



Alternative Verfahren

zur Herstellung von Biokraftstoffen
aus Reststoffen



**Energetische
Biomassenutzung**



**Energetische
Biomassenutzung**

Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms
„Energetische Biomassenutzung“

BAND 13

Alternative Verfahren zur Herstellung von Biokraftstoffen aus Reststoffen

Abgeschlossene Vorhaben im BMU-Förderprogramm

Herausgegeben von
Daniela Thrän, Diana Pfeiffer

Gefördert vom



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

Ein Förderprogramm der



DIE BMU
KLIMASCHUTZ-
INITIATIVE

Koordiniert vom



Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

Wissenschaftlich
begleitet vom



Impressum

Herausgeber

Daniela Thrän, Diana Pfeiffer

Kontakt

DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gemeinnützige GmbH
Torgauer Straße 116
D-04347 Leipzig
Telefon: +49 (0)341 2434-554
Telefax: +49 (0)341 2434-133
E-Mail: diana.pfeiffer@dbfz.de
www.energetische-biomassenutzung.de

Geschäftsführung

Wissenschaftlicher Geschäftsführer:
Prof. Dr. mont. Michael Nelles
Administrativer Geschäftsführer:
Dipl.-Kfm. (FH) LL.M. Daniel Mayer

Redaktion

Programmbegleitung des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“
www.energetische-biomassenutzung.de

Bildnachweis

Titel: Fachhochschule Münster, DBFZ, Günter Havlena/pixelio, DBFZ
Rücken: DBFZ, DBFZ, R.Brenner /pixelio, Südzucker AG

Layout & Herstellung

Steffen Kronberg
Angela Gröber

Druck

Osiris-Druck, Leipzig

Förderung

Erstellt mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums
für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Berlin (BMU)

ISSN 2192-1806

© Copyright: Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Druckerzeugnisses darf ohne 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.

Alle Rechte vorbehalten.

© DBFZ 2013

Inhaltsverzeichnis

Science und Fiction der Mobilität und Biomassenutzung	7
Optimierung der regionalen Bioalkoholherstellung aus biogenen Reststoffen	9
Daniel Baumkötter, Eckhard Boles, Elmar Brüggling, Michael Buck, Heiko Dietz, Thomas Senn, Christof Wetter	
Screening von biogenen Abfallsubstanzen zur Umwandlung in Benzin- und Dieselmotortreibstoffen durch katalytisches Cracken	22
Volker Heil, Boris Dresen, Harouna Camara, Safouane Chahid, Anna Fastabend, Markus Hiebel, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Karl Meller, Marcin Krzanowski, Andreas Menne, Florian Stiel, Christoph Unger, Jessica Würth	
SNG und LPG aus biogenen Reststoffen - Technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial	31
Volker Heil, Christoph Brandenbusch, Klaas Breitzkreuz, Harouna Camara, Safouane Chahid, Anna Fastabend, Markus Hiebel, Michael Jandewerth, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Marcin Krzanowski, Andreas Menne, Feelly Rüter, Eva Schieferstein, Florian Stiel, Christoph Unger, Wolfgang Urban	
Optimierung des Downstream-Processing innerhalb der fermentativen Herstellung von Biokraftstoffen	42
Saskia John, Viviane Dujardin, Norbert Rübiger	

Science und Fiction der Mobilität und Biomassenutzung

Liebe Leserinnen, liebe Leser,

wie denn der Antrieb ihrer Raumschiffe funktionieren würde, wurde die wissenschaftliche Begleitung für das Produktionsteam des Weltraumepos Star Trek gefragt. „Danke, gut!“ war die ebenso lapidare wie geniale Antwort. Die weiteren Details sind mir leider entfallen – kein Wunder, denn dies geschah im vergangenen Jahrtausend. Aktivisten stritten darum, ob man Obst aus Südafrika kaufen dürfe – nicht darum, ob in Südafrika oder anderen Ländern dieser Erde Obst oder Energiepflanzen angebaut werden sollten. Das Wissen dieser Welt war im Brockhaus in der lokalen Bibliothek einsehbar, und Energieknappheit in Europa hatte ihren vermeidlichen Grund in wirtschaftlichen Spekulationen der OPEC-Länder.

Die Realität des 21. Jahrhunderts hat uns alle längst eingeholt. Statt Sternenschiffe zu entwerfen, schlagen sich die Wissenschaftler dieser Welt mit so lästigen Nebensächlichkeiten wie begrenzten Wirkungsgraden, erzielbaren Energiedichten und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik herum, um Wohnungen zu beheizen oder den Verkehr zwischen Erdboden und Stratosphäre in Bewegung zu halten. Informationen bekommen wir längst aus dem Internet, doch leider sagt uns jede seriöse Quelle, dass Energieknappheit in Wirklichkeit eine Frage begrenzter globaler Ressourcen sowie limitierter Speicher- und Transportmöglichkeiten ist.

Naturwissenschaft und Technik können die globalen Energieprobleme nicht vollständig lösen – aber sie können ihren Beitrag zur Lösung liefern. Regionale biogene Rest- und Abfallstoffe, die synthetisches Erdgas für die Kommune liefern; heimische Biorohstoffe, die einer konsequenten Kaskadennutzung aus stofflicher und energetischer Nutzung unterworfen werden; Landschaftsbiomassen, die über Vergaser und Mikroturbinen zur dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung beitragen – das alles greift nicht nach den Sternen, sondern zeigt regionale Möglichkeiten zur nachhaltigen Energiebereitstellung auf.



Neben Strom und Wärme ist auch Mobilität längst zu einem Grundbedürfnis geworden. Darüber hinaus wird durch die weltweit voranschreitende Urbanisierung, verbunden mit einer wachsenden örtlichen Trennung von Wohn- und Agrarregionen, auch der Warenverkehr zunehmend essentiell.

Die Substitution fossiler Energieträger im Segment der Kraftstoffe ist daher eine wichtige Säule im Prozess hin zur nachhaltigen Energiewirtschaft. Angesichts der aktuellen Diskussionen um Landnutzungsänderungseffekte und Tank-Teller-Trog-Problematik kommt hier reststoffbasierten Biokraftstoffen eine besondere Bedeutung zu. Auch wenn neue Fördermethoden für fossile Energieträger derzeit weltweit zu einer Diversifizierung führen – das Grundsatzproblem der Treibhausgasemissionen und anderer Klima- und Umwelteffekte bleibt natürlich bestehen.

Daher stellen die Biokraftstoffprojekte bisher einen wichtigen Bestandteil im BMU-Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“ dar, und darum war es 2010 auch angeraten, sie in einer eigenen „Fokusgruppe Biokraftstoffe“ zu bündeln. Zukünftig sollen reststoff- und abfallbasierte Biokraftstoffprojekte außerhalb des Förderprogramms unterstützt werden. Es ist zu wünschen, dass dieses gesellschaftlich wie wirtschaftlich bedeutende Themenfeld auch weiterhin in der Forschungslandschaft der Bundesrepublik verankert bleibt.

Ihnen, liebe Leserinnen und Leser, wünsche ich eine anregende Lektüre bei den Projektberichten in diesem Sammelband!

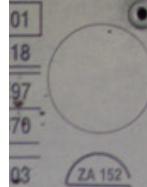
Volker Heil

Dr.-Ing. Volker Heil

Leiter „Biokraftstoffe und Kohlenwasserstoffe“ am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT Initiator und zuletzt Leiter der „Fokusgruppe Biokraftstoffe“ im BMU-Förderprogramm „Energetische Biomassenutzung“



Foto: Günter Haveme/pixelio





Optimierung der regionalen Bioalkoholherstellung aus biogenen Reststoffen (RE₂ALKO)

Daniel Baumkötter, Eckhard Boles, Elmar Brüggling, Michael Buck, Heiko Dietz, Thomas Senn, Christof Wetter

Vorhaben: Optimierung der regionalen Bioalkoholherstellung aus biogenen Reststoffen (RE₂ALKO)

FKZ-Nr.: 03KB025

Laufzeit: 01.08.2009 – 31.12.2012

Zuwendungssumme: 450.000 €

Koordination:

Fachhochschule Münster – Fachbereich Energie • Gebäude • Umwelt

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter

Dipl.-Ing. Elmar Brüggling M.Sc.

Daniel Baumkötter M.Eng.

Stegerwaldstraße 39, 48565 Steinfurt

www.fh-muenster.de/egu

Projektpartner:

Goethe Universität Frankfurt am Main – Institut für Molekulare Biowissenschaften

Prof. Dr. Eckhard Boles

Dipl.-Ing. Heiko Dietz

Max-von-Laue-Straße 9, 60438 Frankfurt am Main

www.uni-frankfurt.de

Universität Hohenheim – Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie
 PD Dr. Thomas Senn
 Dipl. agr.-Biol. Michael Buck
 Garbenstraße 23, 70593 Stuttgart
www.uni-hohenheim

Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter

Telefon: +49 (0)2551 962725

E-Mail: wetter@fh-muenster.de

Weitere Informationen zum Projekt finden Sie auf der projekteigenen Webseite:
www.re2alko.de

Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter (Projektleiter):

Vor dem Hintergrund der noch ungenügenden Klimabilanz der heutigen Bioethanolproduktion sowie der öffentlichen, emotionalisierten Diskussion über die energetische Nutzung von Nahrungs- und Futtermitteln, ist es dringend erforderlich, die Rohstoffbasis von Bioethanolanlagen auch auf biogene Rest- und Abfallstoffe umzustellen sowie energieautarke, integrierte Produktionsprozesse zu konzipieren.



Daniel Baumkötter (FH Münster), Heiko Dietz (Uni Frankfurt), Prof. Dr. Eckhard Boles (Uni Frankfurt), Prof. Dr.-Ing. Christof Wetter (FH Münster), Michael Buck (Uni Hohenheim), Dr. Thomas Senn (Uni Hohenheim)

Zusammenfassung

Ziel des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens „Optimierung der REgionalen BioALKOholherstellung aus biogenen REststoffen“ (RE₂ALKO) war die Effizienz und Klimabilanz einer landwirtschaftlichen Brennerei durch Automatisierung, durch optimierte Stoff- und Energiekreisläufe sowie die Nutzung von Rest- und Abfallstoffen (Lignocellulose) zu verbessern und eine weitestgehend CO₂-freie Kraftstoffproduktion zu entwickeln.

Erst die Kooperation der beteiligten Projektpartner aus den Bereichen Hefegenetik, Anlagen-, Verfahrens- und Energietechnik ermöglichte nun konkret die Zusammenführung von an unterschiedlichen Stellen gemachten Fortschritten und die Entwicklung eines Prozesses zur Produktion von Ethanol bzw. Butanol aus lignocellulosehaltigen Reststoffen.

Rohstoffe

Die derzeit betriebenen Bioethanolanlagen produzieren Bioethanol primär aus zucker- oder stärkehaltigen Pflanzenkomponenten wie Zuckerrohr, Zuckerrüben, Getreide und Mais. Vor dem Hintergrund der Nutzung dieser Pflanzenkomponenten für Nahrungs- und Futtermittel sowie der öffentlichen Diskussion über die energetische Nutzung von Lebensmitteln ist es erforderlich die Rohstoffbasis von Bioethanolanlagen auf biogene bzw. lignocellulosehaltige Rest- und Abfallstoffe umzustellen. Daher wurden in diesem Vorhaben geeignete lignocellulosehaltige Substrate zur Bioethanolproduktion ermittelt.

Für die Versuche im Rahmen des Forschungs- und Entwicklungsvorhabens wurden als Modellsubstrate Heu, Getreidestroh, Gras- und Maissilage ausgewählt. Stroh scheint als lignocellulosehaltiger Rohstoff das mengenmäßig größte Potenzial zu besitzen (Zeller et al. 2011). Auch bei Gräsern bestehen regional große Potenziale in Form von Landschaftspflegegut oder extensiv genutztem Grasland. Zur Fermentation und Vorbehandlung von Maissilage zu Bioetha-

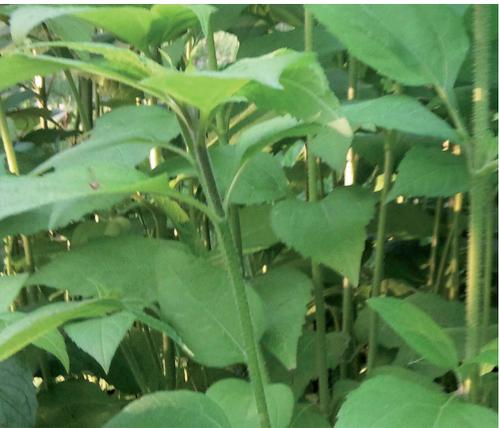


Abbildung 1: Tobinambur



Abbildung 2: Prallreaktor

hol bestehen bereits Untersuchungsergebnisse, an die angeknüpft werden kann. Zudem können die dabei gewonnenen Erfahrungen auch bei anderen Ganzpflanzensilagen angewendet werden. Darüber hinaus wurden Versuche mit Topinambur (siehe Abbildung 1) und Hanf sowie Blühpflanzensilage und Miscathus durchgeführt.

Nach Etablierung eines Gesamtprozesses mit den gewählten Modellsubstraten könnte dieser dann auf weitere Rohstoffe wie Landschaftspflegematerial und Reststoffen aus landwirtschaftlichen Betrieben adaptiert werden. Die Nutzung von hölzerner Biomasse zur Produktion von Bioethanol dagegen stellt aufgrund der absehbaren Schwierigkeiten bei der Effizienz der Vorbehandlung bislang keine Alternative dar.

Vorbehandlung der Substrate

Durch die Umstellung der Rohstoffbasis auf lignocellulosehaltige Rest- und Abfallstoffe aus der Landwirtschaft ergeben sich veränderte Anforderungen an die Vorbehandlung der Substrate gegenüber den konventionell eingesetzten zucker- und stärkehaltigen Rohstoffen. Bei der enzymatischen Verzuckerung wird die Cellulose mit Hilfe von Enzymen in Glucose umgewandelt. Aufgrund der Widerstandsfähigkeit der Lignocellulose gegenüber einem enzymatischen Angriff ist davor eine Vorbehandlung mit dem Ziel notwendig, die komplexen Verbindungen von Cellulose, Hemicellulose und Lignin durch den Einsatz von Chemikalien, mechanischer oder thermischer Energie sowie einer Kombination von diesen aufzuschließen, um ein schnelles und tiefes Eindringen der Enzyme in das Material zu ermöglichen.

In einem ersten Schritt wurde im Rahmen des Projektes eine mechanische Zerkleinerung des Pflanzenmaterials durchgeführt, um die faserige Struktur möglichst weit aufzulösen. Als weiterer Vorbehandlungsschritt wurde die Dampfexplosion zum Aufschluss der komplexen Verbindungen angewendet.



Abbildung 3: Stroh vor (r.) und nach der Behandlung (l.) mit dem Prallreaktor



Abbildung 4: Eudiometer (Vergärungsstand)

Mechanische Zerkleinerung

Bei der mechanischen Aufbereitung, bzw. Zerkleinerung, von Biomasse stellen sich aufgrund der teilweise auch unterschiedlichen Stoffeigenschaften besondere Anforderungen an die Zerkleinerungsmaschinen. Zum Beispiel sind Stroh und andere holzartige Biomasse eher hart und spröde, wohingegen Grassilage weich, elastisch und zäh ist. Grundsätzlich geeignet für die Aufbereitung von Biomasse sind die Zerkleinerungsarten durch Schnitt und Prall.

Im Rahmen des Projektes wurden Versuche mit einer Prallmühle, dem sogenannten Prallreaktor, durchgeführt. Zentrales Bauteil einer Prallmühle ist der mit einer hohen Geschwindigkeit drehende Rotor unterschiedlichster Gestaltung. An dem Rotor können Leisten, Platten, Hämmer, Stifte oder sogar Ketten als Prallorgane angebracht sein, die das Mahlgut durch mehrfache Prallbeanspruchung bei hohen Umdrehungszahlen zerkleinern. Dabei kann das Mahlgut durch Aufprallen auf die Prallorgane, auf Flächen im Mahlraum und durch gegenseitiges aufeinanderprallen zerkleinert werden. Rotorgeschwindigkeit, Mahlraumgeometrie und Krümmung der Prallorgane können auf das Mahlgut abgestimmt werden. Durch eingebaute Siebe wird die Feinheit des zerkleinerten Materials eingestellt. Alternativ findet, insbesondere bei feuchten Materialien, die Ausschleusung über eine periodisch öffnende Auswurfklappe statt.

Im Gegensatz zum Schnitt wird das Mahlgut bei der Prallbeanspruchung zerrissen. Die Bruchkanten sind zerfasert und das Zerkleinerungsgut weist dadurch eine höhere Oberfläche auf als bei der Zerkleinerung durch Schnitt.

Mit dem in Abbildung 2 dargestellten Prallreaktor wurden die ausgewählten Substrate Getreidestroh, Heu, Gras- und Maissilage zerkleinert. Insgesamt stellte sich die Zerkleinerung von Stroh (siehe Abbildung 3) und Heu mit Hilfe des Prallreaktors als problemlos dar. Im Gegensatz dazu stellte sich die Grassilage aufgrund ihrer Zähigkeit als schwieriger zu behandeln heraus.

Für die Einschätzung einer Wirkung des Prallreaktors auf die biologische Abbaubarkeit der behandelten Substrate wurde das Biogaspotenzial (siehe Abbildung 4) der



Abbildung 5: Dämpfer mit gedämpftem Topinamburstroh



behandelten Substrate bestimmt. Außerdem können die Reststoffe aus dem Brennprozess (Schlempe) unter anderem in einer Biogasanlage genutzt werden und somit einen Teil der benötigten Energie für die Brennereiprozesse zur Verfügung stellen.

Bei Heu und Stroh hat die Behandlung im Prallreaktor die anaerobe biologische Abbaubarkeit erhöht. Dagegen hatte die Behandlung von Silomais und Grassilage keinen bzw. nur geringen Einfluss darauf. Der Silomais wird bei der Ernte bereits klein genug gehäckselt, so dass ein weiterer mechanischer Aufschluss unnötig ist. Die Grassilage stellte sich aufgrund ihrer Zähigkeit als Herausforderung für den Prallreaktor dar. Dementsprechend hat sich auch die anaerobe Abbaubarkeit kaum erhöht. An dieser Stelle besteht noch Entwicklungsbedarf.

Steam explosion

Bei der an die Zerkleinerung anschließenden Dampfexplosion wird die Biomasse mit Dampf indirekt auf 155 °C bei 5,5 bar erhitzt. Nach 45 Minuten wird der Druck schlagartig auf Umgebungsdruck abgesenkt. Dadurch verdampft das Wasser in den Poren der Lignocellulose und der Lignocelluloseverbund wird physikalisch zerstört. So wird die behandelte Biomasse für die Enzyme zugänglich. Abbildung 5 zeigt den Dämpfer. Die Trockensubstanz der Substrate wurde zuvor durch Wasserzugabe angepasst.



Abbildung 6: Rolleninkubator zur Hydrolyse mit hydrolisierter Maissilage



Abbildung 7: Fermentationsansatz mit fermentierter Maissilage

Getrennte enzymatische Verzuckerung und Fermentation

Alkoholische Gärungen basieren stets auf Zuckern, die von Mikroorganismen, hier der Hefe *Saccharomyces cerevisiae*, in Alkohol verstoffwechselt werden können. Da Hefen die langkettigen Cellulose-, Hemicellulose- oder Stärkemoleküle nicht abbauen können, müssen zuerst geeignete Substrate eruiert, vorbehandelt und hydrolysiert werden. Hierbei spielen die erzielte prozentuale Zuckerfreisetzung und -konzentration in der Maische ebenso wie die Anpassung der Maischen an die Bedürfnisse der Hefen die entscheidende Rolle.

Die Hydrolyseversuche (siehe Abbildung 6) wurden mit Enzymen von Erbslöh durchgeführt. Bei einigen Substraten konnten bereits hier Hydrolysewerte der Cellulose von über 75 % erzielt werden, so bei Hanfstroh (79 %) und Topinambur (75,8 %). Bei Maissilage (58,5 %), Stroh (67,8 %) und Heu wurde dieses Ziel nur knapp verfehlt. Miscanthus (22,4 %), Grassilage und Blühpflanzensilage lagen weit darunter.

Bei Fermentationsversuchen (siehe Abbildung 7) konnten alle Substrate außer der Blühpflanzensilage vergoren werden. Es wurden die Hefen Thermosacc Dry (Lallemand) und Ethanol RED (Fermentis) getestet. Da kaum Unterschiede festgestellt wurden, kam die Hefe Thermosacc zum Einsatz. Bei den Silagen musste der pH-Wert mittels Calciumcarbonat angehoben werden.

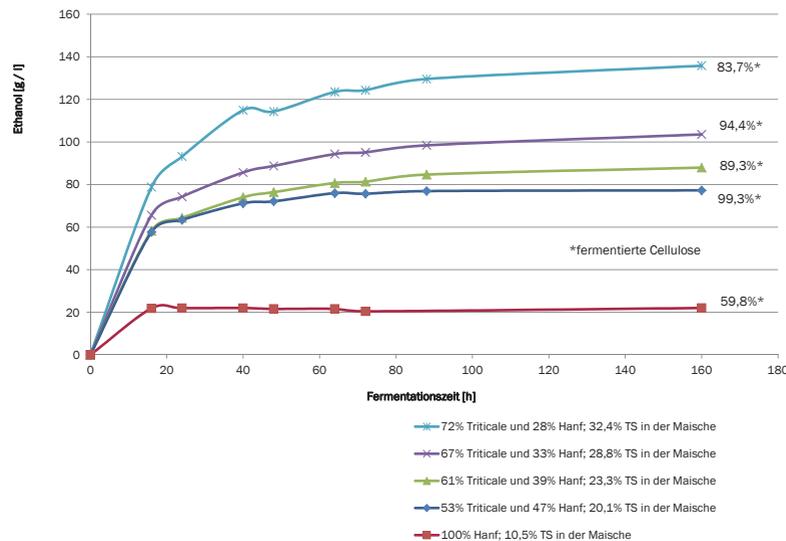


Abbildung 8: Ergebnis der Fermentation von Hanfstroh mit Triticalekorn

Kombinierte Verzuckerung und Fermentation (SSF)

SSF-Versuche mit Vorhydrolysaten aus Cellulose- und Stärkefrucht steigerten bei allen getesteten Substraten die Cellulosehydrolyse- und damit auch die Fermentationsergebnisse. In Maissilage (97,9 % fermentierte Cellulose), Hanf (99,3 %) und Topinamburansätzen (ca. 98 %) konnte eine fast vollständige Hydrolyse und Fermentation der Cellulose erreicht werden. Bei Strohmaischen stiegen die Hydrolyseausbeuten auf 85,9 %, bei Miscanthus auf 51,9 %. Für die Berechnungen wurde eine 95%-ige Fermentation des Stärkeglukans angenommen. Die benötigten Alkoholgehalte von 8-12 Vol.-% für eine effiziente Destillation wurden erreicht.



Optimierung der Hefen

Hydrolysate lignocelluloseischer Biomasse enthalten als vergärbare Zucker nicht nur Glucose sondern mit einem Anteil von bis zu 30 % auch die C5- oder Pentosezucker, vor allem Xylose aber auch kleinere Mengen an Arabinose. Solche Hydrolysate können zudem noch zahlreiche toxische Komponenten enthalten, die die Vergärung der Zucker durch Mikroorganismen verhindern oder erschweren. Die wohl geeignetsten Mikroorganismen zur Bioethanolproduktion sind Hefen der Art *Saccharomyces cerevisiae*. Diese können jedoch die C5-Zucker nicht vergären. Außerdem gibt es innerhalb der Art große Unterschiede hinsichtlich der Eigenschaften bei Fermentationen und gegenüber toxischen Substanzen. Deshalb wurden in diesem Projekt zunächst verschiedene Industrie-Hefen auf ihre Eigenschaften in Biomasse-Hydrolysaten und gegenüber toxischen Substanzen getestet. Als geeignetster Stamm stellte sich der Ethanol Red Stamm (Fermentis, Lesaffre) heraus.

Dieser wurde genetisch so modifiziert, dass er in die Lage versetzt wurde, auch die Pentosen Xylose und Arabinose zu Bioethanol zu vergären. Dazu wurden genetische Werkzeuge entwickelt. Mit Hilfe dieser Werkzeuge wurden in dem Hefestamm bakterielle Stoffwechselwege für die Verstoffwechslung von Xylose und Arabinose exprimiert. Daraufhin war der Stamm in der Lage, Xylose und Arabinose als einzige Kohlenstoffquellen zu nutzen. Für eine effiziente Vergärung unter anaeroben, sauerstofflimitierten Bedingungen musste der Stamm aber weiter optimiert werden. Dazu wurde er wochenlang gezwungen, sich an die Vergärung von Xylose und Arabinose genetisch anzupassen („Evolutionary Engineering“). Schließlich wurde ein Hefestamm, ReA9, erhalten, der alle bisher beschriebenen Hefestämme in seinen Eigenschaften zur Vergärung von Lignocellulose-Hydrolysaten über-

trifft. Er verwertet Xylose nahezu vollständig zu Ethanol, mit einer Rate, die etwa ein Drittel der Verbrauchsrate von Glukose erreicht (siehe Abbildung 9). Dieser Stamm ReA9 besitzt damit hervorragende Eigenschaften für einen industriellen Einsatz.

Der Stamm entspricht der niedrigsten gentechnischen Sicherheitsstufe S1 (GenTG), bei der nach dem Stand der Wissenschaft nicht von einem Risiko für die menschliche Gesundheit und die Umwelt auszugehen ist.

CO₂-neutrale Prozessenergie

Neben den Rohstoffen, die zur Bioethanolproduktion eingesetzt werden, hat die Bereitstellung der Prozessenergie den größten Einfluss auf die Nachhaltigkeit des Bioethanols. Aus diesem Grunde sollte die gesamte Prozessenergie weitestgehend CO₂-neutral zur Verfügung gestellt werden. Die ideale Lösung dafür ist eine Biogasanlage, da sie bereits aus der Schlempe einen Großteil des Energiebedarfs der geplanten Brennerei in Form von Strom, Dampf und Wärme produzieren kann. Wichtigster Bestandteil ist dabei der Abhitzedampferzeuger (Abbildung 10), der aus den heißen Abgasen der mit Biogas betriebenen Blockheizkraftwerke den benötigten Dampf für Destillation und Vorbehandlung der Substrate zur Verfügung stellt und dadurch fossile Energieträger einspart.

Erste Berechnungen wurden für eine dezentrale Brennerei mit einer Jahresproduktionskapazität von 20.000 hl r.A./a bei 8.000 Betriebsstunden pro Jahr durchgeführt. Als Substrat wurde Maissilage mit einem Alkoholgehalt von 5,3 Vol.-% in der Maische angenommen. Der

Dampferzeuger produziert Sattdampf bei einem Druck von 7,0 bar und einer Temperatur von 165 °C. Dies ist für den Betrieb der Destillationskolonne und auch für die Dampfexplosion ausreichend. Höhere Drücke oder Temperaturen werden für den Prozess nicht benötigt.

Als Ergebnis der überschlägigen Berechnungen lässt sich festhalten, dass mit der Schlempe eine Biogasanlage mit einer installierten elektrischen Leistung von 460 kWel betrieben werden könnte. Dies entspricht einer thermischen Leistung von rund 300 kWth für Heizwärme auf einem Temperaturniveau von 90 °C und 230 kW Dampf für Sattdampf bei einem Druck von 7,0 bar und einer Temperatur von 165 °C. Damit könnte die Brennerei mit elektrischer Energie vollversorgt und ein Großteil des Bedarfs an Heizwärme und Dampf gedeckt werden.

Die Vorbehandlung der lignocellulosehaltigen Rohstoffe ist gegenüber zucker- und stärkehaltigen Rohstoffen mit einem erheblichen energetischen Mehraufwand verbunden. Auch wenn eine entsprechende Dämpfapparatur noch nicht konstruiert ist und die energetischen Bedarfswerte nur überschlägig abgeschätzt wurden, so ergibt sich bereits bei diesem Schritt des Prozesses ein Ansatz für zukünftige Untersuchungen zur Reduzierung des Energieeinsatzes.

Eignung der Schlempen als Futtermittel

Schlempen aus fermentierter Maissilage und Triticalekorn, Hanfstroh und Triticalekorn sowie Topinamburstroh mit Triticalekorn wurden auf ihre Eignung als Futtermittel getestet. Entscheidend ist hier der Rohproteingehalt in der Trockensubstanz. Für die Bullenmast werden für die Anfangsmast 170 bis 180 g Rohprotein/kg Futter, in der Mittel- und Endmast zwischen 120 und 140 g/kg gefordert. Bei der Maissilageschlempe wurden 187 g/kg gemessen, bei Hanfschlempe 128 g/kg und der Topinamburschlempe 127 g/kg Futtermitteltrockensubstanz. Somit könnte das bei der Mast üblicherweise eingesetzte Sojaschrot durch die untersuchten Schlempen zum Teil substituiert werden.

Butanol

Für den Einsatz als Biokraftstoff besitzen höhere Alkohole, wie z. B. Isobutanol, im Vergleich zu Ethanol bessere physikalisch-chemische Eigenschaften. Deshalb wurde ein Hefestamm entwickelt, der neben Ethanol erhöhte Mengen an Isobutanol produziert. Zu diesem Zweck wurde die Biosynthese der Aminosäure Valin verstärkt und aus den Mitochondrien ins Cytoplast der Hefezellen verlagert. Die optimierte Biosynthese wurde mit einem erhöhten Abbau von Valin zu Isobutanol verknüpft. Mit dieser Strategie konnte die Isobutanol-Produktion von etwa 10 mg/l auf bis zu 200 mg/l gesteigert werden. Für einen industriellen Einsatz sind jedoch noch weitere Optimierungen nötig.

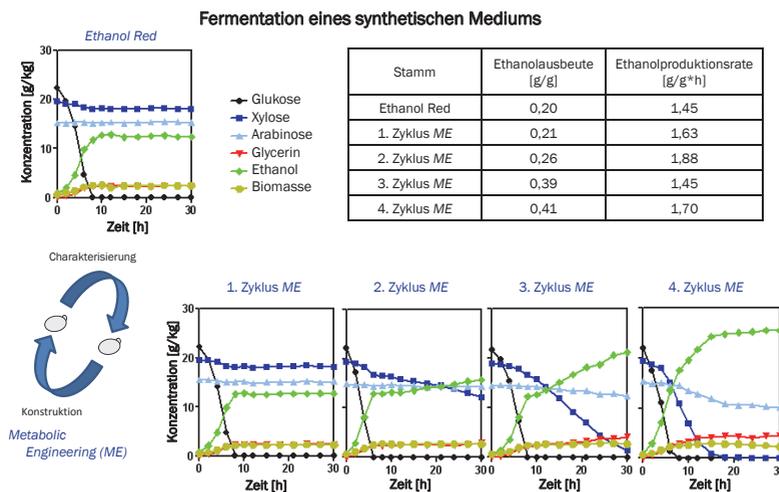


Abbildung 9: Sukzessive Optimierung des Pentose-vergärenden Ethanol Red Stammes durch Metabolic Engineering zur verbesserten Fermentation von Xylose und Arabinose

Energie- und Ökobilanz

Es wurden Ökobilanzierungen verschiedener Anlagenkonzepte mit kombinierter Cellulose- und Stärkevergärung kalkuliert. In Abbildung 11 ist ein Szenario mit einer Maissilage und Triticalekorn vergärenden Ethanolanlage dargestellt. Alle Schritte der Bereiche Anbau und Verarbeitung von Mais und Triticale, Aufschluss, Fermentation, Destillation, Biogasfermentation, Energiebereitstellung und Schlempeverarbeitung wurden integriert. Als mögliche Produkte entstehen Ethanol, Biogas, Strom, Wärme und Schlempe als Tierfutter. In diesem Beispiel entstehen pro Hektar Anbaufläche 12 GJ Stromüberschuss (3.400 MWh_e), 60 GJ Ethanol (2.200 kg) und 10 GJ Methan (180 kg) und ein Eigenbedarf der Brennerie von 33 GJ. So lässt sich nach Abzug der pflanzenbaulichen Emissionen eine Ersparnis von 8,9 Tonnen CO₂ pro Hektar und Jahr gegenüber dem fossilen Brennstoff erzielen. Bei einer Betrachtung mit Hanfstroh stieg die Einsparung auf 11,5 Tonnen CO₂ pro Hektar und Jahr. Alle Vorgaben der Nachhaltigkeit und Cross-Compliance werden in den Bilanzierungen erfüllt.



Abbildung 10: Abhitzedampferzeuger einer dezentralen Brennerie

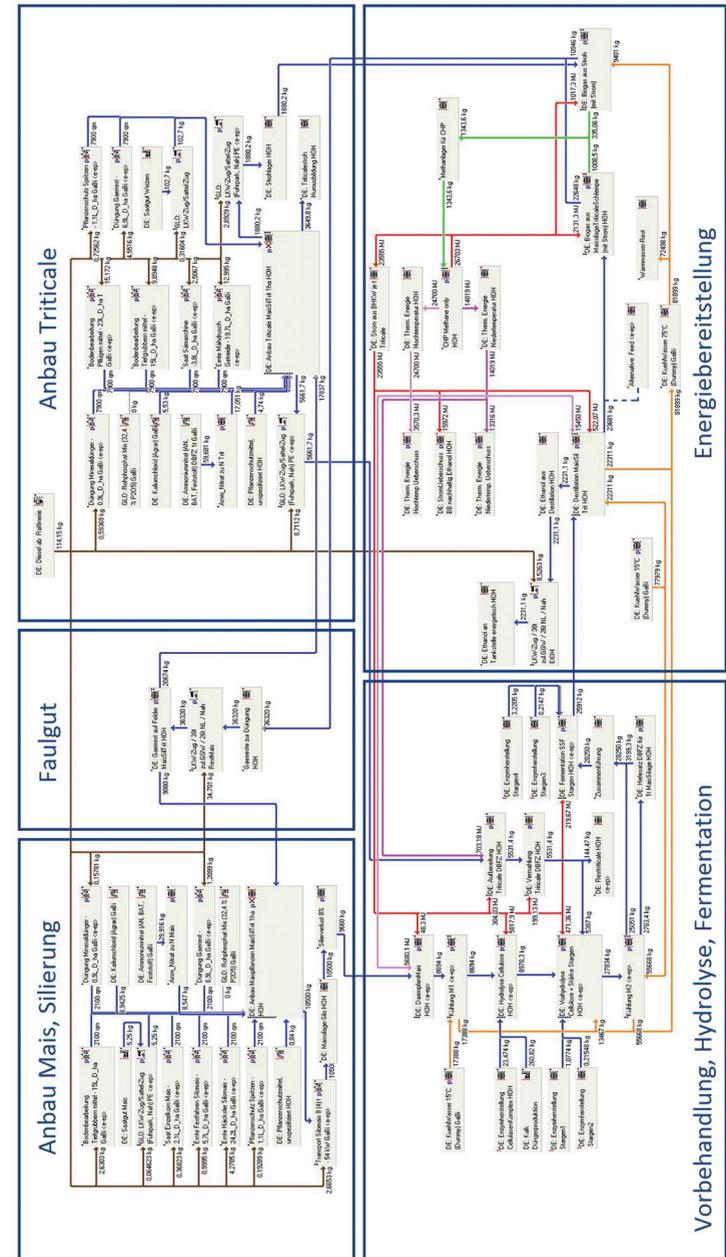


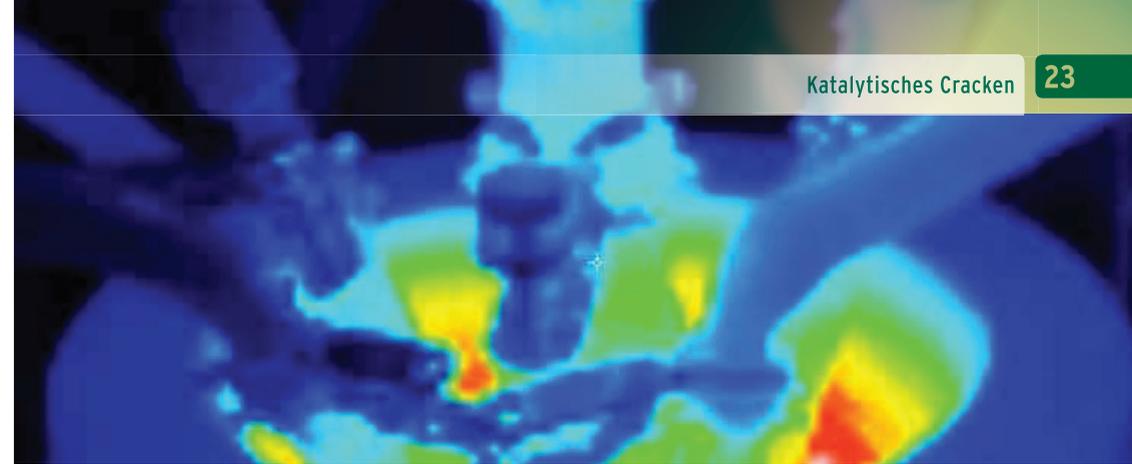
Abbildung 11: Gesamtbilanzierung einer kombinierten Maissilage/Triticale Bioethanolanlage mit kombinierter Energieversorgung durch Biogas-BHKW

Fazit

Mit dem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben RE₂ALKO konnten die Voraussetzungen zur Umstellung der Rohstoffbasis dezentraler Brennereien auf biogene Rest- und Abfallstoffe geschaffen werden. Es wurde ein integrierter und energieoptimierter Produktionsprozess konzipiert, bei dem jeder einzelne Prozessschritt auf lignocellulosehaltige Substrate angepasst, aufeinander abgestimmt und erheblich weiterentwickelt werden konnte. Erst die ganzheitliche Betrachtung und Zusammenführung der gesamten Prozesskette von der Rohstoffauswahl bis zur Schlempeverwertung ermöglichte die Entwicklung dieses Konzeptes für eine absolut nachhaltige Produktion von Bioethanol, bzw. Butanol, mit dem Potenzial auch über eine Pilot- und Demonstrationsanlage hinaus erfolgreich zu wirken.

Weiterführende Literatur

- Bellissim, E.; van Dijken, J. P.; Pronk, J. T.; van Maris, A. J.: Effects of acetic acid on the kinetics of xylose fermentation by an engineered, xylose-isomerase-based *Saccharomyces cerevisiae* strain. In: FEMS Yeast Res. 2009 May;9 (3), S. 358-364.
- Biomasseverordnung (BiomasseV) –Verordnung über die Erzeugung von Strom aus Biomasse vom 21. Juni 2001, die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 10 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 geändert worden ist.
- Bischofsberger, W. u. a. (Hrsg.): Anaerobtechnik, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005. – ISBN 3-540-06850-3
- Boles, E.; Schulte, F.; Miosga, T.; Freidel, K.; Schlüter, E.; Zimmermann, F. K.; Hollenberg, C. P.; Heinisch, J. J.: Characterization of a glucose-repressed pyruvate kinase (Pyk2p) in *Saccharomyces cerevisiae* that is catalytically insensitive to fructose-1,6-bisphosphate. In: J Bacteriol. 1997, 179, S. 2987-2993.
- Brat, D.; Weber, C.; Lorenzen, W.; Bode, H. B.; Boles, E.: Cytosolic re-localization and optimization of valine synthesis and catabolism enables increased isobutanol production with the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. In: Biotechnology for Biofuels, 2012, 5 (1), S. 65.
- Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) (2009): „Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien“ vom 25. Oktober 2008.
- Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) (2012): „Gesetz für den Vorrang Erneuerbare Energien“ vom 25. Oktober 2008, das durch Artikel 5 des Gesetzes vom 20. Dezember 2012 geändert worden ist.
- Fuchs, W.; Drosig, B.: Technologiebewertung von Gärrestbehandlungs- und Verwertungskonzepten, Eigenverlag der Universität für Bodenkultur Wien, Tulln, 2010. – ISBN 978-3-900962-86-9
- Gronauer, A. u.a.: Sicherung der Prozessstabilität in landwirtschaftlichen Biogasanlagen, LfL-Information, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising-Weihenstephan, 2007. URL: http://www.lfl.bayern.de/publikationen/daten/informationen/p_27459.pdf (Stand: 30.03.2013).
- Schober, C.: Untersuchungen zum Einsatz technischer und mikrobiell hergestellter Enzymsysteme zur Hydrolyse der Lignocellulose in Maissilage, Logos Verlag Berlin GmbH, Berlin, 2008.
- Wetter, C.; Brüggling, E.; Baumkötter, D.: CO₂-neutrale Dampferzeugung für die dezentrale Bioethanolproduktion. Machbarkeitsstudie, Im Auftrag des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Steinfurt, 2011.
- Zeller, V. u.a.: Basisinformationen für eine nachhaltige Nutzung landwirtschaftlicher Rohstoffe zur Bioenergiegewinnung. Hrsg. vom Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ), Leipzig, 2011. – ISSN 2192-1806



Screening von biogenen Abfallsstoffen zur Umwandlung in Benzin- und Dieselkraftstoffe durch katalytisches Cracken

Volker Heil, Boris Dresen, Harouna Camara, Safouane Chahid, Anna Fastabend, Markus Hiebel, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Karl Meller, Marcin Krzanowski, Andreas Menne, Florian Stiel, Christoph Unger, Jessica Würth

Vorhaben: Screening von biogenen Abfallsstoffen zur Umwandlung in Benzin- und Dieselkraftstoffe durch katalytisches Cracken

FKZ-Nr.: O3KB007

Laufzeit: 01.03.2009 – 31.12.2011

Zuwendungssumme: 283.060 €

Koordination:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen
www.umsicht.fraunhofer.de, www.biobasedfuels.de

Volltext des Abschlussberichtes:

<http://publica.fraunhofer.de/documents/N-208334.html>

Kontakt:

Dr.-Ing. Volker Heil (Projektleiter)
Telefon: +49 (0)208 8598 1163
E-Mail: volker.heil@umsicht.fraunhofer.de



Volker Heil (Projektleiter):
„Katalytisches Cracken – reloaded“: 1932 erstmals beschrieben, war diese Umwandlung biobasierter Fette und Öle lange Zeit in Vergessenheit geraten. Durch einen kleinen verfahrenstechnischen Trick – die Reaktion aus der Flüssigkeit in die Gasphase zu verlegen – wird hieraus eine zukunftsweisende Biokraftstofftechnologie.

Zusammenfassung

Reststoffe und Koppelprodukte biobasierter Öle und Fette lassen sich mittels katalytischen Crackens an Aktivkohle zu flüssigen Treibstoffkomponenten umsetzen, die aus fossilen Diesel- und Benzin-Kraftstoffen bekannt sind. Dies zeigt das Projekt „CRACKEN“ in zwei verschiedenen Maßstäben auf. Geeignete Einsatzstoffe sind beispielsweise Havarie- und Dekanterfette aus der Ölpflanzenverarbeitung, Altfette aus der Gastronomie und Lebensmittel verarbeitenden Industrie sowie Produktionsrückstände aus der Fettsäureherstellung. Hier konnten massenbezogen bis zu 68 % und energiegehaltbezogen bis zu 80 % Ausbeute erzielt werden. Eine Potenzialstudie weist Abscheiderinhalte, Altspisefette, ranzig gewordene Öl- und Fettrestmengen sowie Sludge Oil als Reststoff aus der Palmölherstellung als technisch und wirtschaftlich geeignetste Einsatzstoffe für das katalytische Cracken aus. Es konnte gezeigt werden, dass sich gasaktivierte Aktivkohle durch Reaktivierung mit Wasserdampf als Katalysator für das untersuchte Verfahren zurückgewinnen lässt. Dabei konnten insbesondere im Bereich der für das katalytische Cracken besonders wichtigen Mikroporen teils Kenngrößen erzielt werden, welche diejenigen der Ausgangs-Aktivkohle noch übertreffen.

Für gemischtes Altfett und Havariefett als Substrat konnten die im Labormaßstab entwickelten Rezepturen erfolgreich in den Technikumsmaßstab umgesetzt werden.

Zur Abschätzung der Klimawirkungen des Verfahrens wurde das erzeugte Flüssigprodukt mit einer Mischung aus fossilem Diesel- und Otto-Kraftstoff verglichen, welche der Produktzusammensetzung des katalytischen Crackens entspricht. Unter der Voraussetzung vollständiger anlageninterner Stoffnutzung und Energieintegration lassen sich Treibhausgas-einsparungen durch das Verfahren von bis zu 84 g CO₂-Äquivalenten/MJ_{Produkt} ausweisen. Das entspricht einer Reduktion von bis zu 99 % gegenüber fossilen Kraftstoffen.

Hintergrund und Zielstellung

Gegenstand der hier vorgestellten Projektarbeiten war die Entwicklung eines Verfahrens zur Konversion verschiedener biogener Rest- und Abfallstoffe in biogene, flüssige Treibstoffe. Diese sollen dabei in ihrer chemischen Zusammensetzung handelsüblichem Benzin- und Dieselkraftstoff aus fossilen Quellen weitgehend entsprechen. Hierzu wurde ein am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT entwickeltes Verfahren [1,2] zum katalytischen Cracken biogener Fette, Öle und Altöle zu Diesel- und Benzin-Kraftstoffen angewendet, angepasst und optimiert. Das Verfahren arbeitet bei Normaldruck. Als Substrate sollten biobasierte Altöl- und Altfettstoffströme zur Kraftstoffherstellung nutzbar gemacht werden, welche für eine Umwandlung zu Biodiesel schlecht oder gar nicht geeignet sind. Laboruntersuchungen sollten Ansätze zur Verfahrensoptimierung für die jeweiligen Substrate aufzeigen. Die ermittelten Rezepturen wurden anschließend in einer semikontinuierlichen Technikumsanlage umgesetzt. Potenzialanalysen für die in Frage kommenden Einsatzstoffe bereiteten die technischen Untersuchungen vor und dienten zur Definiton bevorzugt zu untersuchender Substrate.

Letztlich zielten die Arbeiten darauf ab, das katalytische Cracken triglyceridischer Reststoffe und Koppelprodukte zu einem Standbein einer bundesweiten, nachhaltigen und tragfähigen Biomassestrategie auszubauen und so zum Ziel der Bundesregierung beizutragen, bis zum Jahre 2020 die Treibhausgasemissionen gegenüber 1990 um 40 % zu reduzieren. Das Projekt war komplementär zum Vorhaben „SNG und LPG aus biogenen Reststoffen – technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial“ (Kurztitel „SNG und LPG“, Förderkennzeichen O3KB028) angelegt. Dieses ab S. 31 beschriebene Vorhaben hatte die gezielte Umwandlung biogener Reststoffe und Koppelprodukte mittels katalytischem Cracken in gasförmige Wertstoffe zum Inhalt.

Potenzialstudie

Verschiedenste biobasierte Einsatzstoffe wurden auf ihr Mengenpotenzial und die Wirtschaftlichkeit ihres Einsatzes als Substrate für das katalytische Cracken hin untersucht. An Koppelprodukten und Produktionsreststoffen waren dies Glycerin aus der Biodieselherstellung, Palm Oil Mill Effluent („POME“) aus der Palmölherstellung (Gewinnung als „Sludge Oil“ vor Vermischen mit Wasser notwendig), Freie Fettsäuren („FFA“) aus der Herstellung von Soja-, Raps- und Sonnenblumenöl, Tierfette, ranzige Öle und Havariefette aus der Herstellung, Lagerung und Distribution von Pflanzenölen, „FFA-Rückstände“ der Fettsäureher-

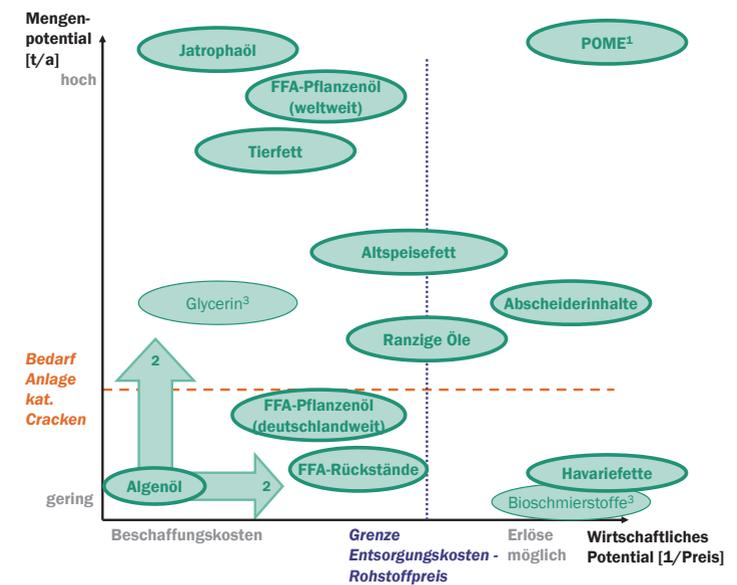


Abbildung 1: Matrix der Substratpotenziale für das katalytische Cracken

1: Gewinnung als „Sludge Oil“ vor Vermischen mit Wasser notwendig

2: Prognostizierte Entwicklung

3: Technisch nicht einsetzbar (Ergebnis der experimentellen Untersuchungen)

stellung aus Tiermehl sowie Fettabscheiderinhalte. Gebrauchte Bioschmierstoffe (außer Verlustschmierstoffen), Biohydrauliköle und sammelbare Altspeisefette stellen Einsatzstoffe der Kaskadennutzung dar. Algenöle und Jatrophaöl als biobasierte Einsatzstoffe ohne Nahrungsmittelkonkurrenz ergänzten die Betrachtung.

Die Ergebnisse der Potenzialanalyse sind in Abbildung 1 in einer Matrix zusammengefasst. Diese verdeutlicht das Mengenpotenzial und das wirtschaftliche Potenzial der betrachteten Substrate in Relation zueinander. Auf der senkrechten Achse sind die Stoffe nach ihrer technischen Mengenverfügbarkeit angeordnet. Die gestrichelte Linie verdeutlicht den Mindest-Feedstrom des katalytischen Crackens im technischen Maßstab. Substrate unterhalb der Linie können nur als Bestandteil eines Substrat-Mixes genutzt, solche oberhalb auch als Einzelsubstrat eingesetzt werden. Auf der waagerechten Achse sind die Substrate nach ihrem wirtschaftlichen Potenzial angeordnet. Für Stoffe rechtsseitig der gepunkteten Linie stellt das diskutierte Verfahren eine wirtschaftliche Nutzungsmöglichkeit zur Verfügung. Für Substrate linksseitig der gepunkteten Linie existiert bereits ein Markt, auf dem sich das katalytische Cracken gegen Konkurrenzverfahren (Herstellung von Biodiesel, Nutzung im BHKW etc.) behaupten muss.

Laboruntersuchungen

Versuchsanlagen und Auswertemethoden

Die experimentellen Untersuchungen zum katalytischen Cracken wurden in einer semikontinuierlichen Laboranlage mit 60 ml/h Feed-Durchsatz durchgeführt. Diese ist mit einem Schrägröhrverdampfer für die Altfette, welcher direkt in einen im Abstrom betriebenen Festbettreaktor leitet, sowie einem Schlangenkühler zur Kondensation der Produkte ausgestattet. Bei den hier beschriebenen Laborversuchen kam als Katalysator eine gasaktivierte Kornaktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller („BET“) [3,4] von mehr als 1.100 m²/g zum Einsatz. Für die Aktivkohlereaktivierung wurde ein speziell entwickeltes Reaktionsdrehrohr mit einer 350 mm langen Reaktionszone in einem Labordrehrohrfen mit bis zu 900 °C Betriebstemperatur verwendet.

Zur Betrachtung der Ergebnisse werden neben der massenbezogenen Ausbeute, welche die Masse einer Produktfraktion auf die Einsatzstoffmasse bezieht, „Energieausbeuten“ ζ_p für die einzelnen Produktfraktionen p unter Einbeziehung des Heizwertes H_i und der als Zustrom („Feed“) eingesetzten bzw. erhaltenen Massen m nach Gleichung (1) bestimmt. Die Masse der erzeugten Gasphase wird dabei als Differenz aus den flüssigen Einsatzstoffen und den flüssigen sowie festen Produkten gebildet.

Die Gasprodukte werden über einen Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektor (GC-WLD/FID) etwa halbstündig analysiert und die Ergebnisse beider Detektoren rechnerisch zu einer Gesamtanalyse zusammengefasst.

Für den spezifischen Katalysatoreinsatz μ_{KAT} wird nach Gleichung (2) die zudosierte Feedmasse m_{Feed} auf die vorgelegte Katalysatormasse $m_{Katalysator}$ bezogen.

$$\zeta_p = \frac{m_p \cdot H_{i,p}}{m_{Feed} \cdot H_{i,Feed}} \quad (1) \quad \mu_{KAT} = \frac{m_{Feed}}{m_{Katalysator}} \quad (2)$$

Umsetzung von Havariefett

Fallen in der Ölpflanzenverarbeitung Chargen, Vor- oder Nachläufe an, die aufgrund beliebiger Ursachen nicht mehr weiterverarbeitet werden können, so spricht man von „Havariefetten“. Solche Havariefette, basierend auf Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Palmkernöl, und/oder Palmöl, wurden in einer Versuchsreihe unter verschiedenen Bedingungen dem katalytischen Cracken unterworfen. Die höchsten Ausbeuten an organischem Flüssigprodukt („OLP“) wurden bei 450 °C erzielt. Wie Abbildung 2 zeigt, konnten massenbezogen 68 % und energetisch 80 % Ausbeute des OLP erzielt werden. Weitere 15 % der eingesetzten Energie finden sich im Gasprodukt; in einem technischen Prozess könnten sie zur Beheizung der Anlage und zur Auskopplung von Energie verwendet werden (vergleiche „Klimawirkung“, S. 29). Die restlichen 5 % des Havariefett-Energiegehaltes gehen in die Koksablagerungen in der Aktivkohle und tragen bei einer industriell realisierten Reaktivierung des Katalysators zur Beheizung dieses Prozesses bei.

Die Zusammensetzung des OLP verändert sich ebenso wie das Porensystem des Katalysators stark im Laufe der Versuchszeit. Abbildung 3 verdeutlicht, dass der Massenanteil der langkettigen Alkane mit Kettenlängen ab 12 C-Atomen von anfänglich 72 % auf 100 % ansteigt. An diese letzte Phase schließt sich dann die beginnende Inaktivität des Katalysators an. Bei diesem Versuch wurde ein spezifischer Katalysatoreinsatz μ_{KAT} nach Gleichung (2) von 0,14 erzielt.

Umsetzung weiterer Einsatzstoffe

Fettsäurereiches „Dekanterfett“ aus der chemisch-physikalischen Vorklärung eines Ölpflanzenverarbeiters wurde ebenfalls erfolgreich bei 450 °C Reaktortemperatur umgesetzt. Dieser Einsatzstoff basiert auf den gleichen Rohstoffen wie das oben beschriebene Havariefett. Es konnte eine massenbezogene Ausbeute von 61 % für das kondensierbare organische Produkt erzielt werden, welches sich jedoch nach Abkühlen in eine leichte, flüs-

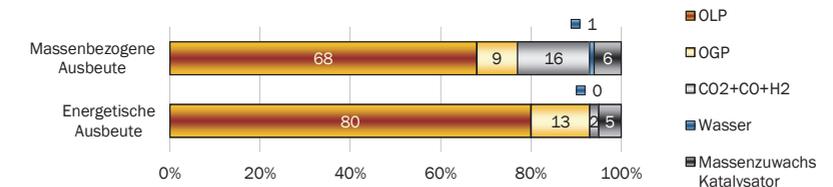


Abbildung 2: Massenbezogene und energetische Ausbeuten bei der Umsetzung von Havariefett an Aktivkohle bei 450 °C (OLP: organisches Flüssigprodukt, OGP: organischer Anteil des Gasproduktes)

sige und eine schwere, sich verfestigende Phase aufteilte. 8 % der Einsatzmasse gingen in den Massenzuwachs der Aktivkohle und 28 % in die Gasphase ein, deren Energiegehalt zu 81 % auf den organischen Teil des Gasproduktes entfiel. Die Analysen des permanent flüssigen Produktes zeigen, ebenfalls wie schon beim OLP des Havariefettes, eine Zusammensetzung hauptsächlich aus Substanzen, wie sie auch in Diesel oder Benzin vorkommen. Über den gesamten Versuchszeitraum von 5:30 h hinweg wurden innerhalb der 30 stärksten Peaks im GC-Plot keine Alkene oder aromatischen Verbindungen, sondern ausschließlich Alkane nachgewiesen.

Weitere experimentelle Untersuchungen weisen Destillationsrückstände aus der Fettsäureherstellung, ranzig gewordene Pflanzenöle sowie Rapsölmethylester als geeignete Einsatzstoffe für das katalytische Cracken aus.

Für Biohydraulik- und Biogetriebeöle sowie für Glycerin, welches als Koppelprodukt der Biodieselherstellung anfällt, ist das katalytische Cracken hingegen nach den Versuchsergebnissen kein geeignetes Verfahren zur wertschöpfenden Verwendung.

Katalysatorregenerierung

Die Untersuchungen zeigen, dass sich noch bei einem spezifischen Katalysatoreinsatz nach Gleichung 2 bis herunter zu $\mu_{\text{KAT}}=0,14-0,16$ sauerstofffreie Produkte erzielen lassen. Bei einer Flüssigproduktausbeute von 66 Gew.-% (Dichte: 0,8 kg/l) und einem beispielhaften Preis von 2 €/kg Aktivkohle sind demnach je Liter Flüssigkraftstoffmischung etwa 0,36 € für den Katalysator aufzuwenden. Selbst wenn die beladene Aktivkohle mit ihrem Heizwert vermarktet werden kann, ist die Regenerierung der Aktivkohle daher schon aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten angeraten, da sie in der Regel deutlich preisgünstiger ist als die Neubeschaffung.

Die Inaktivität des verbrauchten Katalysators wird durch Verkokungen innerhalb des Porensystems hervorgerufen; eine Regenerierung mittels Eluieren erwies sich als nicht zielführend. Regeneration durch Desorption ist ebenfalls nicht realisierbar, da die Verkokung bereits unter Desorptionsbedingungen stattfindet. Ein einfaches Abbrennen der Ablagerungen, wie dies bei zeolithischen Katalysatoren gängige Praxis ist [5,6], würde die Aktivkohlematrix mit abbrennen und scheidet daher als Option aus.

Es konnte jedoch experimentell gezeigt werden, dass sich alle eingesetzten gasaktivierten

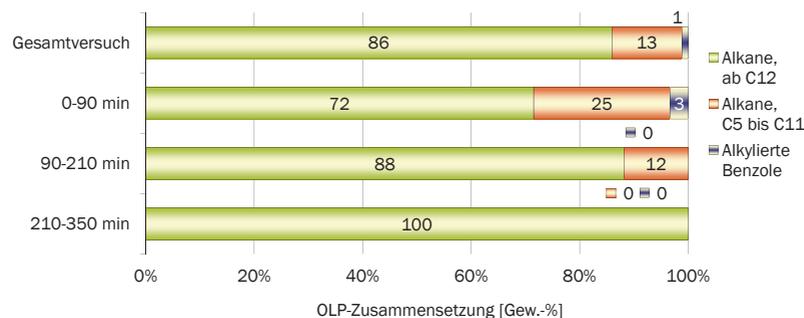


Abbildung 3: Zeitabhängige Zusammensetzung des OLP für den Versuch aus Abbildung 2

Aktivkohlen durch eine Wasserdampfaktivierung bei 900 °C reaktivieren lassen. Die Reaktivierungszeiten betragen mit 3 h die Hälfte der typischen Einsatzzeit beim katalytischen Cracken. Sowohl die Jodzahl nach CEFIC [7] als auch die spezifische „BET“-Oberfläche [3,4] übertrafen teilweise die Werte des Ausgangsmaterials.

Mit gemischtem Altfett als Einsatzmaterial wurden mehrere Zyklen aus katalytischem Cracken und Reaktivierung gefahren. Es zeigte sich, dass die eingesetzte Formativkohle nach drei Einsatz- und Reaktivierungszyklen für die Herstellung flüssiger Kraftstoffe sogar deutlich besser geeignet war als das Ausgangsmaterial: die massenbezogene Ausbeute an organischem Flüssigprodukt OLP stieg in der Versuchsreihe von 52 Gew.-% (Frischkohle) auf 63 Gew.-% (drei Mal eingesetzte und jeweils regenerierte Aktivkohle) an, während sich gleichzeitig der Anteil an langkettigen Alkanen ab einer Kettenlänge von C12 im OLP von 55 auf 71 Gew.-% erhöhte.

Übertragung in den Technikumsmaßstab

Das katalytische Cracken von gemischtem Altfett (Sammelware aus Gastronomie und lebensmittelverarbeitender Industrie) und Havariefett konnte erfolgreich in den Technikumsmaßstab übertragen werden. Hierzu kamen eine Versuchsanlage zum katalytischen Cracken zum Einsatz, welche in dem FP6-Projekt „GREASOLINE“ [8] aufgebaut wurde. Im Gegensatz zur Laboranlage ist die Technikumsanlage mit einem Sumpfvverdampfer versehen, aus dem die Dämpfe über einen Überhitzer in den Festbettreaktor geleitet werden. Dieser wird wie der Laborreaktor im Abstrom betrieben. Die Produktkühlung erfolgt in einer Wasserquenche. Die maximale Kapazität der Anlage beträgt 3 kg/h Feedstrom. Abbildung 4 zeigt einen Ausschnitt der Versuchsanlage; von links nach rechts sind der gerührte, innen beheizte Fettvorratsbehälter, der Fettvorwärmer, der Verdampfer, der Sumpf der Quenche mit Schauglas und Produktüberlauf sowie ganz rechts der Produktsammelbehälter zu sehen. Die Siedekurven wurden nach DIN EN ISO 3405 [9] in einem automatischen Destillier-Automaten „ADU4“ der Firma petrotest® aufgenommen.

In fünf verschiedenen Versuchen wurden jeweils 6 l einer gasaktivierten Korn- oder Form-



Abbildung 4: Technikumsanlage zum katalytischen Cracken (Ausschnitt)

aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche („BET“) von mehr als 1.100 m²/g eingesetzt, was einer Masse von etwa 2,5 kg entspricht. Der Feedstrom wurde jeweils auf 50 g/min eingestellt. Der Stickstoffstrom wurde während der Versuche reduziert und letztlich auf 20 g/min eingestellt; die Reaktortemperatur wurde auf 460 °C bzw. 450 °C festgelegt. Die Versuchsdauer betrug im Regelfall jeweils 4 h. Die gewählten Parameter entsprechen mit Ausnahme des Stickstoffvolumenstroms dem Scale-up-Faktor 50, bezogen auf die Laboranlage.

Insgesamt konnten 13 l organisches Flüssigprodukt (OLP) erzeugt werden. Dieses OLP bestand beispielsweise zu 87 Gew.-% aus Alkanen und zu 4 Gew.-% aus alkylierten Benzolen; im Gegensatz zu Laborergebnissen wie dem in Abbildung 3 gezeigtem wurden jedoch auch 9 Gew.-% Alkene detektiert. Die Zusammensetzung der Gasphase in den Technikumsversuchen entsprach in guter Näherung den Ergebnissen der Laborversuche. So entstanden vor allem kurzkettige Alkane, aber auch Alkene wie Ethen und Propen.

Wie Abbildung 5 zeigt, liegt die Siedekurve des organischen Flüssigproduktes als Mischprobe aus den Technikumsversuchen zwischen Benzin und Dieselkraftstoff, wobei etwa 35 Vol.-% dem Benzin- und ca. 65 Vol.-% dem Diesel-Siedebereich zuzuordnen sind.

Klimawirkung

Die Bestimmung der Treibhausgasbilanz erfolgte anhand des von der Programmbegleitung des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassennutzung“ herausgegebenen Methodenhandbuchs vom Dezember 2011 [10]. Als Bezugssystem wurde die Anlage zum katalytischen Cracken biobasierter Öle mit gemischtem Altfett aus der Gastronomie und Lebensmittel verarbeitenden Industrie als Input gewählt. Die Betrachtung der Stoff- und Energieströme erfolgte auf Basis des Fließbildes zur Prozesssimulation des Vorhabens „SNG und LPG“, welches im Abschnitt „Verfahrensentwicklung“ ab S. 39 dieses Bandes kurz eingeführt wird. Abweichend davon wird jedoch kein Gasprodukt als Wertstoff abgetrennt, sondern das entstehende Brenngas komplett zur Prozessbeheizung verwendet. Das überschüssige Restgas wird in verschiedenen Szenarien entweder abgefackelt oder in verschiedener Weise zur Energiegewinnung genutzt. Die Regenerierung der Aktivkohle wurde mit berücksichtigt.

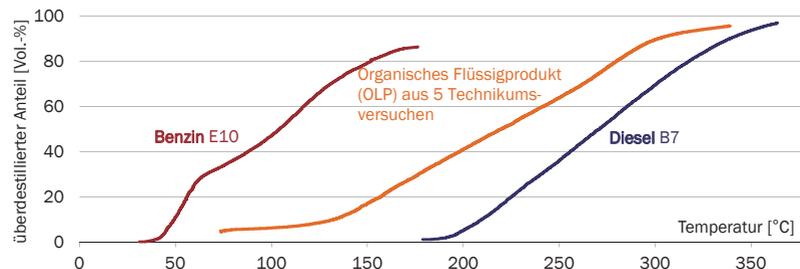


Abbildung 5: Siedekurve des OLP im Vergleich zu Benzin- und Dieselkraftstoff

Als Zielprodukt wurde ein organisches Flüssigprodukt mit 67 Gew.-% Diesel- und 33 Gew.-% Benzinkomponenten angesetzt. Gegenüber fossilem Benzin und Dieselkraftstoff konnten nachgewiesen werden:

- Mindesteinsparung ohne Restgasnutzung: 82 g CO_{2e}/MJ Produkt
- Einsparung bei Restgasnutzung zur Stromauskopplung: 83 g CO_{2e}/MJ Produkt
- Einsparung bei Restgasnutzung zur Stromauskopplung mit externer Nutzung der Abwärme: 84 g CO_{2e}/MJ Produkt

Anders ausgedrückt, werden zwischen 97 und 99 % der CO₂-Emissionen fossiler Kraftstoffe eingespart. Der Einsatz von Reststoffen als Substrate gewährleistet zudem, dass keine Tank-Teller-Problematik aufkommt und nicht auf sozial bedenkliche Rohstoffproduktionen zurückgegriffen wird.

Literaturverzeichnis

- [1] Cinquemani, C.; et al.: Verfahren zum Konvertieren von fett- oder ölhaltigen Roh- und Abfallstoffen in Gemische mit hohem Kohlenwasserstoffanteil, mit diesem Verfahren hergestellte Produkte und deren Verwendung. DE 103 27 059 B4, EP 1 489 157 B1, Priorität: 16.06.2003.
- [2] Heil, V.; et al.: Verfahren zur kontinuierlichen oder teilkontinuierlichen Konvertierung von fett- oder ölhaltigen Roh- und Abfallstoffen in Gemische mit hohem Kohlenwasserstoffanteil, mit diesem Verfahren hergestellte Produkte und deren Verwendung. DE 10 2005 023 601 B4, EP 1 724 325 A1, Priorität: 18.05.2005.
- [3] Brunauer, S; Emmett, P. H.; Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: Journal of the American Chemical Society, 2, 1938, 60, S. 309-319.
- [4] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): DIN 66131 (Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller, BET). Beuth Verlag, Berlin, 1993.
- [5] Song, Y. et al.: Coke burning behavior of a catalyst of ZSM-5/ZSM-11 co-crystallized zeolite in the alkylation of benzene with FCC off-gas to ethylbenzene. In: Fuel Process. Technol., 2006, 87, S. 297-302.
- [6] Taufiqurrahmi, N.; Mohamed, A. R.; Bhatia, S.: Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil. In: Chemical Engineering Journal, 2010, S. 163, 413-421.
- [7] Europäischer Rat der Verbände der Chemikalienhersteller - CEFIC (Hrsg.): Sektion Aktivkohle, Testmethoden für Aktivkohlen, 1986.
- [8] FP6 Co-operative Research Project No. 018109 „GREASOLINE - New Technology for the Conversion of Waste Fats to High-Quality Fuels“. Publishable Final Activity Report, URL: <http://publica.fraunhofer.de/documents/N-83267.html> (Stand: 02.03.2013).
- [9] DIN EN ISO 3405: Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Destillationsverlaufes bei Atmosphärendruck (ISO 3405:2011); Deutsche Fassung EN ISO 3405:2011, Deutsches Institut für Normung e.V., Beuth Verlag, Berlin, 2011.
- [10] Thrän, D.; Pfeiffer, D. (Hrsg.): Methodenhandbuch Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassennutzung“, Band 04), Leipzig 2011. – ISSN 2192-1806



SNG und LPG aus biogenen Reststoffen - Technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial

Volker Heil, Christoph Brandenbusch¹, Klaas Breikreuz, Harouna Camara, Safouane Chahid, Anna Fastabend, Markus Hiebel, Michael Jandewerth, Marko Juricev-Spiric, Axel Kraft, Marcin Krzanowski, Andreas Menne, Feelly R ther¹, Eva Schieferstein, Florian Stiel, Christoph Unger, Wolfgang Urban

Vorhaben: SNG und LPG aus biogenen Reststoffen – Technische Machbarkeit und Verwertungspotenzial

FKZ-Nr.: 03KB028

Laufzeit: 01.10.2009 – 31.12.2011

Zuwendungssumme: 319.717 €

Koordination:

Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT
Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen
www.umsicht.fraunhofer.de, www.biobasedfuels.de

¹ Unterauftragnehmer (Flie bildsimulation):

Lehrstuhl Thermodynamik der TU Dortmund
Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen
Emil-Figge-Str. 70, 44227 Dortmund
www.th.bci.tu-dortmund.de

Volltext des Abschlussberichtes:

<http://publica.fraunhofer.de/documents/N-205226.html>

Kontakt:

Dr.-Ing. Volker Heil (Projektleiter)

Telefon: +49 (0)208 8598 1163

E-Mail: volker.heil@umsicht.fraunhofer.de

Volker Heil (Projektleiter):

Pflanzen lreststoffe bei Umgebungsdruck katalytisch cracken und dabei Temperaturen und Verweilzeiten freiwillig erhöhen – eigentlich tut man so etwas nicht. Und wenn doch? Das Projekt „SNG und LPG“ zeigt neue Potenziale für ein seit 1932 bekanntes Verfahrensprinzip auf.



Zusammenfassung

Dass sich biogene fett- und ölbasierte Reststoffe und Koppelprodukte durch katalytisches Cracken an Aktivkohlen und anderen porösen Katalysatoren bei Normaldruck in gasförmige Kohlenwasserstoffgemische umwandeln lassen, ist bekannt. In diesem Vorhaben werden jedoch erstmals systematische Untersuchungen dazu vorgelegt, diese Gasprodukte als Wertstoffe gezielt zu erzeugen. Erste experimentelle Ergebnisse zur Herstellung von Erdgassubstitut („Substitute Natural Gas“ - SNG) und Flüssiggas („Liquified Petroleum Gas“ - LPG) werden dabei durch eine Prozesssimulation ergänzt.

Mit diesem Verfahren lassen sich nennenswerte Mengen gasförmiger n-Alkane gewinnen. Für die wichtigsten Gasbestandteile konnten Absatzpotenziale im Erdgas- und Fl ssiggasmarkt, insbesondere als LPG-Beimischung zu Biomethan zur Herstellung von 100 % biobasiertem SNG für die Einspeisung ins Erdgasnetz, aufgezeigt werden. Weitere Absatzpotenziale liegen in der Verwendung im Kraftstoffbereich (Fl ssiggasfahrzeuge). Dennoch wird eine wirtschaftliche Umsetzung des Verfahrenskonzeptes nur in der gleichzeitigen Wertschöpfung aus den Flüssigprodukten möglich sein. Die Verwendung zeolithischer Katalysatoren führt im Gasprodukt vornehmlich zu Ethen und Propen; bei den Flüssigprodukten sind hier teils Alkene, teils alkylierte Benzole vorherrschend.

Rohstoffseitig konnten verschiedenste fetts urehaltige Einsatzstoffe wie Fettsäurerückstände aus der chemisch-physikalischen Vorklärung eines  lpflanzenverarbeiters, Havariefette aus der  lpflanzenverarbeitung, Altfett aus der Gastronomie und lebensmittelverarbeitenden Industrie oder Jatropa Curcas-Öl sowie Algenöl als Co-Feed erfolgreich eingesetzt werden. Dabei wurden an Aktivkohle bis zu 47 % energetischer Ausbeute für den organischen Anteil am Gasprodukt (OGP) erzielt. Geeignete Reaktortemperaturen für die gezielte Wertschöpfung aus der Flüssigphase lagen bei 475-500  C. Untersuchungen zum Einfluss der Porenstruktur auf die katalytische Aktivität von Aktivkohle beim katalytischen Cracken weisen darauf hin, dass hier insbesondere die Mikroporen und kleinen Mesoporen (Poren mit 0,2-3,4 nm Radius) zum Beschleunigen der gewünschten Reaktionsverläufe notwendig sind.

Gegenüber fossilen Produkten können bis zu 97 % an Treibhausgasemissionen bei der Erzeugung von 30 Gew.% Propan und 70 Gew.-% Diesel/Benzin eingespart werden.

Hintergrund und Zielstellung

Die Ausweitung der energetischen Nutzung von Biomasse ist ein wichtiger Baustein in der Entwicklung nachhaltiger Energiesysteme. Im Gegensatz zur Wind- oder Sonnenenergie weist Biomasse den Vorteil auf, dass sie in der Regel speicherbar ist und eine Vielzahl von Verwendungsmöglichkeiten aufweist. Eine bedeutende Option der Verwendung von Biomasse ist die Erzeugung von Biogas als Erdgassubstitut („Substitute Natural Gas“ - SNG). Insbesondere seit Einführung des NawaRo-Bonus (Bonus für die Erzeugung von Strom aus nachwachsenden Rohstoffen) im EEG 2004 hat die Erzeugung von Biogas aus Energiepflanzen einen erheblichen Schub erhalten [1]. Die Potenziale für die Einspeisung sind erkannt und im integrierten Energie- und Klimaprogramm (IEKP) der Bundesregierung beziffert. Aus den Beschlüssen aus dem Jahr 2007 gehen die ambitionierten Ziele von 6 bzw. 10 Mrd. m³ eingespeistem Biomethan für das Jahr 2020 bzw. 2030 hervor [2]. Als wichtige Voraussetzung für das Erreichen dieser Ziele ist die Erleichterung der Einspeisung in das Erdgasnetz anzusehen, die mit der Novelle der Gasnetzzugangsverordnung (GasNZV) und des EEG auf gesetzgeberischer Seite erreicht werden soll [3]. Biomethan wird vor der Einspeisung in Erdgasnetze durch Beimischung von Flüssiggas („Liquified Petroleum Gas“ - LPG) und / oder Luft den Brenngaseigenschaften des lokal verwendeten Erdgases angepasst.

LPG fällt als ein Nebenprodukt bei der Rohölraffination und bei der Erdgasaufbereitung an. Sowohl der Verbrauch (von leichten Steigerungen im Energieerzeugungssektor abgesehen) als auch die inländische Produktion waren von 2004 bis 2010 weitgehend konstant [4]. Mit der angestrebten Ausweitung der Biogaseinspeisung und der in 2011/2012 beobachteten bzw. prognostizierten Installation neuer Anlagen (Stand Januar 2012: 77 einspeisende Anlagen mit einer Gesamteinspeiseleistung von ca. 86 000 Nm³/h) [5] erhöhen sich auch die Potenziale zur Beimischung von LPG zur Biomethan-Brennwertkonditionierung. Die Substitution von fossilem LPG kann hier ein Weg sein, 100 % biobasiertes Biomethan ins Erdgasnetz einzuspeisen.

In mehreren einander ergänzenden Vorhaben, unter anderem in dem *FP6 Co-operative Research Project No. 018 109 „GREASOLINE“* [6], wurden anhand eines am Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT eingeführten Prozesses über mehrere Jahre experimentelle Erfahrungen zum katalytischen Cracken biobasierter Öle gesammelt. Ausgehend davon wurde das hier beschriebene BMU-Vorhaben „SNG und LPG“ unter Verwendung derselben Laboranlage und Analytik durchgeführt.

Das Projekt sollte den prinzipiell möglichen Nutzungspfad biogener Reststoffe und Koppelprodukte durch katalytisch-thermische Konversion bei Normaldruck in hochwertige gasförmige Kohlenwasserstoffgemische sowie geeignete Prozessbedingungen untersuchen und die technische Machbarkeit nachweisen. Die primären Zielprodukte waren dabei SNG und LPG. Als Einsatzstoffe sollten Reststoffe und Koppelprodukte wie Abscheideröle, Glycerin aus der Biodieselproduktion und Fettsäurerückstände aus der Fettsäureherstellung sowie der Pflanzenölverarbeitung untersucht werden. Weitere zu betrachtende Rohstoffe waren nicht essbares *Jatropha Curcas*-Öl sowie Algenöle.

Das Projekt war komplementär zu dem Vorhaben „Cracken“, Förderkennzeichen O3KB007, angelegt, welches auch in diesem Band beschrieben wird und die Umwandlung biogener Reststoffe und Koppelprodukte über katalytisches Cracken in flüssige Treibstoffe zum In-

halt hatte. Zusammengefasst zeigen beide Vorhaben die Potenziale sämtlicher auf katalytischem Cracken basierenden Verwertungsrouten für diese biogenen Einsatzstoffe auf und ermöglichen eine Gesamtoptimierung künftiger industrieller biobasierter Kraftstoff-/Brenngaserzeugung mit der untersuchten Konversionsroute.

Potenzialstudie

Substratpotenziale

Ergänzend zur auf S. 24 beschriebenen Substratpotenzialstudie des Vorhabens „Cracken“ wurden *Jatropha Curcas*-Öl („Jatrophaöl“) und Algenöle als Einsatzstoffe betrachtet.

Jatrophaöl ist zu 30-35 % im Samen der *Jatropha Curcas*-Pflanze enthalten und kann durch chemikalische oder physikalische Extraktion gewonnen werden. Pro Hektar und Jahr können mehr als 2 t Pflanzenöl gewonnen werden. Im Jahr 2008 wurde *Jatropha Curcas* weltweit auf 936.000 ha vorwiegend zu Versuchszwecken angebaut und geerntet, woraus sich theoretisch eine weltweite Produktion von ca. 1,8 Mio. Tonnen Jatrophaöl ergibt. Seine bedeutendste Anwendung besteht in der direkten Verwendung als Brennstoff oder in der indirekten Verwendung als Treibstoff durch Umesterung zu Biodiesel. Im Jahr 2008 wurden 49 % der gewonnenen Samen zu Biodiesel weiterverarbeitet [7].

Der Preis für 1 kg lag 2008 je nach Anbaugebiet zwischen 0,1 und 1 US \$, wobei in Ausnahmefällen ein Höchstpreis von bis zu 3 US \$/kg ermittelt werden konnte [7]. Der Preis des Öls ist von vielen Faktoren abhängig und volatil; 2012 lag er zwischen 0,47 (Minimum Lateinamerika) und 1,9 (Maximum Afrika) US \$/kg [8].

Algen sind aquatische, Photosynthese betreibende Lebewesen. In Abhängigkeit von der Spezies und den Bedingungen können Algen ein sehr großes Rohstoffreservoir unterschiedlichster Fettsäuren anlegen [9]. Für die technische Nutzung wird das energiehaltige Substrat unter Lösemittelsatz aus der Algentrockenmasse extrahiert.

In China, Indien, den USA, Myanmar (Birma) und Japan werden jährlich ca. 3.000 t Trockenmasse der Algenart *Spirulina*, in Deutschland, Taiwan und Japan ca. 2.000 t Trockenmasse der Art *Chlorella* verwertet. Hauptanwendungsbereiche sind dabei die Nahrungs-, Tiernahrungs- und Kosmetikproduktion. Der Preis pro kg Trockenmasse beträgt dafür ca. 36 € [10]. Die Produktionskosten von Algen liegen in unseren Breiten je nach Herstellungsverfahren zwischen ca. 4.000 bis 6.000 €/t Trockenmasse [11]. Zusätzlich dazu haben Standortfaktoren wie die Verfügbarkeit von Land und Wasser, klimatische Rahmenbedingungen, der Wasserverbrauch, Art der CO₂- und Nährstoffquelle, ggf. Transporte und bestehende Infrastrukturleistungen am Standort einen starken Einfluss auf die Produktionskosten [12]. Neben der Produktion von Algenbiomasse verursacht die Extraktion von Algenölen bis zu ca. 40 % der Gesamtkosten der Algenölproduktion [12]. Die „National Algal Biofuels Technology Roadmap“ [13] prognostiziert, dass durch Steigerung der biologischen Produktivität spezieller Algenspezies und durch die Entwicklung vollständig integrierter Produktionssysteme Biotreibstoffe aus Algen bei ca. 100 \$ pro Barrel wirtschaftlich konkurrenzfähig werden könnten.

Marktpotenziale und Anwendungsgebiete

Stationäre Erdgasverbraucher stellen ihre Apparate auf die Brenngaseigenschaften des im lokalen Netz verfügbaren Erdgases ein. Bei der Einspeisung von Biomethan ins Erdgasnetz werden durch Beimischung von Flüssiggas (LPG) und/oder Luft die Brenngaseigenschaften des lokal verwendeten Erdgases eingestellt.

Derzeitig werden für die Nutzung von Biomethan aus ökologischer und ökonomischer Sicht verschiedene Verwertungspfade gesehen; der Einsatz von LPG ist bei allen Verwendungspfaden insbesondere für eine Anpassung des Brennwertes von Bedeutung:

- Verwertung in KWK-Anlagen mit hoher Wärmenutzung, Vergütung der eingespeisten Elektroenergie nach Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) [14]
- Verwendung zur Beimischung zu Erdgas im Wärmemarkt („Grünasprodukte“)

Alternativ zur LPG-Gewinnung kann die Zumischung der gesamten gewonnenen Gasfraktion, gegebenenfalls nach Methanisierung des CO-Anteils und CO₂-Abtrennung, ein gangbarer Weg zum Biomethanupgrading sein.

Ein weiterer wichtiger Absatzmarkt für biobasiertes LPG wird im Kraftstoffbereich zu suchen sein. Derzeit sind in Deutschland etwa 460.000 LPG-PKW zugelassen [15]. Der deutsche Verband Flüssiggas e. V. geht davon aus, dass 2015 mehr als eine Million Fahrzeuge in Deutschland mit LPG fahren werden [16]. Ein Vergleich der spezifischen CO₂-Emissionen je gefahrenen Kilometer (Well-to-wheel-Analyse) macht deutlich, dass mit fossilem Flüssiggas angetriebene PKW etwa gleichauf mit Dieselantrieben und ca. 11 % emissionsärmer als benzingetriebene PKW sind [17]. Der Einsatz biogenen LPGs in Fahrzeugen dürfte die Well-to-wheel-Bilanz von LPG-getriebenen PKW deutlich verbessern.

Experimentelle Untersuchungen

Methoden und Definitionen

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einer semikontinuierlichen Laboranlage mit 60 ml/h Feeddurchsatz durchgeführt. Bei den hier beschriebenen Versuchen kam als Katalysator eine gasaktivierte Kornaktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller („BET“) [18,19] von mehr als 1.100 m²/g zum Einsatz.

Zur Betrachtung der Ergebnisse werden „Energieausbeuten“ ζ_p für die einzelnen Produktfraktionen p unter Einbeziehung des Heizwertes H_i (früher als „unterer Heizwert“ H_u bezeichnet) und der als Zuström („Feed“) eingesetzten bzw. erhaltenen Massen m nach Gleichung (1) bestimmt; die Masse der erzeugten Gasphase wird dabei als Differenz aus den flüssigen Einsatzstoffen und den flüssigen und festen Produkten gebildet.

$$\zeta_p = \frac{m_p \cdot H_{i,p}}{m_{Feed} \cdot H_{i,Feed}} \quad (1)$$

Die Gasprodukte werden über einen Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeits- und Flammenionisationsdetektor (GC-WLD/FID) etwa halbstündig analysiert und die Ergebnisse beider Detektoren rechnerisch zu einer Gesamtanalyse zusammengefasst.

Die Bestimmung der Flüssigproduktkomponenten geschieht mittels eines Gaschromatographen mit massenspektrometrischem Detektor (GC-MS). Die Auswertung erfolgt anhand der 30 höchsten von insgesamt 300 bis 400 Signalen („Peaks“).

Umsetzung von Dekanterfett

Am Beispiel der Umsetzung von „Dekanterfett“, einem Fettsäurerückstand aus der chemisch-physikalischen Vorklämung eines Ölpflanzenverarbeiters aus der Verarbeitung von Rapsöl, Sonnenblumenöl, Kokosöl, Palmkernöl und Palmöl, wird gezeigt, wie sich die energetischen Ausbeuten der einzelnen Produktfraktionen durch Anpassen der Reaktionsbedingungen beeinflussen lassen. Wie Abbildung 1 verdeutlicht, führt die Erhöhung der Reaktortemperatur von 450 °C auf 475 °C, verbunden mit einer ersten Erhöhung der Verweilzeit ϑ im Katalysatorbett, bereits zu einem Anstieg der Energieausbeute des organischen Anteils OGP des Gasproduktes von 17 auf 43 %; eine weitere Anhebung der Verweilzeit erzielt eine weitere Steigerung der energetischen Gasausbeute auf 48 %. Da die erhöhte OGP-Bildung hauptsächlich durch sekundäres Cracken von flüssigen Zwischenprodukten geschieht, sinkt gleichzeitig die Energieausbeute des organischen Flüssigproduktes OLP von 72 auf 30 % ab.

Wie aus Abbildung 2 ersichtlich wird, bestehen die organischen Produktgasmoleküle zu ca. 85 % aus Alkanen, also gesättigten Kohlenwasserstoffen; nur ca. 15 Mol-% entfallen auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Alkene) Ethen und Propen. Im Gegensatz zur Katalyse im eigentlichen Sinn, bei welcher der Katalysator per Definition unverändert aus der Reaktion hervorgeht, findet beim katalytischen Cracken systemimmanent eine stetige Veränderung des Katalysators durch Zuwachsen der Poren statt. Die im Katalysator abgeschiedene Stoffmenge steigt mit der vermehrten Bildung von Gasprodukten an, wie Abbildung 1 verdeutlicht.

Die Aktivkohlekatalysatoren werden durch die Verkokung mit der Zeit inaktiv, können jedoch reaktiviert werden. Dies wird im Projekt „Cracken“ gezeigt (siehe S. 22ff).

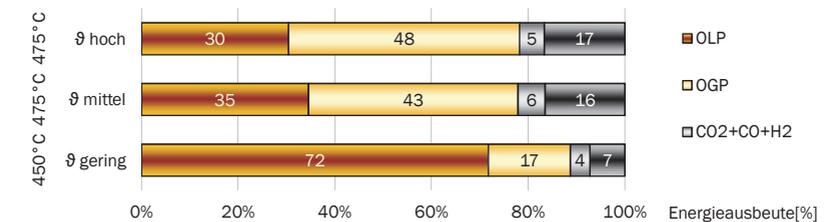


Abbildung 1: Energieausbeuten bei der Umsetzung von Dekanterfett an Aktivkohle, ϑ : Verweilzeit, OLP: Organisches Flüssigprodukt, OGP: Organischer Anteil des Gasproduktes

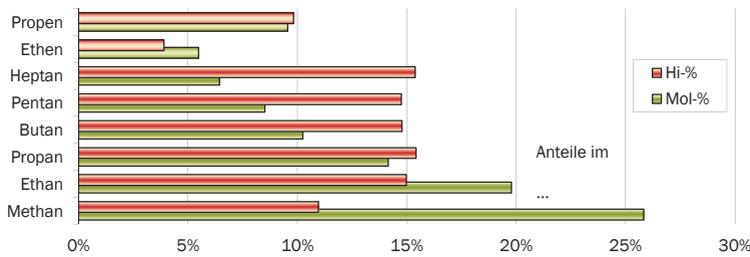


Abbildung 2: Anteile im organischen Teil der Gasphase (OGP) bei der Umsetzung von Dekanterfett an Aktivkohle, 475 °C, ϑ hoch: Heizwertanteile (Hi-%) und Mol-%

Die Addition der Anteile an Propan, Butan und Propen aus Abbildung 2 zeigt, dass diese LPG-Bestandteile zusammen auf 35 Mol-% und 40 Hi-% kommen. Bei einer Energieausbeute von 48 % für das OGP nach Abbildung 1 bedeutet dies, dass sich 19 % des Heizwertes des Einsatzstoffes in den LPG-Komponenten wiederfindet.

Umsetzung von *Jatropha Curcas*-Öl

Jatropha Curcas ist die „klassische“, nicht essbare, kraftstoffrelevante Ölpflanze. Die nachfolgend erläuterten Versuche wurden mit „Jatrophaöl“ aus indonesischer *Jatropha Curcas* bei 500 °C und geringer Verweilzeit ϑ im Reaktor durchgeführt. Als Katalysatoren wurden vergleichend Aktivkohle und ein Zeolith vom Typ HZSM-5 mit einer spezifischen Oberfläche („BET“) von ca. 400 m²/g eingesetzt.

Wie Abbildung 3 zeigt, ist von der Energieausbeute her gesehen die stärkste Produktfraktion beim Aktivkohlekatalysator das organische Flüssigprodukt OLP mit 55 %, während die Umsetzung an HZSM-5 zu 64 % im organischen Anteil des Gasproduktes führt. Bemerkenswert ist weiterhin, dass die Ablagerungen am zeolithischen Katalysator weniger als 25 % der Ablagerungen auf der Aktivkohle ausmachen.

HZSM-5 führt jedoch nicht nur zu mehr Gasprodukt als Aktivkohle, die Gaszusammensetzung ist auch eine komplett andere, wie Abbildung 4 anhand der Heizwertanteile (Hi-%) im organischen Teil der Gasphase (OGP) beider Versuche zeigt. Während bei Aktivkohle das aus Jatrophaöl gewonnene OGP in seiner Zusammensetzung dem aus Dekanterfett erzeugten und im Zusammenhang mit Abbildung 2 erläuterten OGP entspricht, ist die Verteilung beim Einsatz von HZSM-5 deutlich zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen hin verschoben. Während der Ethananteil gegenüber dem Aktivkohleversuch mit 9,7 Hi-% bereits mehr

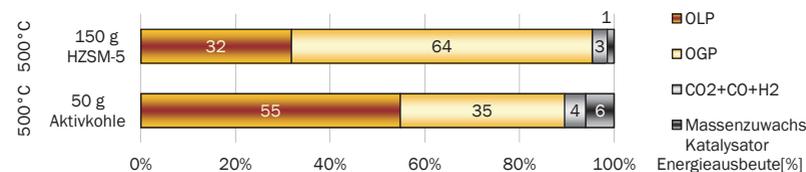


Abbildung 3: Energieausbeuten bei der Umsetzung von Jatrophaöl an Aktivkohle und HZSM-5, OLP: Organisches Flüssigprodukt, OGP: Organischer Anteil des Gasproduktes

als doppelt so hoch liegt, steigert Propen seinen Anteil um den Faktor 7 und macht bei dem Aktivkohleversuch 68 Hi-% des an HZSM-5 gewonnenen Produktes aus.

Kurzkettige Alkene sind technisch unter anderem als Rohstoffe zur Kunststoffherstellung (Polyethylen, Polypropylen) relevant. Damit eröffnet dieser Konversionspfad auch eine stoffliche Nutzung von nicht essbaren Pflanzenölen und Pflanzenölereststoffen.

Allerdings führt der Katalysatorwechsel zu Veränderungen nicht nur in der Zusammensetzung der Gasphase, sondern auch der Flüssigphase. Wie Abbildung 5 zeigt, bilden sich bei der für das katalytische Cracken recht hohen Reaktortemperatur von 500 °C in Summe bereits mehr als 30 Gew.-% Alkene und Aromaten, was das Produkt für die Anwendung im PKW- und LKW-Bereich nur begrenzt interessant macht. (Diesel- und Kerosinkraftstoffe lassen sich bevorzugt bei niedrigeren Temperaturen erzeugen; siehe hierzu beispielhaft die Ergebnisse zur Umsetzung von Havariefett im Vorhaben „Cracken“ ab S. 22 dieses Bandes). Das mit HZSM-5 erzeugte Produkt hingegen besteht zu 68 Gew.-% aus alkylierten Benzolen (Benzol, Toluol und Xylol wurden nicht gefunden). Damit empfiehlt sich die katalytische Decarboxylierung als mögliche Route zur Erzeugung der Aromatenfraktion für Luftfahrt-Düsentreibstoffe wie JET A-1, die erfahrungsgemäß einen Gehalt ab etwa 8 % benötigen, um das notwendige Quellen von Dichtungsmaterialien zu erzielen [20].

Umsetzung von Glycerin und Algenöl

Da Glycerin aus der Biodieselproduktion ein mengenmäßig bedeutsames Koppelprodukt der Pflanzenölverarbeitung darstellt, sollte untersucht werden, ob es mittels katalytischen Crackens zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden kann. Bereits beim Einsatz von Glycerin in Laborqualität wurde jedoch klar, dass sich weder an Aktivkohle noch an HZSM-5 als Katalysator auch nur annähernd für eine wirtschaftliche Umsetzung ausreichende Ausbeuten an organischem Gasprodukt erzeugen lassen – die OGP-Ausbeuten bewegen sich zwischen 6 und 11 Massen-%. Wie schon bei der Umsetzung von Jatrophaöl bestand der organische Anteil des Gasproduktes beim Einsatz von HZSM-5 in erster Linie aus Propen und Ethen – jedoch mit kaum nennenswerten Ausbeuten bezüglich des eingesetzten Glycerins. In der organischen Produkt-Flüssigphase finden sich bei beiden Katalysatoren in erster Linie Phenole, Furane und polycyclische Aromaten, so dass auch hieraus kaum eine Wertschöpfung zu ziehen sein wird.

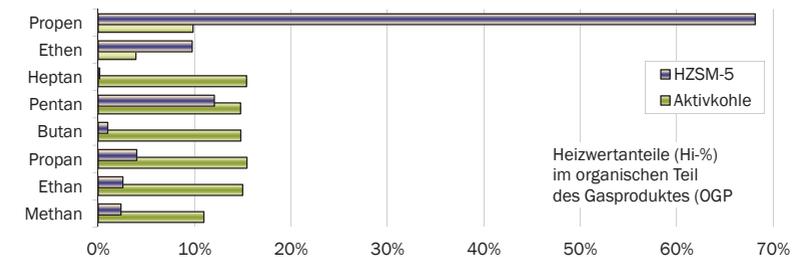


Abbildung 4: Heizwertanteile (Hi-%) im organischen Teil der Gasphase (OGP) bei der Umsetzung von Jatrophaöl an Aktivkohle und HZSM-5

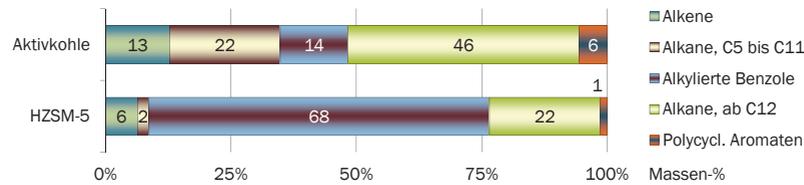


Abbildung 5: Zusammensetzung der organischen Flüssigphase (hochgerechnet aus den 30 stärksten GC-MS-Peaks) bei der Umsetzung von Jatrophaöl an Aktivkohle und HZSM-5

Algenöl wurde exemplarisch als Cosubstrat zu Rapsöl auf seine Eignung zum katalytischen Cracken hin untersucht. Rapsöl als natürliches, unbenutztes Pflanzenöl wurde gewählt, um eine höhere Reproduzierbarkeit der Versuche zu gewährleisten, als dies beim Einsatz von Alt fetten der Fall wäre. Als Algenöl kam mit Ethanol extrahiertes Öl einer *Chlorella*-Grünalge zum Einsatz; die Extraktionslösung wurde vakuumfiltriert und das Filtrat bis zur Grenze der Fließfähigkeit eingedampft. Ein Gemisch aus 80 Gew.-% Rapsöl und 20 Gew.-% Algenöl wurde schließlich bei 450 °C an Aktivkohle umgesetzt; als Referenz wurde ein identischer Versuch mit reinem Rapsöl durchgeführt.

Durch die Beimischung des Algenöls wurde in erster Linie die Ausbeute am organischem Anteil des Gasproduktes um ca. 20 % (vier Prozentpunkte) erhöht, was vor allem auf eine verstärkte Produktion von Methan, Ethan, Ethen und Propan zurückzuführen war. Die schwereren Gase Propan, Butan, Pentan und Heptan wurden deutlich weniger beeinflusst. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass ein Co-Feed von Algenöl zu Pflanzenölen für das katalytische Cracken prinzipiell möglich erscheint.

Verfahrensentwicklung

Ausgehend von den Laborergebnissen wurde ein Prozess auf Grundlage der Parameter einiger besonders vielversprechender Versuche mit Dekanterfett und Jatropha Curcas-Öl konzipiert. Ein detailliertes Fließbild des Prozesses mit allen Stoff- und Energieströmen wurde erstellt und am Beispiel von Dekanterfett unter verschiedenen Bedingungen mit der Fließbildsimulation *ASPEN Plus*® simuliert. Für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kommt demnach der Energieintegration durch Wärmeverschlaltung eine zentrale Rolle zu. Es konnte gezeigt werden, dass sich als Indiz für die erste Beurteilung einer Aktivkohle hinsichtlich ihrer Eignung für das katalytische Cracken Größen anbieten, welche die Mikroporen und die kleinen Mesoporen, also einen Porenradiusbereich von 0,2 bis etwa 3,4 nm beschreiben. Die spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller ist hier eine geeignete Größe, da sie den gesamten relevanten Bereich abbildet und zudem für viele Aktivkohlen in den Datenblättern verfügbar ist.

Auch wenn sich das katalytische Cracken biobasierter Fette und Öle zur Realisierung in dezentralen Anlagen eignet, bringt die Integration in eine Raffinerie oder ein anderes, entsprechend ausgerüstetes technisches Umfeld doch deutliche Kostenvorteile mit sich.

Die Untersuchungen legen nahe, dass eine Wirtschaftlichkeit bei der Gasproduktzerzeugung durch katalytisches Cracken nur in Kopplung mit einer deutlichen Wertschöpfung aus der flüssigen organischen Phase zu erzielen sein wird.

Klimawirkung

Das von der Programmbegleitung des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassennutzung“ herausgegebenen Methodenhandbuchs vom Dezember 2011 [31] diente als Grundlage für die Bestimmung der Treibhausgasbilanz. Als Bezugssystem diente die Anlage zum gasphasenoptimierten katalytischen Cracken biobasierter Öle mit Dekanterfett als Input, wie sie ausgehend von dem in Abbildung 1 gezeigten Versuch „475 °C, 9 mittel“ mit Dekanterfett unter *ASPEN Plus*® entwickelt wurde. Die Regenerierung der Aktivkohle (siehe S. 27 des vorliegenden Bandes) fand dabei Berücksichtigung.

Als Zielprodukt wurde die simultane Erzeugung von 30 Gew.-% OGP (organischer Anteil des Gasproduktes, gerechnet als reines Propan) und 70 Gew.-% OLP (organisches Flüssigprodukt, gerechnet als 67 % Diesel und 33 % Benzin) angesetzt. Gegenüber fossilem Propan Benzin und Dieselkraftstoff konnten nachgewiesen werden:

- Mindesteinsparung 59 g CO_{2e} (CO₂-Äquivalente)/MJ Produkt entsprechend einer CO_{2e}-Reduktion um 77 %
- Einsparung bei voller Energieintegration: 77 g CO_{2e}/MJ Produkt entsprechend einer CO_{2e}-Reduktion um 97 %

Der Einsatz von Reststoffen als Substrate gewährleistet zudem, dass

- keine Tank-Teller-Problematik und
- kein Rückgriff auf sozial bedenkliche Rohstoffproduktionen

zum Tragen kommen.



Literaturverzeichnis

- [1] Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz - EEG) vom 25. 10. 2008 (BGBl. I S. 2074), in der Fassung nach Änderung 22.12.2003 (BGBl. I S. 3074).
- [2] Vom Bundeskabinett am 20.08.07 auf einer Klausursitzung beschlossenes „Klima- und Energiepaket“, welches die Eckpunkte für ein „Integriertes Energie- und Klimaprogramm“ (IEKP) beschreibt.
- [3] Verordnung zur Änderung der Gasnetzanschlussverordnung, der Gasnetzentgeltverordnung, der Anreizregulierungsverordnung und der Stromnetzentgeltverordnung vom 25. Juli 2005 (BGBl. I S. 2210), in der Neufassung vom 3. September 2010 (BGBl. I S. 1261).
- [4] DVFG Deutscher Verband Flüssiggas e. V. (Hrsg.), Jahresbericht 2010. URL: http://www.dvfg.de/cms/media/dvfg_jahresbericht_2010.pdf (Stand: 02.03.2013).
- [5] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena) (Hrsg.), Biogaseinspeisung in Deutschland. URL: <http://www.biogaspartner.de/einspeiseatlas/projektliste-deutschland.html> (Stand 10.01.2012).
- [6] FP6 Co-op.Res.Proj.018109 „GREASOLINE“. URL: <http://publica.fraunhofer.de/documents/N-83267.html> (Stand: 13.02.2013).
- [7] The Global Exchange for Social Investment (GEXSI): Global Market Study on Jatropha. Final Report. Prepared for the World Wide Fund for Nature (WWF). 2008.
- [8] Zelt, T.: Jatropha – Current Market Developments. Lecture, World Biofuels Markets – Energy Crop Panel Rotterdam, March 13, 2012.
- [9] Siron, R.: Mar. Ecol. Prog. Ser. 55 (1989), S. 95-100.
- [10] Brennan, L.; Owende, P.: Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010), S. 557-577.
- [11] Norsker, N.-H.; Barbosa, M. J.; Vermuë, M. H.; Wijffels, R. H.: Microalgal production – A close look at the economics. In: Biotechnology Advances Vol. 29.1 (2010), S. 24-27.
- [12] Frost&Sullivan (Hrsg.): World Algae Biofuels Market – Strategic Assessment, 2010.
- [13] Department of Energy (DOE): National algal biofuels technology roadmap. U.S. Department of Energy (DOE), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program, 2010.
- [14] EEG 2010: [1], zuletzt geändert durch das Gesetz vom 11.08.2010 (BGBl. I S. 1170).
- [15] Kraftfahrt-Bundesamt (Hrsg.): Der Fahrzeugbestand im Überblick am 1. Januar 2011 gegenüber 1. Januar 2010.
- [16] DVGF – Deutscher Verband Flüssiggas e. V. (Hrsg.): Start der Umweltinitiative „Autogas-Wald“. Ein Baum für jedes flüssiggasbetriebene Fahrzeug. Pressemitteilung 01.04.2008.
- [17] Wiedemann, H. K.: Kohlenstoffdioxidemissionen von gasbetriebenen Personenkraftfahrzeugen mit allgemeiner Betriebslaubnis oder EU-Typgenehmigung. TÜV Saarland (Hrsg.), 2005.
- [18] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: Journal of the American Chemical Society, 2, 1938, 60, S. 309-319.
- [19] Deutsches Institut für Normung (Hrsg.): DIN 66131 (Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach Brunauer, Emmett und Teller). Beuth Verlag, Berlin, 1993.
- [20] IATA (Hrsg.): International Air Transport Association (IATA), Annual Report 2012.
- [21] Thrän, D.; Pfeiffer, D. (Hrsg.): Methodenhandbuch Stoffstromorientierte Bilanzierung der Klimagaseffekte (Schriftenreihe des BMU-Förderprogramms „Energetische Biomassenutzung“, Band 04), Leipzig 2011. – ISSN 2192-1806



Optimierung des Downstream-Processing innerhalb der fermentativen Herstellung von Biokraftstoffen

Saskia John, Viviane Dujardin, Norbert Rübiger

Vorhaben: Optimierung des Downstream-Processings innerhalb der fermentativen Herstellung von Biokraftstoffen. Koordination, Durchführung & Auswertung von Versuchen zur Aufreinigung von Biokraftstoffen mittels eines innovativen Membranverfahrens

FKZ-Nr.: 03KB030

Laufzeit: 01.10.2009 – 31.03.2011

Zuwendungssumme: 133.276 €

Koordination:

Universität Bremen, Institut für Umweltverfahrenstechnik
Prof. Dr. Ing. Norbert Rübiger
Leobenerstr. UFT R0220, 28334 Bremen

www.iuv.uni-bremen.de

Projektpartner, intern:

Universität Bremen
Keramische Werkstoffe und Bauteile/Advanced Ceramics
Prof. Dr.-Ing. Kurosch Rezwan
Am Biologischen Garten 2, 28359 Bremen

Kontakt:

Prof. Dr.-Ing. Norbert Rübiger (Projektleiter)
 Telefon: +49 (0)421 218 63331
 E-Mail: raebiger@iuv.uni-bremen.de

Dipl.-Ing. Viviane Dujardin (Projektkoordinatorin)
 Telefon: +49 (0)421 218 63339
 E-Mail: Dujardin@iuv.uni-bremen.de

Viviane Dujardin (Projektkoordinatorin):

Zukunftsfähige Verfahren zur Produktion der 2. Generation von Biokraftstoffen verlangen nach Innovationen, die ein Höchstmaß an Energieeffizienz der Verfahren sicherstellen. Mit der Vorwärtsosmose als neuem Verfahrensschritt in der Produktaufreinigung eröffnet sich hierfür ein enormes Potenzial zur prozessintegrierten Energieeinsparung. Für die zukünftige Umsetzung des Verfahrens ist ein Entwicklungsschub bei den Membranmaterialien erforderlich, um die bereits jetzt absehbare Wirtschaftlichkeit der Vorwärtsosmose zeitnah zu verifizieren.



Viviane Dujardin und Saskia John

Zusammenfassung

Eine ökonomische und ökologische Produktion von Biokraftstoffen stellt die Grundlage für eine nachhaltige Energiewende im Verkehr dar. Das Erreichen dieser Ziele hängt, neben der Rohstoffwahl, maßgeblich von der Effizienz der Produktionsverfahren zur Herstellung von Bioalkoholen ab. Hier weist die Produktaufreinigung Entwässerung mit derzeit eingesetzten, thermisch basierten Technologien (Destillation) einen enormen Energiebedarf auf. Durch den Einsatz innovativer Verfahren kann dieser Energiebedarf nachhaltig gesenkt und damit das CO₂-Einsparpotenzial besser ausgeschöpft werden. Das im Weiteren vorgestellte Verfahren der Vorwärtsosmose wurde hinsichtlich der Eignung zur Entwässerung von Bioalkoholen untersucht. Die Vorwärtsosmose bedient sich als Triebkraft des chemischen Potenzials zwischen zwei in der Molarität (Konzentration) unterschiedlichen Prozessströmen. Hierdurch kann weitgehend auf zusätzliche, vor allem CO₂-relevante thermische Energie verzichtet werden. Die Untersuchungen dieses simplen, jedoch noch in der Entwicklungsstufe befindlichen Verfahrens zeigen ein hohes Potenzial für eine CO₂-Einsparung (fossile Referenz) von 550 kg pro m³ Endprodukt auf. Die Untersuchungen bezüglich der Umsetzbarkeit des Verfahrens weisen jedoch auf einen Entwicklungsbedarf bei den Membranmaterialien hin.

Hintergrund und Zielstellung

Im Bericht 2012 zur Nachhaltigkeitsstrategie der Bundesregierung gelten Biokraftstoffe nur dann als „nachhaltig hergestellt, wenn sie – unter Einbeziehung der gesamten Herstellungs- und Lieferkette – im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen in einem ersten Schritt mindestens ein Drittel (35 %) an Treibhausgasen einsparen (ab 2017 dann 50 %) und dafür keine schützenswerten Flächen umgebrochen oder abgeholzt wurden“ (BMLEV/1). Trotz der existierenden Zielkonflikte zwischen Biokraftstoffen aus NawaRo und Nahrungsmittelanbau oder der Nutzung von Biokraftstoffen und der Motorenverträglichkeit wird es langfristig, bedingt durch eine stetige Verknappung der fossilen Reserven und gemäß der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie, unumgänglich sein, fossile Kraftstoffe in größerem Umfang durch erneuerbare Energieträger zu ersetzen. Hierdurch ergeben sich für die verschiedenen Biokraftstoffe, welche im Rahmen der Klimaschutzinitiative zumeist auf Biodiesel, Bioethanol und Biomass-to-Liquid (BtL) fokussiert sind, unterschiedlich gewichtete Optimierungspotenziale zum Erreichen der Nachhaltigkeitskriterien (vgl. Abbildung 1).

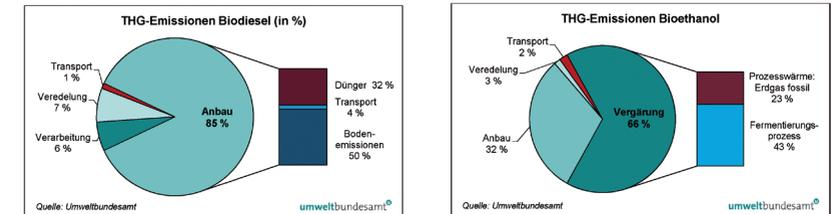


Abbildung 1: Zuordnung der Treibhausgasemissionen in der Biokraftstoffproduktion, Quelle: Umweltbundesamt Österreich

Fermentativ hergestellten Bioalkoholen (Ethanol, Methanol, Butanol) ist, unabhängig vom Substrat, ein weitgehend übereinstimmendes Prozessschema gemein, welches sich in drei wesentliche Stufen unterteilen lässt und aus technischer Sicht i.d.R. mit standardisierten Verfahren, sog. „Unit-Operations“, betrieben wird. Die Prozessschritte umfassen wie folgt (vgl. z.B. Ni und Sun 2009):

1. Rohstoffaufschluss, um die Bioverfügbarkeit der Inhaltstoffe für die Fermentation sicherzustellen. Hier ergeben sich Einsparpotenziale, z. B. durch Optimierung der Zerkleinerungsverfahren und/oder durch die Wahl der Chemikalien sowie Prozessparameter (z. B. Druck, Temperatur).

2. Fermentation, in welcher der Rohstoff in das Zielprodukt mithilfe von Mikroorganismen umgewandelt wird. Das Optimierungspotenzial ergibt sich weitgehend aus der Verbesserung biotechnologischer/mikrobiologischer Verfahren zur gezielten Optimierung des Metabolismus bei den Umwandelungsschritten vom Substrat zum Produkt (z. B. Genetic Engineering), speziell vor dem Hintergrund einer Anwendung von Mischsubstraten.

3. Downstream-Processing/Produktabtrennung und -aufbereitung zur Abtrennung des Produktes aus dem Fermentationsprozess und der Fermentationsbrühe (Wasser) und ggf. Fraktionierung der verschiedenen Produkte (z. B. Aceton- Butanol- Ethanol-Gemisch). Dieser Prozessschritt ist bei derzeit in Betrieb befindlichen Anlagen ein energieintensiver Schritt, da die Abtrennung und Aufbereitung i.d.R. nicht ohne thermische Trennverfahren (Rektifikation/Destillation) auskommt. Hier bietet sich für zukünftige Konzepte und auch für bestehende Anlagen oft ein hohes Einsparpotenzial.

Für fermentativ hergestellte Biokraftstoffe gilt über das Nachhaltigkeitskriterium hinaus auch die Motorenverträglichkeit als Anforderung (Rakopoulos et al. 2011). Derzeit gelten für gängige Otto-Motoren lediglich 10 % Beimischung von Ethanol zum fossilen Kraftstoff als vertretbar. Höhere Beimengungen werden im Bundesgebiet bzw. in europäischen Automobilen aufgrund der möglichen Schäden an Dichtungen und Leitungen sowie der hygroscopischen Eigenschaften von Ethanol nicht als technisch vertretbar anerkannt. Fermentativ hergestelltes Butanol kann hier eine Alternative darstellen, da diesem eine bessere Motorenverträglichkeit nachgesagt wird, es mit Wasser kaum mischbar ist sowie einen höheren Energieinhalt aufweist als Ethanol.

In Hinblick auf die beiden als Kraftstoff gut geeigneten Bioalkohole Butanol und Ethanol (bzw. deren Derivate n-Butanol und ETBE) besteht aus technischer Sicht innerhalb des Downstream-Processings ein hohes Optimierungspotenzial – sowohl in ökologischer, klimarelevanter Hinsicht als auch aus ökonomischer Sicht (Bettien et al. 2008). In diesem Schritt müssen, je nach Verfahrensvariante, zwischen 40 Vol.-% und 90 Vol.-% Wasser von den verhältnismäßig geringen Konzentrationen des Produktes in der Fermentationsbrühe abgetrennt werden. Die üblichen Verfahren Destillation und Rektifikation erfordern daher ein großes Wärmeaufkommen, um vor allem Wasser auf Temperaturen bis zu annähernd 100 °C (je nach Produkt und Verfahren) zu erhitzen. Hier ansetzend wurde im Rahmen des durchgeführten Projektes ein Weg gesucht, eine Entwässerung ohne zusätzliche Wärmezufuhr zu erreichen, die ggf. prozessintegriert und stoffstromoptimiert umgesetzt werden kann.

Stand der Technik und Grundlagen der Vorwärtsosmose

Als Stand der Technik des Downstream-Processings von Bioalkoholen, welcher sich derzeit in der überwiegenden Zahl der errichteten Anlagen befindet, ist hier die Rektifikation/Destillation zu nennen (vgl. Ni und Sun 2009, Bettien et al. 2008). Da Alkohole mit Wasser ein sogenanntes azeotropes Gemisch bilden, ist dieses thermisch nur unter hohem Aufwand zu trennen, weil bei der Verdampfung die Zusammensetzung des Dampfes der Zusammensetzung der Flüssigkeit weitgehend entspricht (vgl. Xiu et al. 2005, Wingren et al. 2008). In der Regel werden daher Schlepptmittel zugegeben, welche in einem letzten Schritt als ein heteroazeotropes Gemisch in einer Rektifikation getrennt werden.

An der Verbesserung der Effizienz des Fermentationsprozesses sowie dem Downstream-Processing wird intensiv geforscht und es werden umfangreiche Konzeptstudien für die zukünftige Anlagentechnologie erarbeitet (vgl. Wagner et al. 2012, Kranvanja et al. 2012). In diesem Zusammenhang wurde das Gasstrippen als effizienter Prozessschritt zur Ver-

besserung der Energiebilanz vorgeschlagen (vgl. Qureshi und Blaschek 2001, Ezeji et al. 2007). Dabei wird ein nicht wassergesättigter Gasstrom während der Fermentation durch den Reaktor geleitet und mittels Wärmetauscher das kondensierfähige Gemisch abgetrennt. Das Kondensat besteht dann aus nahezu reinem Wasser und dem entstandenen Bioalkohol, der auf diese Weise kontinuierlich aus dem Fermenter abgeführt werden kann. Neben dem Vorteil der kontinuierlichen Abtrennung ermöglicht das Gasstrippen einen stetigen hohen Yield an Bioalkoholen in der Fermentationsbrühe, ohne einen für die Mikroorganismen hemmenden bzw. toxischen Wert zu überschreiten und den Produktionsprozess zum Erliegen zu bringen. Das so gewonnene Gemisch aus reinem Wasser und Bioalkohol (im Weiteren „Primärproduktstrom“) kann anschließend den üblichen thermischen Trennprozessen zugeführt werden.

Mit dem Ziel, die energetisch aufwändigen Trenntechniken durch alternative Verfahren zu ersetzen, bietet sich durch den Einsatz des Gasstrippens eine bisher in diesem Produktionsumfeld noch nicht etablierte Verfahrensvariante, die Vorwärtsosmose an, welche das osmotische Potenzial zwischen dem vergleichsweise reinen Wasser und einer hochmolaren Lösung auszunutzen soll. Als hochmolare Lösung kann hierbei als Szenario optional ein üblicherweise dem Fermentationsprozess zugeführter Nährsalzstrom (als Konzentrat) bzw. die Substratzufuhr dienen. Hierdurch lässt sich das Prinzip der Vorwärtsosmose mit Hilfe selektiv wirkender Membranen zur Entwässerung des Primärproduktstromes einsetzen.

Derzeitig ist die Vorwärtsosmose in größerem Umfang und Maßstab als Trennverfahren in der Entwässerung von Biopolymerlösungen und in der Medizin bekannt (vgl. Cath et al. 2006), jedoch aufgrund der doch deutlich anderen Anwendung und Prozessführung leider nicht ohne Weiteres auf die Bioalkoholproduktion übertragbar. Die in der Bioalkoholproduktion vorliegenden Molekülgrößen, Einsatzstoffe und Betriebsparameter stellen hinsichtlich der entstehenden osmotischen Drücke völlig andere Anforderungen an die verwendeten Materialien und Anlagentechnik. Das Prinzip der Vorwärtsosmose (vgl. Abbildung 2) basiert auf dem Ausgleich des chemischen Potenzials und den damit zusammenhängenden Konzentrationen an einer semipermeablen Membran. Hierfür wird eine gering konzentrierte Lösung (z. B. Ethanol-Wasser) des Zielproduktes über eine semipermeable Membran, die idealerweise nur für die eingesetzten Lösungsmittel (im Allgemeinen Wasser) permeabel ist, mit einer hochkonzentrierten Salzlösung (z. B. Konzentrat der Nährsalzzufuhr) in Kontakt gebracht. Das Lösungsmittel durchtritt die Membran in die Richtung der höher konzentrierten (Salz-)Lösung. Das heißt, dass das Lösungsmittel (Wasser) der niedermolaren (Ethanol-Wasser-)Lösung entzogen wird.

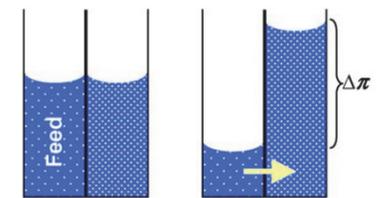


Abbildung 2: Funktionsprinzip der Vorwärtsosmose; Links: zu Beginn des Prozesses, Rechts: nach Erreichen des Gleichgewichts, Quelle: (Cath et al. 2006)

Gemäß Abbildung 2 kann der durch den Lösungsunterschied bestehende osmotische Druck über z. B. die geodätische Druckhöhe ermittelt werden, wobei laut *van 't Hoff'schem* Gesetz der Druck für niedermolare Lösungen gemäß

$$\Delta\pi = -i_{diss} \cdot \Delta c \cdot R \cdot T \quad (1)$$

aus der Lösungskonzentrationsdifferenz ermittelt werden kann, welcher mit dem chemischen Potenzial korrespondiert. Für höher konzentrierte Lösungen bzw. für Lösungen, welche aus mehreren Komponenten bestehen, können die Wechselwirkungen der Moleküle nicht mehr vernachlässigt werden, wodurch sich für konstante Temperatur- und Druckverhältnisse und unter Vernachlässigung der Mischungseffekte der gelösten Stoffe untereinander dann aus dem thermodynamischen Gleichgewicht der osmotische Druck gemäß

$$\Delta\pi = -\frac{\sum_{j=1}^N \Delta c_j \cdot \ln a_j}{V} \cdot R \cdot T \quad (2)$$

berechnen lässt. Der sich über die Konzentrationsdifferenz einstellende osmotische Druck soll im Weiteren zur Entwässerung des Primärproduktstromes nach Gasstripping von fermentativ hergestellten Bioalkoholen genutzt werden, indem der Primärproduktstrom mit einer höherkonzentrierten Lösung (z. B. Kochsalz als Nährsalzersatz) über eine semipermeable Membran in Kontakt gebracht wird. Innerhalb der hier projektierten Anwendung kann dieser Druck als „Sogwirkung“ für den wässrigen Anteil der gestrippten, kondensierten Fermentationsbrühe, dem Primärproduktstrom, verstanden werden. Hierbei kommen vornehmlich Membranen zum Einsatz, die im Allgemeinen dem Prinzip des Lösungs-Diffusions-Modells entsprechen (vgl. hierzu Umkehrosomosemembranen). Als Bioalkohole werden gemäß der übergeordneten Zielstellung sowohl Butanol- als auch Ethanol-Wasser-Mischungen als Zielsystem vorgesehen. Dabei weist Butanol einen Vorteil hinsichtlich der Abtrennung auf, da nach Überschreiten einer Konzentration von ca. 9-10 Vol.-% Butanol (in Wasser) eine Phasentrennung auftritt. Hierdurch könnte zukünftig eine sehr effiziente Abtrennung fermentativ hergestellten Butanols, überdies nach vergleichsweise geringerem volumetrischen Wasserentzug als bei Ethanol, erreicht werden. Grundsätzliche Untersuchungen der Vorwärtsosmose und hierfür geeigneter Membranen, speziell auch für den Bereich der Bioalkoholaufräumung, wurden bisher in der Literatur nicht aufgeführt.

Untersuchungen von

- Membranmaterialien
- Verfahrensführung,

auf die sich zur Abschätzung der „Machbarkeit“ und auch hinsichtlich Energiebedarf, Kostenabschätzung und Nachhaltigkeit bezogen werden kann, sind daher zu erarbeiten.

Untersuchungen und Ergebnisse

Membranmaterialien

Die Umsetzbarkeit der Vorwärtsosmose in der Entwässerung von Primärproduktströmen hängt ganz wesentlich von der Eignung der eingesetzten Membranen ab. Es müssen Salze und Bioalkohole zurückgehalten werden bei gleichzeitig möglichst hohem transmembranen Wasserflux. Der sich im Zuge des Verfahrens aufbauende, transmembrane osmotische Druck ist in der Regel sehr hoch in Abhängigkeit von der Molarität des eingesetzten Osmosemittels (Konzentration der Salzlösung) und kann z. B. rund 40 bar für 1 Mol/L = 58,5 g/L NaCl (Kochsalz) betragen (Cath et al. 2006). Übliche, am Markt erhältliche Umkehrosomosemembranen sind auf einen hohen Salzurückhalt sowie hohen Wasserfluss entgegengesetzten osmotischen Potentials ausgelegt; entsprechend sind die Membranen mit hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften auf den jeweilig ausgerichteten Membranflächen (Retentat-/Permeatseite) ausgerüstet. Diese Eigenschaften und die insgesamt bei der Umkehrosomose auf das Membranmaterial wirkenden, im Vergleich geringeren mechanisch wirksamen Druckdifferenzen (zwischen Retentat- und Permeatseite) korrespondieren nicht in jedem Fall mit denen, die für die Vorwärtsosmose gefragt sind. Membranen, die in der Enzymtawässerung eingesetzt werden, sind für den Rückhalt größerer Moleküle entwickelt und können daher eher den Porenmembranen als den hier erforderlichen Lösungs-Diffusionsmembranen zugerechnet werden. Vorwärtsosmosemembranen für die hier geplante Anwendung sind derzeit nicht bekannt und könnten hinsichtlich des Anforderungsspektrums eher in dem Bereich der auch überwiegend noch in Entwicklung befindlichen Osmosekraftwerke gesucht werden. Hierfür waren jedoch am Markt zu Projektbeginn keine spezifizierten Membranen ausgewiesen. Dies erforderte zunächst ein umfangreiches Membranscreening für den Einsatz in der Vorwärtsosmose beim Downstream-Processing von Bioalkoholen.

Um die Funktionalität verschiedener Membranmaterialien quantifizierbar, reproduzierbar und vergleichbar zu testen, wurde in umfangreichen Ausfertigungsversuchen ein Memb-

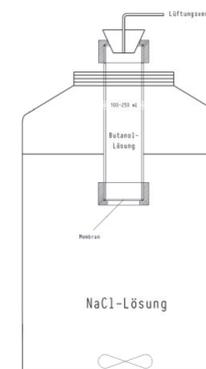


Abbildung 3: Prinzipskizze des Membranteststandes als Laborapparatur und als finale Ausführung mit angepassten Glasschliff und Spanning für Membranaufnahme

ranteststand im Labormaßstab entwickelt, wie als Schema in Abbildung 3 dargestellt. Wesentliche technische Hürden waren hierbei zunächst die Vorgaben zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit (z. B. identisch freie Membranfläche) auf das Abdichten durch Kleben zu verzichten und allein durch Flächenpressung eine Abdichtung für hohe transmembrane Drücke, >30 bar, und auch für die teilweise lösungsmittelähnlichen Eigenschaften des vorgelegten Primärproduktstromes zu erreichen. Die üblichen Flanschverbindungen erwiesen sich als unzuverlässig. Final konnte nur eine speziell angefertigte Glasschliffaufnahme für die Membranen mit Spannringverschluss reversibel und reproduzierbar die Anforderungen erfüllen.

Prinzipiell wurde für die Membranscreeningversuche jeweils eine Membran mit Dichtung in die Aufnahme eingespannt. Im Glasrohr, welches mit einer Füllstandskalibrierung versehen war, wurde eine 7 %-ige Butanollösung vorgelegt (vollständige Mischung) und senkrecht in einen Behälter mit einer Salzlösung (Osmosemittel) eingetaucht, so dass sich die Membran geringfügig unterhalb der Oberfläche der Salzlösung befand. Als Parameter wurden Konzentrationen von etwa 200-300 g/l NaCl auf der Seite des Osmosemittels vorgelegt. Die Salzlösung wurde mittels Magnetrührer leicht durchmischt, um örtlich eine Verdünnung der Salzlösung in unmittelbarer Membrannähe aufgrund durchströmenden Wassers zu verhindern und eine Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen unabhängig von der Verfahrensfunktionalität zu gewährleisten. Generell wurde das Volumen des Osmosemittels gegenüber der vorgelegten Butanol-Wasser-Lösung groß gehalten, um Effekte der Verdünnung auf der Salzseite für die Voruntersuchungen vernachlässigen zu können. Durch Osmose (ohne mechanische Druckbeaufschlagung im offenen System) zwischen der niedermolekularen Butanollösung und dem hochmolekularen Osmosemittel (Salzlösung 200-300 g/l) wurde eine Abreicherung der wässrigen Phase auf der Seite der Vorlage erreicht, d. h. Butanol wurde aufkonzentriert – idealerweise bis zum Erreichen der Phasentrennung bei ca. 9 Vol.-% (vgl. Abbildung 4). Die Butanolkonzentration in der Vorlage wurde mittels Refraktometer, die Salzkonzentration in dem Osmosemittel sowie der Vorlage mittels Leitfähigkeitsmessung ermittelt. Insgesamt wurden mit verschiedenen Dichtungsarmaturen über 60 Versuche mit verschiedenen Membranen durchgeführt. Dabei entfielen über 30

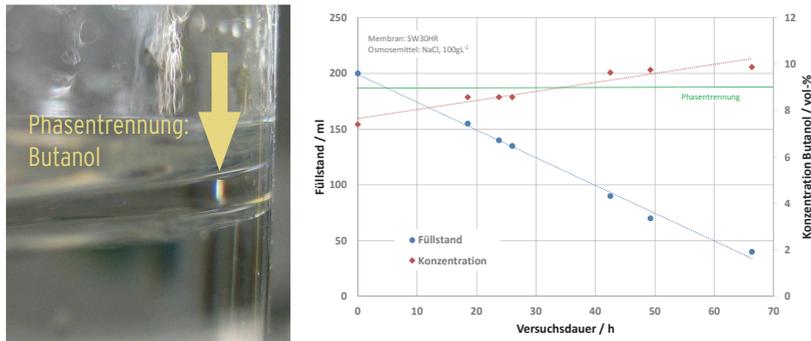


Abbildung 4: Phasentrennung von Butanol und Wasser

Versuche auf die Armatur mit der finalen Spannring-Aufnahme.

Zusammenfassend konnte, für die untersuchte Parametervariation mit NaCl als Osmosemittel entsprechend 100, 200, 300 g/l oder Glucose entsprechend 400 g/l, lediglich mit den Membranen Trisep X20 und SW30HR reproduzierbar eine Aufkonzentrierung mit Phasentrennung erreicht werden (vgl. Tabelle 1). Obgleich somit zwei Membrantypen für den Einsatz in der Entwässerung von Bioalkohollösungen grundsätzlich geeignet sind, muss bemerkt werden, dass in keinem Versuch ein vollständiger Salz- oder Butanolrückhalt gegeben war; d. h. selbst bei erfolgreicher Phasentrennung wurden Mengen von Butanol in dem Osmosemittel bzw. Salz in der Vorlage der Wasser-Butanolmischung nachgewiesen. Dies ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die vorhandenen Dünnschichtmembranen hier keine ausreichende Selektivität gegenüber Butanol aufweisen, bzw. die hohen osmotischen Drücke die Membranen stark beanspruchen und den Salzurückhalt beeinträchtigen. Dies gilt umso mehr für die Membranen, bei denen zu keinem Zeitpunkt trotz wiederholten Versuchen Phasentrennung erreicht wurde.

Tabelle 1: Untersuchte Membranen mit/ohne Phasentrennung

Membrantyp	Phasentrennung?	Osmosemittel
Trisep X20	Ja	NaCl/Glucose
SW 30HR	Ja	NaCl/Glucose
HTI Gewebe	Nein	NaCl
HTI Papier	Nein	NaCl
Somicon LF10	Nein	NaCl
desalogics SC/SE	Nein	NaCl
IGB F01	Nein	NaCl
IGB F02	Nein	NaCl
IGB F03	Nein	NaCl

Insgesamt ist die Hydrophobizität des Materials sehr entscheidend für die Effizienz des Prozesses. Ebenfalls lässt sich ein Einlaufeffekt beobachten, wie in Abbildung 5 dargestellt, bei dem mit wiederholter Nutzung ein höherer Wasserfluss erreicht wird, sowie erst bei der dritten Wiederholung, dann aber reproduzierbar, Phasentrennung erreicht wird.

Im Zuge der Untersuchungen wurde der Versuch unternommen, den vermuteten negativen Einfluss der hohen wirksamen osmotischen Drücke direkt an/in dem Material der Dünnschichtmembranen durch den Einsatz von Keramikmembranen zu überwinden und hierdurch den Salzurückhalt und auch die Selektivität gegenüber Butanol zu erhöhen. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe „Advanced Ceramics“ der Universität Bremen (Prof. Kurosch Rezwan) konnten Membranen auf Zinkoxid-Basis aus einer Suspension hergestellt werden, welche durch eine Düse in die Form von Kapillaren gepresst und anschließend bei unterschiedlich hohen Temperaturen gesintert werden. Optional wurden diese Membranen silanisiert. Hierdurch wurden gezielt unterschiedlich feine Porengrößen und Oberflächenei-

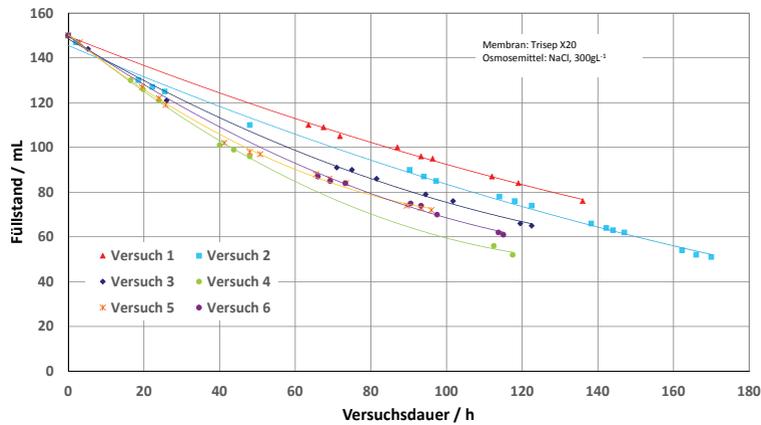


Abbildung 5: Standzeituntersuchung mit Einlaufeffekt für NaCl als Osmosemittel

genschaften erreicht. In einem eigens hierfür konstruierten Versuchsaufbau zur Aufnahme der Keramikröhrchen wurde analog zum Vorgehen der erprobten Dünnschichtmembranen die Selektivität gegenüber Butanol sowie der Salzurückhalt getestet. Dabei konnte prinzipiell ein sehr guter Salzurückhalt für Keramikmembranen festgestellt werden, welche bei Temperaturen $> 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert wurden. Dieser Salzurückhalt konnte durch eine Silanierung (Hydrophobe Oberfläche) noch verbessert werden, jedoch konnte in keinem Fall eine ausreichende Selektivität gegenüber Butanol festgestellt werden.

Verfahrensführung

Die Produktion von Bioalkoholen wird üblicherweise im Feed-Batch betrieben. Hier wird über Tage, im Idealfall Wochen, die gleiche Kultur mit Substrat beaufschlagt, wobei mittels der Gasstrippingmethode ein kontinuierlicher Produktabzug gewährleistet ist (Qureschi und Blaschek 2001). Um an das Gasstripping eines solchen Verfahrens die Vorwärtsosmose als Downstream-Processing anschließen zu können, muss die Entwässerung über ein kontinuierliches Membranverfahren betrieben werden. Hierzu wurde ein Versuchsstand gemäß Abbildung 6 aufgebaut, dessen Zentrum eine Membranzelle für den Cross-Flow-Betrieb darstellt, welche aus Edelstahl gefertigt ist.

In mehreren Versuchen (vgl. Tabelle 2) wurden die aus dem Membranscreening spezifizierten, geeigneten Membranen in die Zelle integriert (SW30R und Trisep X20). Es konnte auch hier gezeigt werden, dass das Verfahren zur Entwässerung von Butanollösungen prinzipiell funktioniert. So konnte mit der getesteten Membran SW30HR mehrfach eine deutliche Entwässerung und somit Aufkonzentrierung des Butanols von etwa 7 auf 9 Vol.-% erreicht werden. Eine üblicherweise bei dieser Konzentration einsetzende Phasentrennung konnte allerdings nicht beobachtet werden, was ggf. auch auf die Ausfertigung der Vorlage (höherer hydrostatischer Druck durch schmale, hohe Ausfertigung) und damit anderem Lösungsgleichgewicht zurückzuführen ist. Auch in dieser Anlage zeigten sich Schwierigkeiten

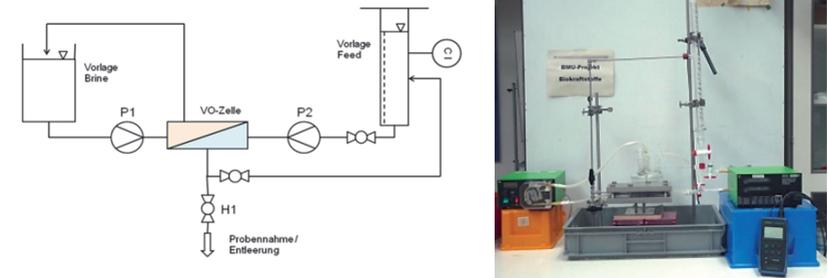


Abbildung 6: Cross-Flow-Vorwärtsosmose für den kontinuierlichen Betrieb

wie in den Voruntersuchungen: Die Membranen zeigten ebenfalls keine ideale Selektivität gegenüber Butanol und Salz, sodass stets Mengen Butanol bzw. Salz in die theoretisch getrennten Stoffströme übergegangen sind. Jedoch lässt sich durch den kontinuierlichen Prozessbetrieb die Zeit zur Aufkonzentrierung gegenüber den Batch-Versuchen in dem Membranteststand im Mittel deutlich verkürzen. Insgesamt erscheint die Prozesszeit nicht limitierend, wenn diese mit den Produktionszeiten (mehrere Tage) verglichen wird.

Tabelle 2: Ergebnisse der Cross-Flow-Vorwärtsosmose

Nr.	Membrantyp	Membranzustand	Versuchslaufzeit	Flux-Mittelwert		ButOH-Rückhalt	Endkonzentration Butanol
				h	ml/(h \cdot cm 2) %		
1	Trisep X20	neu	23,25	0,24	21,27	8,2	
2	Trisep X20	neu	21,9	0,2	68,15	7,3	
3	Trisep X20	neu	21,3	0,25	62,14	6,9	
4	Trisep X20	neu	30,5	0,06	91,93	7,8	
5	Trisep X20	neu	23	0,1	86,96	7,2	
6	Trisep X20	neu	22,5	0,11	70,61	7,3	
7	Trisep X20	neu	18	0,32	60,07	7,9	
8	SW30HR	neu	26,6	1,05	40,24	8,9	
9	SW30HR	neu	23,2	0,18	37,59	8,6	
10	SW30HR	ohne Spacer	21	21	43,04	7,2	
11	SW30HR	eingelegt	24,1	0,11	22,69	7,4	
12	SW30HR	Silikondichtung	23	23	39,2	7,6	
13	SW30HR	2. Mal	19	0,1	42,88	7,3	
14	SW30HR	O-Ring	23,8	0,16	41,57	8,7	

Zusammenfassung der Ergebnisse und Fazit

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass grundsätzlich eine Entwässerung von Bioalkohol-Wasser-Gemischen mit der Vorwärtsosmose erzielbar ist. Für Butanol wurde mit geeignetem Membranmaterial mehrfach die kritische Konzentration für das Einsetzen der Phasentrennung nach einer Entwässerung eines synthetischen Primärproduktstromes von 7 Vol.-% Butanol und 93 Vol.-% Wasser überschritten, sodass für Butanol-Wasser-Gemische hiermit eine Option für eine leichte Abtrennung des Butanols aus dem azeotropen Gemisch gezeigt werden konnte. Für Ethanol konnten in weiteren Untersuchungen ebenfalls für die als grundsätzlich funktionsfähig ausgewiesenen Membranen Trisep X20 und SW30HR Aufkonzentrierungen von 7 Vol.-% auf ca. 9 Vol.-% im Bereich von < 50 h aufgezeigt werden. Da Ethanol jedoch aufgrund der hygroskopischen Eigenschaft stets einen Anteil Wasser enthält, würde hier auch nach deutlich höherer Prozessdauer keine Phasentrennung auftreten. Für ein osmotisch entwässertes Gemisch von angenommen 75 % Ethanol müsste für den Restwassergehalt eine Rektifikation mit Schlepptmittel angeschlossen werden, welche jedoch nur noch den geringen Wassergehalt von 25 % zusätzlich erhitzen müsste, um einen Ethanolgehalt von über 98 % zu erzielen.

Als wesentliche, zukünftige technische Hürde für eine weitere Entwicklung dieses Prozessprinzips kann im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen die Materialeigenschaft der untersuchten Membranen bezeichnet werden. Derzeit sind keine Membranmaterialien am Markt verfügbar, die den Anforderungen der Vorwärtsosmose in diesem Einsatzbereich genügen. Selektivität gegenüber Alkoholen sowie hoher Salzzückhalt bei extremen, transmembranen osmotischen Drücken könnten zukünftig evtl. durch eine Kompositmembran erreicht werden, wie z. B. der hohe Salzzückhalt und die mechanische Stabilität der Keramikmembranen vermuten lässt (vgl. auch Huang 2001, Li 2012, Kölsch 2000). Hier ist ein Entwicklungsschub der Materialwissenschaften gefragt, auch vor dem Hintergrund der ähnlich gelagerten Beanspruchung im Zukunftsfeld der Osmosekraftwerke (Salzzückhalt), für diese hiervon ebenfalls die Effizienz und Effektivität abhängt.

Als Zukunftsszenario könnten idealer Weise durch weitere Forschungstätigkeiten im Bereich der Zellkultivierung (Metabolic Engineering) Stämme zum Einsatz kommen, die Butanol ohne Ethanol und Aceton als Produkt generieren. Das Gasstripping mit angeschlossener Vorwärtsosmose erfordert dann, aufgrund der Phasentrennung des azeotropen Gemisches, nur eine geringfügige Entwässerung, welche über den Kontakt des Primärprozessstromes mit einer konzentrierten Nährsalzlösung als Osmosemittel (Substratzufuhr) produktionsintegriert umgesetzt werden könnte. Dies würde hinsichtlich der Produktionsbedingungen Biobutanol als motorenverträgliche und nachhaltig produzierte Alternative für derzeit eingesetzte (fossile und Bio-)Kraftstoffe spezifizieren.

Nachhaltigkeitsaspekte

Die Vorwärtsosmose als wesentlicher Bestandteil des Downstream-Processings würde sich gegenüber anderen Verfahren zur Aufreinigung von Bioalkoholen aus Fermentationsbrühen durch den Wegfall des erheblichen thermischen Energiebedarfs abheben. Derzeit errichtete Anlagen mit Destillation bzw. Rektifikation, aber auch in Konzeptstudien verbesserte Varianten wie die Membrandestillation oder -pervaporation, erfordern ein hohes Maß an thermischer sowie auch mechanischer (Pumpen-)Energie. Dies schmälert die Nettoenergiebilanz der biobasierten Kraftstoffe erheblich. So ist zum Beispiel die verbrauchte Wärmemenge pro Tonne Primärproduktstrom, der auf konventionelle, thermische Art und Weise aufgereinigt wird, über folgende Berechnung

$$Q = 900 \frac{\text{kg}}{\text{t}} \cdot 4,19 \frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 85\text{K} = 320,5 \frac{\text{MJ}}{\text{t}} = 90 \frac{\text{kWh}}{\text{t}} \quad (3)$$

zu bestimmen, wenn im Mittel und vereinfachend davon ausgegangen wird, dass eine Tonne Primärprodukt (überwiegend Wasser) um 85 K (= 85 °C) erwärmt werden muss. Diese Wärmemenge könnte bei erfolgreicher Anwendung der Vorwärtsosmose in der Bioethanolproduktion zu großen Teilen, bei der Herstellung von Biobutanol nahezu vollständig, eingespart werden. Da im Allgemeinen nur ca. 10-20 % des Primärproduktstromes durch den Bioalkohol gebildet werden, beziehen sich diese Einsparungen für ein Tonne Primärprodukt auf 100-200 kg Bioalkohol als Endprodukt. Aus dieser Rechnung ergibt sich überschlägig ein CO₂-Einsparpotenzial (fossile Referenz) von 550 kg pro m³ Endprodukt für die Produktion von Biokraftstoff durch den Einsatz der Vorwärtsosmose im Downstream-Processing. Hiermit würden die Vorgaben der Nachhaltigkeitskriterien für Biokraftstoffe besser erreicht werden können.

Übertragbarkeit der Ergebnisse

Prinzipiell lassen sich die Ergebnisse auf alle Anwendungen übertragen, in welchen Wasser einem Fermentationsprodukt entzogen werden soll. Hinsichtlich der regenerativen Energieformen sind die Ergebnisse auch für den Einsatz von Osmose in Kraftwerken interessant, insbesondere hinsichtlich des Salzzückhaltes und des hohen wirksamen osmotischen Druckgradienten auf das Membranmaterial (mechanische Beanspruchung). Bezüglich der Effizienz und Effektivität ist für die Vorwärtsosmose zu beachten, dass der Konzentrationsgradient zwischen den niedermolaren (Vorlage) und hochmolaren (Osmosemittel) Lösungen die Triebkraft des Prozesses und somit z. B. den Wasserflux und die Dauer (bis z. B. Phasentrennung) bestimmt. Andererseits stellt gerade der hierdurch hohe erzielbare osmotische Druck scheinbar eine technische Hürde für die Belastbarkeit des Membranmaterials dar. Fortschritte auf dem Gebiet der Materialstabilität und der Selektivität gegenüber Salz sind somit über den Biokraftstoffbereich hinaus für die langfristig anzustrebende, nachhaltige Energiegewinnung von Interesse und sollten im speziellen Fall der Biokraftstoffproduktion hinsichtlich der Selektivität und Beständigkeit gegenüber Alkoholen (Lösungsmittelartig) noch erweitert werden.

Formelzeichen

a	-	Aktivitätskoeffizient (Stoffabhängig)
Δc	mol L ⁻¹	Differenz der Stoffmengenkonzentration
i_{diss}	-	Dissoziationsfaktor (Stoffabhängig)
R	J mol ⁻¹ K ⁻¹	Universelle Gaskonstante
T	K	Temperatur
$\Delta \pi$	Pa	Osmotische Druckdifferenz
Q	J	Wärme

Literaturverzeichnis

- Bettien, K.-D.; Engelhardt, M.; Friedmann, H.; Märkl, H.; Michels, J.; Popp, L.; Ranfft, W.; Richter, H.; Weiland, P.; Wiesner, J.: Innovationspotentiale der Fermentativen Gewinnung von Bioenergieträgern, Positionspapier der ProcessNet-Expertengruppe Bioenergie der DECHEMA e.V. (2008), URL: http://processnet.org/processnet_media/Dokumente+diverse/Positionspapier_Bioenergie_0308.pdf (Stand 16.02.2013).
- BMLEV/1: Internetauftritt zur Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung <http://www.bmelv.de/Shared-Docs/Standardartikel/Landwirtschaft/Bioenergie-NachwachsendeRohstoffe/Bioenergie/Anwendung-Biomasse-Nachhaltigkeitsverordnung.html> (Stand 18.02.2013).
- Cath, T. Y.; Childress, A. E.; Elimelech, M.: Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. In: *Journal of Membrane Science* (2006), 281(1), S. 70-87.
- Huang, J.; Meagher, M. M.: Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes. In: *Journal of Membrane Science* (2001), 192(1), S. 231-242.
- Kölsch, P.; Sziládi, M.; Noack, M.; Caro, J.; Kotsis, L.; Kotsis, I.; Sieber, I.: Keramische Membran zur Wasserabtrennung aus Lösungsmitteln. In: *Chemie Ingenieur Technik* (2000), 72(10), S. 1167-1173.
- Kravanja, P.; Modarresi, A.; Friedl, A.: Heat integration of biochemical ethanol production from straw—A case study. In: *Applied Energy* (2012), URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912005843> (Stand 16.02.2012).
- Li, D.; Zhang, X.; Simon, G. P.; Wang, H.: Forward osmosis desalination using polymer hydrogels as a draw agent: Influence of draw agent, feed solution and membrane on process performance. In: *Water research* (2012) 47, (1), S. 209-215.
- Ni, Y.; Sun, Z.: Recent progress on industrial fermentative production of acetone–butanol–ethanol by *Clostridium acetobutylicum* in China. In: *Applied microbiology and biotechnology* (2009) 83(3), S. 415-423.
- Rakopoulos, C. D.; Dimaratos, A. M.; Giakoumis, E. G.; Rakopoulos, D. C.: Study of turbocharged diesel engine operation, pollutant emissions and combustion noise radiation during starting with bio-diesel or n-butanol diesel fuel blends. In: *Applied Energy* 2011, 88(11), S. 3905-3916.
- Qureshi N.; Blaschek, H.P.: Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping. In: *Renewable Energy* (2001); 22(4), S. 557-564.
- Ezeji, T. C.; Qureshi, N.; Blaschek, H. P.: Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. In: *Current opinion in biotechnology* (2007), 18(3), S. 220-227.
- UMWELT BUNDESAMT ÖSTERREICH: Treibhausgasbilanz von Biokraftstoffen, URL: http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/verkehr/kraftstoffe/biokraftstoff1/oekobilanz_biokraftstoffe/ (Stand 18.02.2013).
- Wagner, H.; Kaltschmitt, M.: Biochemical and thermochemical conversion of wood to ethanol—simulation and analysis of different processes. In: *Biomass Conversion and Biorefinery* (2012), S. 1-16.
- Wingren, A.; Galbe, M.; Zacchi, G.: Energy considerations for a SSF-based softwood ethanol plant. In: *Bioresource technology* (2008), 99(7), S. 2121-2131.
- Xiu, Z. L.; Zeng, A. P.: Present state and perspective of downstream processing of biologically produced 1, 3-propanediol and 2, 3-butanediol. In: *Applied microbiology and biotechnology* (2008), 78(6), S. 917-926.



www.energetische-biomassenutzung.de

ISSN: 2192-1806

Gefördert vom



Bundesministerium
für Umwelt, Naturschutz
und Reaktorsicherheit

Ein Förderprogramm der



DIE BMU
KLIMASCHUTZ-
INITIATIVE

Koordiniert vom



Projektträger Jülich
Forschungszentrum Jülich

Wissenschaftlich
begleitet vom

