezentralen Ölmühle. Ausgegangen wird von einer Leistung von 14 kW für eine Presse, die auf 0,15 t/h Rapssaat ausgelegt

ist [213, S. 64]. Da mehrere Pressen parallel geschaltet sind, ergibt sich für eine Tonne Saat eine aufzubringende Arbeit von 93 kWh, was für eine Tonne Öl einer Arbeit von 233 kWh entspricht. Der Jahresverbrauch aller Pressen liegt somit bei etwa 7,1 GWh.

Tabelle 10.5: Heizwerte der verwendeten Stoffe KBR

Komponente	Heizwert H_u (in MJ / kg)	Quelle
Biodiesel	37,14	[212], [213, S. 70]
Rapspresskuchen	20,70	[213, S. 70]
Glycerin	16,92	[281]
Technisches Glycerin (84 %)	14,21	
Rapsöl	37,50	[213, S. 70]
Methanol	19,90	[282]
Ölsäure	36,98	[283]

Thermische Energie Ölmühle Der größte Dampfverbraucher in der gesamten Anlage und der einzige der Ölmühle ist der Konditionierer. Der Dampf wird in einem Heizkessel ($\eta = 0,9$) für die gesamte Anlage als Sattedampf (12 bar, 188 °C) aus Frischwasser (1 bar, 25 °C) erzeugt. Bei einem Dampfverbrauch von 555 kg / t (Öl) ergibt sich die aufzubringende Gesamtenergie von 476 kWh / t (Öl). Den Heizkesselwirkungsgrad mit einbezogen, entspricht dies einer aufzubringenden Energie an Erdgas von 528 kWh / t (Öl). Der Jahresverbrauch liegt bei 16,2 GWh.

Elektrische Energie Biodieselanlage Für die gesamte Biodieselproduktion aus Rapsöl wurde ein Aufwand elektrischer Energie von 19 kWh / t Biodiesel angenommen. Der Wert ist ein Mittelwert, welcher sich aus Gesprächen mit Anlagenbetreibern ergab und im Rahmen gängiger Literatur liegt [28, S. 743], [284]. Es ergibt sich ein Jahresverbrauch von 0,6 GWh.

Thermische Energie Biodieselanlage Alle großen Verbraucher wurden in der Aspen-Simulation auf ihre benötigte thermische Energie ausgewertet. Dazu zählen sämtliche Wärmeübertrager, die Methanoldestillation, die Biodieseltrocknung und die Glycerintrocknung. Es ergibt sich ein Gesamtenergiebedarf von 172 kWh / t Biodiesel und somit ein Jahresverbrauch von 5 GWh.

Stoffbilanz Ölmühle Die Rapssaat hat einen Wassergehalt von 9 m.-% und einen Ölgehalt von 42 m.-%. Sie geht mit einem Massenstrom von 9.565 kg / h ein. Daraus wird während der Pressung 5.739 kg / h Presskuchen und 3.826 kg / h Öl. Die Werte der Hilfsstoffe Säure, Lauge und Waschwasser sind ebenfalls ersichtlich und verlassen die Anlage im Ausgang als Abwasser und Schleimstoffe. Der Ausgangsstrom an Öl der Ölmühle ist identisch dem Eingangsstrom an der Biodieselanlage.

Stoffbilanz Biodieselanlage Zusammen mit dem Methanol reagiert das Öl unter Einwirkung des Katalysators KOH zu den Hauptausgangsströmen Biodiesel und Glycerin. Der Methanolstrom ist so ausgelegt, dass die stöchiometrische Reaktion und Verluste bilanziert werden. Der Überschuss, der wieder recycelt wird, ist nicht berücksichtigt. So entstehen aus 3.826 kg / h Rapsöl und 409 kg / h Methanol die Produktströme Biodiesel (3.750 kg / h) und 80 %iges Glycerin (466 kg / h). Durch die Zugabe der Hilfsströme Säure (65 kg / h) und Lauge (13 kg / h) entstehen die Nebenprodukte Kaliumsulfat

(58 kg/h) und Fettsäure (77 kg/h). Der gesamte Washwasserstrom wird als Kreislaufstrom betrachtet und ist ebenfalls in der Globalbilanz nicht berücksichtigt.

Tabelle 10.6: Massen- und Energiebilanz des Referenzmodells KBR (BD steht für Biodiesel)

In- und Output	relativ	Jahresbilanz	Stundenbilanz
Ölmühle			
<i>Eingang</i>	<i>in kg/t (Öl)</i>	<i>in t/a</i>	<i>in kg/h</i>
Rapssaat	2.500	76.520	9.565
Phosphorsäure (85 %)	2	61	8
Natronlauge (50 %)	3	92	11
Waschwasser	75	2.296	287
<i>Ausgang</i>	<i>in kg/t (Öl)</i>	<i>in t/a</i>	<i>in kg/h</i>
Presskuchen	1.500	45.912	5.739
Rapsöl	1.000	30.608	3.826
Schleimstoffe	5	153	19
Abwasser	75	2.296	287
<i>Energiebedarf</i>	<i>in kWh/t (Öl)</i>	<i>in GWh/a</i>	<i>in MW/h</i>
Elektrisch	233	7,1	0,87
Thermisch	528	16,2	1,98

In- und Output	relativ	Jahresbilanz	Stundenbilanz
Biodieselanlage			
<i>Eingang</i>	<i>in kg / t (BD)</i>	<i>in t / a</i>	<i>in kg / h</i>
Rapsöl	1.020	30.608	3.826
Methanol	109	3.272	409
KOH	10	304	38
H ₂ SO ₄	17	520	65
NaOH (50 %)	3	104	13
<i>Ausgang</i>	<i>in kg / t (BD)</i>	<i>in t / a</i>	<i>in kg / h</i>
Biodiesel	1.000	30.000	3.750
Glycerin (83 %)	124	3.728	466
Kaliumsulfat	15	464	58
Fettsäuren	21	616	77
<i>Energiebedarf</i>	<i>in kWh / t (BD)</i>	<i>in GWh / a</i>	<i>in MW / h</i>
Elektrisch	19	0,6	0,07
Thermisch	172	5	0,64

In Abbildung 10.2 ist die Stoff- und Energiebilanz des Gesamtprozesses (Ölmühle und Biodieselanlage zusammengefasst) grafisch dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Stoffbilanz mit den Werten aus der Tabelle 10.6 ersichtlich. Die rechte Seite verdeutlicht die energetische Globalbilanz der Referenzanlage KBR. Mit einem Heizwert von 37,5 MJ / kg ergibt sich ein Eingangsstrom von 70,4 MW an Rapssaat. Daraus werden unter Zugabe von 2,3 MW Methanol, 2,62 MW thermischer Energie in Form von Erdgas und 0,94 MW elektrischer Energie 38,7 MW des Hauptproduktes Biodiesel. Weiterhin entstehen 33 MW Presskuchen, 2,2 MW Glycerin und 2 MW Fettsäuren.

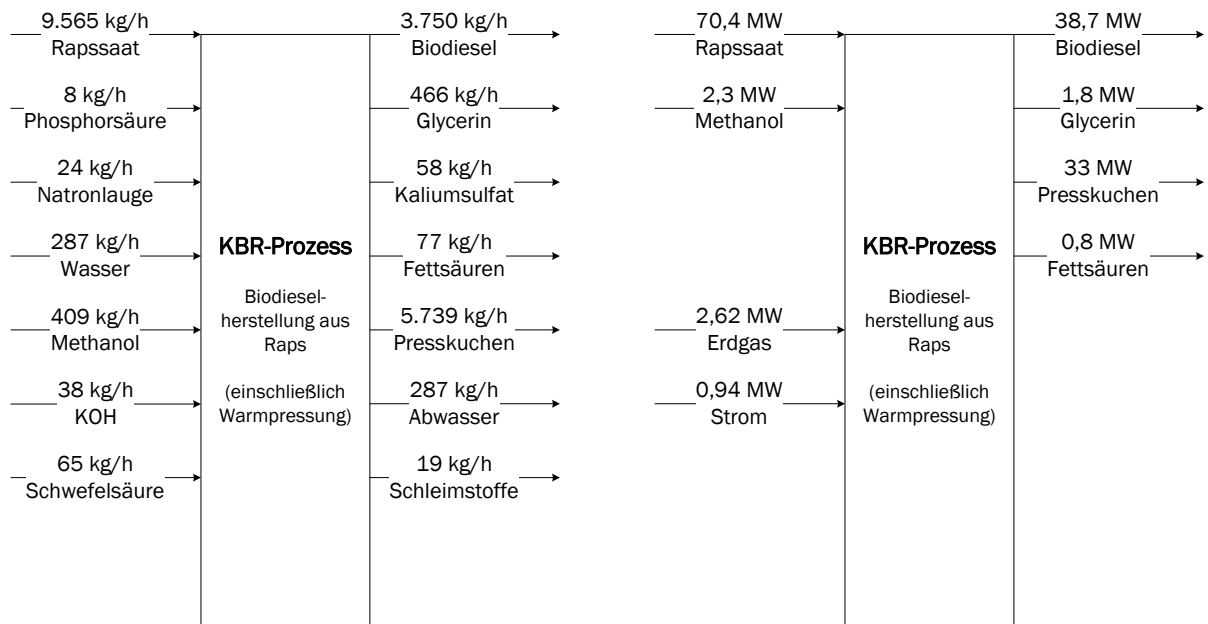


Abbildung 10.2: Massen- und Energiebilanz der kleintechnischen Biodieselherstellung (KBR)

10.1.3 Biodieselherstellung in großtechnischen Anlagen (GBR)

Die Analyse der großtechnischen Biodieselproduktion erfolgte analog nach dem in Kapitel 1.2.1 vorgestellten Muster mit der Einteilung der verfahrenstechnischen Komponenten in die Anlagenbereiche, wie es in Tabelle 10.7 aufgezeigt ist.

Tabelle 10.7: Zusammenfassung der simulierten Komponenten zu Anlagenbereich (GBR)

Anlagenbereich	Bezeichnung	Komponenten
100	Rohstoffannahme	Mechanische Reinigung mit Aussonderung von Ausputz
200	Rohstoffaufbereitung und -trennung	Konditionierer, Ölpresse, Extraktion, Filter, Teilraffination
300	Umwandlung	Umesterung
400	Hilfsmittel	Katalysator, Methanol
500	Produktaufbereitung	Biodieselwäsche, Biodieseltrocknung
600	Nebenproduktaufbereitung	Methanolrektifikation, Glycerinansäuerung / -neutralisation / -trocknung
700	Lager	Rapslager, Glycerintank, Biodieseltank, Rapsschrotlager
800	Kraft-Wärme-Kopplung	Dampfbereitstellung
900	Utilities	Kühlaggregat

Die globalen Einstellungen sind gleich dem Referenzmodell KBR, als Methode wurde wieder NRTL gewählt. Eine Auflistung der in der Simulation verwendeten Komponenten findet sich im Anhang A 2 wieder.

Die Biodieselanlage ist an dem Connemann-Verfahren angelehnt und auf eine Kapazität von 200.000 t/a ausgelegt. Bei 8.000 Vollaststunden pro Jahr ergibt sich eine Produktionskapazität von

25 t/h. Die Verschaltung der betrachteten verfahrenstechnischen Komponenten ist in Abbildung 10.3 dargestellt.

Der Eingangsstrom ist teilraffiniertes Rapsöl mit einer Zusammensetzung aus verschiedenen Triglyceriden und freien Fettsäuren. Zur Vereinfachung im Modell wurde als Vertreter der Triglyceride wieder Triolein mit einem Massenanteil von 0,98 und als Vertreter der freien Fettsäuren Ölsäure mit einem Massenanteil von 0,02 gewählt. Der Öleingangsstrom hat eine Temperatur von 50 °C, da davon ausgegangen wird, dass er direkt nach der Teilraffination der Umesterung zugeführt wird. Bei einer Gesamtausbeute von 99 % geht der Ölmassenstrom mit 25,48 t/h in die Simulation ein [259]. Das Rapsöl wird direkt dem ersten Rührreaktor zugeführt.

Als Katalysator wird Natriummethylat verwendet. Im Modell setzt sich dieser Stoffstrom aus 0,7 m.-% Methanol und aus 0,3 m.-% Natriumhydroxid zusammen und wird mit einem Gesamtmassenfluss von 0,277 t/h zugeführt. Methanol hat einen Gesamtmassenstrom von 3,15 t/h und wird vor der Umesterung mit dem Katalysator gemischt. Anschließend wird der Strom so aufgeteilt, dass 80 % dem ersten Reaktor und 20 % dem zweiten Reaktor zugeführt werden [258]. Die Stoffströme aus Methanol und dem Katalysator werden mit einer Temperatur von 25 °C der Umesterung zugeführt.

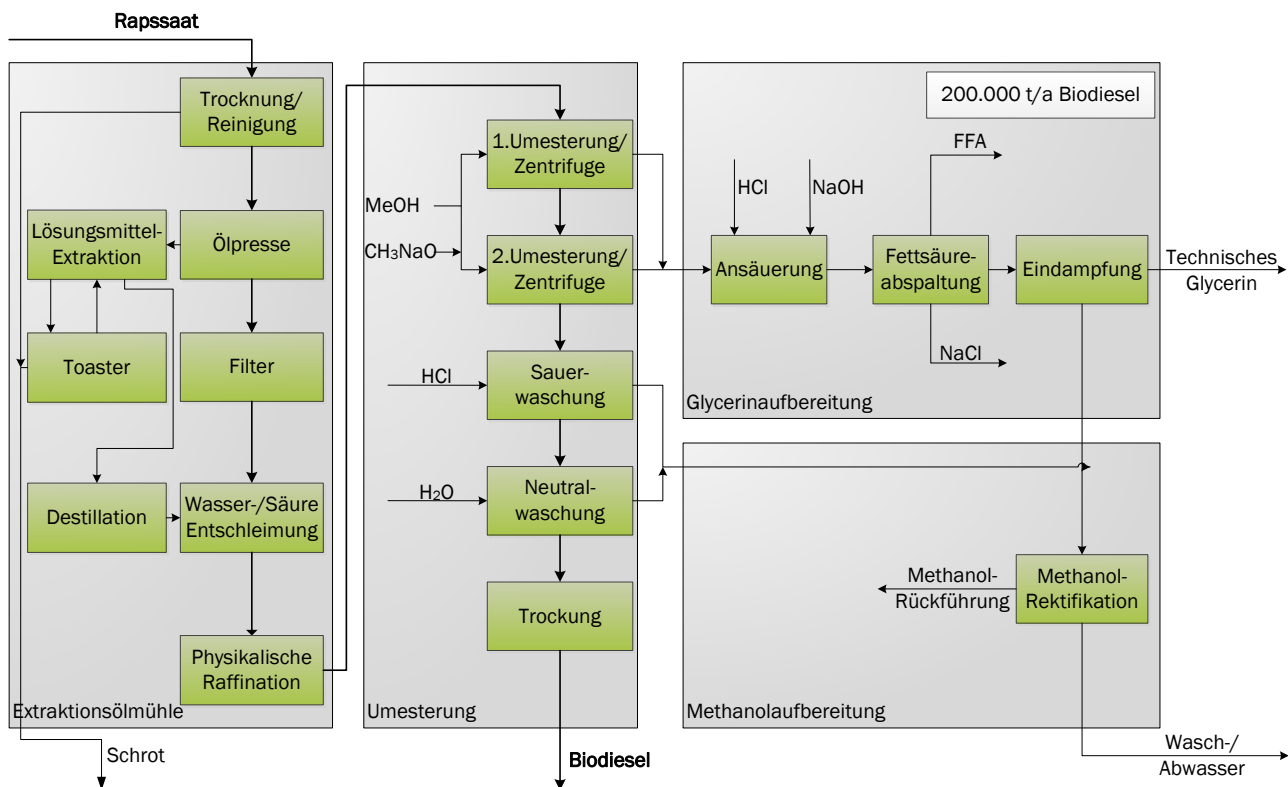


Abbildung 10.3: Blockschaftbild der großtechnischen Biodieselproduktion (GBR)

Der Großteil der Umesterung findet im ersten Rührreaktor mit einer Ausbeute von 80 % statt. Die Umesterung ist exotherm. Um die Reaktionstemperatur von 60 °C zu halten, muss ein Wärmestrom von 618 kW abgeführt werden. Da der Wärmestrom ein niedriges Temperaturniveau hat, ist er als Verlust zu betrachten. Dem Reaktor ist eine Zentrifuge nachgeschaltet. Hier wird die schwere Glycerinphase von der Biodieselphase getrennt. Beide Ströme enthalten jedoch noch Methanol und Katalysator in einem Verhältnis, wie es bereits in Tabelle 10.3 dargestellt ist [280].

Die esterreiche Phase wird dem zweiten Reaktor zugeführt. Dieser arbeitet unter den gleichen Prozessbedingungen ($T = 60\text{ °C}$, $p = 2,5\text{ bar}$) wie der erste Reaktor. Jedoch erhöht sich hier der Umsatz auf 99 %, da das Reaktionsgleichgewicht vielmehr auf die Seite der Produkte verschoben ist [259]. Das Reaktionsgemisch, bei dem fast alle Triglyceride umgeestert sind, wird erneut einer Zentrifuge zugeführt.

Der RME-Strom enthält noch Mengen an Methanol, Glycerin, Seifen, Katalysator und Triolein, welche durch zwei Waschvorgänge entfernt werden. Durch Zuführung einer 20 %igen Salzsäure werden im ersten Schritt Seifen zu freien Fettsäuren gespalten und als Sauerwasser in einem Separator abgeführt. Dieser Sauerwasserstrom wird mit der glycerinreichen Phase im Mischer vermischt. Im zweiten Schritt wird Frischwasser der esterreichen Phase zugeführt. Durch diesen Waschprozess werden alle Verunreinigungen im Biodiesel entfernt. Das Waschwasser wird ebenfalls mit der glycerinhaltigen Phase gemischt. Der Biodiesel enthält noch 1 m.-% Wasser, welches im folgenden Prozessschritt durch eine zweifache Trocknung entfernt wird.

Die Trocknung des Biodiesels erfolgt wie im Referenzmodell KBR zweistufig in Fallfilmverdampfern bei 135 °C und Drücken von 250 / 25 mbar (vgl. Kapitel 8.2.4). Die durch die Abkühlung des RME freiwerdende Wärme von 1.358 kW kann zur Vorwärmung des feuchten Biodiesels vor der Trocknung genutzt werden.

Die glycerinreiche Phase wird mit dem Sauerwasserstrom, dem Waschwasserstrom und dem Wasserstrom aus den Verdampfern in einem Mischer zusammengeführt und in einem Reaktor mit Salzsäure auf einen pH-Wert von 2,6 angesäuert. Dadurch werden die Seifen in freie Fettsäuren gespalten und Katalysatorreste in Salze umgewandelt. Da die freien Fettsäuren eine separate Phase bilden, können sie leicht abgetrennt werden. Im Modell findet der Vorgang mit einem Separator statt. Im nächsten Schritt wird das Glycerin-Gemisch mit Hilfe von Natriumhydroxid in einem weiteren Reaktor neutralisiert. Es wird so viel NaOH zugegeben, bis die noch vorhandene Salzsäure verbraucht ist, d. h. ein pH-Wert von 7 erreicht wird. Der Ausgangsstrom enthält nun vorwiegend Glycerin und Wasser, sowie Verunreinigungen von Methanol und Salz. Er wird nach Vorwärmung im dampfbetriebenen Wärmeübertrager einem Verdampfer bei einer Temperatur von $T = 100\text{ °C}$ und einem Druck von $p = 0,2\text{ bar}$ zugeführt. Ein Großteil des Wassers sowie Methanol verdampfen und als Co-Produkt ist Glycerin mit einer Reinheit von 84 m.-% zu verzeichnen. Der verdampfte Strom besteht aus 80 % Wasser und 20 % Methanol. Er wird im Modell auf unter 65 °C abgekühlt, so dass Methanol in flüssiger Form vorliegt. Die freiwerdende Wärme von 1.939 kW kann als Vorwärmstrom in einem zusätzlichen Wärmeübertrager für das Glycerin-Wasser-Gemisch genutzt werden. Das Methanol-Wasser-Gemisch wird der Rektifikationskolonne zugeführt, welche bei einem Absolutdruck von 0,2 bar mit sieben Böden und totaler Kondensation arbeitet. Der Feedstrom wird auf der vierten Stufe zugeführt, eine Destillationsrate von 718 kg / h und ein Reflux von 2 sind vorgegeben. Beide Trennströme werden im Modell als Recyclingströme rückgeführt. Der Wasserstrom wird als Waschwasser eingesetzt. Methanol wird ebenfalls als Recyclingstrom wieder der ersten Umesterungsstufe zugeführt.

Eine Übersicht der Prozessparameter einzelner Komponenten ist in Tabelle 10.8 dargestellt.

Tabelle 10.8: Übersicht über Prozessparameter der einzelnen Anlagenkomponenten (GBR)

Anlagenbereich	Prozess	Parameter	Wert	Einheit
100	Mechanische Reinigung	Abscheidegrad	1,0	m.-%
200	Konditionierung	Temperatur	95	°C
		Dampfbedarf	230	kg / t(Öl)
		Thermische Energie	200	kWh / t(Öl)
	Flockierung	Elektrische Leistung	250	kW
		Thermische Energie	53	kWh / t(Öl)
	Vorpressung	Temperatur	95	°C
		Elektrische Energie	228	kWh / t(Öl)
		Elektrische Leistung	4.600	kW
	Extraktion	Temperatur	95	°C
		Verweilzeit	1	H
	Toaster	Temperatur (Kopf)	80	°C
		Temperatur (Sumpf)	148	°C
		Verweilzeit	65	min
		Anzahl Böden	7	
	Entschleimung	Säurezugabe	4	m.-%
	Entsäuerung	Ölverlust	2,5	%
	300	Erste Umesterung	Druck	2,500
Temperatur			60	°C
Ausbeute			85	%
Zweite Umesterung		Druck	2,500	bar
		Temperatur	60	°C
		Ausbeute	99	%
400	Katalysatoranmischung	Natriummethylat	1,6	m.-%
500	Säurewäsche	Säurezufuhr (HCl, 20 %)	1	m.-%
	Neutralwäsche	Wasserzufuhr	10	m.-%
	Trocknung	Temperatur	135	°C
		Druck 1	0,250	bar
		Druck 2	0,025	bar

Anlagenbereich	Prozess	Parameter	Wert	Einheit
600	Ansäuerung	Temperatur	30	°C
		Glycerintrocknung	Druck	0,400
	Methanolrektifikation	Temperatur	100	°C
		Feedtemperatur	65	°C
		Druck	0,200	bar
		Anzahl Stufen	7	
		Rückfluss-Rate	2	

10.1.4 Massen- und Energiebilanz der großtechnischen Anlagen (GBR)

In diesem Kapitel wird die Massen- und Energiebilanz der Referenzanlage GBR dargestellt und ausgewertet. In der Tabelle 10.9 sind die zusätzlichen Heizwerte der Stoffe dargestellt, die als Ein- und Ausgangsgrößen für die Anlage bilanziert werden. Die anderen Heizwerte sind gleich den verwendeten Werten im Modell KBR (Tabelle 10.5).

Tabelle 10.9: Heizwerte der zusätzlich verwendeten Stoffe im Modell GBR

Komponente	Heizwert H_u (in MJ / kg)	Quelle
Rapsextraktionsschrot	18,10	[213, S. 70]
n-Hexan	44,64	[281]

Die ein- und ausgehenden Stoffströme, sowie die für den Gesamtprozess der Biodieselherstellung benötigte elektrische und thermische Energie sind in der Tabelle 10.10 ersichtlich. Die Tabelle ist unterteilt in den Betrieb der Ölmühle und der Biodieselanlage. Jeweils sind die relativen Werte bezogen auf eine Tonne Rapsöl oder Biodiesel und die absoluten Werte aufgeteilt in Jahres- und Stundenwerte zu sehen. Die absoluten Werte beziehen sich auf die Gesamtproduktion von 200.000 t/a bzw. 25.000 kg/h.

Die Stoff- und Energiebilanz der Ölmühle wurde theoretisch nach Literaturwerten und Angaben von Ölmühlenbetreibern erstellt, während die Bilanz für den Biodieselprozess in Aspen Plus simuliert wurde. Im Folgenden wird die Energiebilanz näher aufgeschlüsselt:

Elektrische Energie Ölmühle Die größten Verbraucher sind die Ölpressen, der Flockierer und der Karussell-Extrakteur. Aus Gesprächen mit Anlagenbetreibern wird ein Gesamtverbrauch von 249 kWh / t Öl, was einen Jahresverbrauch von 52 GWh entspricht, angenommen.

Thermische Energie Ölmühle Der größte Dampfverbraucher ist auch hier der Konditionierer. Der Dampf wird in einem Heizkessel ($\eta = 0,9$) für die gesamte Anlage als Satttdampf (12 bar, 188 °C) aus Frischwasser (1 bar, 25 °C) erzeugt. Bei einem Dampfverbrauch von etwa 920 kg / t Öl ergibt sich die aufzubringende Gesamtenergie von 786 kWh / t Öl. Den Heizkesselwirkungsgrad mit einbezogen, entspricht dies einer aufzubringenden Energie an Erdgas von 873 kWh / t Öl. Der Jahresverbrauch liegt bei 182 GWh.

Elektrische Energie Biodieselanlage Für die gesamte Biodieselproduktion aus Rapsöl wurde ein Aufwand für elektrische Energie von 20 kWh / t Biodiesel angenommen. Der Wert ist ein Mittelwert, welcher sich aus Gesprächen mit Anlagenbetreibern ergab und im Rahmen gängiger Literatur liegt [28, S. 743], [284]. Es ergibt sich ein Jahresverbrauch von 4 GWh.

Thermische Energie Biodieselanlage Alle großen Verbraucher wurden in der Simulation auf ihre benötigte thermische Energie ausgewertet. Dazu zählen sämtliche Wärmeübertrager, die Methanoldestillation, die Biodieseltrocknung und die Glycerintrocknung. Es ergibt sich ein Gesamtenergiebedarf von 170 kWh / tBiodiesel und somit ein Jahresverbrauch von 34 GWh.

Tabelle 10.10: Massen- und Energiebilanz des Referenzmodells GBR (BD steht für Biodiesel)

In- und Output	relativ	Jahresbilanz	Stundenbilanz
Ölmühle Extraktion			
<i>Eingang</i>	<i>in kg/ t (Öl)</i>	<i>in t/ a</i>	<i>in kg/ h</i>
Rapssaat	2.430	507.714	63.464
n-Hexan	2,6	543	68
Phosphorsäure (85 %)	2	418	52
Natronlauge (50 %)	3	627	78
Waschwasser	105	21.938	2.742
<i>Ausgang</i>	<i>in kg/ t (Öl)</i>	<i>in t/ a</i>	<i>in kg/ h</i>
Schrot	1.430	298.778	37.347
Rapsöl	1.000	208.936	26.117
Schleimstoffe	5	1.045	131
Abwasser	107,6	22.482	2.810
<i>Energiebedarf</i>	<i>in kWh/ t (Öl)</i>	<i>in GWh/ a</i>	<i>in MW</i>
Elektrisch	249	52	6,50
Thermisch	873	182	22,79

In- und Output	relativ	Jahresbilanz	Stundenbilanz
Biodieselanlage			
<i>Eingang</i>	<i>in kg / t (BD)</i>	<i>in t / a</i>	<i>in kg / h</i>
Rapsöl	1.045	208.936	26.117
Methanol	97	19.456	2.432
Natriummethylat	16	3.264	408
HCl (20 %)	11	2.216	277
NaOH (50 %)	1	272	34
<i>Ausgang</i>	<i>in kg / t (BD)</i>	<i>in t / a</i>	<i>in kg / h</i>
Biodiesel	1.000	200.000	25.000
Glycerin (84 %)	123	24.640	3.080
Fettsäuren	20	4.080	510
Abwasser	27	5.424	678
<i>Energiebedarf</i>	<i>in kWh / t (BD)</i>	<i>in GWh / a</i>	<i>in MW</i>
Elektrisch	20	4,0	0,50
Thermisch	170	34	4,26

Massenbilanz Ölmühle Aus 2,43 t Rapssaat werden 1 t Rapsöl und 1,43 t Rapsextraktionsschrot produziert. Dafür sind 2,6 kg Hexan notwendig. Das bilanzierte Hexan stellt den Verlust dar, der entweder in der Abluft oder im Extraktionsschrot zu finden ist. Die benötigte Menge an Hexan für die Extraktion ist weitaus größer. Da es aber wiedergewonnen und recycelt wird, fließt dieser Strom nicht in die Bilanz ein. Weiterhin sind für die Teilraffination Phosphorsäure (85 %), Natronlauge (50 %) und Waschwasser notwendig, die nach dem Abtrennen der Schleimstoffe als Abwasser aufbereitet werden müssen. Es wird für die Teilraffination ein Ölverlust von 2,5 % angenommen.

Massenbilanz Biodieselanlage Dieser Ölverlust wird dem Eingangsstrom an Rapsöl in die Biodieselanlage aufgeschlagen. So ergibt sich ein Massenstrom von 26.117 kg / h. Der Ölverlust stellt den größten Teil des ausgehenden Abwasserstroms von 678 kg / h dar. Wie bei der Referenzanlage KBR wird der gesamte Waschwasserstrom nicht bilanziert, da durch die Rückgewinnung ein Kreislauf vorhanden ist.

In Abbildung 10.4 ist die Stoff- und Energiebilanz des Gesamtprozesses grafisch dargestellt. Die Ölmühle und die Biodieselanlage werden wie im Modell KBR zusammenfassend dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung ist die Stoffbilanz mit den Werten aus Tabelle 10.10 ersichtlich. Die rechte Seite verdeutlicht die energetische Globalbilanz der Referenzanlage GBR. Mit einem Heizwert von 37,5 MJ / kg ergibt sich ein Eingangsstrom von 467 MW an Rapssaat. Daraus werden unter Zugabe von 13 MW Methanol, 27 MW thermischer Energie in Form von Erdgas und 7 MW elektrischer Energie 258 MW des Hauptprodukts Biodiesel. Weiterhin entstehen 188 MW Rapsschrot und 12 MW Glycerin (80 m.-%) sowie 5 MW Fettsäuren.

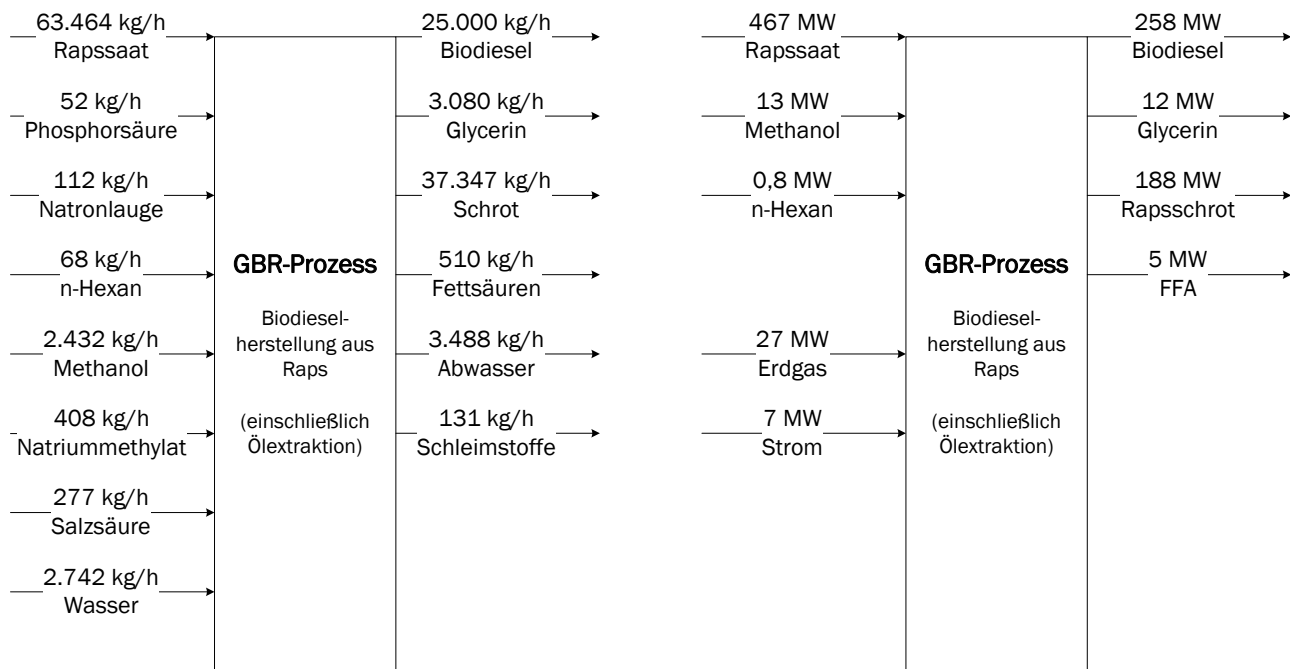


Abbildung 10.4: Massen- und Energiebilanz der großtechnischen Biodieselherstellung (GBR)

10.2 Optimierung der Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen (KBO)

Um einen effizienten Betrieb der dezentralen Anlagen gewährleisten zu können, ist ihr Aufbau in der Regel einfach gehalten. Da der Umesterungsprozess in seiner Schlichtheit zudem keine großen Veränderungen zulässt, sind bei diesen Anlagen kaum technische Optimierungspotenziale ersichtlich.

Es ist hervorzuheben, dass der größte Vorteil, die regionale Wertschöpfung, hierbei nicht berücksichtigt wird. Die Produktion und Vermarktung von reinem Biodiesel (B100) zur direkten Anwendung in landwirtschaftlichen Maschinen und LKW ist derzeit politisch nicht von Interesse und darum wurde der Markt stark minimiert. Wenn andere politische Rahmenbedingungen gesetzt werden, können dezentrale Kleinanlagen wieder in landwirtschaftliche Strukturen mit direkten Verträgen zwischen Landwirt, Produzent und Abnehmer integriert und die THG-Emissionen nachhaltig gemindert werden.

Einige Optimierungspotenziale lassen sich dennoch festhalten. Im Ganzen liegen sie in der Peripherie der Anlage. So lassen sich durch Nutzung von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen, den Einsatz von Biogas zur Wärmebereitstellung und die Verwendung von biogenem Methanol die THG-Emissionen senken.

Die niedrigen Prozesstemperaturen bedingen, dass eine Prozesswärmerückgewinnung aufgrund der niedrigen Gradienten wenig sinnvoll erscheint. Jedoch kann die Niedertemperaturwärme zur Beheizung von Verwaltungsgebäuden, umliegender Gebäude oder Gewächshäuser genutzt werden.

Auch die Nutzung eines Teilstroms des anfallenden Glycerins als Co-Substrat und Leistungssteigerer in Biogasanlagen ist möglich und wird je nach Infrastruktur und Lieferverträgen mit den Landwirten bereits umgesetzt.

10.3 Optimierung der Biodieselproduktion in großtechnischen Anlagen (GBO)

Für zentrale Großanlagen, wie im Referenzmodell GBR dargestellt, lassen sich an der direkten Prozessführung ebenso kaum technische Optimierungspotenziale finden. Der Umesterungsprozess mit basischen Katalysatoren sowie die Biodieselwäsche und -trocknung sind einfache Prozesse, die ausgereift sind. Nur der Neubau von bestimmten Prozessschienen, wie die Umesterung durch Kavitationstechnologie, bringt ein hohes Optimierungspotenzial hinsichtlich der Geschwindigkeit, Ausbeute und Einsparung an Methanol und Energie. Gleiches gilt für den Einsatz heterogener und enzymatischer Katalysatoren, sowie überkritischen Methanols, wenn diese die Marktreife erreicht haben. Als Ergänzung zu der bestehenden, auf Raps basierten Anlage ist außerdem ein Neubau einer Prozessschiene (Ver- und Umesterung) zur Verwertung von UCO aussichtsreich, um die THG-Emissionen zu senken. Des Weiteren lässt sich die anfallende Abwärme durch Rückgewinnung wieder in den Prozess integrieren oder für externe Gebäude zu Heizzwecken nutzen. Dies wird auch in vielen Anlagen auf sehr unterschiedliche Art und Weise umgesetzt.

Der Fokus bei zentralen Großanlagen liegt aber auf der Weiterverwendung des erzeugten technischen Glycerins. Dazu zählt zum Ersten die Aufbereitung zu Pharmaglycerin und zum Zweiten die Reformierung zu Methanol.

Beide Konzepte, die Glycerinaufbereitung und die Methanolreformierung, wurden mit Aspen Plus simuliert und ausgewertet. Dabei wird jeweils vom gleichen anfallenden Glycerinstrom aus der Referenzanlage GBR ausgegangen. Der Strom besteht aus 84 % Glycerin, 7 % Salz, 7 % Wasser und 2 % Reststoffen (MONG). Der hohe Salzgehalt ist durch die basische Katalyse mit Natriummethylat zu erklären. Das Salz verbleibt im Rohglycerin und wird mit in die Destillation geführt. Die globalen Einstellungen sind für beide Konzepte unterschiedlich. Für die Pharmaglycerinaufbereitung wurde sich aus thermodynamischer Sicht für die Basismethode NRTL entschieden. Im Falle der Glycerinreformierung wurde grundsätzlich die Methode NRTL genutzt, jedoch für die Synthesegaserzeugung die Methode PSKR gewählt, da sie eine gute Berechnungsgrundlage für überkritische Stoffe darstellt. Im Folgenden werden die jeweiligen simulierten Prozesse erläutert.

10.3.1 Glycerinaufbereitung zu Pharmaqualität (GBO_PHGLY)

Das Rohglycerin wird im ersten Schritt mit Natronlauge versetzt, damit sich ein leicht basischer pH-Wert einstellt. Anschließend wird der Strom auf 120 °C vorgewärmt und einem Verdampfer zugeführt, welcher bei einem Absolutdruck von 55 mbar arbeitet. Ein Großteil des Wassers, das restliche Methanol und Reststoffe verdampfen. Die Glycerinphase wird somit auf etwa 88 % angereichert und einer Destillationskolonne mit Seitenabzug zugeführt. Die Kolonne arbeitet bei einem Druck von 20 mbar im Kolonnenkopf, hat 15 Stufen und ein Rücklaufverhältnis von 41. Der Zulaufstrom wird auf Stufe 14 (unten) mit einer Temperatur von 120 °C zugeführt. Die Glycerinphase wird über den Seitenabzug in der 2. Stufe mit einer Temperatur von 175 °C und einer Reinheit von 99,7 % flüssig abgeführt. Der kleine Massenstrom (6 % vom Zulauf) im Kolonnenkopf besteht aus Wasser (20 m.-%) und Glycerin (80 m.-%). Um die Glycerinverluste zu minimieren, wird er dem vorgeschalteten Verdampfer direkt mit einer Temperatur von 160 °C wieder zugeführt. Im Kolonnensumpf werden die Reststoffe, die überwiegend aus einer gesättigten Salzlösung bestehen, mit einer Temperatur von 278 °C abgezogen und nach Abküh-

lung entsorgt oder aufbereitet. Insgesamt zeichnet sich der Prozess durch einen sehr niedrigen Glycerinverlust von 0,8 m.-% aus. Die aufzubringende Leistung in Form von Dampf für den Verdampfer und die Kolonne beträgt 2,24 MW. Pro Tonne Pharmaglycerin (99,97 %) aus Rohglycerin (84 %) werden 875 kWh thermische Energie benötigt, was einen zusätzlichen Erdgasverbrauch von etwa 18 GWh/a bedeutet.

10.3.2 Glycerinreformierung zu Methanol (GBO_GLYREF)

Der Eingangsstrom, das Rohglycerin, wird im ersten Schritt einem Verdampfer ($T = 299 \text{ }^\circ\text{C}$) zugeführt, wo Glycerin und Wasser verdampfen und das Salz als Feststoff übrig bleibt. Anschließend erfolgt eine Reinigung, wo Wasserdampf und das gasförmige Glycerin von anderen Stoffen, wie Methanol-, Triolein und FAME-Resten getrennt werden. Das reine Glycerin-Wasser wird nun auf Umgebungsdruck durch einen Kompressor verdichtet. Es wird weiteres Wasser hinzugeführt, um das Massenverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = 1,68$ zu erfüllen. Der Strom wird nun auf unter $100 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, um einen flüssigen Aggregatzustand zu garantieren. Das gereinigte Glycerin-Wasser-Gemisch kann in einem Zwischentank gelagert werden und steht nun als Eingangsstrom für die Synthesegasherstellung zur Verfügung.

Das Gemisch wird mit einer Hochdruckpumpe auf einen Druck von 240 bar gebracht und über drei seriell geschaltete Wärmeübertrager vollständig verdampft. Mit einer Temperatur von etwa $450 \text{ }^\circ\text{C}$ wird es dem Reformer zugeführt. In diesem Synthesegasreaktor (Gibbs-Reaktor) wird das Gemisch bei $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ und 240 bar zu H_2 , CO , CO_2 , CH_4 und Wasserdampf umgewandelt. Damit geht eine Volumenvergrößerung um das Vierfache einher. Am Reaktorausgang wird das Gasgemisch über eine Turbine auf bis zu 30 bar entspannt und über Wärmetauscher auf bis zu $35 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Der Wasserdampf kondensiert und wird abgetrennt und die Gasphase einer Druckwechseladsorption (PSA) zugeführt. Die PSA trennt den Strom in einen H_2 -Strom (99 % Reinheit, 90 % Recovery), einen CH_4 -Strom, einen CO -Strom (90 % Reinheit, 98 % Recovery) und einen CO_2 -Strom (95 % Reinheit) auf. Die Ströme treten jeweils mit 1 bar aus der PSA aus, um eine Regenerierung der Adsorbentien zu ermöglichen. Die Regenerierung berücksichtigend, müssen die Ströme nun aber wieder auf einen Druck von 30 bar gebracht werden. Hierfür stehen die jeweils drei-stufigen Kompressoren mit Zwischenkühlung auf $35 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Verfügung.

Nun wird über verschiedene Mischer das besagte Verhältnis der Gase für die Methanolreformierung eingestellt. Das Gasgemisch wird auf 85 bar komprimiert, über einen Wärmeübertrager auf $250 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht und dem Methanolreaktor zugeführt, welcher bei konstantem Druck und Temperatur arbeitet. Der Ausgangstrom wird um 0,1 bar entspannt und in einem Wärmeübertrager auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Es folgt eine Auftrennung, wo der flüssige Anteil (etwa 7 %) abgetrennt und in einem weiteren Wärmetauscher auf etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt wird. Über ein Ventil wird der Strom auf Atmosphärendruck entspannt und hat danach eine Temperatur von etwa $42 \text{ }^\circ\text{C}$, die flüssige Phase beträgt etwa 94 %. Der gasförmige Anteil des Strom, etwa 6 %, wird der Verbrennung zugeführt. Es wird erneut geflasht und die flüssige Phase einer Methanolkolonne zur Aufbereitung zugeführt.

Die Kolonne arbeitet bei einem Druck von 1 bar, hat 12 Stufen und ein Rücklaufverhältnis von 1,5. Für die Kolonne wurde NRTL als thermodynamisches Modell gewählt. Die Methanolphase wird flüssig über Kopf abgezogen, wobei 98,6 % des Methanols mit einer Massenkonzentration von 99,8 % in dem flüssigen Kopfstrom enthalten sind. Ein gasförmiger Kopfstrom enthält die Reste an H_2 , CO , CO_2 und CH_4 und wird zu 80 % über einen Mixer wieder den Edukten der Methanolsynthese zugeführt. Die restlichen

20 % gehen nach Entspannung auf Atmosphärendruck in die Verbrennung. Der Sumpfstrom enthält 99 % des Wassers mit einer Massenkonzentration von 48,6 % H₂O.

Ein stöchiometrischer Reaktor wurde für die Verbrennung von Wasserstoff und Purge-Strömen ausgewählt. Die zugeführte Luftmenge ist so gewählt, dass 3 vol.-% Sauerstoff im Abgas vorhanden sind. Die Verbrennung findet bei 1 bar und 1.000 °C statt. Der von der PSA kommende Wasserstoff wird über den Splitter aufgetrennt. Etwa 90,7 % gehen zur Methanolsynthese, die verbleibenden 9,3 % teilen sich auf Verbrennung (70 %) und Brennstoffzelle (30 %) auf. Der komplette Methanstrom aus der PSA wird der Verbrennung zugeführt. Die Abgase der Verbrennung (1.000 °C) werden zur Wärmerückgewinnung über die Wärmeübertrager geführt. Die bei der Verbrennung entstehende Wärme wird dem Synthesegasreaktor zugeführt. Die Brennstoffmenge der Verbrennung ist dabei auf den Energiebedarf des Synthesegasreaktors abgestimmt.

Die Reformierung von Glycerin ist durch ein komplexes System zur Wärmeintegration gekennzeichnet, um die Verluste dieses Hochtemperaturprozesses möglichst gering zu halten. Die entstehende Wärme in der Methanolsynthese erhitzt einen Wasserstrom zur Dampferzeugung. Hierbei handelt es sich um Sattedampf bei 28 bar und 230 °C. Mit diesem Sattedampf wird der Reboiler der Methanolkolonne betrieben. Für den Dampferzeugungsprozess und die Speisung des Kolonnen-Reboilers wurde STEAMNBS als thermodynamisches Modell gewählt.

Die Brennstoffzelle als stöchiometrischer Reaktor wird mit Wasserstoff aus der PSA (etwa 2,8 m.-% des gesamten Wasserstoffs) betrieben. Der Sauerstoff, der hierbei benötigt wird, kommt aus der Luft. Die Brennstoffzelle arbeitet bei 1 bar und 80 °C mit einem elektrischen Wirkungsgrad von 60 %.

10.3.3 Ergebnisse (GBO)

Die beiden Optimierungskonzepte werden in diesem Kapitel hinsichtlich ihrer Massen- und Energiebilanz ausgewertet und miteinander verglichen.

Pharmaglycerinaufbereitung In der Abbildung 10.5 ist die Massen- und Energiebilanz der gesamten Biodieselanlage mit Pharmaglycerinaufbereitung dargestellt. Auf der linken Seite ist die Massenbilanz zu sehen. Die Veränderungen zur Referenzanlage sind nur geringfügig. Der Anteil von Natronlauge im Eingangsstrom erhöht sich auf 211 kg/h, um das Rohglycerin vor der Aufbereitung leicht basisch zu machen. Es fallen 2.560 kg/h Pharmaglycerin an, dies entspricht etwa 10 % der Masse des erzeugten Biodiesels. Der anfallende MONG-Strom besteht zu etwa 50 % aus Kochsalz, welches durch eine Zentrifuge abgetrennt werden kann. Die Energiebilanz ist auf der rechten Seite ersichtlich. Auffallend ist der etwas geringere Energiestrom von Pharmaglycerin von 12 MW im Vergleich zu technischen Glycerin bei der Referenzanlage (12,2 MW). Pharmaglycerin hat zwar einen höheren Heizwert (16,92 MJ/kg) als technisches Glycerin (14,2 MJ/kg bei 84 %), jedoch ist auch der Massenausgangsstrom mit eingerechneten Verlusten dementsprechend kleiner. Für die Aufbereitung ist eine zusätzliche thermische Leistung von 2,24 MW erforderlich, so dass sich die benötigte Energie (Erdgas) auf 29,3 MW erhöht.

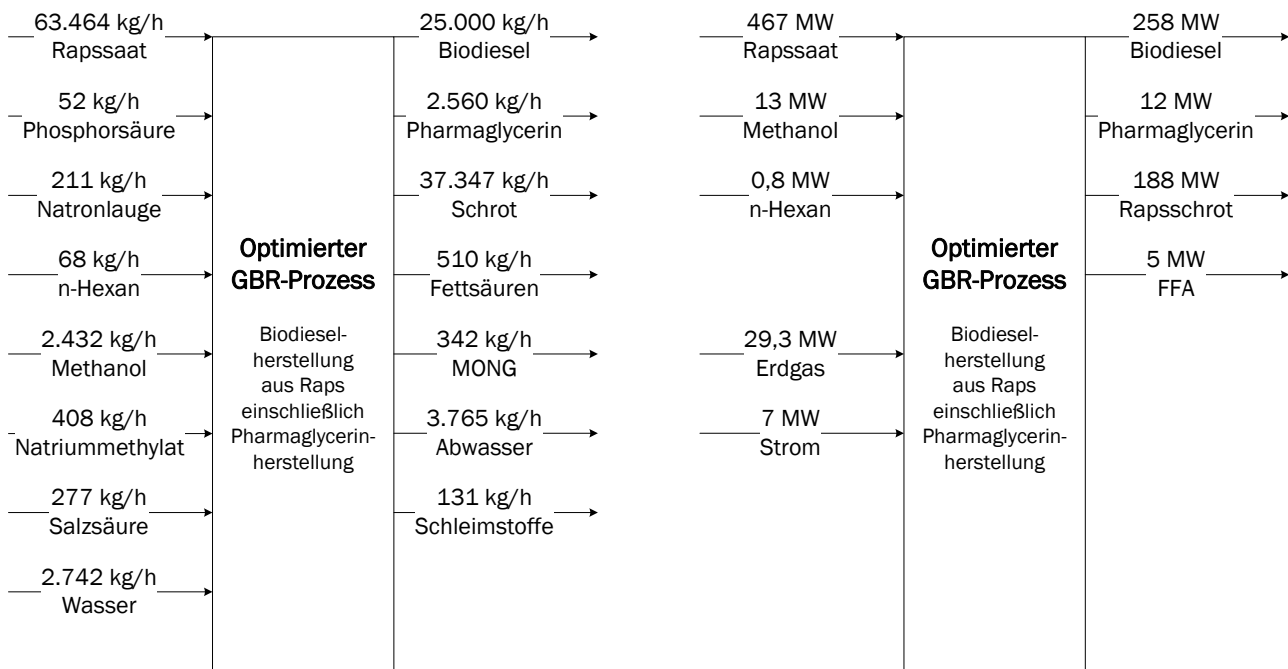


Abbildung 10.5: Massen- und Energiebilanz der Biodieselproduktion mit Pharmaglycerinaufbereitung (GBO_PHGLY)

Glycerinreformierung zu Methanol Aus Abbildung 10.6 wird deutlich, dass nur ein geringer Teil des eingesetzten technischen Glycerins tatsächlich wieder in den Prozess zurückgeführt werden kann. Bezogen auf den anfallenden Strom (84 %iges Glycerin) können nur ca. 22,7 m.-% tatsächlich in Methanol umgewandelt werden. Bezogen auf die reine Glycerinmenge ergeben sich 27,5 m.-%. Von den im GBR benötigten 2.451 kg/h an frischem Methanol könnten mittels Glycerinreformierung 700 kg/h bereitgestellt werden, also 28,7 %. Der verbleibende Anteil muss nach wie vor zugekauft werden. Die für den gesamten Reforming-Prozess benötigte thermische Energie wird durch die Verbrennung eines Teils des Synthesegases (ein großer Teil des Wasserstoffs, der im Überschuss erzeugt wird und das gesamte Methan) bereitgestellt. Daher ist die benötigte Menge an Erdgas gleich dem Referenzprozess. Die benötigte elektrische Leistung verringert sich leicht auf 6,3 MW. Mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffs wird eine Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von 0,7 MW betrieben.

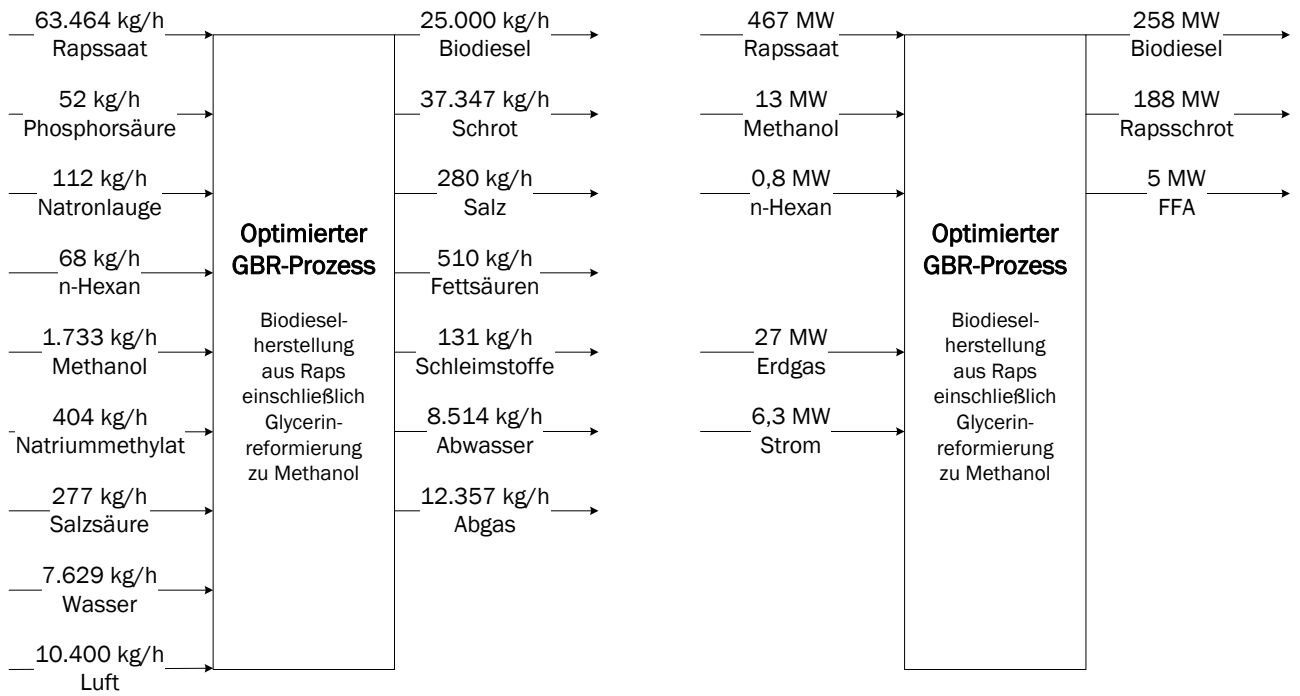


Abbildung 10.6: Massen- und Energiebilanz der Biodieselproduktion mit Glycerinreformierung (GBO_GLYREF)

Eine Gegenüberstellung der spezifischen elektrischen und thermischen Energie, die für die optimierten Konzepte gegenüber den Referenzkonzepten aufgebracht werden müssen, ist in Abbildung 10.7 dargestellt.

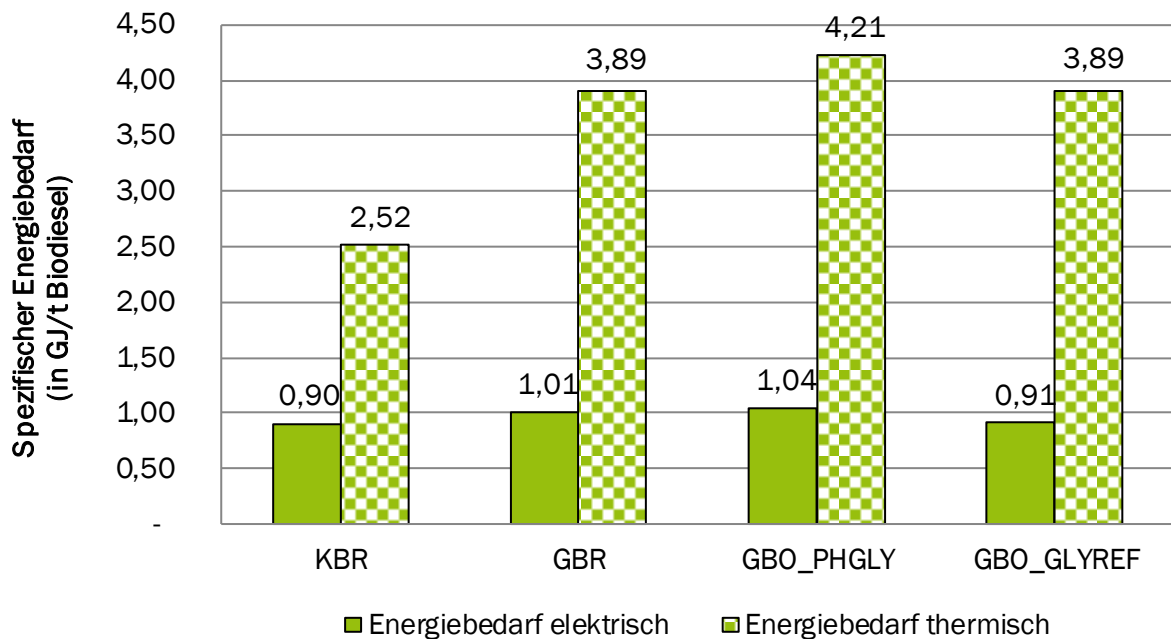


Abbildung 10.7: Spezifischer Energiebedarf der optimierten Konzepte und der Referenzkonzepte zur Biodieselherstellung

11 THG-Emissionen bei der Biodieselherstellung

Für die in Kapitel 10 beschriebenen Konzepte zur Biodieselbereitstellung wurden Treibhausgasbilanzen erstellt und darauf basierend die entsprechenden THG-Minderungspotenziale gegenüber einer fossilen Referenz ermittelt.

11.1 Annahmen und Rahmenbedingungen

Die THG-Bilanzen der Biodieselbereitstellung wurden gemäß der Methode der Biokraft-NachV erstellt (Kapitel 1.2.2). Im Folgenden werden die spezifischen Annahmen und Rahmenbedingungen für die THG-Bilanzierung der Biodieselproduktion dargestellt.

11.1.1 Bilanzgrenzen

Der Bilanzgrenzen für die Bilanzierung sind in Abbildung 11.1 dargestellt. Sie umfassen wie gehabt die gesamte Prozesskette von der Rohstoffbereitstellung bis zur Bereitstellung des Biodiesels frei Tankstelle.

11.1.2 Berücksichtigung von Nebenprodukten

Wie bereits in Kapitel 6.1.2 beschrieben, ist die Berücksichtigung von Nebenprodukten ein zentraler Aspekt der Ökobilanzierung. Nachfolgende Tabelle 11.1 enthält die Nebenprodukte der Biodieselproduktion und deren Berücksichtigung nach Biokraft-NachV.

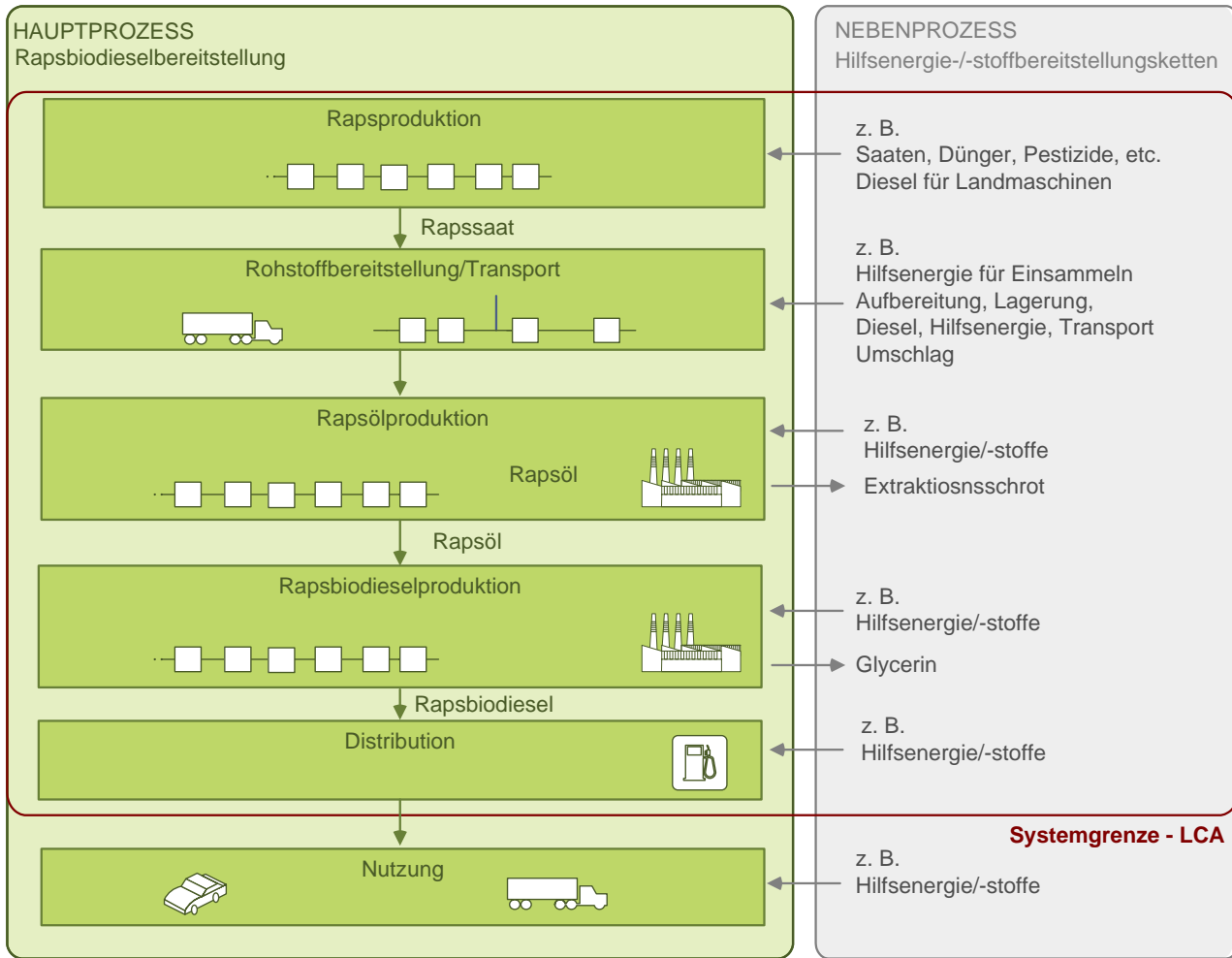


Abbildung 11.1: Systemgrenzen der THG-Bilanzierung für einen Biodieselprozess nach Biokraft-NachV

Tabelle 11.1: Nebenprodukte der Biodieselproduktion und deren Berücksichtigung nach Biokraft-NachV

Nebenprodukte	Deklaration nach Biokraft-NachV	Allokation	
		Berücksichtigung	Verfahren
Rapspresskuchen	Nebenprodukt	ja	nach unterem Heizwert
Extraktionsschrot	Nebenprodukt	ja	nach unterem Heizwert
Rohglycerin	Produktionsrückstand	nein (vgl.11.4, Einfluss der Allokation auf die THG-Bilanz)	-
Pharmaglycerin	Nebenprodukt	ja	nach unterem Heizwert

Infrastrukturelle Aufwendungen sind in den Betrachtungen nicht enthalten. Das heißt, dass Emissionen, die bei der Errichtung der technischen Anlagen etc. entstehen, nicht in die Berechnungen einfließen.

11.1.3 Sachbilanz

Nachfolgende Tabelle 11.2 stellt die Sachbilanzdaten der einzelnen Prozessschritte der Biodieselbereitstellung bezüglich der Datenbasis dar. Eine detaillierte Beschreibung findet sich im Kapitel 6 im Abschnitt 6.1.3.

Tabelle 11.2: Datenquellen für die THG-Bilanzierung

Prozessschritt	Stoff- und Energieströme	Emissionen aus der Bereitstellung der Hilfs- und Betriebsstoffe
Rohstoffbereitstellung	BioGrace	BioGrace
Rapsölproduktion	vgl. Kapitel 10.1.2/10.1.4	BioGrace, ecoinvent, UBA
Biodieselproduktion	vgl. Kapitel 10.1.2/10.1.4	BioGrace, ecoinvent, UBA
Transport/Distribution	BioGrace	BioGrace

11.2 THG-Bilanzen der Biodieselproduktion in Kleinanlagen (KBR)

Die Treibhausgasbilanz für die Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen wurde entsprechend der in Kapitel 1.2.2 vorgestellten Methodik erstellt. Die Abbildung 11.2 gibt einen Überblick über die Gesamt-THG-Emissionen des in Kapitel 10.1.2 beschriebenen Konzeptes (KBR). Die Gesamt-THG-Emissionen in Höhe von 35 g CO₂-Äq. / MJ werden im Wesentlichen von den mit der Rohstoffbereitstellung (Rapsproduktion) und der Verarbeitung (Rapsöl- und Biodieselproduktion) verbundenen Emissionen verursacht. Die auf der Grundlage der Sachbilanzdaten für den entsprechenden Teilstandardwert der Rapsproduktion errechneten THG-Emissionen, werden hauptsächlich vom Dieseleinsatz in landwirtschaftlichen Maschinen und dem Einsatz von Düngemitteln beeinflusst. Besonders groß ist der Anteil der klimarelevanten Emissionen, die aus der Stickstoffanwendung kommen. THG-Emissionen entstehen hier bei der Düngemittelproduktion und als bodenbürtige Feldemissionen infolge der Stickstoffapplikation.

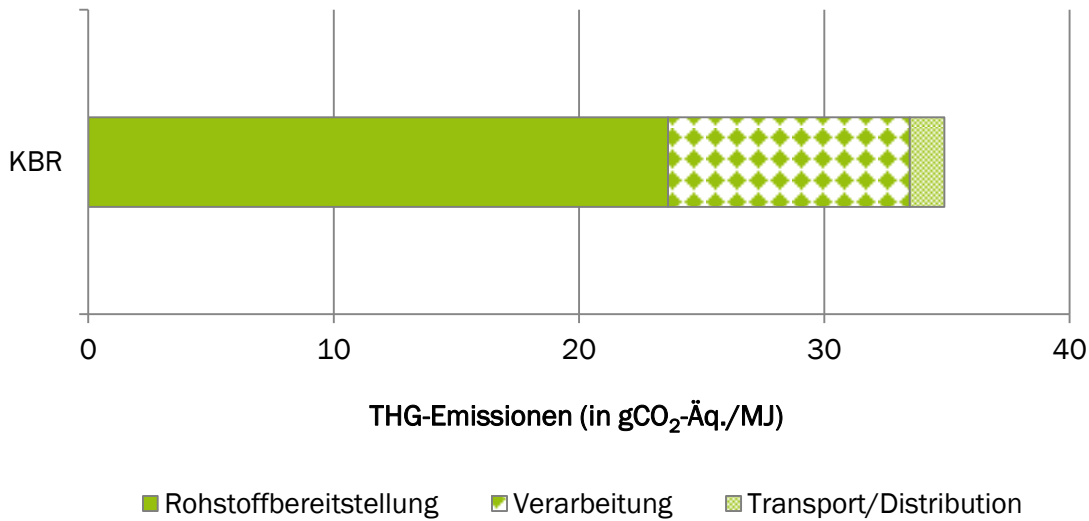


Abbildung 11.2: Spezifische Gesamt-THG-Emissionen der Biodieselproduktion in dezentralen kleintechnischen Anlagen in g CO₂-Äq. / MJ

Wie bereits erwähnt, sind neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung die verarbeitungsbedingten Emissionen maßgeblich für die Gesamt-THG-Emissionen des hier betrachteten Konzepts verantwortlich. Eine detaillierte Darstellung der Emissionen aus den Verarbeitungsprozessen gibt Abbildung 11.3.

Die mit den Verarbeitungsprozessen Rapsöl- und Biodieselproduktion verbundenen Emissionen liegen für das Konzept bei 10 g CO₂-Äq. / MJ und werden im Wesentlichen

- durch den Einsatz von Erdgas zur Wärmebereitstellung in beiden Prozessen,
- dem Strombedarf auf der Stufe der Rapsölproduktion
- sowie den Einsatz von Methanol im Prozess der Biodieselbereitstellung

verursacht.

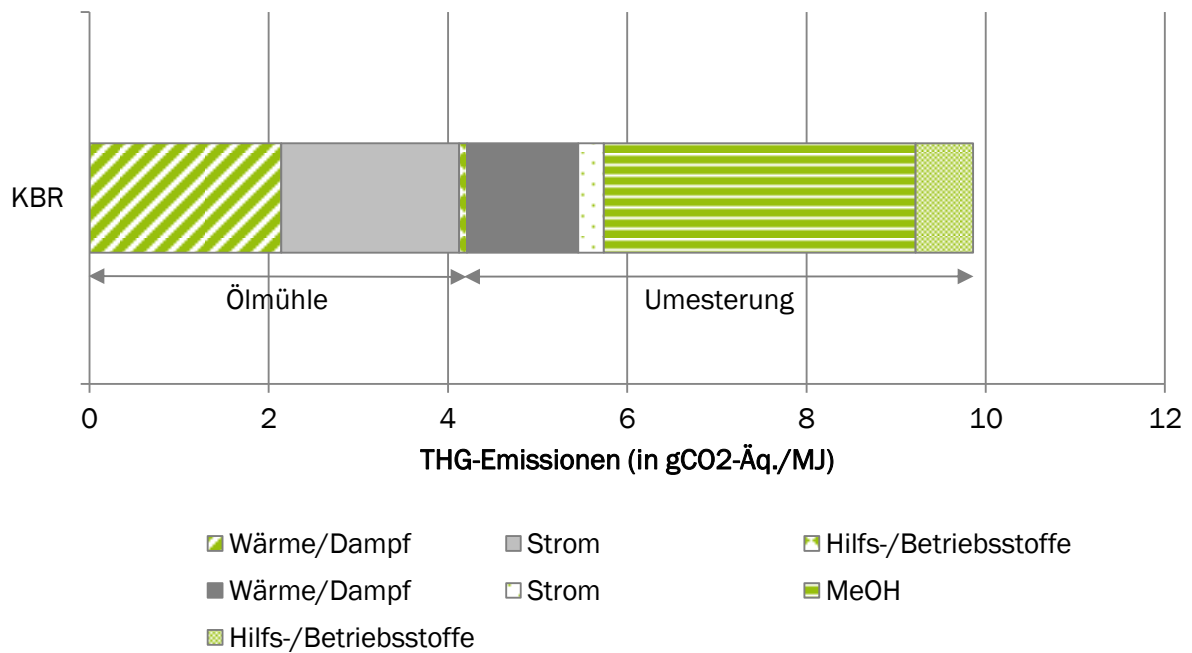


Abbildung 11.3: Spezifische THG-Emissionen der Verarbeitungsprozesse der Biodieselproduktion in dezentralen kleintechnischen Anlagen in g CO₂-Äq. / MJ

Einfluss des Allokationsverfahrens auf die Gesamt-THG-Emissionen Ein zentraler Aspekt der Ökobilanzierung ist, wie bereits beschrieben, die Berücksichtigung von Nebenprodukten (für Details siehe Kapitel 6.1.2). Im Fall der Biodieselproduktion wird z. B. der auf der Stufe der Rapsölproduktion entstehende Rapspresskuchen als Nebenprodukt durch eine energetische Allokation berücksichtigt. Der Allokationsfaktor beträgt für das Rapsöl 55 %. Aufwendungen aus den Prozessen Rapsanbau, Transport der Rapssaat zur Ölmühle und Rapsölproduktion werden zu 55 % dem Rapsöl zugewiesen. Im weiteren Verlauf der Prozesskette werden 100 % der Emissionen der Biodieselproduktion und der Distribution dem Biodiesel zugeschrieben. Das bei der Rapsbiodieselproduktion entstehende Rohglycerin darf in der THG-Bilanz nicht als Nebenprodukt berücksichtigt werden. Da es innerhalb des Biodieselskonversionsprozesses keine Aufbereitungsstufe des Rohglycerins zu Glycerin gibt, ist Rohglycerin per Definition kein Nebenerzeugnis sondern ein Verarbeitungsrückstand, dem gemäß der Biokraft-NachV keine Emissionen zugeteilt werden. Eine Allokation ist in diesem Fall ausgeschlossen.

Abbildung 11.4 zeigt in einer vergleichenden Darstellung den Einfluss der Allokation auf die Gesamt-THG-Bilanz der betrachteten Bioethanolkonzepte.

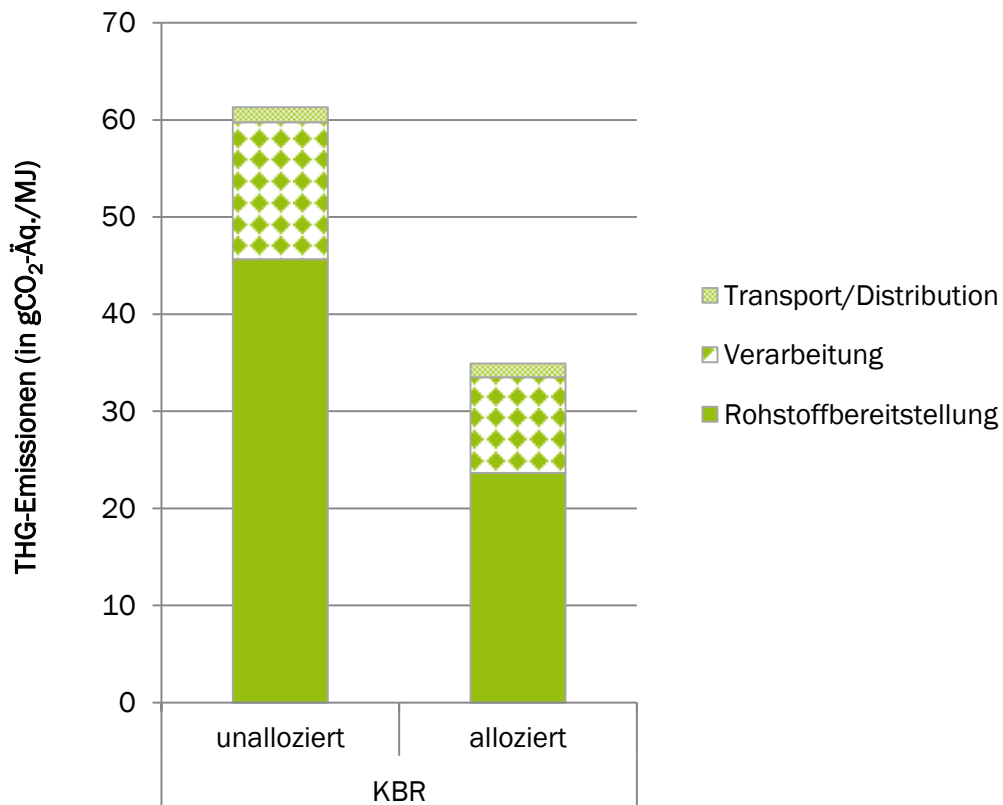


Abbildung 11.4: Vergleich der allozierten und nicht-allozierten Gesamt-THG-Emissionswerten der Modelle für die Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen in g CO₂-Äq. / MJ

11.3 THG-Minderungspotenzial der Biodieselproduktion in kleintechnischen Anlagen (KBR)

Über Hintergrund und Notwendigkeit der Minderungspotenziale eines Biokraftstoffes wurde bereits im Kapitel 6.3 ausführlich berichtet.

Nachfolgende Abbildung 11.5 stellt das anhand der erstellten THG-Bilanzen ermittelte Minderungspotenzial der Biodieselbereitstellung in dezentralen kleintechnischen Anlagen gegenüber des in der Biokraft-NachV festgelegten fossilen Referenzwertes dar. Es zeigt sich, dass das Anlagenkonzept mit einem Minderungspotenzial von 58 % sowohl das Minderungsziel von 35 % für das Jahr 2015, als auch die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 erreicht.

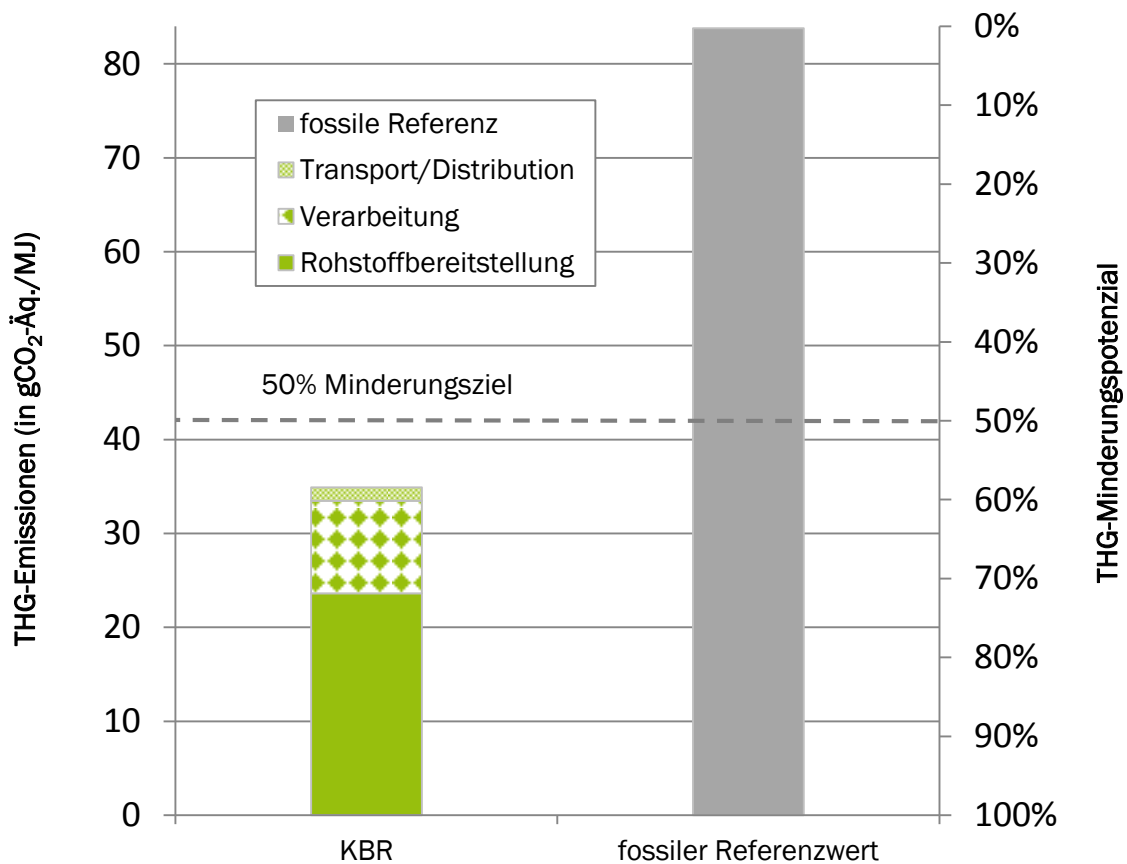


Abbildung 11.5: THG-Minderungspotenzial der Biodieselproduktion in kleintechnischen dezentralen Anlagen (KBR) gegenüber dem fossilen Referenzwert in g CO₂-Äq. / MJ

11.4 THG-Bilanzen der Biodieselproduktion in Großanlagen (GBR + GBO)

Analog zu den kleintechnischen Anlagen wurde die Treibhausgasbilanz für die Biodieselproduktion in großtechnischen Anlagen erstellt. Die nachfolgende Abbildung 11.6 gibt einen Überblick über die Gesamt-THG-Emissionen der in Kapitel 10.1.4 (GBR) und der in Kapitel 10.3 (GBO PHGLY; GBO GLYRER) beschriebenen Konzepte. Die Gesamt-THG-Emissionen des Referenzkonzeptes in Höhe von 42 g CO₂-Äq. / MJ werden im Wesentlichen von den mit der Rohstoffbereitstellung (Rapsproduktion) und der Verarbeitung (Rapsöl- und Biodieselproduktion) verbundenen Emissionen verursacht. Die auf der Grundlage der Sachbilanzdaten für den entsprechenden Teilstandardwert der Rapsproduktion errechneten THG-Emissionen werden hauptsächlich vom Dieseleinsatz in landwirtschaftlichen Maschinen und dem Einsatz von Düngemitteln beeinflusst. Besonders groß ist der Anteil der klimarelevanten Emissionen, die aus der Stickstoffanwendung kommen. THG-Emissionen entstehen hier bei der Düngemittelproduktion und als bodenbürtige Feldemissionen infolge der Stickstoffapplikation. Die Gesamt-THG-Emissionen der optimierten Konzepte sind mit 40 g CO₂-Äq. / MJ geringfügig niedriger als die Emissionen des Referenzkonzeptes (42,3 g CO₂-Äq. / MJ). Die Unterschiede sind in erster Linie auf die Nebenproduktnutzung und -berücksichtigung zurückzuführen. Darauf wird im Abschnitt zum Einfluss des Allokationsverfahrens auf die Gesamt-THG-Emissionen ausführlicher eingegangen.

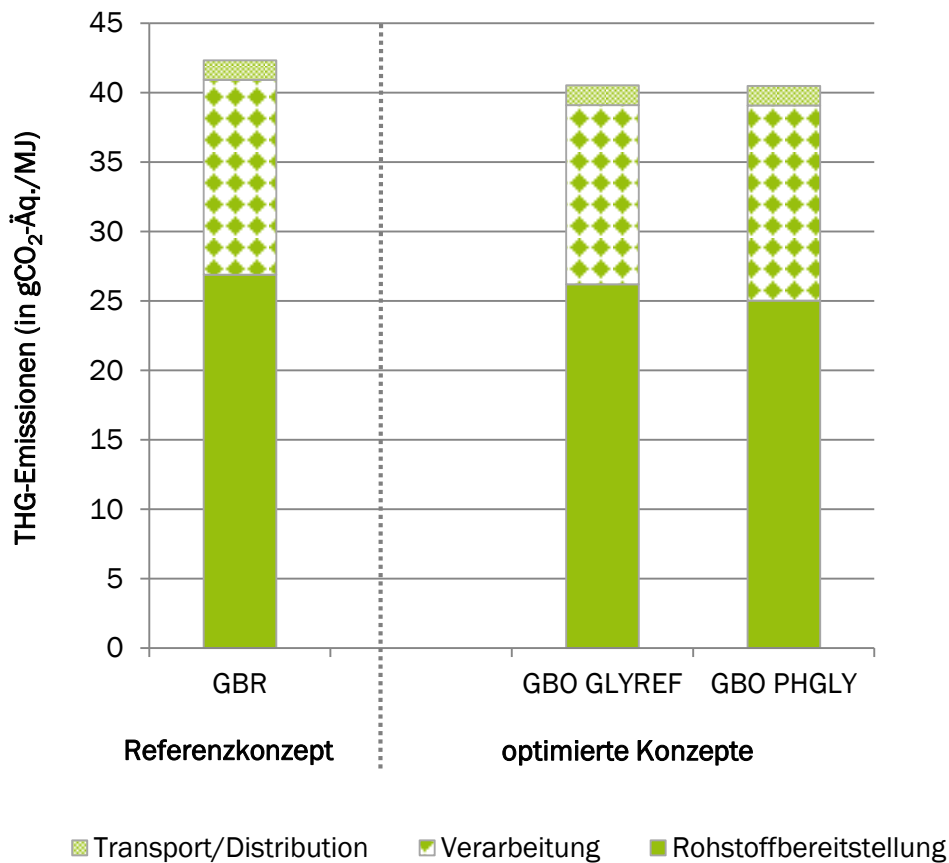


Abbildung 11.6: Spezifische Gesamt-THG-Emissionen der Modelle zur Biodieselproduktion in zentralen Großanlagen in g CO₂-Äq./ MJ

Wie bereits erwähnt, sind neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung die verarbeitungsbedingten Emissionen maßgeblich für die Gesamt-THG-Emissionen der betrachteten Konzepte verantwortlich. Eine detaillierte Darstellung der Emissionen aus den Verarbeitungsprozessen gibt Abbildung 11.7.

Die mit den Verarbeitungsprozessen Rapsöl- und Biodieselproduktion verbundenen Emissionen liegen für das Referenzkonzept bei 14 g CO₂-Äq./ MJ und für die optimierten Modelle mit 13 – 14 g CO₂-Äq./ MJ nur zum Teil geringfügig darunter. Über alle Konzepte stellen sich

- der Einsatz von Erdgas zur Wärmebereitstellung in beiden Prozessen,
- der Strombedarf auf der Stufe der Rapsölproduktion
- sowie der Einsatz von Methanol im Prozess der Biodieselbereitstellung

am THG-intensivsten dar.

Die Unterschiede in der Höhe der Emissionen zwischen dem Referenzkonzept und dem Konzept GBO GLYREF ergeben sich aus der Glycerinreformierung und des daraus resultierenden geringeren Einsatzes extern zugeführten Methanols. Für das Konzept GBO PHGLY liegen die verarbeitungsbedingten Emissionen in gleicher Höhe wie die des Referenzkonzeptes. Zwar kann das produzierte Pharmaglycerin als

Nebenprodukt in der Bilanz berücksichtigt werden, jedoch neutralisieren die mit dem zusätzlichen Wärme- und Strombedarf verbundenen Aufwendungen diese Vorteile bezüglich der THG-Bilanz.

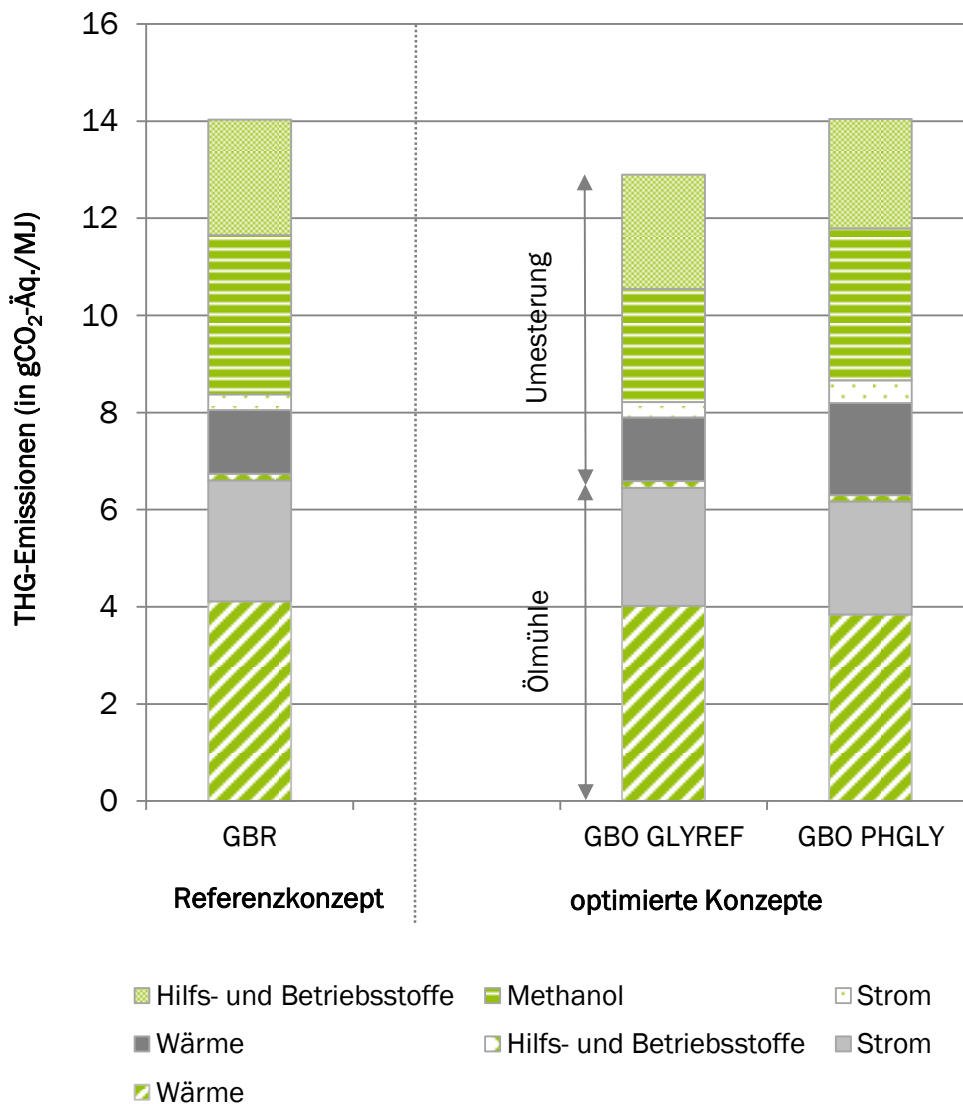


Abbildung 11.7: Spezifische THG-Emissionen der Verarbeitungsprozesse der Modelle zur Biodieselproduktion in zentralen Großanlagen in g CO₂-Äq. / MJ

Einfluss des Allokationsverfahrens auf die Gesamt-THG-Emissionen Das auf der Stufe der Rapsölproduktion entstehende Extraktionsschrot wird als Nebenprodukt durch eine energetische Allokation (detaillierte Informationen zur Allokation siehe Kapitel 6.1.2) berücksichtigt. Sowohl beim Referenzkonzept als auch bei den optimierten Konzepten beträgt der Allokationsfaktor für das Rapsöl 59 %. Aufwendungen aus den Prozessen Rapsanbau, Transport der Rapssaat zur Ölmühle und Rapsölproduktion werden zu 59 % dem Rapsöl zugewiesen. Im weiteren Verlauf der Prozesskette für die Konzepte GBR und GBO GLYREF erfolgt die Zuweisung zu 100 % den Emissionen der Biodieselproduktion und der Distribution des Biodiesels. Das bei der Rapsbiodieselproduktion entstehende Rohglycerin darf in der THG-Bilanz nicht als Nebenprodukt berücksichtigt werden. Da es innerhalb des Biodieselkonversionsprozesses keine Aufbereitungsstufe des Rohglycerins zu Glycerin gibt, ist Rohglycerin per Definition kein Nebenerzeugnis, sondern ein Verarbeitungsrückstand, dem gemäß der Biokraft-NachV keine Emissionen zuge-

teilt werden. Eine Allokation ist in diesem Fall ausgeschlossen. Anders verhält es sich mit dem im Konzept GBO PHGLY entstehenden Pharmaglycerin. Da in diesem Fall eine zusätzliche Aufbereitung stattfindet, erfüllt es die Kriterien eines Nebenproduktes und kann so mittels Allokation berücksichtigt werden. Daraus resultiert ein Allokationsfaktor für den im Konzept GBP PHGLY produzierten Biodiesel von 95 %.

Abbildung 11.8 zeigt in einer vergleichenden Darstellung den Einfluss der Allokation auf die Gesamt-THG-Bilanz der betrachteten Biodieselkonzepte.

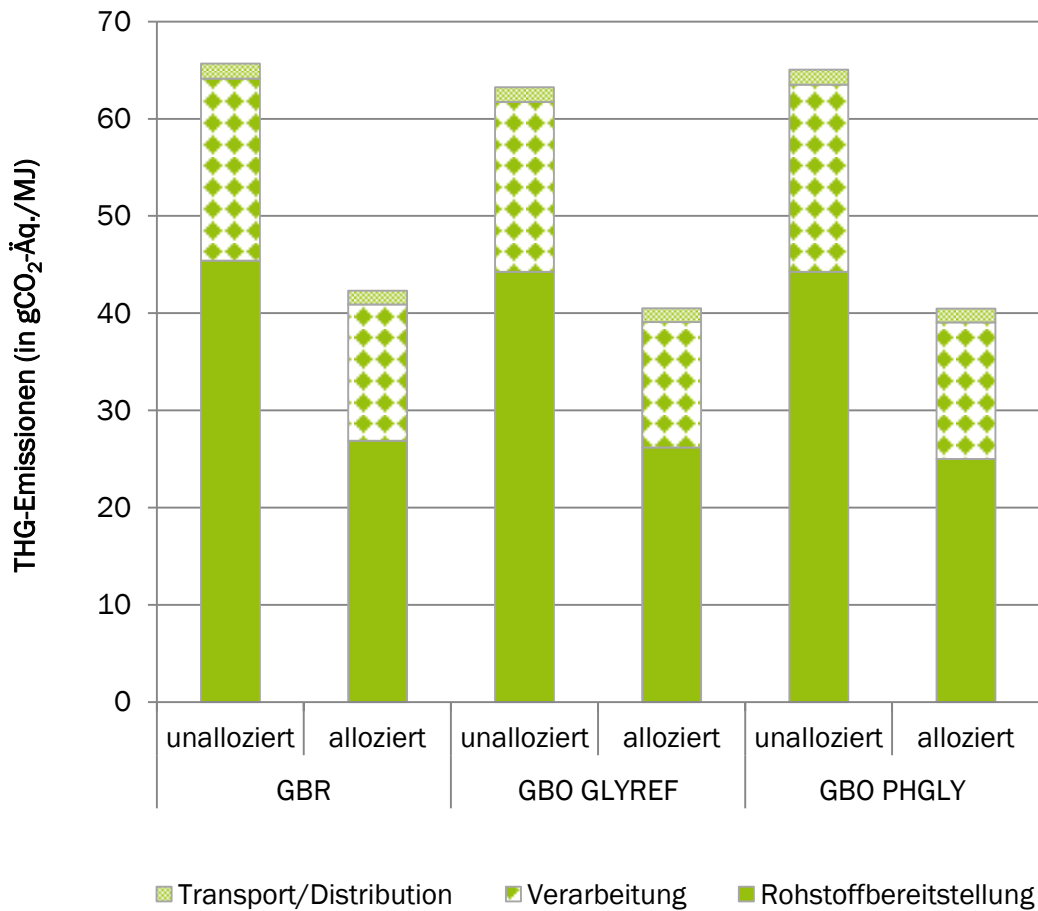


Abbildung 11.8: Vergleich der allozierten und nicht-allozierten Gesamt-THG-Emissionswerte der Modelle für die Biodieselproduktion in großtechnischen Anlagen in g CO₂-Äq. / MJ

11.5 THG-Minderung gegenüber dem Referenzmodell

Nachfolgende Abbildung 11.9 zeigt das anhand der erstellten THG-Bilanzen ermittelte Minderungspotenzial der Biodieselbereitstellung in großtechnischen Anlagen gegenüber dem in der Biokraft-NachV festgelegten fossilen Referenzwert. Es zeigt sich, dass die Anlagenkonzepte mit einem Minderungspotenzial von 50 – 52 % sowohl das Minderungsziel von 35 %, als auch die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 erreichen.

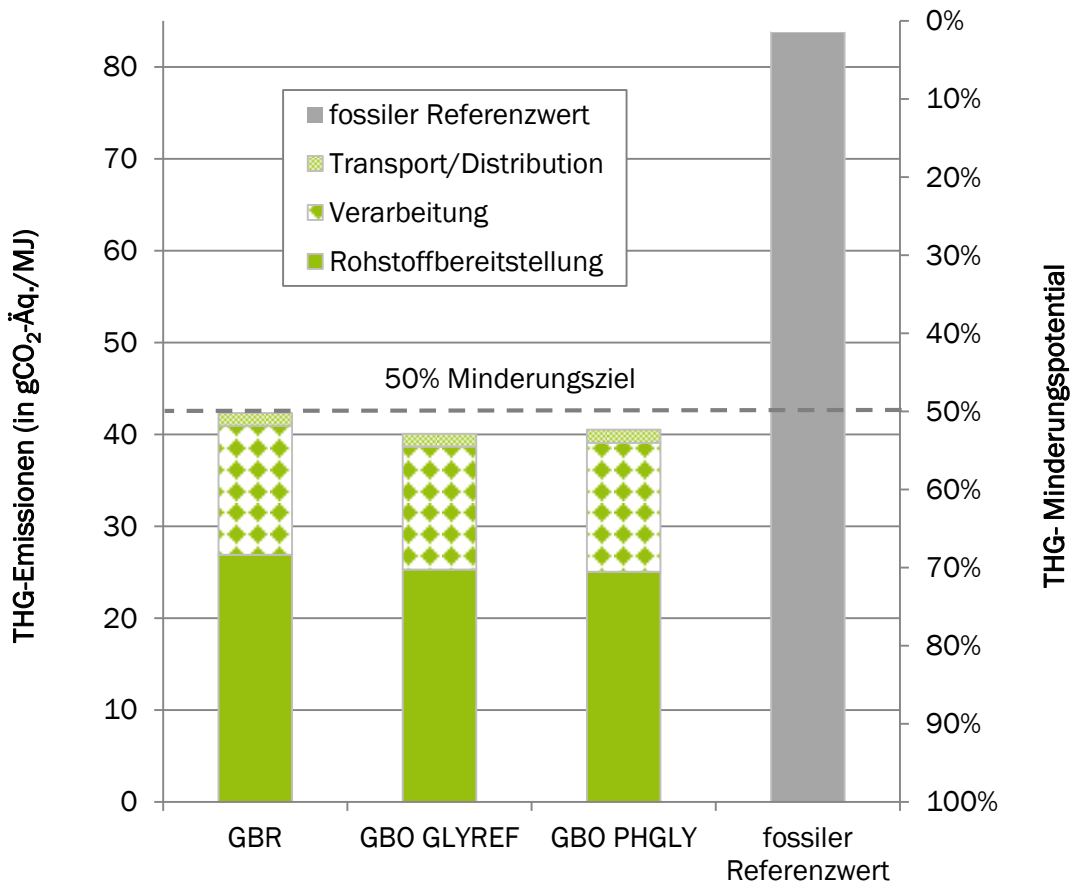


Abbildung 11.9: THG-Minderungspotenzial der optimierten Biodieselproduktion in großtechnischen Anlagen dem fossilen Referenzwert in g CO₂-Äq./MJ

11.6 Fazit

Neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung sind die verarbeitungsbedingten Emissionen maßgeblich für die Gesamt-THG-Emissionen der betrachteten Konzepte verantwortlich. Die auf dieser Prozessstufe untersuchten Optimierungsansätze führen zu einer Reduzierung der Gesamt-THG-Emissionen der Biodieselproduktion aus Raps von 42 auf 40 g CO₂-Äq./MJ. Die Reduktion ergibt sich zum einen aus dem verringerten Einsatz von Methanol infolge der Glycerinreformation und zum anderen aus der Berücksichtigung von Pharmaglycerin als Nebenprodukt. Der mit der Produktion des Pharmaglycerins verbundene zusätzliche Wärme- und Strombedarf neutralisiert jedoch nahezu die Vorteile bezüglich der THG-Bilanz. Da insgesamt die Wärme- und Strombereitstellung auf fossiler Basis zu den wesentlichen Treibern der THG-Bilanz zählen, könnte der Einsatz biogener Brennstoffe zur Wärmeerzeugung einen zusätzlichen reduzierenden Effekt auf die Gesamt-THG-Emissionen haben.

12 Ökonomische Betrachtung der Biodieselproduktion

Im Rahmen der ökonomischen Bewertung wird die Biodieselproduktion auf zwei wesentliche Größen untersucht. Zum einen sind dies die Gestehungskosten des Biodiesels, die als Indikator für die Wirtschaftlichkeit der Biodieselproduktion herangezogen werden. Weitere Faktoren, die die Wirtschaftlichkeit der Biodieselproduktion beeinflussen können, wie z. B. verbindliche Biokraftstoffquoten oder steuerliche Entlastung gegenüber fossilen Kraftstoffen, bleiben unberücksichtigt. Zum anderen werden die THG-Minderungskosten ermittelt, die eine Aussage darüber treffen, mit welchen Technologieoptionen THG-Emissionen zu den geringsten Kosten vermieden werden können. Hierbei wird ein direkter Vergleich zu fossilem Diesel geführt, an dem sich die relative Vorteilhaftigkeit der Biodieseloptionen gegenüber dem fossilen Kraftstoff ablesen lässt.

Die Methodik zur Berechnung der Gestehungskosten sowie der THG-Minderungskosten unterscheidet sich nicht zu der in Kapitel 1.2.2 genannten Vorgehensweise. Für die Betrachtung der Biodieselproduktion wurden die im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Annahmen getroffen. Danach erfolgt in Kapitel 12.2 die Ergebnisdarstellung der Gestehungskostenrechnung inklusive einer Sensitivitätsbetrachtung. In Kapitel 12.3 werden anschließend die Treibhausgasvermeidungskosten dargestellt und in Kapitel 12.4 die Ergebnisse zusammengefasst.

12.1 Annahmen

Die Berechnung der Kraftstoffgestehungskosten beruht auf einer Vielzahl von Annahmen, die im Folgenden erläutert werden. Sie beruhen größtenteils auf Literaturdaten, Marktpreisdatabanken, Angaben von Statistikbehörden sowie direkten Herstellerangaben und sind jeweils möglichst neuen Datums.

Die Basisannahmen, die in die Berechnung der Gestehungskosten aller Kraftstoffoptionen einfließen, sind in Tabelle 12.1 zusammengefasst.

Tabelle 12.1: Basisannahmen der ökonomischen Betrachtung der Biodieselkonzepte, nach [226]–[228]

Annahme	Wert
Jahresvollaststunden	8.000 h / a
Kalkulatorischer Mischzins	8 % p. a.
Betrachtungszeitraum / Anlagennutzungsdauer	20 Jahre
Kosten für Instandhaltung	4 % der Investition p. a.
Kosten für Verwaltung, Versicherung, Unvorhergesehenes	2 % der Investition p. a.
Kosten für Personal	50.000 EUR / MA * a
Kosten für Elektrizität	0,102 – 0,128 EUR / kWh
Kosten für Erdgas	0,038 – 0,048 EUR / kWh
Kosten für Frischwasser und Abwasserentsorgung	2 EUR / t

Tabelle 12.2 stellt wichtige Annahmen dar, die in die Berechnung der Gestehungskosten der Biodieseloptionen einfließen. Die erforderliche Investitionshöhe für eine Anlage zur Glycerinreformierung ist aufgrund der unzureichenden Datenlage mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Sie wird basierend auf [285] auf 3 Mio. EUR geschätzt.

Tabelle 12.2: Spezifische ökonomische Annahmen der Biodieselerzeugung, nach [228]

Annahme	Wert
Investition Kleinbiodieselanlage (KBR)	9,1 Mio. EUR
Investition Großbiodieselanlage (GBO)	60,4 Mio. EUR
Investition Großbiodieselanlage (GBO_PHGLY)	67,9 Mio. EUR
Investition Großbiodieselanlage (GBO_GLYREF)	63,5 Mio. EUR
Kosten für Rapssaat	376 EUR / t
Kosten für Hexan	950 EUR / t
Kosten für Methanol	420 EUR / t
Kosten für Natronlauge	140 EUR / t
Kosten für Phosphorsäure	530 EUR / t
Kosten für Schwefelsäure	150 EUR / t
Kosten für Chlorwasserstoff	200 EUR / t
Kosten für Kaliumhydroxid	820 EUR / t
Erlöse für Pharmaglycerin	600 EUR / t
Erlöse für Glycerin (80 %)	300 EUR / t
Erlöse für Rapsschrot	233 EUR / t
Erlöse für Fettsäuren	500 EUR / t

Nachfolgend werden zunächst die spezifischen Gestehungskosten für Biodiesel mit und ohne Optimierungsverfahren dargestellt und ihre Abhängigkeit von ausgesuchten Parametern diskutiert. Anschließend erfolgt die Erörterung der THG-Minderungskosten.

12.2 Gestehungskosten

Die spezifischen Gestehungskosten des Biodiesels sind in Abbildung 12.1 dargestellt. Zum einen wird deutlich, dass die Biodieselherstellung in allen Fällen sehr stark von den Rohstoffkosten bzw. den Erlösen aus dem Extraktionsschrot geprägt ist. Sowohl die Kapitalkosten als auch die weiteren Betriebskosten sind deutlich nachrangig. Da sich die Preise von Rapssaaten und Extraktionsschrot tendenziell in ähnlicher Art und Weise bewegen, können steigende Preise für Rapssaaten teilweise durch höhere Erlöse für das Extraktionsschrot kompensiert werden. Zum anderen fällt auf, dass sich die spezifischen Gestehungskosten für alle Konzepte in einer schmalen Bandbreite befinden. Es gibt geringfügige Kostenvorteile bei der großen Biodieselanlage gegenüber der kleinen, was auf skalierungsbedingte Kostendegressionseffekte zurückzuführen ist. Die optimierten Verfahren weisen hingegen leicht höhere spezifische Gestehungskosten des Biodiesels auf.

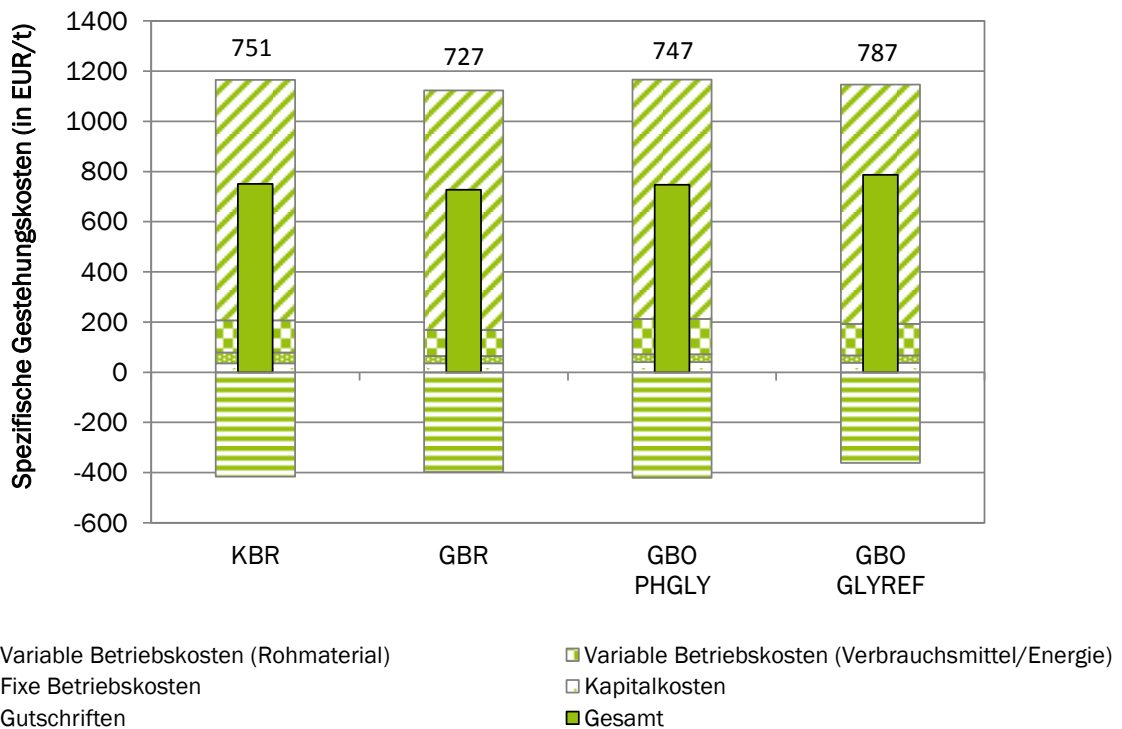


Abbildung 12.1: Spezifische Gestehungskosten für die Biodieselproduktion in EUR / t

Im Falle der Aufbereitung des Rohglycerins zu Pharmaglycerin kommt es zwar zu höheren Erlösen, da die im Vergleich zum Rohglycerin kleinere Menge Pharmaglycerin zu einem deutlich höheren Preis veräußert werden kann. Allerdings geht dies sowohl mit leicht höheren Kapitalkosten, aufgrund der nötigen Investitionen in die Aufbereitungsanlage, als auch mit deutlich höheren Energiekosten, aufgrund des gestiegenen Erdgasbedarfs, einher. In Summe kommt es daher durch die Aufbereitung des Glycerins zu leicht erhöhten spezifischen Gestehungskosten im Vergleich zur Referenzanlage.

Zu noch höheren Gestehungskosten führt die Reformierung des Glycerins zu Methanol. Zwar werden dadurch Kosten für den Kauf von Methanol verringert, aber die gestiegenen Kapitalkosten und vor allem der Verlust der Erlöse aus dem Verkauf des Rohglycerins führen letztlich zu gestiegenen spezifischen Gestehungskosten im Vergleich zur Referenzanlage.

Grundsätzlich sind die Unterschiede jedoch relativ gering, was zu der Annahme veranlasst, dass im Einzelfall und in Abhängigkeit von der jeweiligen Marktsituation positive ökonomische Effekte aus der Nutzung der Optimierungsverfahren erwachsen können.

Dass die spezifischen Gestehungskosten im Wesentlichen von den Preisen für das Rohmaterial und das Rapsextraktionsschrot abhängig sind, wird durch Abbildung 12.2 weiter verdeutlicht. In dieser Sensitivitätsbetrachtung sind die spezifischen Gestehungskosten des Biodiesels in Abhängigkeit ausgewählter Parameter dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl der Preis für Rapssaaten als auch für das Extraktionsschrot bereits bei geringen Änderungen einen erheblichen Einfluss auf die spezifischen Gestehungskosten haben. Die Anzahl der jährlichen Betriebsstunden, also die Auslastung der Anlage, hat ebenfalls einen deutlichen Einfluss. Die Investitionssumme, die Zinsen und der Glycerinpreis sind hierbei von nachrangiger Bedeutung.

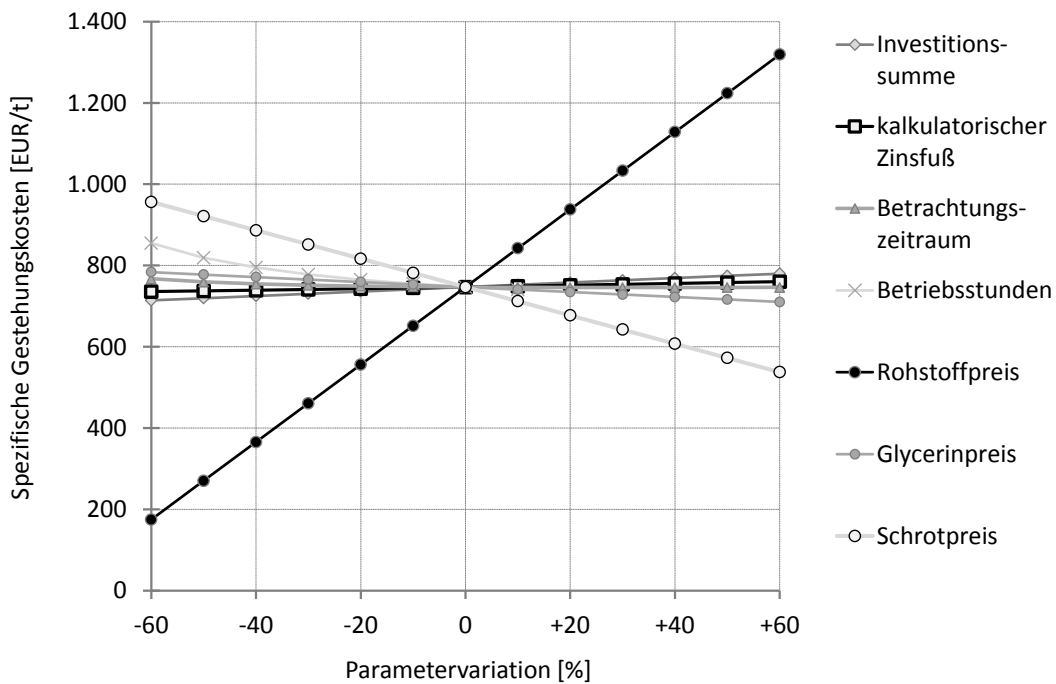


Abbildung 12.2: Sensitivität der spezifischen Gestehungskosten von Biodiesel mit Aufbereitung zu Pharmaglycerin in EUR / t

12.3 THG-Minderungskosten

Die THG-Minderungskosten der Biodieselproduktion sind in Abbildung 12.3 dargestellt. Es zeigt sich, dass die kleintechnische Biodieselanlage eine THG-Minderung von ca. 58 % im Vergleich zu fossilem Diesel aufweist und die übrigen drei größer skalierten Anlagen jeweils ca. 50 % erreichen. Hierbei haben die optimierten Verfahren keine Vorteile gegenüber der Referenzanlage. Aufgrund der geringeren spezifischen Gestehungskosten hat die große Referenzanlage allerdings erhebliche Vorteile im Bereich der THG-Minderungskosten. Diese betragen ca. 85 EUR / t eingesparten CO₂-Äquivalenten. Mit ca. 93 und 119 EUR / t CO₂-Äq. ist die Einsparung von Treibhausgasen bei den beiden optimierten Anlagen damit deutlich teurer. Das kleine Referenzkonzept liegt ebenso wie das große bei ca. 85 EUR / t CO₂-Äq.

Niedrige THG-Vermeidungskosten können einerseits durch eine hohe THG-Minderung des erzeugten Kraftstoffs erreicht werden, die etwas höhere Gestehungskosten zulassen. Andererseits können sie durch geringe Gestehungskosten, bei ausreichend hoher Treibhausgasvermeidung des Kraftstoffs, erzielt werden.

Die hier beobachteten, relativ geringen THG-Vermeidungskosten im Vergleich mit den Bioethanolkonzepten, resultieren vor allem aus den niedrigeren Differenzkosten zum fossilen Kraftstoff. Da die THG-Minderung beträchtlich und Differenzkosten verhältnismäßig niedrig sind, ist der finanzielle Aufwand für das Einsparen von Treibhausgasen in diesen Fällen vergleichsweise gering.

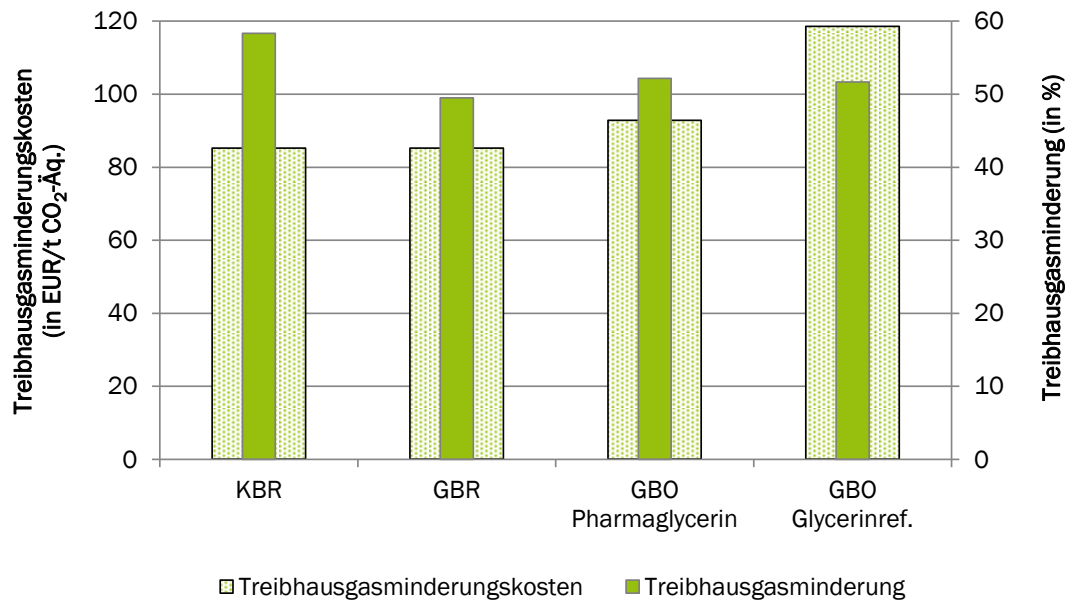


Abbildung 12.3: Treibhausgasminderung (in %) und Treibhausgasminderungskosten (in EUR / t CO₂-Äq.) der Biodieselproduktion

12.4 Fazit

Die Gestehungskosten von Biodiesel sind wesentlich geprägt von den verbrauchsgebundenen Kosten und Erlösen. So sind die Preise von Rapssaaten und Rapsextraktionsschrot von großer Bedeutung, während die Kosten für Kapital, Energie und Hilfsstoffe weniger gewichtig sind. Weiterhin führen die untersuchten Optimierungsverfahren nicht zu erheblichen Kostenreduktionen bzw. sogar zu Kostensteigerungen. Da dies allerdings vom jeweiligen Marktumfeld abhängt, muss die Nutzung solcher Optimierungsverfahren in Abhängigkeit vom jeweiligen Einzelfall untersucht werden. Die THG-Vermeidungskosten sind in allen untersuchten Fällen relativ gering, wobei Vorteile bei dem größeren Referenzkonzept bestehen.

Insgesamt verhalten sich die verschiedenen Konzepte ähnlich und die Optimierungsverfahren haben nur beschränkten Einfluss auf deren Wirtschaftlichkeit.

13 Zusammenfassung

Im Zuge der Debatte um die Sicherstellung nachhaltiger Biokraftstoffproduktionssysteme (z. B. durch die BioKraft-NachV) müssen die bestehenden Biokraftstoffanlagen zukünftig höheren Anforderungen gerecht werden. Durch die Bemessung der Biokraftstoffquote anhand der THG-Minderungspotenziale ab dem Jahr 2015 wurde ein zusätzlicher Anreiz für die Optimierung der THG-Bilanz bestehender Biokraftstoffproduktionsanlagen gegeben. Wenn diese Optimierungen durch verfahrenstechnische Umbauten realisiert werden sollen, sind diese mit zusätzlichen Investitionen verbunden und haben einen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Biokraftstoffanlagen. Vor diesem Hintergrund war das Ziel des Vorhabens, technische Optimierungspotenziale innerhalb der bestehenden Produktionsanlagen zu untersuchen.

Der Anlagenbestand in Deutschland beläuft sich im Jahr 2014 auf 28 produzierende Biodieselanlagen und sechs produzierende Bioethanolanlagen. Diese dienen als Grundlage für die Ermittlung des Stands der Technik bestehender Bioethanol- und Biodieselanlagen. Neben der Charakterisierung typischerweise eingesetzter Rohstoffe für die Biokraftstoffproduktion wurde die Verfahrenstechnik – von der Rohstoffaufbereitung über die Verarbeitung bis hin zur Produkt- und Nebenproduktaufbereitung – detailliert beschrieben (siehe Kapitel 3 zu Bioethanol und Kapitel 8 zu Biodiesel).

Auf Basis der Bestandsaufnahme und dem intensiven Austausch mit Anlagenbetreibern und -bauern wurden jeweils zwei Referenzkonzepte für beide Biokraftstoffoptionen definiert und als Fließschemasimulation modelliert. Die Referenzkonzepte wurden so gewählt, dass sie den Anlagenbestand in Deutschland möglichst gut repräsentieren. Diese Konzepte umfassen die Bioethanolproduktion aus Weizen (WER), die Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben (ZER), die kleintechnische Biodieselproduktion (KBR) und die großtechnische Biodieselproduktion (GBR). Im Ergebnis stehen detaillierte Verfahrensfleißbilder und die Massen- und Energiebilanzen der einzelnen Referenzkonzepte zur Verfügung.

Anschließend wurde eine Vielzahl unterschiedlicher verfahrenstechnischer Optimierungsansätze identifiziert, um die Biokraftstoffherstellung in Bezug auf die Minimierung der THG-Emissionen effizienter zu gestalten. Die Optimierungsansätze beinhalten sowohl den Austausch prozesstechnischer Anlagenteile, als auch die veränderte Nutzung von Stoff- und Energieströmen und die Schaffung neuer vermarktbarer Nebenprodukte. Alle Optimierungsansätze wurden qualitativ analysiert und detailliert beschrieben.

Darüberhinaus wurden einige Ansätze anhand der Simulationsmodelle quantitativ untersucht. Die ausgewählten Optimierungsansätze wurden in die bestehenden Referenzkonzepte integriert, modelliert und die daraus resultierenden Massen- und Energiebilanzen berechnet. Die Bilanzierungsergebnisse bildeten wiederum die Basis für die nachfolgenden Berechnungen der THG-Minderungspotenziale und Gestehungskosten der Optimierungsansätze im Vergleich zu den Referenzkonzepten. Nachfolgend sind die Optimierungsansätze für die Bioethanol- und Biodieselproduktion mit den dazugehörigen Ergebnissen der ökologischen sowie ökonomischen Betrachtungen aufgeführt.

13.1 Optimierungsansätze für die Bioethanolproduktion

Für die Bioethanolproduktion wurden die mechanische Brüdenverdichtung, die Biogaserzeugung aus Dünnschlempe / Vinasse und Rübenschneitzeln sowie die CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung für eine detaillierte Untersuchung ausgewählt.

Der Optimierungsansatz *CO₂-Rückgewinnung und -Verflüssigung (WEO_CO2 und ZEO_CO2)* beinhaltet die Abscheidung, Aufreinigung und Verflüssigung eines Teilstroms des Kohlenstoffdioxids (CO₂) aus dem Fermentationsprozess. Das druckverflüssigte CO₂ in Lebensmittelqualität kann fossiles CO₂ für gewerbliche Erzeugnisse und Dienstleistungen substituieren und somit dem System die damit vermiedenen Emissionen gutgeschrieben werden.

Im Optimierungsansatz der *Biogaserzeugung aus Dünnschlempe (WEO_BG)* wird das in der Destillationsanlage des Bioethanolprozesses einer Getreidebasierten Anlage anfallende Kuppelprodukt Schlempe mittels Dekanter in zwei Fraktionen aufgeteilt: Dünnschlempe und Dickschlempe. Die Dickschlempe kann weiter zu DDG (Dried Distillers Grains) getrocknet, pelletiert und als Futtermittel vermarktet werden. Die anfallende Dünnschlempe wird in einem anaeroben Prozess zu Biogas vergoren. Die *Biogaserzeugung aus Rübenschneitzeln und Vinasse (ZEO_BG)* in der Zuckerrübenbasierten Anlage ist prozesstechnisch mit der anaeroben Vergärung von Schlempe gleichzusetzen. In diesem Fall werden die ungetrockneten Rübenschneitzeln mit der zur Verfügung stehenden Vinasse vergoren. Das erzeugte Biogas kann einen Teil des ursprünglich für die Wärmebereitstellung eingesetzten Erdgases ersetzen und somit teilweise die aus der Verbrennung entstehenden fossilen Kohlendioxidemissionen vermeiden.

Die *mechanische Brüdenverdichtung (WEO_MBV und ZEO_MBV)* ist eine Optimierung, die einen verhältnismäßig großen Eingriff in bestehende Anlagen erfordert, jedoch die benötigte Erdgasmenge zur Bereitstellung von Prozesswärme senken kann. Die MBV ist bei Getreidebasierten Ethanolanlagen besonders im Bereich der Dünnschlempeindickung sowie zur Beheizung der Destillations- und Rektifikationskolonnen einsetzbar, da diese die Hauptabnehmer von Wärme sind. Dabei ist die fünfstufige Anlage, bestehend aus drei Fallfilmverdampfern sowie zwei Zwangsumlaufverdampfern, mit Brüdenverdichtern ausgestattet. Bei der Bioethanolproduktion aus Zuckerrüben bietet sich die MBV an zwei Stellen im Prozess an. Zum einen ist die Eindickung des Dünnsaftes zu Dicksaft (Zuckerfabrik) mit hohem Dampfbedarf verbunden, zum anderen ist die Eindickung der Vinasse besonders energieintensiv. An beiden Stellen wird im Modell eine zweistufige Brüdenverdichtung mittels Radialkompressoren angenommen.

Die ökonomischen Untersuchungen zeigen, dass für die *Gesamt-THG-Emissionen* in allen Bioethanolkonzepten neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung hauptsächlich die Emissionen aus der Rohstoffverarbeitung (Konversionspfad) verantwortlich sind. Über alle Konzepte stellt sich der Wärmebedarf der Produktaufbereitung als am THG-intensivsten dar. Die hohen THG-Emissionen sind auf die Verbrennung fossilen Erdgases zur Wärmebereitstellung zurückzuführen. Es wird schlussendlich gezeigt, dass nahezu alle optimierten Anlagenkonzepte das im Jahr 2015 gültige Minderungsziel von 35 % (festgeschrieben in der Biokraft-NachV) erreichen können. Sie verfehlen jedoch die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 teilweise knapp.

Die spezifischen *Gestehungskosten* des Bioethanols liegen für die einzelnen untersuchten Verfahrensansätze in einer Spanne zwischen 730 und 904 EUR/t. Den größten Anteil der Kosten machen die

variablen Kosten aus, darunter fallen insbesondere die Rohstoffe aber auch die Kosten für Energie sowie Hilfs- und Betriebsstoffe. Auffällig ist weiterhin, dass ein erheblicher Teil der Kosten durch Erlöse aus dem Verkauf von DDGS und Vinasse kompensiert werden kann. Dieser Aspekt wird weiter verdeutlicht durch die spezifischen Gestehungskosten der optimierten Bioethanolanlagen mit Biogasnutzung. Hierbei führt insbesondere der Verlust eines Großteils des ansonsten veräußerbaren DDGS zu Mindereinnahmen bei dem getreidebasierten Konzept. Die Installation einer Brüdenverdichtung führt zu leicht erhöhten Gestehungskosten, wobei sich verringerte Erdgaskosten und die erhöhten Kapital- und Stromkosten praktisch ausgleichen. Die Installation einer CO₂-Verflüssigung hat niedrigere spezifische Gestehungskosten zum Resultat, weil durch eine moderate Investition in Verbindung mit etwas erhöhten Stromkosten ein relativ ertragsreiches Nebenprodukt hergestellt werden kann, dessen Erlöse die gestiegenen Kosten übersteigen.

13.2 Optimierungsansätze für die Biodieselproduktion

Eine Optimierung für Biodiesel-Bestandsanlagen ist am einfachsten mit der Veränderung der Peripherie und ohne großen Umbau zu erreichen. Die in Forschung und Entwicklung befindlichen verfahrenstechnischen Ansätze zeichnen sich jedoch häufig durch große Veränderungen der Anlagenkomponenten aus. Daher ist ein Umrüsten von Bestandsanlagen aufwändig und ein Einsatz vor allem bei neuen Anlagen denkbar. Bei der Biodieselherstellung wurden die Optimierungsansätze Glycerinaufbereitung zu Pharmaqualität und Glycerinreformierung zu Methanol im Detail untersucht.

Bei dem Optimierungsansatz der *Glycerinaufbereitung zu Pharmaqualität (GBO-PHGLY)* wird das Rohglycerin über verschiedene Verfahrensschritte entwässert und von Störstoffen wie Methanol befreit. Als Produkt geht Glycerin in Pharmaqualität aus dem Prozess hervor. Mit diesem Optimierungsansatz sollen zwei Effekte erreicht werden. Zum einen werden Rohglycerin und Pharmaglycerin nach der Biokraft-NachV als Produktionsrückstand bzw. Nebenprodukt behandelt. Da eine Allokation von Emissionen nur auf Nebenprodukte nicht jedoch auf Produktionsrückstände zulässig ist, ergeben sich durch eine Aufwertung zu Pharmaglycerin rechnerisch Vorteile bezüglich der THG-Bilanz. Zum anderen ließen sich in der Vergangenheit für Pharmaglycerin mit ca. 600 EUR / t etwa doppelt so hohe Erlöse erzielen wie für Rohglycerin.

Die *Glycerinreformierung zu Methanol (GBO-GLYREF)* ist ein weiterer verfahrenstechnischer Optimierungsansatz einer Biodieselanlage. Glycerin kann als Rohstoff zur Synthese von Methanol eingesetzt werden. Da Methanol als Reaktionspartner für die Umesterung benötigt wird, könnte es so direkt aus Glycerin erzeugt und verwendet werden. Das verunreinigte Rohglycerin wird dazu in einem Vergaser zu Synthesegas umgewandelt und anschließend durch eine Druckwechsel-Adsorption (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) aufbereitet. Für die optimale Zusammensetzung des Synthesegases für die Methanolsynthese ist ein Überschuss an Wasserstoff im Synthesegas erforderlich, welcher in der PSA abgetrennt wird. Die abgetrennten Gase werden verbrannt und stellen die benötigte thermische Energie für den Vergaser (Synthesegasherstellung) bereit. In einem weiteren Reaktor findet im nächsten Prozessschritt die Methanolsynthese statt. Das entstandene flüssige Methanol muss anschließend noch in einer Rektifikationskolonne aufgereinigt werden. Es zeigt sich, dass mit dem im Biodieselprozess anfallenden Glycerin (84 % Reinheit) etwa 28,7 % der benötigten Menge an frischem Methanol bereitgestellt werden kann. Der verbleibende Anteil muss nach wie vor zugekauft werden.

Die Ergebnisse der *THG-Bilanzierungen* der betrachteten Optimierungsansätze zeigen, dass die Anlagenkonzepte mit einem Minderungspotenzial von 50 – 52 % sowohl das Minderungsziel von 35 % als auch die Zielvorgaben einer THG-Minderung um 50 % für das Jahr 2017 erreichen. Neben den Emissionen aus der Rohstoffbereitstellung sind die verarbeitungsbedingten Emissionen maßgeblich für die Gesamt-THG-Emissionen der betrachteten Konzepte verantwortlich. Die Reduktion ergibt sich zum einen aus dem verringerten Einsatz von Methanol infolge der Glycerinreformation und zum anderen aus der Berücksichtigung von Pharmaglyzerin als Nebenprodukt. Der mit der Produktion des Pharmaglycerins verbundene zusätzliche Wärme- und Strombedarf neutralisiert jedoch nahezu die Vorteile bezüglich der THG-Bilanz.

Aus den Ergebnissen der spezifischen *Gestehungskosten* des Biodiesels wird zum einen deutlich, dass die Biodieselherstellung in allen Fällen sehr stark von den Rohstoffkosten und den Erlösen aus den Nebenprodukten (Rapspresskuchen und Extraktionsschrot) geprägt ist. Sowohl die Kapitalkosten als auch die weiteren Betriebskosten sind deutlich nachrangig. Da sich die Preise von Rapssaaten und den Nebenprodukten tendenziell in ähnlicher Art und Weise bewegen, können steigende Preise für Rapssaaten teilweise durch höhere Erlöse für die Nebenprodukte kompensiert werden. Zum anderen fällt auf, dass sich die spezifischen Gestehungskosten für alle Konzepte in einer schmalen Bandbreite befinden. Es gibt geringfügige Kostenvorteile bei der großtechnischen Biodieselanlage gegenüber der kleintechnischen, was auf skalierungsbedingte Kostendegressionseffekte zurückzuführen ist. Die optimierten Verfahren weisen hingegen leicht höhere spezifische Gestehungskosten des Biodiesels auf.

13.3 Schlussbetrachtung

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass sich durch die einzelnen untersuchten Optimierungsansätze die THG-Emissionen der Biokraftstoffe verbessern lassen. Die ausgewählten Optimierungsansätze sind damit geeignet, einen Beitrag zu den steigenden Anforderungen bezüglich THG-Minderungen bei Biokraftstoffen zu leisten. Kombinationen der einzelnen Maßnahmen konnten im Rahmen des Vorhabens nicht untersucht werden, bieten aber Raum für weitere THG-Einsparungen. Neben den hier untersuchten verfahrenstechnischen Maßnahmen können zudem auch die Emissionen in der Vorkette adressiert werden. Hier sind durch Änderungen der Praxis beim Rohstoffanbau zusätzliche THG-Einsparungen erzielbar. Weiterhin könnte eine Umstellung der Wärme- und Strombereitstellung auf fossiler Basis hin zum Einsatz biogener Brennstoffe einen zusätzlich reduzierenden Effekt auf die Gesamt-THG-Emissionen haben.

Aus der durchgeführten Bestandsaufnahme lässt sich abschließend feststellen, dass die deutsche Biokraftstoffindustrie Produktionsanlagen betreibt, die bereits ein hohes Niveau an Effizienz erreicht haben. An vielen Standorten sind zudem weitere Maßnahmen und Umbauten geplant, bei denen neben der Wirtschaftlichkeit auch die weitere Verbesserung der THG-Bilanz eine wichtige Rolle spielt.

A 1 Anhang Bioethanol

A 1.1 Basisannahmen zum Modell WER / WEO

Anhang Tab. 1: Verwendete Komponenten der Simulation WER / WEO

Component ID	Type	Component name	Alias
ETHANOL	Conventional	ETHANOL	C2H6O-2
WATER	Conventional	WATER	H2O
GLUCOSE	Conventional	DEXTROSE	C6H12O6
ACETIC	Conventional	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
FORMIC	Conventional	FORMIC-ACID	CH2O2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
LEUCINE	Solid	LEUCINE	C6H13NO2
PHENYLAL	Solid	L-PHENYLALANINE	C9H11NO2
VALINE	Solid	VALINE	C5H11NO2
LYSINE	Solid	LYSINE	C6H14N2O2
GLYCEROL	Conventional	GLYCEROL	C3H8O3
O2	Conventional	OXYGEN	O2
SUCCINIC	Conventional	SUCCINIC-ACID	C4H6O4-2
LACTIC	Conventional	LACTIC-ACID	C3H6O3-D1
PROPANOL	Conventional	1-PROPANOL	C3H8O-1
METH-BUT	Conventional	2-METHYL-1-BUTANOL	C5H12O-2
PROT-LIQ	Conventional	ALANINE	C3H7NO2
ACETA-O1	Conventional	ACETALDEHYDE	C2H4O-1
CELLULOS	Solid	DILACTIC-ACID	C6H10O5
LIPID	Solid	LINOLEIC-ACID	C18H32O2
CARBO-HY	Solid	DEXTROSE	C6H12O6
ASH	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
MGSO4*7W	Conventional	MGSO4*7H2O	MGSO4*7W
METHAN	Conventional	METHANE	CH4
AMMONIA	Conventional	AMMONIA	H3N
H2S	Conventional	HYDROGEN-SULFIDE	H2S
YEAST	Solid		
PROTEIN	Conventional		
CELL	Solid	CELLULOSE	CELLULOSE
ENZYME	Solid		
BIOMASS	Solid	BIOMASS	CHXNXOXSX-1
AIR	Conventional	AIR	AIR
NAOH	Conventional	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
HNO3	Conventional	NITRIC-ACID	HNO3
UREA	Conventional	UREA	CH4N2O
ALPHA-AM	Conventional	WATER	H2O
GLUCO-AM	Conventional	WATER	H2O

A 1.2 Rohstoffannahmen zum Modell WER / WEO

Anhang Tab. 2: Verwendete Komponenten der Simulation WER / WEO

Component ID	Mass-Fraction	Component ID	Mass-Fraction
ETHANOL	0	LIPID	0,0264002
WATER	0,120002	CARBO-HY	0
GLUCOSE	0,6071987	ASH	0,0264002
ACETIC	0	MGSO4*7W	0
FORMIC	0	METHAN	0
CO2	0	AMMONIA	0
LEUCINE	0,0443889	H2S	0
PHENYLAL	0,0321536	YEAST	0
VALINE	0,027341	PROTEIN	0
LYSINE	0,0105143	CELL	0
GLYCEROL	0	ENZYME	0
O2	0	BIOMASS	0
SUCCINIC	0	AIR	0
LACTIC	0	NAOH	0
PROPANOL	0	HNO3	0
METH-BUT	0	UREA	0
PROT-LIQ	0	ALPHA-AM	0
ACETA-01	0	GLUCO-AM	0
CELLULOS	0,1056008		

A 1.3 Basisannahmen zum Modell ZER / ZEO

Anhang Tab. 3: Verwendete Komponenten der Simulation ZER / ZEO

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
SUCROSE	Solid	SUCROSE	C12H22O11
GLUCOSE	Solid	GLUCOSE	C6H12O6
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
BIOMA-01	Solid	CELLULOS	C6H10O5
ETHANOL	Conventional	ETHANOL	C2H6O-2
GLYCEROL	Conventional	GLYCEROL	C3H8O3
ACE-ACID	Conventional	ACETIC-ACID	C2H4O2-1
SUCCINIC	Solid	SUCCINIC-ACID	C4H6O4-2
METH-BUT	Conventional	3-METHYL-1-BUTANOL	C5H12O-3
ASH	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
CAO	Solid	CALCIUM-OXIDE	CAO
N2	Conventional	NITROGEN	N2
CACO3	Solid	CALCIUM-CARBONATE- CALCITE	CACO3
SAND	Solid	SILICON-DIOXIDE	SI02
CELLULOS	Solid	CELLULOS	C6H10O5
XYLAN	Solid	XYLAN	C5H8O4
FAT	Solid	OLEIC-ACID	C18H34O2
RAFFINOS	Solid	D-(+)-RAFFINOSE	C18H32O16-N3
LIGNIN	Solid	LIGNIN	CXHXOX
ORG-ACID	Conventional	CITRIC-ACID	C6H8O7
FRUCTOSE	Solid	D-FRUCTOSE	C6H12O6-N1
PEKTIN	Solid	D-GALACTURONIC-ACID- MONOHYDRATE	C6H10O7
PROTEIN	Solid		PROTEIN

A 1.4 Rohstoffannahmen zum Modell ZER / ZEO

Anhang Tab. 4: Verwendete Komponenten der Simulation WER / WEO

Component ID	Mass-Fraction	Component ID	Mass-Fraction
WATER	0,6624438	N2	0
SUCROSE	0,1424254	CACO3	0
GLUCOSE	0,00086118	SAND	0,1364634
CO2	0	CELLULOS	0,00967168
BIOMA-01	0	XYLAN	0,0132488
ETHANOL	0	FAT	0,00072339
GLYCEROL	0	RAFFINOS	0,00068894
ACE-ACID	0	LIGNIN	0,00155012
SUCCINIC	0	ORG-ACID	0,00413365
METH-BUT	0	FRUCTOSE	0,00043059
ASH	0,00370969	PEKTIN	0,0112615
CAO	0	PROTEIN	0,0123877

A 2 Anhang Biodiesel

A 2.1 Annahmen zum Modell KBR

Anhang Tab. 5: Verwendete Komponenten der Simulation KBR

Component ID	Type	Component name	Alias
KATALYS	Conventional	POTASSIUM-HYDROXIDE	KOH
WATER	Conventional	WATER	H2O
METHANOL	Conventional	METHANOL	CH4O
TRIOLEIN	Conventional	TRIOLEIN	C57H104O6
S-ACID	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
GLYCEROL	Conventional	GLYCEROL	C3H8O3
FAME	Conventional	METHYL-OLEATE	C19H36O2
FERTILIZ	Conventional	POTASSIUM-SULFATE	K2SO4
OLEIC-01	Conventional	OLEIC-ACID	C18H34O2

A 2.2 Annahmen zum Modell GBR

Anhang Tab. 6: Verwendete Komponenten der Simulation GBR

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
METHANOL	Conventional	METHANOL	CH4O
TRIOLEIN	Conventional	TRIOLEIN	C57H104O6
S-ACID	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4
GLYCEROL	Conventional	GLYCEROL	C3H8O3
FAME	Conventional	METHYL-OLEATE	C19H36O2
HCL	Conventional	HYDROGEN-CHLORIDE	HCL
OLEIC-01	Conventional	OLEIC-ACID	C18H34O2
KOH	Conventional	POTASSIUM-HYDROXIDE	KOH
KCL	Conventional	POTASSIUM-CHLORIDE	KCL
NAOH	Conventional	SODIUM-HYDROXIDE	NAOH
NACL	Conventional	SODIUM-CHLORIDE	NACL
SODIU-01	Conventional	SODIUM-METHYLATE	CH3NAO

A 2.3 Annahmen zum Modell Glycerinreformierung (GBO_PHGLY)

Anhang Tab. 7: Prozessparameter der Pharmaglycerinaufbereitung im Modell GBO_PHGLY

Anlagenbereich	Komponente	Parameter	Wert	Einheit	
600	Abkühlung Rohglycerin	Temperatur	90	°C	
		pH-Wert-Anpassung mit NaOH	Anteil	50	m.-%
	Wasserentfernung		Zugabe je kg Rohglycerin	0,0325	kg / kg
			Temperatur	120	°C
			Druck	0,055	Bar
	Rektifikation		Restwassergehalt	1,18	m.-%
			Druck (Kolonnenkopf)	0,02	Bar
			Anzahl Stufen	15	
			Seitenabzug Glycerin Stufe	2	
			Temperatur (Kolonnensumpf)	278,0	°C
			Temperatur (Kolonnenkopf)	160,0	°C
			Glycerinendkonzentration	99,7	m.-%
			Salzfracht MONG	64,8	m.-%

A 2.4 Annahmen zum Modell Glycerinreformierung (GBO_GLYREF)

Anhang Tab. 8: Prozessparameter der Glycerinreformierung im Modell GBO_GLYREF

Anlagenbereich	Komponente	Parameter	Wert	Einheit	
600	Glycerinreinigung	Abkühlung Rohglycerin	Temperatur	90,0	°C
	Wasserentfernung		Zugabe je kg Rohglycerin	0,0325	kg / kg
			Temperatur	120,0	°C
			Druck	0,055	Bar
	Rektifikation		Restwassergehalt	1,18	m.-%
			Druck (Kolonnenkopf)	0,02	Bar
			Anzahl Stufen	15,0	
			Seitenabzug Glycerin Stufe	2,0	
			Temperatur (Kolonnensumpf)	278,0	°C
			Temperatur (Kolonnenkopf)	160,0	°C
			Glycerinendkonzentration	99,7	m.-%
			Salzfracht MONG	64,8	m.-%
	Glycerinvergasung	Anmischstation	Wasserzugabe je kg Glycerin	1,48	kg / kg
			Temperatur	25,0	°C
	Verdichter		Druck	240,0	Bar
			Vergaser	Eintrittstemperatur	453,0
		Austrittstemperatur		1000,0	°C
	Gasaufbereitung	Kondensator	Druck	30,0	
			Temperatur	35,0	°C
PSA1		H ₂ Abscheidegrad	95,0	m.-%	

Anlagenbereich	Komponente	Parameter	Wert	Einheit		
PSA2		H ₂ für Synthese	80,0	m.-%		
		Abscheidegrad: WATER	100,0	m.-%		
		METHANOL	100,0	m.-%		
		H ₂	100,0	m.-%		
		CO	2,0	m.-%		
		CO ₂	99,0	m.-%		
		CH ₄	99,0	m.-%		
		PSA3		Abscheidegrad: WATER	100,0	m.-%
				METHANOL	100,0	m.-%
				H ₂	90,0	m.-%
				CO	75,0	m.-%
				CO ₂	9,1	m.-%
				CH ₄	90,9	m.-%
				Methanolsynthese Synthesereaktor		Druck
Temperatur	250,0	°C				
Kondensator		Temperatur	30,0	°C		
		Destillation	Stufen	12,0		
Destillation		Rückflussrate	20,0	mol.-%		
		Distillate to feed ratio	99,0	%		
		Druck	1,0	bar		
		Distillate vapour fraction	0,2	%		
		Temperatur (Sumpf)	76,0	°C		
		Temperatur (Kopf)	59,0	°C		
		Brennkammer		Druck	1,0	bar
Temperatur	1000,0			°C		
Restsauerstoffgehalt	3,0			m.-%		
PEM Brennstoffzelle		Druck	1,0	bar		
		Temperatur	80,0	°C		
		Dampfgehalt Produktgas	100,0	%		

Literatur- und Referenzverzeichnis

- [1] ISO 14040: *Umweltmanagement - Ökobilanz - Grundsätze und Rahmenbedingungen* (ISO 14040:2006), Deutsche und Englische Fassung EN ISO 14040:2006, 2006.
- [2] ISO 14044: *Umweltmanagement - Ökobilanz - Anforderungen und Anleitungen* (ISO 14044:2006), Deutsche und Englische Fassung EN ISO 14044:2006, 2006.
- [3] European Commission: *Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG*. 2009.
- [4] BiokraftNachV: *Verordnung über Anforderungen an eine nachhaltige Herstellung von Biokraftstoffen* (Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung - Biokraft-NachV) vom 30. September 2009 (BGBl. I S. 3182). 2009.
- [5] Mineralölwirtschaftsverband e. V.: *Statistiken und Preise von Superbenzin und Dieselkraftstoff*, Verfügbar unter: <http://www.mwv.de/index.php/daten/statistikenpreise>. [Zugegriffen: 6. August 2014].
- [6] K. Naumann, K. Oehmichen und M. Zeymer: *DBFZ Report Nr. 11: Monitoring Biokraftstoffsektor*, 2. Auflage, Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, 2014.
- [7] K. Naumann: *Change in the Biofuel Sector*, 7th International AGQM Conference, Berlin, 2014.
- [8] K. Naumann: *Status Quo und Perspektiven der politischen Rahmenbedingungen im Biokraftstoffsektor*, Biokraftstoff-Fachgespräch, Leipzig, 2014.
- [9] Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e. V. (VDB): *Absatzzahlen - VDB - Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e.V.*, Verfügbar unter: <http://biokraftstoffverband.de/index.php/absatzzahlen.html>. [Zugegriffen: 24. März 2014].
- [10] Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e. V. (BDBe): *Produktion von Bioethanol im Jahr 2013 deutlich gestiegen*, Verfügbar unter: <http://www.bdbe.de/presse/presse-informationen/produktion-von-bioethanol-im-jahr-2013-deutlich-gestiegen>. [Zugegriffen: 17. März 2014].
- [11] K. Naumann, K. Oehmichen, M. Zeymer, F. Müller-Langer, M. Scheftelowitz, P. Adler, K. Meisel und M. Seiffert: *DBFZ Report Nr. 11: Monitoring Biokraftstoffsektor*, Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, 2012.
- [12] C. Potthof: *Interview: Mais spielt keine Rolle*, Gen-ethischer Informationsdienst (GID), Bd. 183, S. 11-13, 2007.
- [13] N. Schmitz: *Bioethanol in Deutschland*, 1. Auflage, Landwirtschaftsverlag, 2003.
- [14] Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e. V. (VDB): *Januar 2012 - Fakten zu Bioethanol Produktionszahlen*, Verfügbar unter: http://www.biokraftstoffverband.de/downloads/2125/VDB_Bioethanol. [Zugegriffen: 27. September 2012].
- [15] M. Keil und J. Lutz: *Hauptversammlung von crop. energies*, Mannheim, 2013.
- [16] A. Friedl: *Eigenschaften von Ethanol und Möglichkeiten der Verwendung*, Ethanoltagung in St. Pölten, 2007.
- [17] C. Wetter, E. Brüggling und F. Doetkotte: *Machbarkeitsstudie zur Absolutierung von Bioethanol aus landwirtschaftlichen Brennereien*, Fachhochschule Münster, 2005.
- [18] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR): *Entwicklung Biodiesel-Produktion und -Absatz in Deutschland*, Mediathek, Gülzow, 2013.

- [19] proplanta: *Nur noch 250 Biodiesel-Tankstellen in Deutschland*, Verfügbar unter: http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Energie/Nur-noch-250-Biodiesel-Tankstellen-in-Deutschland_article1234166434.html. [Zugegriffen: 12. Juli 2014].
- [20] R. Haas und E. Remmele: *Dezentrale Ölsaatenverarbeitung 2012/2013 - eine bundesweite Befragung*, Technologie- und Förderzentrum im Kompetenzzentrum für Nachwachsende Rohstoffe, Straubing, 2013.
- [21] Verband der Deutschen Biokraftstoffindustrie e. V. (VDB): *Informationsblatt: Biodiesel in Deutschland*. 2013.
- [22] M. Kramer: *Integratives Umweltmanagement Systemorientierte Zusammenhänge zwischen Politik, Recht, Management und Technik*. Gabler Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, 2010.
- [23] A. Friedl, M. Pfeiffer, W. Wukovits, G. Danzinger, M. Prober, G. Beckmann, M. Hanneschläger und M. Prechtl: *Polygeneration Bruck/Leitha - Produktion alternativer Treibstoffe, Wärme, Strom & nichtenergetischer Produkte unter Berücksichtigung der Optimierung der Gesamtenergiebilanz sowie der Materialflüsse*, Wien, 2005.
- [24] K. N. V. Linoj, P. Dhavala, A. Goswami, S. Maithel und K. V. Raju: *Liquid biofuels in South Asia: resources and technologies*, Asian Biotechnology and Development Review, Bd. 8, Nr. 2, S. 31-49, 2006.
- [25] M. Balat, H. Balat und C. Öz: *Progress in bioethanol processing*, Progress in Energy and Combustion Science, Bd. 34, Nr. 5, S. 551-573, 2008.
- [26] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot und S. Ball: *Starch granules: structure and biosynthesis*, International Journal of Biological Macromolecules, Bd. 23, Nr. 2, S. 85 - 112, 1998.
- [27] A.-M. Hermansson und K. Svegmarm: *Developments in the understanding of starch functionality*, Trends in Food Science & Technology, Bd. 7, Nr. 11, S. 345-353, 1996.
- [28] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2. Auflage, Springer Verlag, New York, 2009.
- [29] D. A. Monceaux: *Alternative feedstocks for fuel ethanol production*, in: The Alcohol Textbook, 5. Auflage, 2009.
- [30] R. B. Gupta und A. Demirbas: *Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*, Cambridge University Press, 2010.
- [31] T. B. Osborne: *The Vegetable Proteins*, 2. Auflage, Longmans & Green, London, 1924.
- [32] A. Van Der Borght, H. Goesart, W. S. Veraverbeke und J. A. Delcour: *Fractionation of wheat and wheat flour into starch and gluten: overview of the main processes and the factors involved*, Journal of Cereal Science, Bd. 41, Nr. 3, S. 221-237, 2005.
- [33] S. Botterbrodt: *Verarbeitungsqualität von Weizen für die Backwarenherstellung und für technische Anwendungen*, Detmolder Studientage, Detmold, 2008.
- [34] I. Burešová, I. Sedláčková, O. Faměra und J. Lipavský: *Effect of growing conditions on starch and protein content in triticale grain and amylose content in starch*, Plant Soil Environ, Bd. 56, S. 99-104, 2010.
- [35] Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen: *Kenndaten zur Qualität von Futtergetreide*, Münster, 2012.
- [36] lebensmittellexikon.de: *Getreide*, lebensmittellexikon.de - Wissen, was man isst!, Verfügbar unter: <http://www.lebensmittellexikon.de/g0000620.php>. [Zugegriffen: 4. April 2014].
- [37] G. B. Fincher, W. H. Sawyer und B. A. Stone: *Chemical and physical properties of an arabinogalactan-peptide from wheat endosperm*, Biochem J, Bd. 139, Nr. 3, S. 535-545, 1974.

- [38] J. Kamphues: *Supplemente zu Vorlesungen und Übungen in der Tierernährung*, Schaper, Alfeld-Hannover, 2004.
- [39] B. Palmarola-Adrados, P. Chotěborská, M. Galbe und G. Zacchi: *Ethanol production from non-starch carbohydrates of wheat bran*, *Bioresource Technology*, Bd. 96, Nr. 7, S. 843-850, 2005.
- [40] A.-C. Eliasson: *Cereals in breadmaking: a molecular colloidal approach*. M. Dekker, New York, 1993.
- [41] AgriKom GmbH: *Unser Getreide*, 4. Auflage, i.m.a - information.medien.agrar e. V., Berlin, 2011.
- [42] A. Jacobi und H. Wortmann: *Dauerbrenner Bioenergie: Welche Sorten sind geeignet?*, Verfügbar unter: <http://archiv.saaten-union.de/index.cfm/article/2622.html>. [Zugegriffen: 5. Mai 2014].
- [43] M. Oberforster und S. Hammerl: *Aus für den Auswuchs!*, *Agrozucker - Agrostärke*, Bd. 2, S. 44-45, 2010.
- [44] M. Oberforster, A. Kinastberger und E. Taufratzhofer: *Qualitätsstandards für Ethanolgetreide*, *Agrozucker - Agrostärke*, Bd. 1, S. 30-33, 2009.
- [45] M. Oberforster, H. Felder und A. Kinastberger: *Einfluss variierender Protein- und Stärkegehalte auf die Ethanolausbeute bei Getreide und Mais*, 64. ALVA Tagung, S. 180-182, St. Virgil, 2009.
- [46] B. Stölken: *Bewertung der Getreide Roggen, Weizen und Triticale aus MV für den Einsatz in der Bioethanolerzeugung*, Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern, Institut für Acker- und Pflanzenbau, Forschungsbericht, 2009.
- [47] P. W. van der Poel, H. Schiweck und T. Schwartz: *Zuckertechnologie: Rüben- und Rohrzucker Gewinnung*, Bd. 24., Bartens, Berlin, 2000.
- [48] H. Schiweck, M. Clarke und G. Pollach: *Sugar*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [49] H. Schiweck, M. Clarke und G. Pollach: *Sugar*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [50] D.-M. Fleck: *Efficient Grinding Systems for the Ethanol Industry*, 6. European Bioethanol Technology Meeting, Detmold, 2010.
- [51] W. M. Ingledew, K. A. Jacques, T. P. Lyons und D. R. Kelsall: *The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries*, Nottingham University Press, 2003.
- [52] J. Mellmann und T. Hoffmann: *Körnerkonservierung*, in: *Jahrbuch Agrartechnik 2012*, Bd. 24, S. 1-7 Institut für mobile Maschinen und Nutzfahrzeuge, Braunschweig, 2012.
- [53] R. Thomann und R. Schneeweiß: *Verbundvorhaben: Bioethanolverfahren mit thermischer Resternutzung - Teilvorhaben 1: Grundlagen neue Vermahlung/Vergärung*, Institut für Lebensmittel und Umweltforschung e. V., Abschlussbericht FKZ 22012206, Nuthetal, 2010.
- [54] R. Thomann: *Economical and Ecological Improvements in the Production of Ethanol from Grain using Roller Mills*, 6. European Bioethanol Technology Meeting, Detmold, 2010.
- [55] W. Seibel, S. Botterbrodt und P. Erling: *Warenkunde Getreide: Inhaltsstoffe, Analytik, Reinigung, Trocknung, Lagerung, Vermarktung, Verarbeitung*, Agrimedia GmbH, Bergen, 2005.
- [56] A. A. Amad: *Zum Einfluss unterschiedlicher Behandlungsverfahren und Zusatzstoffe auf ernährungsphysiologische Parameter und Leistung wachsender Broiler nach Verabreichung weizenbetonter Futtermischungen*, Dissertation, Georg-August-Universität, Göttingen, 2001.
- [57] Amandus Kahl GmbH & Co. KG: *Brechwalzenstuhl - Stufenvermahlung mit Hammermühle und Brechwalzenstuhl*, Presseinformationen, Verfügbar unter: <http://www.akahl.de/akahl/de/presse/presseinformationen/Brechwalzenstu/>. [Zugegriffen: 5. August 2014].
- [58] Y. Hemery, X. Rouau, V. Lullien-Pellerin, C. Barron und J. Abecassis: *Dry processes to develop wheat fractions and products with enhanced nutritional quality*, *Journal of Cereal Science*, Bd. 46, Nr. 3, S. 327-347, 2007.

- [59] C. M. Rendleman und H. Shapouri: *New technologies in ethanol production*, US Department of Agriculture, Office of the Chief Economist, Office of Energy Policy and New Uses, 2007.
- [60] E. C. Ramirez, D. B. Johnston, A. J. McAloon, W. Yee und V. Singh: *Engineering process and cost model for a conventional corn wet milling facility*, Industrial Crops and Products, Bd. 27, Nr. 1, S. 91-97, 2008.
- [61] H.-D. Belitz, H.-D. Belitz, W. Grosch und P. Schieberle: *Lehrbuch Der Lebensmittelchemie*, 5. Auflage, Springer, Berlin, 2001.
- [62] D. R. Kelsall und T. P. Lyons: *Grain dry milling and cooking procedures: extracting sugars in preparation for fermentation*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.
- [63] D. R. Kelsall und R. Piggot: *Grain milling and cooking for alcohol production: Designing for the options in dry milling*, in: The Alcohol Textbook, 5. Auflage, 2009.
- [64] R. F. Power: *Enzymatic conversion of starch to fermentable sugars*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.
- [65] H. Kammerloher und R. Diepold: *Method for the extraction of ethanol from biomass, comprises dry grinding the biomass in a wet malt mill, mashing, fermenting and then distilling the biomass*, DE102008008150 (A1), 13. August 2009.
- [66] M. J. E. C. van der Maarel, B. van der Veen, J. C. M. Uitdehaag, H. Leemhuis und L. Dijkhuizen: *Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family*, Journal of Biotechnology, Bd. 94, Nr. 2, S. 137-155, 2002.
- [67] ERBSLÖH Geisenheim AG: *Datenblatt zu Distizym® FUNGAL ALPHA*, 2013.
- [68] A. H. Nezhad: *Materialwissenschaftliche Untersuchungen von Rohstoff, Zwischenprodukten und Finalprodukt im Rübenzuckerfabrikationsprozess*, Dissertation, Technischen Universität, Fakultät III - Prozesswissenschaften, Berlin, 2008.
- [69] J. M. Vargas-Ramirez, D. M. Haagensohn, S. W. Pryor und D. P. Wiesenborn: *Determination of suitable storage conditions to preserve fermentable sugars in raw thick beet juice for ethanol production*, Biomass and Bioenergy, Bd. 59, S. 362-369, 2013.
- [70] Deutsche Melasse Handelsgesellschaft mbH (DMH): *Zuckerrübenmelasse-Herstellung*, Verfügbar unter: <http://www.deutsche-melasse.de/Zuckerruebenmelasse-Herstellung.108.0.html>. [Zugegriffen: 15. Mai 2014].
- [71] W. Vogl: *Südzucker AG, Werke Plattling und Rain*, Netzwerktreffen Nachwachsende Rohstoffe, 2010.
- [72] Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft e. V. (DLG e. V.): *DLG-Futterwerttabellen: Schweine*, 6. Auflage, DLG-Verlag, Frankfurt am Main, 1991.
- [73] M. Dambroth, Bramm, Daenicke, Graef, Hollmann, Küntzel und Weiland: *Weiterentwicklung und Optimierung einer umweltfreundlichen und energiesparenden Ethanolproduktion aus nachwachsenden einheimischen Rohstoffen*, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Hannover, 1992.
- [74] Wirtschaftliche Vereinigung Zucker e. V. (WVZ): *Die Zuckerrübe*, 1. Auflage, information.medien.agrar e. V. (i.m.a), Bonn, 2010.
- [75] Südzucker AG: *Zuckergewinnung*, Verfügbar unter: <http://www.suedzucker.de/de/Zucker/Zuckergewinnung/>. [Zugegriffen: 15. Mai 2014].
- [76] Wirtschaftliche Vereinigung Zucker e. V. (WVZ): *Zucker aus Rüben - natürlich nachhaltig*, Wirtschaftliche Vereinigung Zucker e. V., 2001.
- [77] F. Emerstorfer, W. Hein, R. Resch, W. Kneifel und E. M. Pötsch: *Harz- und Hopfensäuren als alternative, biologische Konservierungsstoffe*, Lehr- und Forschungszentrum für Landwirtschaft Raumberg-Gumpenstein, Irdning, 2009.

- [78] Zuckerforschung Tulln Gesellschaft m. b. H.: *Dicksaftlagerung*, Verfügbar unter: <http://www.zuckerforschung.at/inhalt.php?con=czudicksaft&nav=nzucker&titel=ZUCKERTECHNOLOGIE>. [Zugegriffen: 16. Mai 2014].
- [79] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO): *Sugar Beet White Sugar*, Investment Centre Division FAO, Rom, 2009.
- [80] S. Dodić, S. Popov, J. Dodić, J. Ranković, Z. Zavargo und R. Jevtić Mučibabić: *Bioethanol production from thick juice as intermediate of sugar beet processing*, Biomass and Bioenergy, Bd. 33, Nr. 5, S. 822-827, 2009.
- [81] J. Ranković, J. Dodić, S. Dodić, S. Popov und R. Jevtić-Mučibabić: *Thin juice from sugar beet processing as medium for bioethanol production*, Tehnološki fakultet u Leskovcu, Zbornik radova (Serbia), 2009.
- [82] R. Razmovski und V. Vučurović: *Bioethanol production from sugar beet molasses and thick juice using Saccharomyces cerevisiae immobilized on maize stem ground tissue*, Fuel, Bd. 92, Nr. 1, S. 1-8, 2012.
- [83] E. S. Polakis und W. Bartley: *Changes in the enzyme activities of Saccharomyces cerevisiae during aerobic growth on different carbon sources*, Biochem J, Bd. 97, Nr. 1, S. 284-297, 1965.
- [84] G. M. Walker: *Yeast Physiology and Biotechnology*, 1. Auflage, John Wiley & Sons Ltd., 1998.
- [85] P. Melin, S. Håkansson, T. h. Eberhard und J. Schnürer: *Survival of the biocontrol yeast Pichia anomala after long-term storage in liquid formulations at different temperatures, assessed by flow cytometry*, Journal of Applied Microbiology, Bd. 100, Nr. 2, S. 264-271, 2006.
- [86] Fermentis: *Dataenblatt von Ethanol Red® - Dry alcohol yeast*, Lasaffre, 2014.
- [87] I. Bauer: *Produktion funktioneller Weizenspeicherproteine in transgenen Stämmen der Hefe Saccharomyces cerevisiae*, Dissertation, Technischen Universität, Berlin, 2006.
- [88] S. Blazeja und D.-R. Wanda: *Yeast cell biomass as a potential source of magnesium bioplexes – A review*, Pol. J. Food Nutr. Sci., Bd. 13/54, Nr. 3, S. 223-232, 2004.
- [89] M. T. B. Pacheco, G. M. Caballero-Córdoba und V. C. Sgarbieri: *Composition and Nutritive Value of Yeast Biomass and Yeast Protein Concentrates*, Journal of Nutritional Science and Vitaminology, Bd. 43, Nr. 6, S. 601-612, 1997.
- [90] W. M. Ingledew: *Water reuse in fuel alcohol plants: effect on fermentation: Is a 'zero discharge' concept attainable?*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.
- [91] W. M. Ingledew: *Yeasts: Physiology, nutrition and ethanol production*, in: The Alcohol Textbook, 5. Auflage, 2009.
- [92] D. R. Kelsall und T. P. Lyons: *Practical management of yeast: conversion of sugars to ethanol*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.
- [93] Z. Zhang: *Batch fermentation and fermentor design*, in: The Alcohol Textbook, 5. Auflage, 2009.
- [94] H. Öztürk: *In-vitro-Studien zum Einfluss von Topinamburmehl und Saccharomyces boulardii auf den mikrobiellen Vormagenstoffwechsel*, Dissertation, Physiologisches Institut der Tierärztlichen Hochschule, Hannover, 2003.
- [95] I. Russell: *Understanding yeast fundamentals*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.
- [96] C. G. Edwards und K. C. Fugelsang: *Wine Microbiology: Practical Applications and Procedures*, Springer, Berlin, 2014.
- [97] K. A. Jacques, T. P. Lyons und D. R. Kelsall: *The alcohol textbook: a reference for the beverage, fuel and industrial alcohol industries*, Nottingham University Press, Nottingham, 1999.
- [98] P. K. Mwesigye und J. P. Barford: *Transport of sucrose by Saccharomyces cerevisiae*, Journal of Fermentation and Bioengineering, Bd. 77, Nr. 6, S. 687-690, 1994.

- [99] J. H. Orłowski und J. P. Barford: *Direct uptake of sucrose by Saccharomyces cerevisiae in batch and continuous culture*, The Journal of General and Applied Microbiology, Bd. 37, Nr. 2, S. 215-218, 1991.
- [100] M. A. Sainz-Polo, M. Ramírez-Escudero, A. Lafraya, B. González, J. Marín-Navarro, J. Polaina und J. Sanz-Aparicio: *Three-dimensional structure of Saccharomyces invertase: role of a non-catalytic domain in oligomerization and substrate specificity*, J. Biol. Chem., Bd. 288, Nr. 14, S. 9755-9766, 2013.
- [101] E. Santos, L. Rodríguez, M. V. Elorza und R. Sentandreu: *Uptake of sucrose by Saccharomyces cerevisiae*, Archives of Biochemistry and Biophysics, Bd. 216, Nr. 2, S. 652-660, 1982.
- [102] B. U. Stambuk, A. S. Batista und P. S. De Araujo: *Kinetics of active sucrose transport in Saccharomyces cerevisiae*, Journal of Bioscience and Bioengineering, Bd. 89, Nr. 2, S. 212-214, 2000.
- [103] P. Biedenkopf: *Kohlensäure und Kraftstoffe vom Acker - Kohlensäure- und Bioethanol-Hersteller rücken enger zusammen*, Getränkeindustrie, Bd. 3, 2011.
- [104] CRYOTEC Anlagenbau GmbH: *CO₂-Aufbereitungs- und Verflüssigungsanlage COPRA 1000*, CRYOTEC Anlagenbau GmbH, 2013.
- [105] P. W. Madson: *Ethanol distillation: The fundamentals*, in: The Alcohol Textbook, 5. Auflage, 2009.
- [106] J. Jeong, H. Jeon, K. Ko, B. Chung und G.-W. Choi: *Production of anhydrous ethanol using various PSA (Pressure Swing Adsorption) processes in pilot plant*, Renewable Energy, Bd. 42, S. 41-45, 2012.
- [107] GEA Wiegand: *Datenblatt zu Destillationstechnik*, Verfügbar unter: [http://www.geawiegand.de/geawiegandde/cmsresources.nsf/filenames/P06d-Destillationstechnik.pdf/\\$file/P06d-Destillationstechnik.pdf](http://www.geawiegand.de/geawiegandde/cmsresources.nsf/filenames/P06d-Destillationstechnik.pdf/$file/P06d-Destillationstechnik.pdf). [Zugegriffen: 20. März 2014].
- [108] J. Stichlmair: *Distillation and Rectification*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [109] J. Stichlmair: *Distillation, 2. Equipment*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [110] Julius Montz GmbH: *THORMANN®-Boden – Waschprozesse und Vakuum-Destillationen für kleinste Flüssigkeitsmengen*, Verfügbar unter: <http://montz.de/produkte/montz-stoffaustauschboeden/thormannr-boden/>.
- [111] RVT - Process Equipment GmbH: *Tunnelboden – Werkstoff Kunststoff*, Verfügbar unter: <http://www.rvtpe.com/tunnelboden-kunststoff/>.
- [112] A. C. Wilkie, K. J. Riedel und J. M. Owens: *Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstock*, Biomass and Bioenergy, Bd. 19, S. 63-102, 2000.
- [113] H.-J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner und B. V. Ramarao: *A review of separation technologies in current and future biorefineries*, Separation and Purification Technology, Bd. 62, Nr. 1, S. 1-21, 2008.
- [114] I. Kiesow: *Herstellung und Charakterisierung von Kompositmembranen aus seitlich von einer Polymermatrix eingefassten Zeolithpartikeln*, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität, Chemnitz, 2012.
- [115] T. C. Bowen, R. D. Noble und J. L. Falconer: *Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes*, Journal of Membrane Science, Bd. 245, Nr. 1-2, S. 1-33, 2004.
- [116] C. Baerlocher und L. B. McCusker: *Database of Zeolite Structures*, Verfügbar unter: <http://www.iza-structure.org/databases/>. [Zugegriffen: 25. April 2014].
- [117] M. Simo, C. J. Brown und V. Hlavacek: *Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process*, Computers & Chemical Engineering, Bd. 32, Nr. 7, S. 1635-1649, 2008.

- [118] M. R. Kosseva: *Chapter 3 - Sources, Characterization, and Composition of Food Industry Wastes*, in: *Food Industry Wastes*, M. R. Kosseva und C. Webb (Hrsg.), S. 37-60, Academic Press, San Diego, 2013.
- [119] A. F. Mustafa, J. J. McKinnon und D. A. Christensen: *Chemical characterization and in vitro crude protein degradability of thin stillage derived from barley- and wheat-based ethanol production*, *Animal Feed Science and Technology*, Bd. 80, Nr. 3-4, S. 247-256, 1999.
- [120] K. Kuchta, T. Voss, W. Wach, K. Sahm, I. Röske, A.-P. Zeng, W. Sabra, J. Pröter, T. Schmidt und J. Ellenrieder: *Modul 1 - Verfahrenstechnische Optimierung*, in: *Energie aus Biomasse - Neue Wege zur integrierten Bioraffinerie - „BIORAFFINERIE2021“*, 2013.
- [121] J. Modl: *Rohstoffe und Technologien zur Produktion von Bioethanol*, Mitteleuropäische Biomassekonferenz, Graz, 2005.
- [122] Alfa Laval: *Hochleistungsdekantierzentrifugen für die Trockenschlempeproduktion (DDGS)*, Verfügbar unter: http://local.alfalaval.com/de-de/produkte-loesungen/separation/dekanter-zentrifugen/Documents/SG_2_Dekantierzentrifugen.pdf. [Zugegriffen: 1. April 2014].
- [123] BUSS-SMS-Canzler: *Rohrbündel-Verdampferauswahl für den Einsatz in Verdampfungsanlagen*, Verfügbar unter: <http://www.sms-vt.com/technologien/verdampfungsanlagen/verdampferauswahl.html>. [Zugegriffen: 28. März 2014].
- [124] S. Vogel: *Method for utilisation of vinasse*, W02013020587 A1, 2013.
- [125] A. E. Harms: *Untersuchungen zum Futterwert von expandierten Trockenschnitzeln sowie von Vinasse beim Rind*, Dissertation, Tierärztliche Hochschule, Institut für Tierernährung, Hannover, 2003.
- [126] M. Schormüller: *Plant for the production of alcohol from sugar cane*, DE102009030960 A1, 2010.
- [127] Gea Westfalia Separator GmbH: *Vorrichtung zur Verarbeitung von Dünnschlempe*, DE202009013389 U1, 2011.
- [128] B. Gerdes: *Untersuchungen zum Futterwert (Zusammensetzung, Akzeptanz, Verdaulichkeit) von expandierten Trockenschnitzeln sowie Zuckerrübenvinasse (Nebenprodukt aus der Melasseverarbeitung) beim Schwein*, Dissertation, Tierärztliche Hochschule, Institut für Tierernährung, Hannover, 2003.
- [129] E. Cibis, A. Ryznar-Luty, M. Krzywonos, K. Lutosławski und T. Miśkiewicz: *Betaine removal during thermo- and mesophilic aerobic batch biodegradation of beet molasses vinasse: Influence of temperature and pH on the progress and efficiency of the process*, *Journal of Environmental Management*, Bd. 92, Nr. 7, S. 1733-1739, 2011.
- [130] C. A. Christofolletti, J. P. Escher, J. E. Correia, J. F. U. Marinho und C. S. Fontanetti: *Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use*, *Waste Management*, Bd. 33, Nr. 12, S. 2752-2761, 2013.
- [131] B. Losand, P. Sanftleben, F. Rehbock, E. Blum, M. Jakobs und H. Heilmann: *Futterwertermittlung von Vinasse aus der Bioethanolgewinnung mit Zuckerrübensaft und Durchführung eines Fütterungsversuches mit Milchkühen*, Forschungsbericht, 2008.
- [132] V. Parnaudeau, N. Condom, R. Oliver, P. Cazevieille und S. Recous: *Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes*, *Bioresource Technology*, Bd. 99, Nr. 6, S. 1553-1562, 2008.
- [133] V. Parnaudeau, B. Nicolardot, P. Robert, G. Alavoine, J. Pagès und F. Duchiron: *Organic matter characteristics of food processing industry wastewaters affecting their C and N mineralization in soil incubation*, *Bioresour. Technol.*, Bd. 97, Nr. 11, S. 1284-1295, 2006.
- [134] R. Karlsson, R. Olered und A.-C. Eliasson: *Changes in Starch Granule Size Distribution and Starch Gelatinization Properties During Development and Maturation of Wheat, Barley and Rye*, *Starch / Stärke*, Bd. 35, Nr. 10, S. 335-340, 1983.

- [135] M. H. Moon und J. C. Giddings: *Rapid Separation and Measurement of Particle Size Distribution of Starch Granules by Sedimentation/Steric Field-Flow Fractionation*, Journal of Food Science, Bd. 58, Nr. 5, S. 1166-1171, 1993.
- [136] B. Zhang, X. Li, J. Liu, F. Xie und L. Chen: *Supramolecular structure of A- and B-type granules of wheat starch*, Food Hydrocolloids, Bd. 31, Nr. 1, S. 68-73, 2013.
- [137] M. Prückler, S. Siebenhandl-Ehn, S. Apprich, S. Höltinger, C. Haas, E. Schmid und W. Kneifel: *Wheat bran-based biorefinery 1: Composition of wheat bran and strategies of functionalization*, LWT - Food Science and Technology, Bd. 56, Nr. 2, S. 211-221, 2014.
- [138] O. Dittmer: *Lebensmitteltabelle*, Verfügbar unter: http://www.lebensmittel-tabelle.de/Gruppe_17.html. [Zugegriffen: 11. April 2014].
- [139] H. Wieser: *Chemistry of gluten proteins*, Food Microbiology, Bd. 24, Nr. 2, S. 115-119, 2007.
- [140] A. Sayaslan: *Wet-milling of wheat flour: industrial processes and small-scale test methods*, LWT - Food Science and Technology, Bd. 37, Nr. 5, S. 499-515, 2004.
- [141] H. Bender, K. Selmer, J. Stichtenoth, A. Grosser und R. Meyer-Pittroff: *Verfahren zur Verflüssigung von CO₂ aus der alkoholischen Gärung oder anderen Gasquellen*, EP 1 308 502 A1, 2003.
- [142] BUSE Gastek GmbH & Co.KG: *CO₂-Rückgewinnungsanlagen für Brauereien*, BUSE Gastek GmbH & Co.KG, 2013.
- [143] Huppmann GmbH: *Datenblatt zu Kältetechnik und CO₂-Rückgewinnung*, GEA Brewery, 2013.
- [144] CropEnergies AG: *Spatenstich für größte Verflüssigungsanlage von biogenem CO₂ in Deutschland*, Verfügbar unter: <http://www.dgap.de/dgap/News/corporate/cropenergies-spatenstich-fuer-groesste-verfluessigungsanlage-von-biogenem-deutschland/?companyID=1468&newsID=621414>. [Zugegriffen: 21. Mai 2014].
- [145] W. Kuckshinrichs, P. Markewitz, J. Linssen, P. Zapp, M. Peters, B. Köhler, T. E. Müller und W. Leitner: *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂: Studie ; Endbericht*, Bd. 60. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 2010.
- [146] F. Ausfelder und A. Bazzanella: *Verwertung und Speicherung von CO₂ (Diskussionspapier)*, DE-CHEMA e. V., 2008.
- [147] S. Kim, K. Choi und J. Chung: *Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry*, International Journal of Hydrogen Energy, Bd. 38, Nr. 8, S. 3488-3496, 2013.
- [148] L. Rosgaard, A. J. de Porcellinis, J. H. Jacobsen, N.-U. Frigaard und Y. Sakuragi: *Bioengineering of carbon fixation, biofuels, and biochemicals in cyanobacteria and plants*, Journal of Biotechnology, Bd. 162, Nr. 1, S. 134-147, 2012.
- [149] Viessmann Werke: *Viessmann Tochterunternehmen MicroEnergy realisiert Power-to-Gas an der Kläranlage Schwandorf*, Viessmann Werke, 2014.
- [150] D.-H. Ju, J.-H. Shin, H.-K. Lee, S.-H. Kong, J.-I. Kim und B.-I. Sang: *Effects of pH conditions on the biological conversion of carbon dioxide to methane in a hollow-fiber membrane biofilm reactor (Hf-MBfR)*, Desalination, Bd. 234, Nr. 1-3, S. 409-415, 2008.
- [151] G. Luo und I. Angelidaki: *Hollow fiber membrane based H₂ diffusion for efficient in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor*, Appl. Microbiol. Biotechnol., Bd. 97, Nr. 8, S. 3739-3744, 2013.
- [152] J. Pettrak: *Biologische Methanisierung - System MicroPyros*, ForNeBiK Fachgespräche, Biberach, 2014.
- [153] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreève und R. Dewil: *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*, Progress in Energy and Combustion Science, Bd. 34, Nr. 6, S. 755-781, 2008.

- [154] G. Luo, S. Johansson, K. Boe, L. Xie, Q. Zhou und I. Angelidaki: *Simultaneous hydrogen utilization and in situ biogas upgrading in an anaerobic reactor*, Biotechnol. Bioeng., Bd. 109, Nr. 4, S. 1088-1094, 2012.
- [155] D. C. Ducat und P. A. Silver: *Improving carbon fixation pathways*, Current Opinion in Chemical Biology, Bd. 16, Nr. 3-4, S. 337-344, 2012.
- [156] T. Kusakabe, T. Tatsuke, K. Tsuruno, Y. Hirokawa, S. Atsumi, J. C. Liao und T. Hanai: *Engineering a synthetic pathway in cyanobacteria for isopropanol production directly from carbon dioxide and light*, Metabolic Engineering, Bd. 20, S. 101-108, 2013.
- [157] I. M. P. Machado und S. Atsumi: *Cyanobacterial biofuel production*, Journal of Biotechnology, Bd. 162, Nr. 1, S. 50-56, 2012.
- [158] I. Petrick, L. Dombrowski, C. Dittrich, A. Szepietowska-Nelz, I. Krahl, M. Kröger, T. Beckert, T. Kuchling, S. Kureti, M. Endisch, M. Strzodka und M. Koschmann: *Stoffliche und energetische Nutzung von Mikroalgen*, 1. Auflage, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2013.
- [159] J. N. Rosenberg, A. Mathias, K. Korth, M. J. Betenbaugh und G. A. Oyler: *Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in Iowa: A technical appraisal and economic feasibility evaluation*, Biomass and Bioenergy, Bd. 35, Nr. 9, S. 3865-3876, 2011.
- [160] E. W. Becker: *Microalgae: biotechnology and microbiology*, Cambridge University Press, 1994.
- [161] C. Dittrich, A. Szepietowska-Nelz, I. Petrick und I. Krahl: *Kultivierung von Chlorella vulgaris*, in: Stoffliche und energetische Nutzung von Mikroalgen, 1. Auflage, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2013.
- [162] M. Kröger und T. Beckert: *Entwässerung und Trocknung*, in: Stoffliche und energetische Nutzung von Mikroalgen, 1. Auflage, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2013.
- [163] Y. Chisti: *Biodiesel from microalgae*, Biotechnology Advances, Bd. 25, Nr. 3, S. 294-306, 2007.
- [164] C.-Y. Chen, K.-L. Yeh, R. Aisyah, D.-J. Lee und J.-S. Chang: *Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review*, Bioresource Technology, Bd. 102, Nr. 1, S. 71-81, 2011.
- [165] J. Meyer und M. Pietzsch: *Nutzung von Geothermalwärme zur Beheizung eines Gartenbaubetriebes*, Fachtagung zu Energie aus der Tiefe – Geothermie für die Beheizung von Gewächshäusern, Finsing/Erding, 2010.
- [166] Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft und Medien, Energie und Technologie: *Außerbetriebliche Abwärmennutzung: Arten der Nutzung*, Energie-Atlas Bayern, Verfügbar unter: http://www.energieatlas.bayern.de/thema_abwaerme/ausserbetrieblich/nutzung.html. [Zugegriffen: 5. Juni 2014].
- [167] GEA Wiegand: *Datenblatt zu Eindampftechnik mit mechanischer Brüdenkompression*, Verfügbar unter: <http://www.gea-wiegand.de/geawiegandde/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw743dlf>. [Zugegriffen: 10. Februar 2014].
- [168] Aurum Process Technology: *Verdampfung mittels mechanischer Brüdenverdichtung | Aurum Process Technology, S.L.*, Verfügbar unter: <http://www.aurumprocess.com/de/aplicaciones/soluciones-y-articulos/evaporacion-por-compresion-mecanica-de-vapor>. [Zugegriffen: 28. März 2014].
- [169] R. Rautenbach und T. Melin: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer, Berlin, 1997.
- [170] P. S. Tin, H. Y. Lin, R. C. Ong und T.-S. Chung: *Carbon molecular sieve membranes for biofuel separation*, Carbon, Bd. 49, Nr. 2, S. 369-375, 2011.

- [171] M. Weyd, H. Richter, J.-T. Kühnert, I. Voigt, E. Tusel und H. Bruschke: *Effiziente Entwässerung von Ethanol durch Zeolithmembranen in Vierkanalgeometrie*, Chemie Ingenieur Technik, Bd. 82, Nr. 8, S. 1257-1260, 2010.
- [172] T. Roth, P. Kreis und A. Górak: *Process analysis and optimisation of hybrid processes for the dehydration of ethanol*, Chemical Engineering Research and Design, Bd. 91, Nr. 7, S. 1171-1185, 2013.
- [173] N. Wynn: *Pervaporation mit Keramikmembranen*, Sulzer Technical Review, Bd. 3, S. 10-12, 2000.
- [174] J. Yang, T. Yoshioka, T. Tsuru und M. Asaeda: *Pervaporation characteristics of aqueous-organic solutions with microporous SiO₂-ZrO₂ membranes: Experimental study on separation mechanism*, Journal of Membrane Science, Bd. 284, Nr. 1-2, S. 205-213, 2006.
- [175] A. Arora, B. S. Dien, R. L. Belyea, V. Singh, M. E. Tumbleson und K. D. Rausch: *Nutrient recovery from the dry grind process using sequential micro and ultrafiltration of thin stillage*, Bioresource Technology, Bd. 101, Nr. 11, S. 3859-3863, 2010.
- [176] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR): *Leitfaden Biogas: Von der Gewinnung zur Nutzung*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow-Prüzen, 2010.
- [177] T. Schmidt, M. Nelles, F. Scholwin und J. Pröter: *Trace element supplementation in the biogas production from wheat stillage – Optimization of metal dosing*, Bioresource Technology, 2014.
- [178] M. Kayhanian und D. Rich: *Pilot-scale high solids thermophilic anaerobic digestion of municipal solid waste with an emphasis on nutrient requirements*, Biomass and Bioenergy, Bd. 8, Nr. 6, S. 433-444, 1995.
- [179] N. Mollekopf, A. Polster und J. Brummack: *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*, Technische Universität, Dresden, 2006.
- [180] J. Moestedt, S. N. Pålødal, A. Schnürer und E. Nordell: *Biogas Production from Thin Stillage on an Industrial Scale—Experience and Optimisation*, Energies, Bd. 6, Nr. 11, S. 5642-5655, 2013.
- [181] J. Moestedt, E. Nordell und A. Schnürer: *Comparison of operating strategies for increased biogas production from thin stillage*, Journal of Biotechnology, Bd. 175, S. 22-30, 2014.
- [182] T. Schmidt, J. Pröter, F. Scholwin und M. Nelles: *Anaerobic digestion of grain stillage at high organic loading rates in three different reactor systems*, Biomass and Bioenergy, Bd. 55, S. 285-290, 2013.
- [183] A. Schnürer und A. Nordberg: *Ammonia, a selective agent for methane production by syntrophic acetate oxidation at mesophilic temperature*, Water Sci. Technol., Bd. 57, Nr. 5, S. 735-740, 2008.
- [184] J. Gustavsson, B. H. Svensson und A. Karlsson: *The feasibility of trace element supplementation for stable operation of wheat stillage-fed biogas tank reactors*, Water Sci. Technol., Bd. 64, Nr. 2, S. 320-325, 2011.
- [185] W. Baader, K. Wulfert, T. Michaelsen, R. Kloss und P. Weiland: *Gewinnung von Biogas und festen Wertstoffen aus Rückständen der Ethanol-Destillation und pflanzlichen Zuschlagstoffen*, Institut für Technologie, Universität Braunschweig, Braunschweig, 2012.
- [186] T. Schmidt und M. Nelles: *Biogas Production from Grain Stillage in Bioethanol Biorefinery Concepts*, International Conference on Solid Waste 2013 – Innovation in Technology and Management, Hong Kong, 2013.
- [187] J. D. Murphy und N. M. Power: *How can we improve the energy balance of ethanol production from wheat?*, Fuel, Bd. 87, Nr. 10-11, S. 1799-1806, 2008.
- [188] Lokale Energie Agentur Oststeiermark: *Möglichkeiten der Gärrestbehandlung von Biogasanlagen, Technologie-Screening*, Auersbach/Graz, 2007.

- [189] MERITEC GmbH und Ingenieurbüro HERSENER: *Abklärung zu den Eigenschaften von Düngereprodukten aus der Gülleaufbereitung - Teil 1: Aufbereitung von Gülle/Gärresten. Verfahren, Vor- und Nachteile, Kosten-Nutzen*, 2008.
- [190] U. Bauermeister, A. Wild und T. Meier: *Stickstoffabtrennung mit dem ANAStrip®-Verfahren System GNS*, Gülzower Fachgespräch „Gärrestaufbereitung für eine pflanzenbauliche Nutzung - Stand und F&E-Bedarf“, Gülzow, 2009.
- [191] P. Adler, E. Billig, A. Brosowski, J. Daniel-Gromke, I. Falke, E. Fischer, J. Grope, U. Holzhammer, J. Postel, J. Schnutenhaus, K. Stecher, G. Szomszed, M. Trommler und W. Urban: *Studie Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz*, 5. Auflage, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow, 2014.
- [192] D. Thrän und D. Pfeiffer: *Methodenhandbuch - Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagas-effekte*, Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, 2012.
- [193] C. Wetter und E. Brüggling: *Machbarkeitsstudie zur Bioethanolproduktion in landwirtschaftlichen Brennereien*, Fachhochschule Münster, Fachbereich Energie, Gebäude, Umwelt, 2004.
- [194] B. S. Moraes, T. L. Junqueira, L. G. Pavanello, O. Cavalett, P. E. Mantelatto, A. Bonomi und M. Zaiat: *Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane biorefineries in Brazil from energy, environmental, and economic perspectives: Profit or expense?*, Applied Energy, Bd. 113, S. 825-835, 2014.
- [195] I. Syaichurrozi, Budiyo und S. Sumardiono: *Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio*, Bioresource Technology, Bd. 149, S. 390-397, 2013.
- [196] Y. Satyawali und M. Balakrishnan: *Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review*, Journal of Environmental Management, Bd. 86, Nr. 3, S. 481-497, 2008.
- [197] S. Vogel: *Method for using vinasse*, WO2013020797 A1, 2013.
- [198] Y. Zheng, C. Yu, Y.-S. Cheng, C. Lee, C. W. Simmons, T. M. Dooley, R. Zhang, B. M. Jenkins und J. S. Van der Gheynst: *Integrating sugar beet pulp storage, hydrolysis and fermentation for fuel ethanol production*, Applied Energy, Bd. 93, S. 168-175, 2012.
- [199] C. Lv, Y. Wang, L. Wang, D. Li und B. Adhikari: *Optimization of production yield and functional properties of pectin extracted from sugar beet pulp*, Carbohydrate Polymers, Bd. 95, Nr. 1, S. 233-240, 2013.
- [200] S. Ma, S. Yu, X. Zheng, X. Wang, Q. Bao und X. Guo: *Extraction, characterization and spontaneous emulsifying properties of pectin from sugar beet pulp*, Carbohydrate Polymers, Bd. 98, Nr. 1, S. 750-753, 2013.
- [201] B. M. Yapo, C. Robert, I. Etienne, B. Wathelet und M. Paquot: *Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts*, Food Chemistry, Bd. 100, Nr. 4, S. 1356-1364, 2007.
- [202] J. Weinberg und M. Kaltschmitt: *Greenhouse gas emissions from first generation ethanol derived from wheat and sugar beet in Germany - Analysis and comparison of advanced by-product utilization pathways*, Applied Energy, Bd. 102, S. 131-139, 2013.
- [203] Budiyo, I. Syaichurrozi und S. Sumardiono: *Biogas production kinetic from vinasse waste in batch mode anaerobic digestion*, World Applied Sciences Journal, Bd. 26, Nr. 11, S. 1464-1472, 2013.
- [204] K. R. Salomon, E. E. S. Lora, M. H. Rocha und O. A. del Olmo: *Cost calculations for biogas from vinasse biodigestion and its energy utilization*, Sugar Industry, Bd. 136, Nr. 4, S. 217-223, 2011.
- [205] S. Suhartini, S. Heaven und C. J. Banks: *Comparison of mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of sugar beet pulp: Performance, dewaterability and foam control*, Bioresource Technology, Bd. 152, S. 202-211, 2014.

- [206] T. Amon: *Biogasausbeute bei Rübenschnitzeln versus Silomais oder: wie Mais und Zuckerrübenschnitzel am Besten zur Biogaserzeugung eingesetzt werden können*, in: BETAEXPO, Universität für Bodenkultur Wien, 2005.
- [207] C. Joannis-Cassan, J. Riess, F. Jolibert und P. Taillandier: *Optimization of very high gravity fermentation process for ethanol production from industrial sugar beet syrup*, Biomass and Bioenergy, Bd. 70, S. 165-173, 2014.
- [208] S. Fan, Z. Xiao, Y. Zhang, X. Tang, C. Chen, W. Li, Q. Deng und P. Yao: *Enhanced ethanol fermentation in a pervaporation membrane bioreactor with the convenient permeate vapor recovery*, Bioresource Technology, Bd. 155, S. 229-234, 2014.
- [209] A. Aden, M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeves, J. Sheehan, B. Wallace, L. Montague, A. Slayton und J. Lukas: *Lignocellulosic Biomass to Ethanol – Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, 2002.
- [210] B. Maiorella, H. W. Blanch und C. R. Wilke: *By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnology and Bioengineering, Bd. 25, Nr. 1, S. 103-121, 1983.
- [211] M. J. Taherzadeh und K. Karimi: *Enzymatic-based hydrolysis for ethanol*, BioResources, Bd. 2, Nr. 4, S. 707-738, 2007.
- [212] Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e. V. (BDBe): *Umrechnungsformeln für Bio-kraftstoffe*, Verfügbar unter: <http://www.bdbe.de/branche/formeln/>. [Zugegriffen: 21. Mai 2014].
- [213] E. Remmele: *Herstellung von Rapsölkraftstoff in dezentralen Ölgewinnungsanlagen*, 2. Auflage, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2009.
- [214] H. Oechner: *Brennstoffeigenschaften von Biomasse*, in: Bioenergienutzung in Baden-Württemberg – Heizen mit Getreide, Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen, Universität Hohenheim, 2006.
- [215] J.-L. Cordier, B. M. Butsch, B. Birou und U. von Stockar: *The relationship between elemental composition and heat of combustion of microbial biomass*, Appl Microbiol Biotechnol, Bd. 25, Nr. 4, S. 305-312, 1987.
- [216] W. Zhou, H. Yang, M. Rissanen, B. Nygren und J. Yan: *Decrease of energy demand for bioethanol-based polygeneration system through case study*, Applied Energy, Bd. 95, S. 305-311, 2012.
- [217] J. Born und R. Casaretto: *Die theoretischen 100 Prozent geernteter Energie*, BIOGAS Journal, Bd. 2, 2012.
- [218] J. Krassowski, H. Lohmann, I. Salazar Gomez, J. Liebetrau, E. Fischer und K. Strach: *Schlussbericht zum Projekt Optimierungsbeiträge Bioabfallvergärung*, Fraunhofer UMSICHT und DBFZ, Oberhausen, FKZ 03KB032A/B, 2011.
- [219] M. Beckmann, S. Ncube, K. Gebauer und M. Pohl: *Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen hinsichtlich brennstofftechnischer Eigenschaften*, VGB powertech, Bd. 5, S. 5, 2009.
- [220] A. M. Buswell: *Anaerobic fermentations*, Department of Registration and Education, Urbana, 1936.
- [221] G. Reinhold: *Masse- und Trockensubstanzbilanz in landw. Biogasanlagen*, Neue Landwirtschaft, Bd. 12, S. 68-72, 2005.
- [222] BioGrace: *BioGrace GHG calculation tool version 4c*, 2014.
- [223] Swiss centre for life cycle inventories: *Ecoinvent v2.1 for umberto 5.5*, 2009.
- [224] P. Icha: *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid- Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2012*. Umweltbundesamt, 2013.

- [225] IPCC: *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, 2001.
- [226] Eurostat: *Preise Elektrizität für Industrieabnehmer, ab 2007 - halbjährliche Daten*, Verfügbar unter: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_pc_205&lang=de. [Zugegriffen: 6. August 2014].
- [227] Eurostat: *Preise Gas für Industrieabnehmer, ab 2007 - halbjährliche Daten*, Verfügbar unter: http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do?dataset=nrg_pc_203&lang=de. [Zugegriffen: 6. August 2014].
- [228] M. Zeymer: *Methodik zur Berechnung der Gesteungskosten*, in: *Methodenhandbuch - Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte*, D. Thrän und D. Pfeiffer (Hrsg.), Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, 2013.
- [229] M. Zeymer, K. Naumann, K. Oehmichen und K. Meisel: *Gesteungskosten für Biokraftstoffe*, in: *Monitoring Biokraftstoffsektor*, Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH, Leipzig, 2014.
- [230] J. Leboreiro und A. K. Hilaly: *Analysis of supply chain, scale factor, and optimum plant capacity for the production of ethanol from corn stover*, *Biomass and Bioenergy*, Bd. 54, S. 158-169, 2013.
- [231] Ministerium für Umwelt, Gesundheit und Verbraucherschutz (MUGV): *Biodiesel*, Verfügbar unter: <http://www.mugv.brandenburg.de/cms/detail.php/bb1.c.294925.de>. [Zugegriffen: 10. Juli 2014].
- [232] Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP): *Biodiesel – Fakten und Argumente das Wichtigste in Kürze*, 2006.
- [233] Technisches Komitee CEN/TC 19: *Biodieselnorm DIN EN 14214:2010-04*, Deutsches Institut für Normung e. V., 2010.
- [234] G. Knothe: *Analyzing biodiesel: standards and other methods*, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, Bd. 83, Nr. 10, S. 823-833, 2006.
- [235] Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V. (AGQM): *Biodieselqualität in Deutschland - Die AGQM Herstellerbeprobung 2011*, Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e. V., Berlin, 2011.
- [236] K. Reif: *Dieselmotor-Management: Systeme, Komponenten, Steuerung und Regelung*, Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2012.
- [237] Technologie- und Förderzentrum (TFZ): *Entwicklung einer Prüfmethode zur Bestimmung der Cetanzahl von Rapsölkraftstoff*, Remmele, Attenberger, 2003.
- [238] Union zur Förderung von Oel- und Proteinpflanzen e. V. (UFOP): *Anbau von Raps 2007-2012 in ha*, Verfügbar unter: <http://www.ufop.de/agrar-info/agrar-statistik/tabelle-6-anbau-von-raps-2005-2010/>. [Zugegriffen: 2. Juni 2014].
- [239] proplanta: *Rapsöl meistverbrauchtes Pflanzenöl in Deutschland*, Verfügbar unter: http://www.proplanta.de/Agrar-Nachrichten/Pflanze/Rapsoel-meistverbrauchtes-Pflanzenoel-in-Deutschland_article1379486329.html. [Zugegriffen: 10. Juli 2014].
- [240] biosicherheit.de: *Verwertung von Raps: Speiseöl, Futtermittel, Biodiesel - Basisinfo - biosicherheit.de*, Verfügbar unter: <http://www.biosicherheit.de/basisinfo/272.speiseoel-futtermittel-biodiesel.html>. [Zugegriffen: 10. Juli 2014].
- [241] H. Jeroch, F. Schöne und J. Jankowski: *Inhaltsstoffe von Rapsfuttermitteln und Futterwert für das Geflügel - Archiv für Geflügelkunde*, *Arch. Geflügelk.*, Bd. 72, Nr. 1, S. 8-18, 2008.
- [242] genius GmbH: *Pflanzenforschung.de: Raps*, Verfügbar unter: <http://www.pflanzenforschung.de/de/themen/pflanzen-im-fokus/raps>. [Zugegriffen: 20. Mai 2014].
- [243] I. Lewandowski, C. Böhmel, A. Vetter und H. Hartmann: *Angebaute Biomasse*, in: *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2. Auflage, Springer, Heidelberg, 2009.

- [244] C. Heift: *Zusammensetzung und Funktionalität des Lecithins aus Rapssaaten für erweiterte Anwendungen im Lebensmittelbereich*, Dissertation, Universität Hamburg, Hamburg, 2007.
- [245] FAOSTAT: *FAOSTAT*, Verfügbar unter: <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>. [Zugegriffen: 28. Mai 2014].
- [246] M. Baerns: *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [247] M. Mittelbach: *Biodiesel: the comprehensive handbook*, 4. Auflage, 2010.
- [248] H. Frühwirth: *Algae as New Resource for Biofuel Production*, Neue Biotreibstoffe, Berlin, 2010.
- [249] Technologie- und Förderzentrum (TFZ): *Rapssaat und Vorbehandlung*, Verfügbar unter: <http://www.tfz.bayern.de/biokraftstoffe/pflanzenoelkraftstoff/035518/index.php>. [Zugegriffen: 26. Juni 2013].
- [250] Rapsveredelung Vorpommern GmbH & Co. KG: *Produktspezifikation Rapskuchen*. RVV GmbH & Co. KG, 2009.
- [251] CPM SKET GmbH: *Konditionierer/Wärmpfannen*, Verfügbar unter: http://www.cimbriasket.de/produkte_maschinen_konditionierer.htm. [Zugegriffen: 16. Juli 2014].
- [252] A. Kazmi: *Advanced oil crop biorefineries*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2012.
- [253] A. L. Stephenson, J. S. Dennis und S. A. Scott: *Improving the sustainability of the production of biodiesel from oilseed rape in the UK*, Process Safety and Environmental Protection, Bd. 86, Nr. 6, S. 427-440, 2008.
- [254] M. Specht: *Gewinnung und Verarbeitung von Speiseölen in zentralen und dezentralen Anlagen*, DGF-Workshop: Fast alles über Rapsöl, Hagen, 2005.
- [255] E.-W. Münch: *Von der Saat zum Öl*, LipPro Consulting, Verden, 2004.
- [256] audita Unternehmensberatung: *Entwicklung eines Verfahrens zur Trocknung und Reinigung von Biodiesel mittels organoselektiver poröser Membranen*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt DBU, München, AZ-26317, 2008.
- [257] Bryan R. Moser: *Biodiesel production, properties and feedstocks*, 2009.
- [258] J. V. Gerpen: *Biodiesel production and Fuel Quality*, University of Idaho, Morcow.
- [259] T. Schaaf: *Herstellung von Biodiesel mit neuartigen, flüssigen Katalysatoren*, Dissertation, Ruhruniversität Bochum, 2008.
- [260] Y. Zhang, M. Dubé, D. McLean und M. Kates: *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, Bioresource Technology, Bd. 89, Nr. 1, S. 1-16, 2003.
- [261] Cimbria Sket GmbH: *Glycerine Distillation (Refining) Technology*, 2008.
- [262] M. K. Lam, K. T. Lee und A. R. Mohamed: *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review*, Biotechnology Advances, Bd. 28, Nr. 4, S. 500-518, 2010.
- [263] Richter et al.: *Verfahren zum Entfernen von Polyolefinen aus Altspeiseölen und -fetten*. Grace GmbH & Co, 2011.
- [264] H. Chmiel: *Entfernung von hydrophilen Substanzen aus Öl mittels Membranen*, EP 1 859 852 A1, 2007.
- [265] O. Falk: *Entwicklung von oxidationsstabilen Schmierstoff-Grundölen auf Basis von Monoalkylestern aus Altspeise- und Tierfetten*, Dissertation, Technische Universität München, 2004.
- [266] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR): *Daten und Fakten: Preise und Kosten für Glycerin*, 2014.

- [267] bct-junge: *Biogas*, Verfügbar unter: <http://www.bct-junge-engineering.de/html/biogas.html>. [Zugegriffen: 7. Mai 2014].
- [268] J. van Bennekom, R. Venderbosch, D. Assink, K. Lemmens, E. Wilbers, J. Winkelmann und E. Heeres: *The production of methanol from glycerol derived syngas*, SuperMethanol Workshop, Brussels, 2011.
- [269] F. J. Gutiérrez Ortiz, A. Serrera, S. Galera und P. Ollero: *Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol*, Fuel, Bd. 105, S. 739-751, 2013.
- [270] M. Martín und I. E. Grossmann: *ASI: Toward the optimal integrated production of biodiesel with internal recycling of methanol produced from glycerol*, Environ. Prog. Sustainable Energy, Bd. 32, Nr. 4, S. 891-901, 2013.
- [271] T. Amon, V. Kryvoruchko, B. Amon und M. Schreiner: *Untersuchungen zur Wirkung von Rohglycerin aus der Biodieselerzeugung als leistungssteigerndes Zusatzmittel zur Biogaserzeugung aus Silomais, Körnermais, Rapspresskuchen und Schweinegülle*, Universität für Bodekultur, Department für Nachhaltige Agrarsysteme, Wien, 2004.
- [272] M. Kaltschmitt und W. Streicher: *Regenerative Energien in Österreich: Grundlagen, Systemtechnik, Umweltaspekte, Kostenanalysen, Potenziale, Nutzung*, 1. Auflage, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [273] Arisdyn Systems Inc.: *Biodiesel Magazine - The Latest News and Data About Biodiesel Production*, Verfügbar unter: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/8457/hero-bx-adopts-cavitation-tech-to-reduce-catalyst-use-monos>. [Zugegriffen: 29. Juli 2014].
- [274] R. Gordon, I. Gorodnitsky und V. Grichko: *Process for producing biodiesel through lower molecular weight alcohol-targeted cavitation*, US20110151524 A1, 2008.
- [275] A. Sarin: *Biodiesel: Production and Properties*, Royal Society of Chemistry, 2012.
- [276] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR): *Biodiesel herstellen unter überkritischen Bedingungen*, Mediathek, Gülzow, 2011.
- [277] S. Saka und D. Kusdiana: *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*, Fuel, Bd. 80, Nr. 2, S. 225-231, 2001.
- [278] J. Lifka und B. Ondruschka: *Einfluss des Stofftransportes auf die Herstellung von Biodiesel*, Chemie Ingenieur Technik, Bd. 76, Nr. 1-2, S. 168-171, 2004.
- [279] K.-V. Peinemann: *Membrane technology in the Chemical Industry*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [280] D. G. B. B. Weiyang Zhou: *Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil*, Bd. 83, Nr. 12, S. 1047-1052, 2006.
- [281] G. Beilicke: *Bautechnischer Brandschutz: Brandlastberechnung*, BBV, Beilicke Brandschutz Verl., Leipzig, 2010.
- [282] Methanex: *Technische Informationen und Sicherheitsmerkblatt für den Umgang mit Methanol*, 2006.
- [283] Aspen Technologies, Inc.: *Aspen Datenbank V8.0*, 2014.
- [284] S. Skarlis, E. Kondili und J. K. Kaldellis: *Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on Crete Island*, Journal of Cleaner Production, Bd. 20, Nr. 1, S. 20-26, 2012.
- [285] The Energy Exchange: *Waterland joins Econcern in BioMCN with €36 million investment*, Verfügbar unter: http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/600/-090305_Press_release_BioMCN_English.pdf. [Zugegriffen: 2. Januar 2014].
- [286] C. A. Abbas: *Lignocellulosics to ethanol: meeting ethanol demand in the future*, in: The Alcohol Textbook, 4. Auflage, 2003.

Bisher erschienene Reports

DBFZ Report Nr. 1

Bewertung und Minderung von Feinstaubemissionen aus häuslichen Holzfeuerungsanlagen

DBFZ Report Nr. 2

Methodische Vorgehensweise zur Standortidentifikation und Planung der Biomassebereitstellung für Konversionsanlagen am Beispiel von Bio-SNG-Produktionsanlagen

DBFZ Report Nr. 3

Feinstaubminderung im Betrieb von Scheitholzkaminöfen unter Berücksichtigung der toxikologischen Relevanz

DBFZ Report Nr. 4

Identifizierung strategischer Hemmnisse und Entwicklung von Lösungsansätzen zur Reduzierung der Nutzungskonkurrenzen beim weiteren Ausbau der Biomassenutzung

DBFZ Report Nr. 5

Optimierung und Bewertung von Anlagen zur Erzeugung von Methan, Strom und Wärme aus biogenen Festbrennstoffen

DBFZ Report Nr. 6

Katalytisch unterstützte Minderung von Emissionen aus Biomasse-Kleinfeuerungsanlagen

DBFZ Report Nr. 7

Final Report - Global and Regional Spatial Distribution of Biomass Potentials - Status quo and options for specification -

DBFZ Report Nr. 8 - Kompakt -

Sammelband

DBFZ Report Nr. 9

Analyse und Bewertung ausgewählter zukünftiger Biokraftstoffoptionen auf der Basis fester Biomasse

DBFZ Report Nr. 10

Ermittlung des Verbrauchs biogener Festbrennstoffe im Sektor Gewerbe, Handel, Dienstleistungen (GHD-Sektor) - Endbericht

DBFZ Report Nr. 11

Monitoring Biokraftstoffsektor

DBFZ Report Nr. 12

Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse

DBFZ Report Nr. 13

Basisinformationen für eine nachhaltige Nutzung von landwirtschaftlichen Reststoffen zur Bioenergiebereitstellung

DBFZ Report Nr. 14

Holzpelletbereitstellung für Kleinfeuerungsanlagen

DBFZ Report Nr. 15

Politics and Economics of Ethanol and Biodiesel Production and Consumption in Brazil

DBFZ Report Nr. 16

Algae biorefinery - material and energy use of algae

DBFZ Report Nr. 17

Grünlandenergie Havelland - Entwicklung von übertragbaren Konzepten zur naturverträglichen energetischen Nutzung von Gras und Schilf am Beispiel der Region Havelland

DBFZ Report Nr. 18

Kleintechnische Biomassevergasung - Option für eine nachhaltige und dezentrale Energieversorgung

DBFZ Report Nr. 19

Hy-NOW - Evaluierung der Verfahren und Technologien für die Bereitstellung von Wasserstoff auf Basis von Biomasse

DBFZ Report Nr. 20

KlimaCH4 - Klimaeffekte von Biomethan

DBFZ-Report Nr. 21

Entwicklung der Förderung der Stromerzeugung aus Biomasse im Rahmen des EEG

Weitere Informationen und Downloads unter:

<http://www.dbfz.de/web/referenzen-publikationen>



**DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH**
Torgauer Straße 116
04347 Leipzig
Phone: +49 (0)341 2434-112
Fax: +49 (0)341 2434-133
info@dbfz.de

www.dbfz.de