

**Rahmenbedingungen und Anforderungen
an die
verfahrenstechnische
Entwicklung von Prozeßschritten
für die
wirtschaftliche und umweltfreundliche
Erzeugung von Kraftstoffalkohol
aus
Lignozellulosen**

Prof. Dr. agrar habil Horst Gerath

H.Gerath@mb.hs-wismar.de

Darius Kažemėkas

kazemekas@gmx.de

Dr. Ing Michael Heckmann

heckmann@vac-heckmann.de

Eric Tusel & Christophe Tusel

acs.gmbh@tiscali.de

Vortrag gehalten auf der internen Arbeitssitzung des VDI-GVC-Fachausschußes
"Biokraftstoffe"

Würzburg, 16./17. Juni 2004

Inhaltsverzeichnis

Rahmenbedingungen und Anforderungen an die verfahrenstechnische Entwicklung von Prozeßschritten für die wirtschaftliche und umweltfreundliche Erzeugung von Kraftstoffalkohol aus Lignozellulosen

A) Einleitung

B) Die Notwendigkeit der Gesamtbilanzierung auf der "Well to Wheel"-Basis für die Beurteilung der Produktion und der Herstellungskosten von Bioäthanol

- B1) Rahmenbedingungen
- B2) Rohstoffausbeuten und spezifische Rohstoffkosten
- B3) Energiebilanzen der Bioalkoholproduktion
- B4) Emissionen der Bioäthanolproduktion
- B5) CO₂-Nutzung
- B6) Handel mit CO₂-Rechten

C) Verfahrenstechnisches Optimierungspotential zur Herstellung von Bioäthanol aus Lignozellulosen

- C1) Rahmenbedingungen
- C2) Verzuckerung der Ganzpflanzen-Biomasse
- C3) Fermentation
- C4) Trennverfahren

D) Schlußfolgerung und Zusammenfassung

E) Literatur

Rahmenbedingungen und Anforderungen an die verfahrenstechnische Entwicklung von Prozeßschritten für die wirtschaftliche und umweltfreundliche Erzeugung von Kraftstoffalkohol aus Lignozellulosen

H. Gerath, M. Heckmann, D. Kažemėkas, E. & Ch. Tusel

A) Einleitung

Die sowohl auf europäischer als auch auf deutscher Ebene z.T. widersprüchlichen Entscheidungen und Aussagen zur Kraftstoffalkoholerzeugung und Nutzung zeigen, daß es den Technikern noch nicht gelungen ist, das komplexe Thema der Vor- und Nachteile des Einsatzes von biogenen Kraftstoffen bzw. biogenen Kraftstoffadditiven allgemein verständlich zu erläutern. Im Prinzip gibt die EU-Richtlinie Nr. 2003/30/EG vom 08.05.2003 die direkten und indirekten Ziele vor, die erreicht werden sollen. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen (Abbildung 1) :

• Einsparung von Rohöl und Reduzierung der Abhängigkeit der EU-Mitgliedstaaten von Rohöleinführen. Ziel : 20% biogene Ersatzstoffe im Jahre 2020 für die EU 2% biogene Ersatzstoffe ab dem Jahre 2005 mit einer jährlichen Steigerungsrate von 0,75% • Reduzierung des Ausstoßes von Treibhausgasen, insbesondere von CO₂ Die vorstehend genannten Ziele sollen im Sekundäreffekt bewirken, daß die ländliche Wirtschaft im Rahmen der "Gemeinsamen Agrarpolitik" (GAP) ein größeres Gewicht erhält, indem die Produktion von Biokraftstoffen einen Beitrag zur Erschließung neuer Einkommensquellen und zur Wahrung der Beschäftigung im ländlichen Raum leistet.		
Abb. 1	Ziele der EU-Richtlinie Nr. 2003/30/EG	ACS

Leider sind die sich aus diesen absolut überzeugenden Zielen ergebenden Folgerungen höchst verschieden und führen je nach Interessenlage zu völlig unterschiedlichen Stellungnahmen, Aktionen und Reaktionen. Als Beispiel sei die Meinungsvielfalt über die Preise von "Bioäthanol" genannt.

Die Bundesregierung Deutschland hat mit einem Schreiben vom 11. Oktober 2002 an die EU-Kommission die Genehmigung für die Steuerbefreiung von Bioäthanol mit der nachstehenden Kostenschätzung beantragt :

Bioäthanol		Preis in €/l
Produktionskosten		0,50
Zusätzlicher Verbrauch		0,27
Logistik		0,15
MwSt. (16%)		0,15
Insgesamt		1,07
Abb. 2	Preisschätzung der Bundesregierung gemäß Schreiben vom 11.10.2002 an die EU-Kommission	ACS

Mit dem Schreiben vom 18. Februar 2004 akzeptiert die EU-Kommission auf Basis dieser Schätzung die Steuerbefreiung von Bioäthanol für den Einsatz als Kraftstoffadditiv im Zeitraum von 6 Jahren und zwar mit einer Höhe von 0,6545 €/l. Diese Entscheidung sollte eigentlich der großtechnischen Bioäthanolherstellung in Deutschland den entscheidenden Anstoß geben.

Die Praxis sieht jedoch so aus, daß die Nutznießer dieser Steuerbefreiung den Bioalkohol z.B. in Brasilien zu 0,180 €/l plus 0,040 €/l Transportkosten plus 0,192 €/l Zoll gleich 0,412 €/l kaufen und für den Nichtverkauf des entsprechenden Anteils an Kraftstoff fossiler Herkunft mit 0,6545 €/l minus 0,412 €/l = 0,2425€/l belohnt werden. Einige Mitglieder in der EU-Kommission unterstützen dieses Handeln, weil die Gesamt-CO₂-Bilanz der Alkoholherstellung in Brasilien angeblich günstiger ausfällt, als in Europa und somit die Einfuhr aus Brasilien unter dem Aspekt des Klimaschutzes sinnvoller ist (*FAZ vom 4. Mai 2004*).

Deutsche Landwirte und EU-Alkoholerzeuger profitieren unter diesen Umständen nicht von der 100%igen Steuerbefreiung auf biogene Kraftstoffadditive.

Die Schlußfolgerung daraus ist für einige "großherzige" EU-Politiker daraus der Vorschlag, den Außenschutz Zoll für landwirtschaftliche Exporte aus Brasilien und alliierten WTO-Partnern komplett oder teilweise zu streichen oder zumindest deutlich zu verringern, weil dieser Weg die günstigsten CO₂-Vermeidungskosten zur Folge hat. Leider stimmt diese Aussage sogar, weil die wirtschaftlichen Konsequenzen einer solchen Maßnahme für die EU das Erliegen der EU-Landwirtschaft zur Folge haben wird, mit einer deutlichen Reduktion des Kraftfahrzeugverkehrs und der damit verbundenen niedrigeren CO₂-Emissionen.

Die korrekte Vorgehensweise wäre dagegen die Beantwortung der Frage, wie hoch die CO₂-Vermeidungskosten für die diversen Szenarien tatsächlich sind und welche Schritte wir in Europa gehen müssen, damit die europäische Landwirtschaft Bioäthanol wirtschaftlich produzieren kann und gleichzeitig CO₂- und andere Treibhausgasemissionen unter Berücksichtigung der zukünftigen Motoren- bzw. Antriebskonzepte verhindert werden. Auch sollte berücksichtigt werden, wie und unter welchen Umständen "Weltmarktpreise" entstehen und welche direkten und indirekten Subventionen darin enthalten sind.

Daß Bioäthanol als Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv gesamtwirtschaftlich ein vernünftiger Weg ist, um die Vorgaben der EU-Richtlinie Nr. 2003/30/EG zu erfüllen, wird im allgemeinen nicht mehr angezweifelt. Auch die Tatsache, daß Bioäthanol den heute gängigen Benzin- und Dieselmotoren bis zu 15% ohne größere Probleme und ohne nennenswerte Einbußen im Verbrauch zugemischt werden kann, wird kaum noch infrage gestellt, da der geringere Heizwert von Äthanol bei Zumischungen bis ca. 15% Äthanol zu Kraftstoff durch die geänderten verbrennungstechnischen Parameter nahezu vollständig kompensiert wird. Erst bei höheren Äthanolzumischungen zum Kraftstoff tritt ein den unterschiedlichen Heizwerten entsprechender zusätzlicher Verbrauch auf. Beimischungen oder E85-Lösungen werden in der EU wegen beschränkter Biomasseverfügbarkeit aber eine Ausnahme bleiben. Dafür sollte die Zugabe von EtOH zum Diesel eine stärkere Beachtung finden.

Weitgehendst unklar ist jedoch die Gesamteinschätzung des Potentials der Biomassekonversion im Rahmen der Globalisierung bzw. WTO-Vorgaben und der daraus entstehenden regionalen Notwendigkeiten und Chancen für die Region der EU.

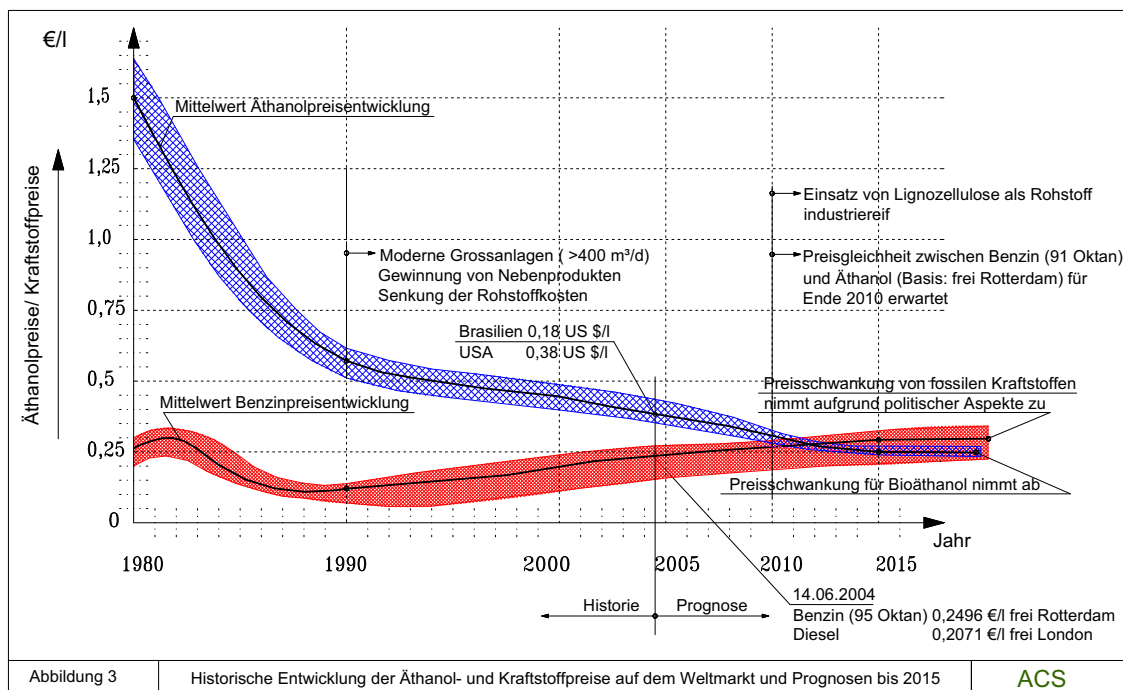
Darüber hinaus sollten auch die notwendigen Schritte untersucht werden, die eine sinnvolle Nutzung des anfallenden CO₂ im Rahmen eines Kohlenstoff-Kreislaufes bieten. Besonders das bei Fermentationsverfahren konzentriert anfallende CO₂ ist im Prinzip ein wertvoller kostengünstiger Rohstoff und nicht unbedingt ein Umweltgift.

Im Folgenden wird im ersten Vortragsteil der Versuch unternommen, die Rahmenbedingungen zu bestimmen, unter denen eine wirtschaftliche Produktion von Bioäthanol in der EU bei gleichzeitiger Optimierung der Gesamtenergiebilanz und Minimierung des Gesamt-CO₂-Ausstoßes aller Erzeugungsschritte möglich ist. Im zweiten Vortragsteil wird über Entwicklungsarbeiten berichtet, die die Prozeßkosten der Bioäthanolherstellung durch Nutzung von Lignozellulosen reduzieren können.

B) Die Notwendigkeit der Gesamtbilanzierung auf der "Well to Wheel"-Basis für die Beurteilung der Produktion und der Herstellungskosten von Bioäthanol

B1) Rahmenbedingungen

In Abbildung 3 sind die Entwicklungen der fossilen Treibstoff und Bioäthanol-Weltmarktpreise der letzten zweieinhalb Dekaden und eine Prognose für die nächsten anderthalb Dekaden dargestellt. Daß die Kosten für die endliche Ressource fossiler Treibstoffe in absehbarer Zeit die 30 Eurocent



je Liter überschreiten werden, wird von keinem realistisch denkenden Menschen mehr angezweifelt. Obwohl sich die Exportpreise auf FOB-Basis für brasilianischen Bioalkohol schon seit längerem auf dem Niveau von $0,16 \div 0,20$ €/l bewegen (siehe Abbildung 4), werden die Weltmarktpreise je nach Interessenlage in unterschiedlichen Größenordnungen im Bereich von bis zu $0,16 \div 0,30$ €/l angegeben.

Brasilianischer Alkohol, ex-Hafen Sao Paulo		
	19.1.2004 - 23.1.2004	22.12.2003 - 26.12.2003
Kraftstoffalkohol entwässert wasserhaltig	0,208 USD/l = 0,165 €/l 0,179 USD/l = 0,142 €/l	0,247 USD/l = 0,199 €/l 0,241 USD/l = 0,194 €/l
Technischer Alkohol entwässert wasserhaltig	0,591 BRL/l = 0,163 €/l 0,509 BRL/l = 0,140 €/l	0,713 BRL/l = 0,198 €/l 0,624 BRL/l = 0,173 €/l
Verbraucherpreise	0,121 BRL/l = 0,033 €/l	0,120 BRL/l = 0,140 €/l
Umrechnung	1 € = 1,2 USD 1 € = 3,0 BRL	1 € = 1,2 USD 1 € = 3,0 BRL
Abb. 4	Auszug Äthanolkosten aus F.O. Lichts "World Ethanol and Business Fuel Report" Vol. 2 / No. 10 vom 30.01.2004	

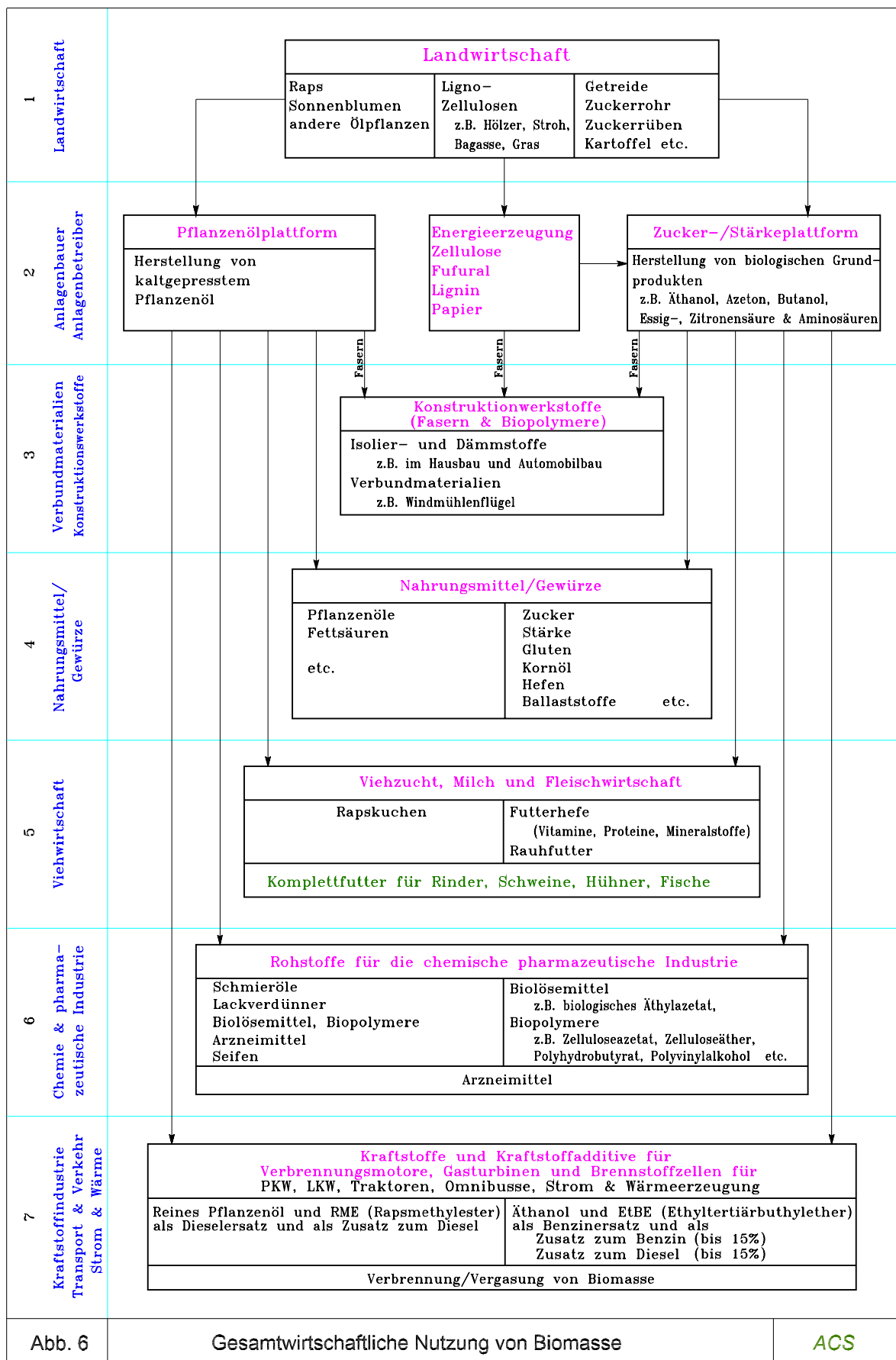
Der gegenwärtig größte Alkoholhersteller und Alkoholverbraucher ist mit ca. 14.000.000 m³ Bioäthanol/Jahr Brasilien mit einer florierenden Bioalkoholindustrie und dem oben genannten Herstellkostenbereich. Der zweitgrößte Bioalkoholproduzent sind die Vereinigten Staaten mit voraussichtlich 8.000.000 m³ Bioäthanol/Jahr in diesem Jahr und Herstellungskosten

im Bereich von 0,35 €/l bis 0,40 €/l. China dürfte in Kürze die USA bei der Herstellung von Bioalkohol auf den 3. Platz verweisen. Andere Regionen wie Indien, Mittelamerika und Südostasien unternehmen große Anstrengungen, um eine wirtschaftliche Bioäthanolindustrie aufzubauen. In der EU- wird zurzeit sehr viel über Bioalkohol geredet, aber klare EU-weit gültige politische Vorgaben fehlen bzw. werden durch z.T. sehr unterschiedliche nationale Vorgaben erschwert. Dabei bietet das Produkt "Bioäthanol" als Einstiegsprodukt im Rahmen einer gesamtwirtschaftlichen Nutzung von Biomasse (siehe Abbildung 6) der EU die Chance einer generellen Anpassung der Landwirtschaft an die zukünftigen wirtschaftlichen Möglichkeiten in einer globalisierten Welt bei gleichzeitiger Wahrung der ökologischen Vorgaben (Rio, Kyoto, Johannesburg).

Damit das Produkt "Bioalkohol" in der EU unter Beachtung der zukünftigen Vorgaben durch die WTO nicht scheitert, ist folgendes politisch/technisches Szenario erforderlich (siehe Abbildung 5)

● Phase 1 (bis ca. 2008) Außenschutz für Bioalkohol an der EU-Grenze erforderlich (0,192 €/l_{EtOH}) <u>Bioäthanolherstellung zu ca. 0,50 €/l</u> Rohstoffe : Getreide, Rüben, Kartoffel, Hirse, Topinambur Energiebilanz für EtOH : 1 : 1,5 Ausbeute : ca. 3 000 - 4 000 l_{EtOH} je Hektar ● Phase 2 (von 2009 bis ca. 2015) Außenschutz für Bioalkohol an der EU-Grenze reduziert <u>Bioäthanolherstellung zu ca. 0,35 €/l</u> Rohstoffe : wie Phase 1 und zusätzlich Lignozellulosen (z.B. Stroh) Energiebilanz für EtOH : 1 : 3,0 Ausbeute : ca. 6 000 - 9 000 l_{EtOH} je Hektar ● Phase 3 (nach 2016) kein Außenschutz für Bioalkohol an der EU-Grenze <u>Bioäthanolherstellung zu ca. 0,25 €/l</u> Rohstoffe : wie Phase 2 und zusätzlich alle in der EU verfügbare Biomasse einschließlich optimierter Energiepflanzen <u>bei gleichzeitiger</u> Rückgewinnung des gesamten CO₂ aus der Fermentation und Energieerzeugung ● zusätzlich H₂-Herstellung ● zusätzlicher Herstellung von diversen Chemikalien Energiebilanz für EtOH : 1 : 5,0 Ausbeute : ca. 10 000 - 14 000 l_{EtOH} je Hektar		
Abb. 5	Szenario für die Biomasse-Nutzung und Bioäthanolherstellung in der EU bis ca. 2020	ACS

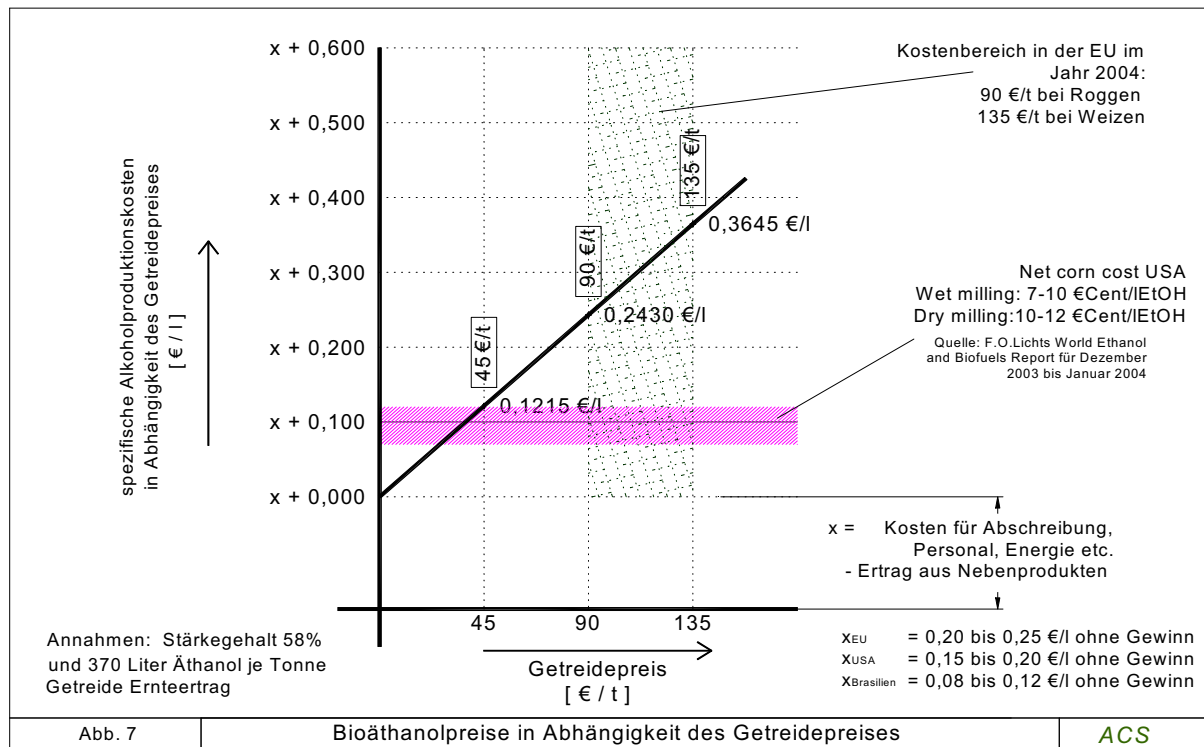
Daß Phase 3 nicht nur ein Traum ist, zeigt der im Juni 2000 durch den US-Kongreß verabschiedete "Biomass Research and Development Act of 2000". Das "Biomass Technical Advisory Committee" stellt in seinem, in diesem Zusammenhang erstellten ersten Bericht die Prognose auf, daß "by 2030 a well established, economically viable, bioenergy and biobased products industry will create new economic opportunities for rural America, protect and enhance our environment, strengthen US energy independence, provide economic security and delivery improved products to consumers". Nach diesem Plan sollen im Jahre 2030 in den USA 5% der Energie, 20% der Kraftstoffe und 25% organischer Chemikalien aus Biomasse entstehen.



ACS

B2) Rohstoffausbeuten und spezifische Rohstoffkosten

Die möglichen Ausbeuten pro Hektar für alle gängigen Rohstoffe (stärke- und zuckerhaltig) sind gut dokumentiert (siehe Ref.) und reichen von 2 000 bis 6 000 l EtOH pro Hektar. Der Einfluß der Rohstoffkosten auf den Äthanolherstellungspreis ist in Abbildung 7 dargestellt.



Aus Abbildung 7 geht eindeutig hervor, daß unter der heutigen Kostensituation in Europa EU-Bioäthanol nicht wettbewerbsfähig für den Weltmarkt hergestellt werden kann und daß die EU aufgrund der Rohstoffkosten auch mit den USA nicht wettbewerbsfähig ist. Die unterschiedlichen Rohstoffkosten spiegeln in erster Linie die verschiedenen landwirtschaftlichen Rahmenbedingungen wieder.

Erst ab einen Preis von ca. 40 €/t für Getreide wären wir in der EU in der Lage mit den USA-Preisen zu konkurrieren. Mit Brasilien wären wir auch bei Rohstoffkosten "gleich Null" nicht wettbewerbsfähig. Diese Tatsache zeigt, daß die oft geforderte globale Gleichbehandlung für landwirtschaftliche Produkte nicht ohne weiteres realisierbar ist. Dieses trifft auch für die Betriebskosten zu.

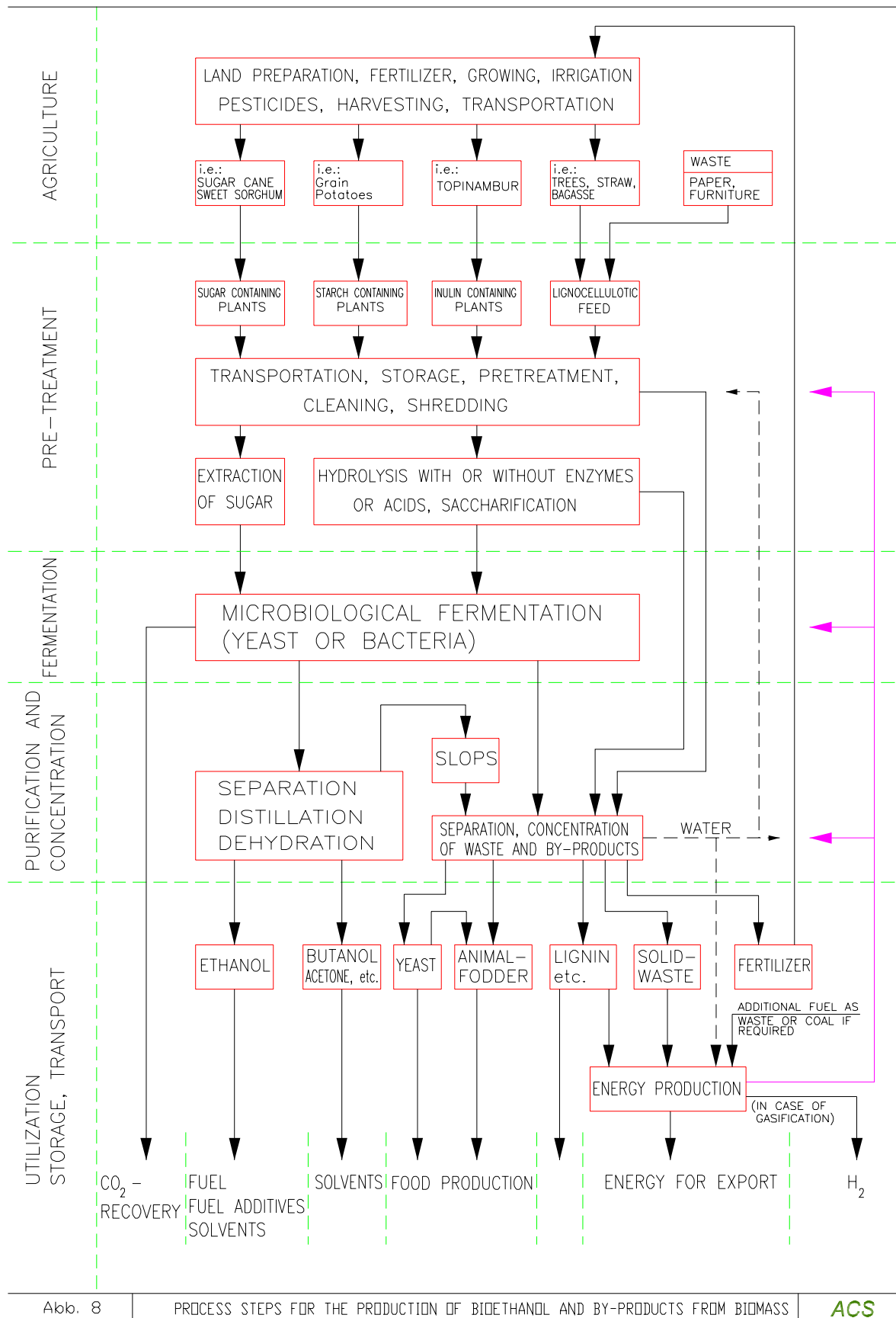
Zusätzlich liegen in beiden Ländern die Investitionskosten für die Alkoholanlagen deutlich unter den europäischen Preisen (USA ca. 35% günstiger, Brasilien ca. 50% günstiger). Grund hierfür sind die niedrigeren Anforderungen an Arbeitsschutz, Umweltschutz, Anlagensicherheit sowie die einfachere Zuckergewinnung in Brasilien und die agrarwirtschaftlichen Bedingungen in den USA. Wenn in der EU nicht nur das Getreidekorn als Rohstoff genutzt wird, sondern auch das gleichzeitig anfallende Stroh, dann läßt sich die Ausbeute pro Hektar fast verdoppeln, da aus einer Tonne Stroh bis zu 300 l EtOH erzeugbar sind. Gleichzeitig werden die Gesamtkosten für den Rohstoffeinsatz deutlich gesenkt, ohne daß wesentliche Mehrkosten für die Landwirtschaft entstehen.

Es muß daher angestrebt werden, daß in EU-Bioalkoholanlagen alle Rohstoffe (stärkehaltige, zuckerhaltige, lignozellulosehaltige) eingesetzt werden können. Nach Schätzungen der "Production Estimates and Crop Assessment Division" der US-Regierung werden in diesem Jahr (2004) in der Gesamt-EU ca. 126,5 Millionen Tonnen Weizen auf 23,2 Millionen ha Land (also im Mittel 5,45 t Weizen per ha) erzeugt. Wenn das dabei anfallende Stroh zu Äthanol verarbeitet werden würde, könnte man ca. 35.000.000 m³ Bioäthanol/Jahr erzeugen. Das ist mehr als die heutige Bioäthanol-Weltweitproduktion. Der deutsche Anteil daran beträgt ca. 14%. Wird auch das Stroh der anderen Getreidearten als mögliche Rohstoffquelle für die Bioäthanolproduktion in die Berechnung einbezogen, so läßt sich die Bioäthanolproduktion in Europa verdoppeln. Diese Zahlen demonstrieren das gewaltige Potential für die Erzeugung von Bioäthanol aus Lignozellulosen (Stroh) und zeigen den Weg zukünftiger Produktionsrichtungen auf.

B3) Energiebilanzen der Bioäthanolproduktion

Um die Gesamtenergiebilanz für die Bioäthanolproduktion zu erstellen, muß die Produktionskette in folgende Teilschritte aufgeschlüsselt werden (siehe Abbildung 8) :

- 1) Anbau mit
 - Aussaat
 - Düngung
 - Pflanzenschutz
 - Ernte
- 2) Vorbehandlung mit
 - 2a) ● Transport
 - Lagerung
 - Reinigung
 - Zerkleinerung / Mahlung
 - 2b) ● Hydrolyse
- 3) Fermentation
- 4) Destillation und Alkoholentwässerung mit
 - Zwischenlagerung
 - Abtrennung und Aufbereitung der Nebenprodukte
- 5) Nutzung des Äthanol mit
 - Transport
 - Lagerung
 - Kraftstoffzumischung
- 6) Erzeugung der Energie für die Schritte 2, 3 und 4



In zahlreichen Veröffentlichungen des In- und Auslandes (siehe Literaturreferenzen) wurde in den letzten 20 Jahren über Analysen und Studien zu dem Thema "Energiebilanzen" berichtet. Die Angaben reichen von negativen Energiebilanzen (1:0,5) bis stark positiven (1:10, Goldemberg, J Vorgetragen auf dem "2nd World Renewable Energy Forum vom 30.05. Bis 06.06.2004 in Bonn). Der korrekte Wert dürfte auf der Basis Mais für amerikanische Standardanlagen (wie von Shapouri, Duffield und Graboski 1995 veröffentlicht) bei 1:1,25 liegen. Moderne Anlagen nach dem neuesten Stand der Technik, die allen europäischen Anforderungen entsprechen und mit Weizen bzw. Roggen betrieben werden liegen bei 1:1,7.

Wird die Anlage zusätzlich auf Lignozellulosenutzung erweitert, steigt die Energiebilanz auf einem Wert von

1:2,5.

Eine weitere positive Steigerung der Energiebilanz ist möglich, wenn die gesamte bei der Fermentation entstehende CO₂-Menge zusammen mit H₂ für die Produktion von chemischen Folgeprodukten genutzt wird. In diesem Fall kann je nach Rohstoff und Nebenprodukt die Energiebilanz einen Wert von

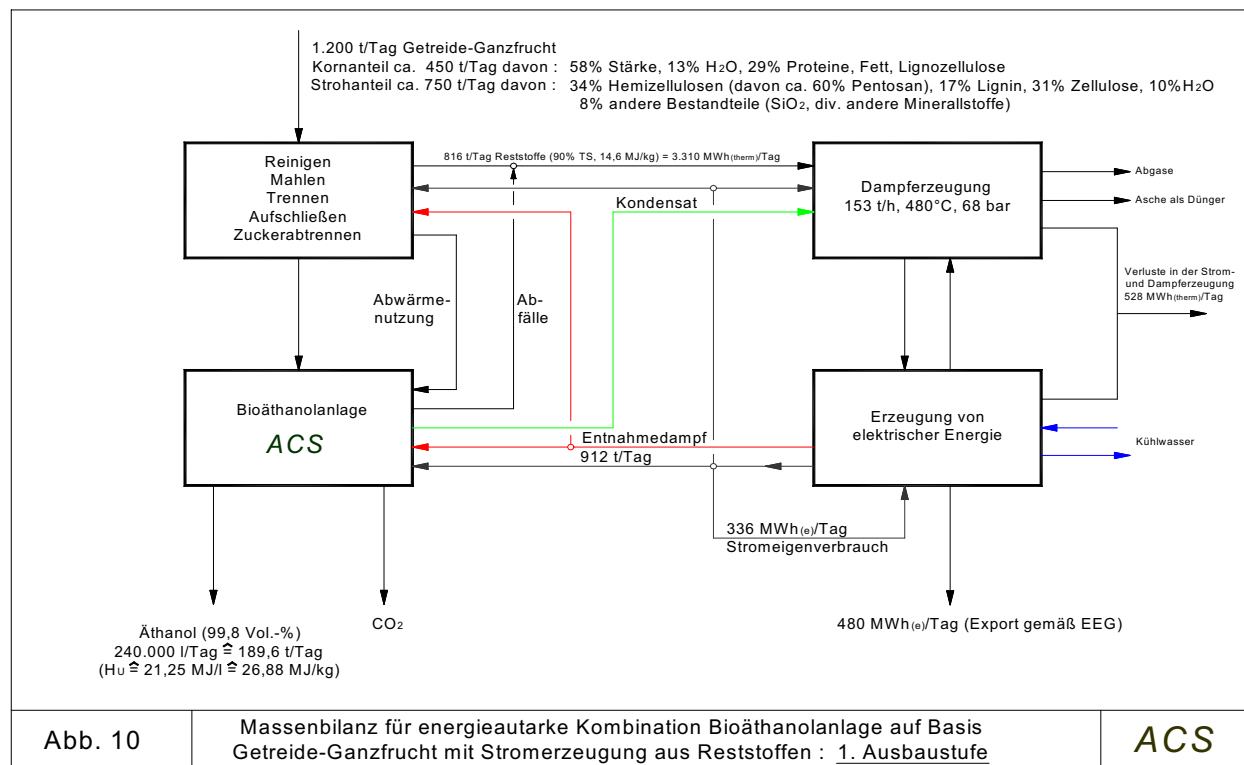
1:5,0

erreichen.

Die oben genannten Werte von 1:1,25 bis 1:5,0 sind nur als grobe Richtwerte zu betrachten. Im Prinzip muß für jede Anlage eine separate Betrachtung angestellt werden, die die spezifische Rohstoffanalyse, Rohstofflogistik, Fruchtfolge, Energieerzeugung usw. berücksichtigt. Eine moderne "europäische" Alkoholanlage auf Basis Weizen benötigt nur noch ca. 4.800 kJ/l_{E_{TOH}} für die vorstehend benannten Schritte 2, 3, 4 und 6 sowie ca. 7.000 kJ/l_{E_{TOH}} für den Teilschritt 1 ohne Nutzung des Strohs (ca. 3.900 kJ/l mit Nutzung des Strohs) und ca. 800 kJ/l_{E_{TOH}} für den Teilschritt 5. Dieser Gesamtwert von 12.600 kJ/l_{E_{TOH}} steht im Widerspruch zu den Werten die Schmitz, J. in der Studie "Bioethanol in Deutschland" (Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe" Band 21, Seite 249 ff für 1 - 4 und 6, Werte zwischen 17 bis ca. 34 MJ/l_{E_{TOH}}) veröffentlicht hat. Ein Grund für die z.T. deutlich höheren Angaben bei Schmitz dürfte die Tatsache sein, daß moderne Anlagen bzw. moderne Technologien für die Bioäthanolproduktion zu wenig berücksichtigt sind und bei dem größten Energieverbraucher der Bioäthanolherstellungskette (der Landwirtschaft) Hinweise zu Fruchtfolge, Düngung und Zuchtfortschritt, wie sie z.B. schon vor 20 Jahren von Dambroth oder vor 10 Jahren von Fischbeck gemacht worden sind, keine Berücksichtigung gefunden haben. Die in Abbildung 9 wiedergegebene Tabelle aus einem Vortrag von G. Fischbeck zeigt eine von M. Dambroth vorgeschlagene sinnvolle Fruchtfolgegestaltung und deren ökologische Bewertung, die umfassender und ökologisch sinnvoller ist als die reine CO₂-Betrachtung.

Beispiel I		Beispiel II		Beispiel III	
Ökopunkte		Ökopunkte		Ökopunkte	
Z-Rüben	3	Z-Rüben	3	Z-Rüben	3
Wi-Weizen	3	Wi-Weizen	3	Hafer	7
Wi-Weizen	3	Ackerbohnen	7	Ackerbohnen	7
Z-Rüben	3	Wi-Gerste	5	Wi-Roggen	7
Wi-Weizen	3	Erbsen	7	Rotationbrache	9
Wi-Weizen	3	Wi-Roggen	7	Öllein	9
Ökol. Meßzahl	18		32		42
Abb. 9	Beispiel für Fruchtfolgegestaltung und ökologische Bewertung nach G. Fischbeck / M. Dambroth				ACS

Eine positive Energiebilanz von nahezu 1:5 weist z.B. auch die in Abbildung 10 dargestellte energieautarke Variante der Getreide-Ganzpflanzennutzung mit Alkoholherstellung aus Stärke und Pentosen und EEG-Stromerzeugung aller Reststoffe auf. Zwar wird nicht jeder mit der Nutzung

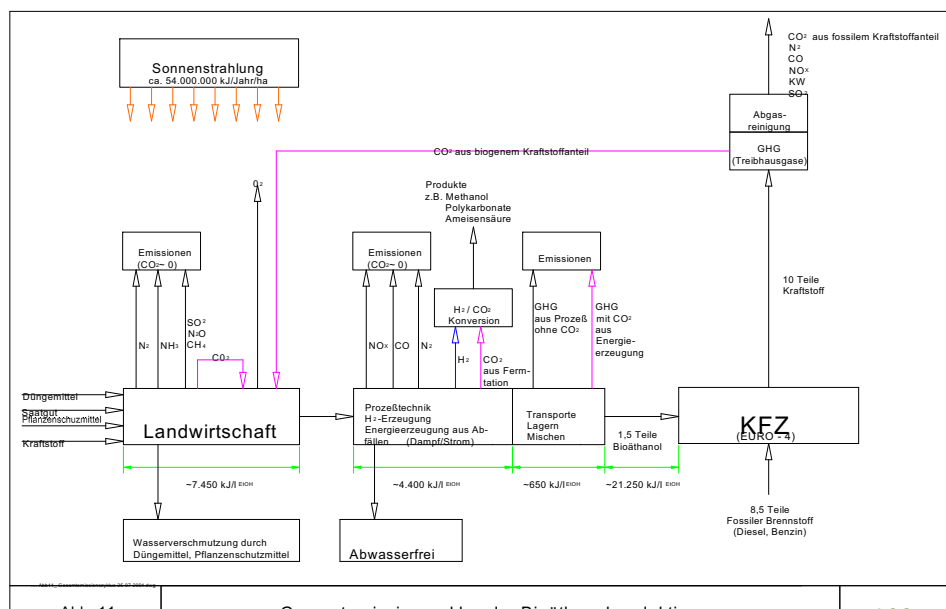


der Biomasse in dieser Form einverstanden sein, jedoch ist aufgrund der politischen Rahmenbedingungen (siehe EEG) sogar der Betrieb der Anlage nur den beiden Produkten Alkohol und Strom wirtschaftlich.

Der Vorteil einer solchen Variante liegt auch darin, daß sie ohne weitere F&E-Vorhaben sofort gebaut werden kann und daß sie bei minimierten CO₂-Vermeidungskosten für das Produkt Äthanol eine echte CO₂ Senke darstellt, wenn das Prozeß-CO₂ genutzt wird. Je nach Getreideart werden für eine solche Anlage ca. 28.000 bis 32.000 Hektar benötigt.

B4) Emissionen der Bioäthanolproduktion

Bei der Betrachtung der Emissionen der Bioäthanolproduktion und Bioäthanolnutzung muß natürlich der gesamte Produktionszyklus betrachtet werden. In Abbildung 11 ist dieser Zyklus symbolisch dargestellt.



Wie auch bei den Energiebilanzen gibt es zu dem Thema "Emissionen" zahlreiche Veröffentlichungen die z.T. in den Literaturhinweisen aufgeführt sind.

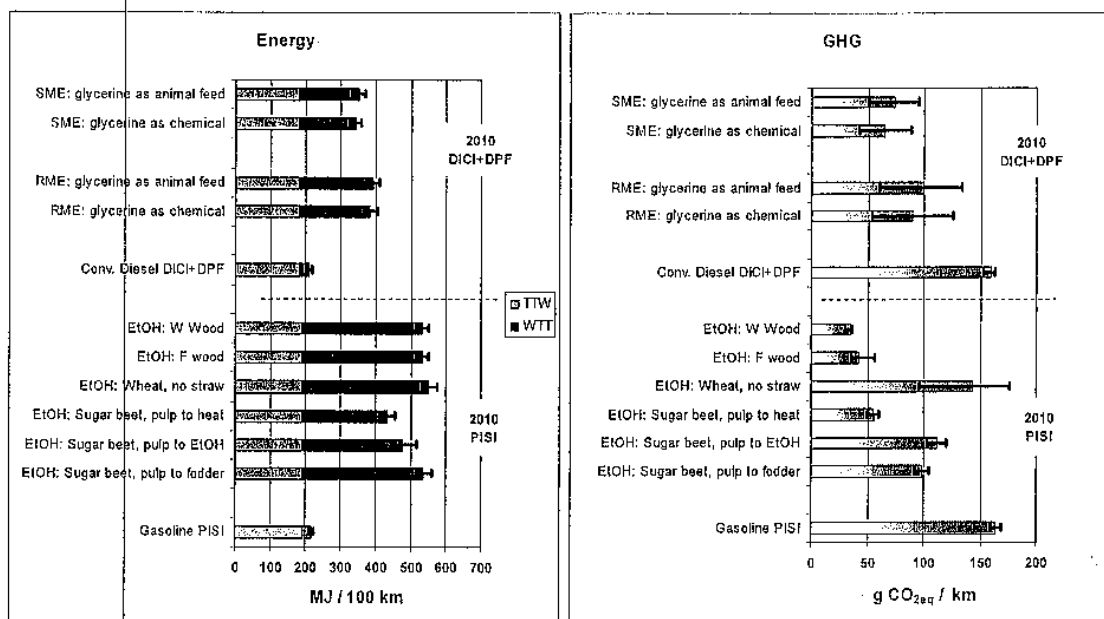
Besonders zu erwähnen ist die Concave/Eucar/JRC/IES Studie "*Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context, Version 1, December 2003*", die von einem Autorenkollektiv zusammengestellt wurde, sowie diverse Studien des IFEU in Heidelberg.

Aus der Concave/Eucar/JRC/IES-Studie (www.concave.com) sind die folgenden Diagramme entnommen (siehe Abbildungen auf Seite 13 bis 16).

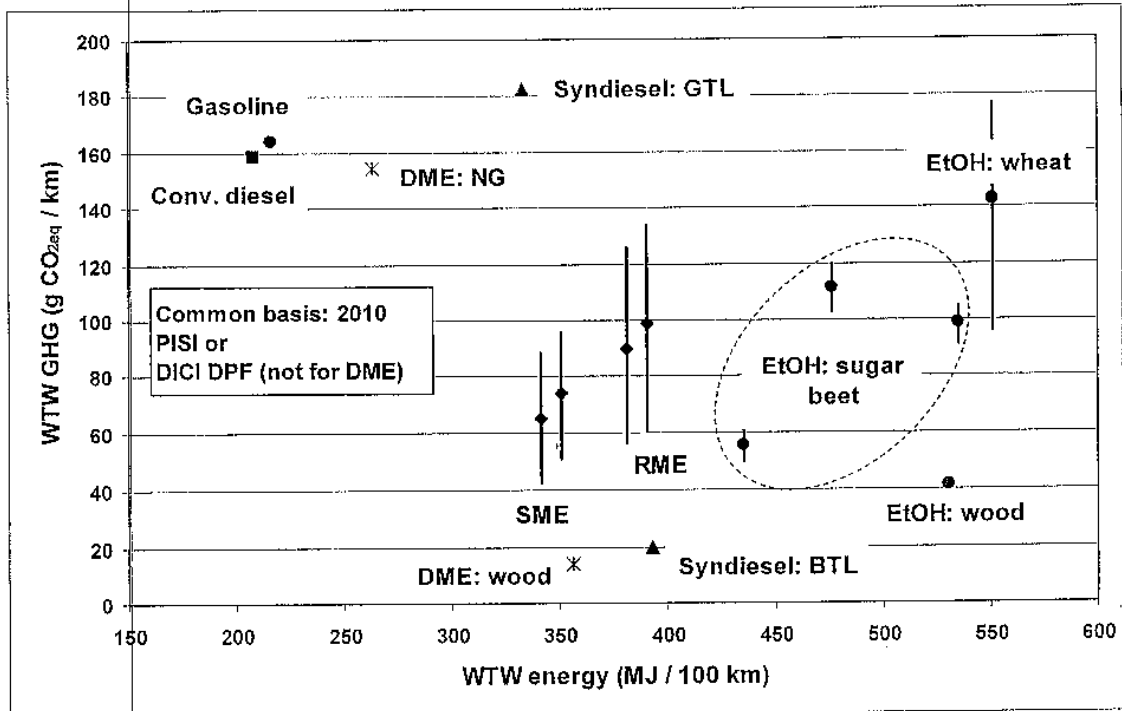
Aus diesen Diagrammen können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden :

- Lignozellulosen haben das höchste CO₂-Vermeidungspotential (ca. 80% auf den Referenzfall)
- Getreidekorn hat nur ein Viertel des CO₂-Vermeidungspotentials von Stroh
- Biogene Kraftstoffe aus Getreide und Stroh in Kombination mit modernen Motorenvarianten senken die CO₂-Emissionen auf deutlich unter 80 g CO₂ je km.
- Die CO₂-Vermeidungskosten werden unter europäischen Verhältnissen zwischen 150 und 500 €/t CO₂eq liegen. Die Werte zwischen 30 und 60 €/t vermiedenen CO₂eq, die von einigen europäischen Politikern für Entwicklungsländer in den Tropen genannt werden, sind nur nachvollziehbar, wenn wichtige Parameter nicht berücksichtigt werden oder Werte ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Definition für den Begriff "CO₂-Verfügbarkeitmeidungskosten" genannt werden..
- Das höchste CO₂-Vermeidungspotential im Verkehrsbereich ergibt sich bei der Nutzung von Biomasse als Rohstoff für flüssige biogene Treibstoffe und gleichzeitiger Nutzung moderner inherent sicherer Kernkraftwerke für die Primärenergieversorgung und die Wasserstoffherzeugung.

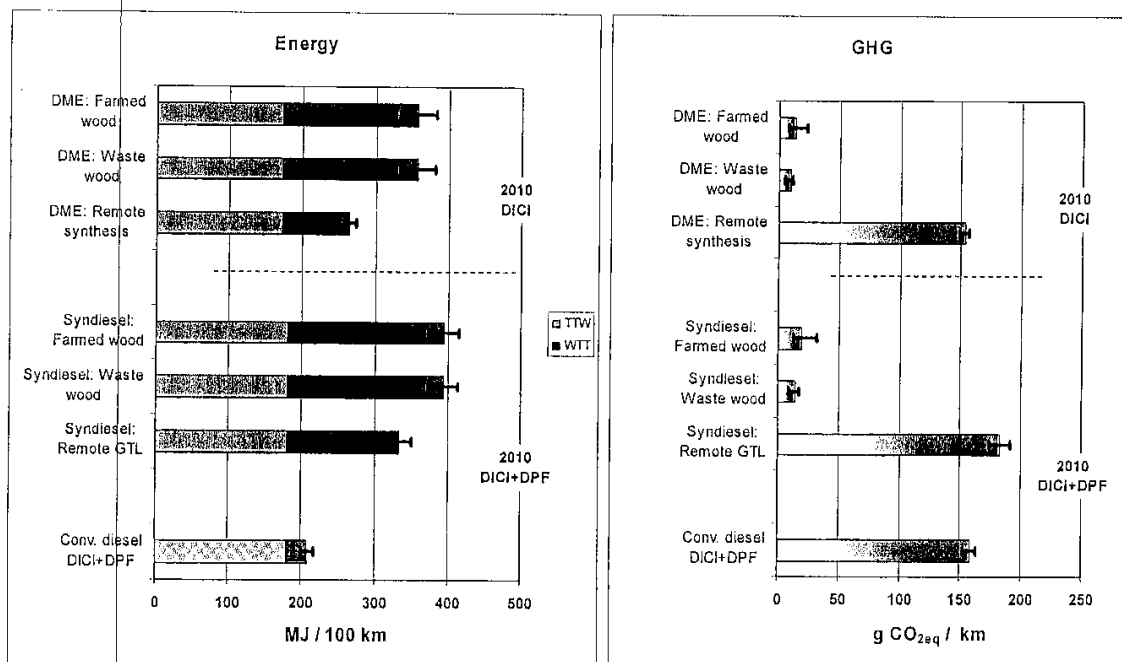
Alternative Liquid Fuels: Conventional Biofuels



Alternative Liquid Fuels

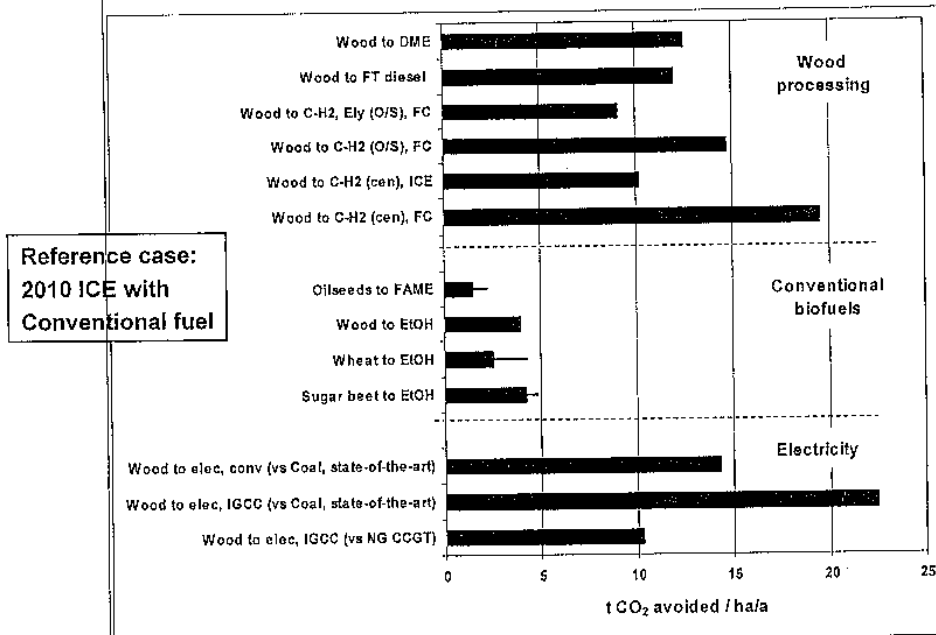


Alternative Liquid Fuels: Syndiesel

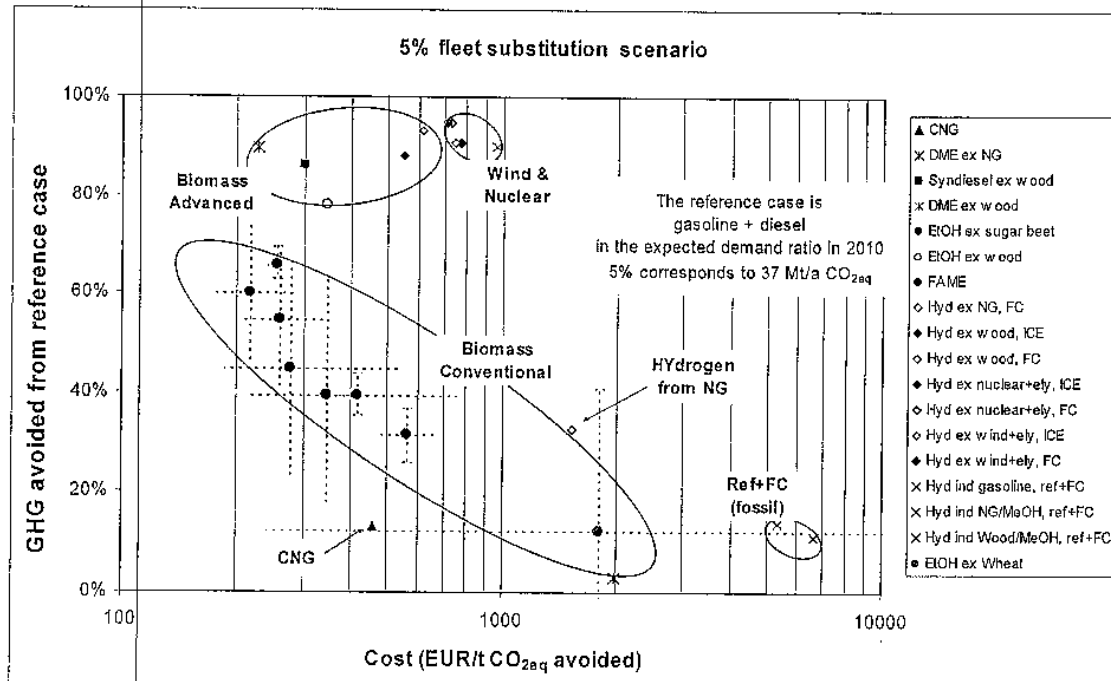


Alternative use of primary energy resources - Biomass

Potential for CO₂ avoidance from 1 ha of land

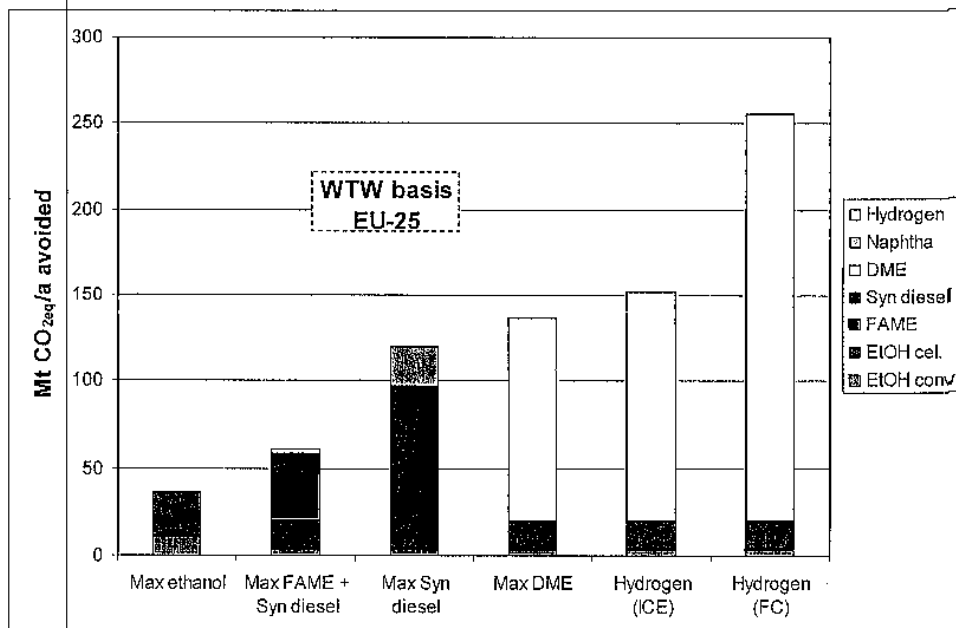


Overall Results – Costs of CO₂ avoided



Alternative use of primary energy resources - Biomass

Potential for CO₂ avoidance with biomass-derived fuels



B5) CO₂-Nutzung

Innerhalb der Bioäthanolherstellungskette ist die Landwirtschaft der größte CO₂-Emittent. Der überwiegende Teil des produzierten CO₂ entsteht bei der Erzeugung und Ausbringung der Düngemittel und Pflanzenschutzmittel sowie durch den Maschineneinsatz von der Bodenbearbeitung über die Aussaat bis zur Ernte. Im Prinzip kann der landwirtschaftliche Teil jedoch als CO₂-neutral bezeichnet werden, da das erzeugte CO₂ von den Pflanzen wieder aufgenommen wird.

Auch der Prozeßteil der Bioäthanolherstellung wird im allgemeinen als CO₂-neutral bezeichnet (siehe Abbildung 17).

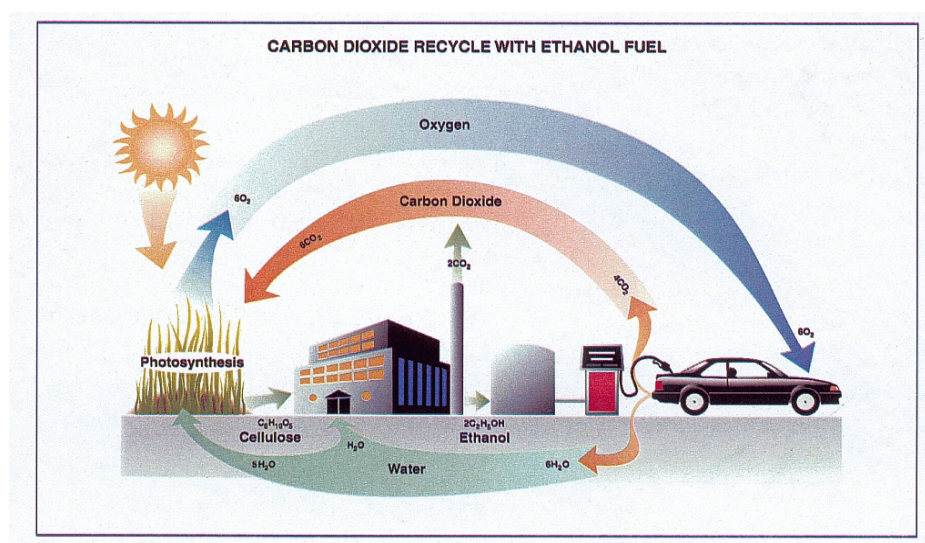


Abb. 17 Kohlendioxid Kreislauf mit Kraftstoffalkohol

Das stimmt jedoch nicht, weil hierbei die Erzeugung der Energie (Dampf, Strom) nicht berücksichtigt wird. Die CO_2 -Neutralität ist jedoch korrekt für den zweitgrößten CO_2 -Erzeuger in der Erzeugungskette, der Fermentation. Ganz grob entsteht pro Kilogramm erzeugtem Äthanol ein Kilogramm CO_2 . Da dieses CO_2 jedoch in konzentrierter, reiner Form anfällt, ist eine Rückgewinnung einfach und die weitere Nutzung sinnvoll, wobei gleichzeitig eine echte CO_2 -Senke entsteht. Das bei der Erzeugung von Prozeßdampf und Strom anfallende CO_2 kann durch Nutzung der Biomasseabfälle für die Energieerzeugung sowie der Kraft-Wärmekopplung zur Prozeß- und Energieerzeugung, minimiert werden. Eine Wiedergewinnung dieses CO_2 ist technisch möglich, jedoch wirtschaftlich noch nicht vertretbar. Daher muß z.Z. dieser CO_2 -Teil ebenso wie das beim Transport, Lagern und Mischen des Äthanol mit Kraftstoff entstehende CO_2 als Emission betrachtet werden.

Die Nutzung des CO_2 für diverse Anwendungszwecke ist seit langem bekannt. Neben vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten in der Nahrungsmittelindustrie und als Kältemittel wird immer häufiger überkritisches CO_2 als Lösemittel, Aufschlußmittel oder Konservierungsmittel eingesetzt.

Das größte Potential für eine sinnvolle und wirtschaftliche stoffliche Nutzung des CO_2 dürfte jedoch im Einsatz als Rohstoff für diverse Chemikalien liegen. Die Herstellung von Methanol aus CO_2 (bzw. CO , Fischer Tropsch Verfahren) ist seit langem bekannt. Wirtschaftlich interessant ist z.B. auch die Hydrierung zu Ameisensäure. Andere wirtschaftlich interessante Produkte sind die durch homogen katalytische Fixierung erzeugten cyclischen Karbonate und kettenförmigen Polykarbonate, wie sie z.B. durch die Reaktion von CO_2 mit Epoxiden entstehen. Darüber hinaus sind in den letzten Jahren zahlreiche andere Produkte auf der Basis des Rohstoff CO_2 vorgeschlagen worden. Die im Kohlendioxid gespeicherte Kohlenstoffmenge übersteigt den Kohlenstoffgehalt fossiler Rohstoffe beträchtlich. Die leichte Verfügbarkeit des ungiftigen, gut zu handhabenden CO_2 stellt somit ein sehr großes volkswirtschaftliches Potential dar. Die Synergie der Biomasse- und der CO_2 -Nutzung in einem agrarchemischen Komplex ist eine wichtige wirtschaftliche Lösung zur Minderung des anthropogenen CO_2 -Eintrages in die Erdatmosphäre und daher sowohl ökologisch als auch ökonomisch unbedingt notwendig.

Die Biomassenutzung unter besonderer Berücksichtigung der Lignozellulosen in Verbindung mit der Bioäthanolherstellung und Erzeugung von Massen- und Feinchemikalien auf der Basis von CO_2 bieten die Möglichkeit, in der EU die Landwirtschaft kurzfristig umzustrukturieren und die Subventionen deutlich zu reduzieren.

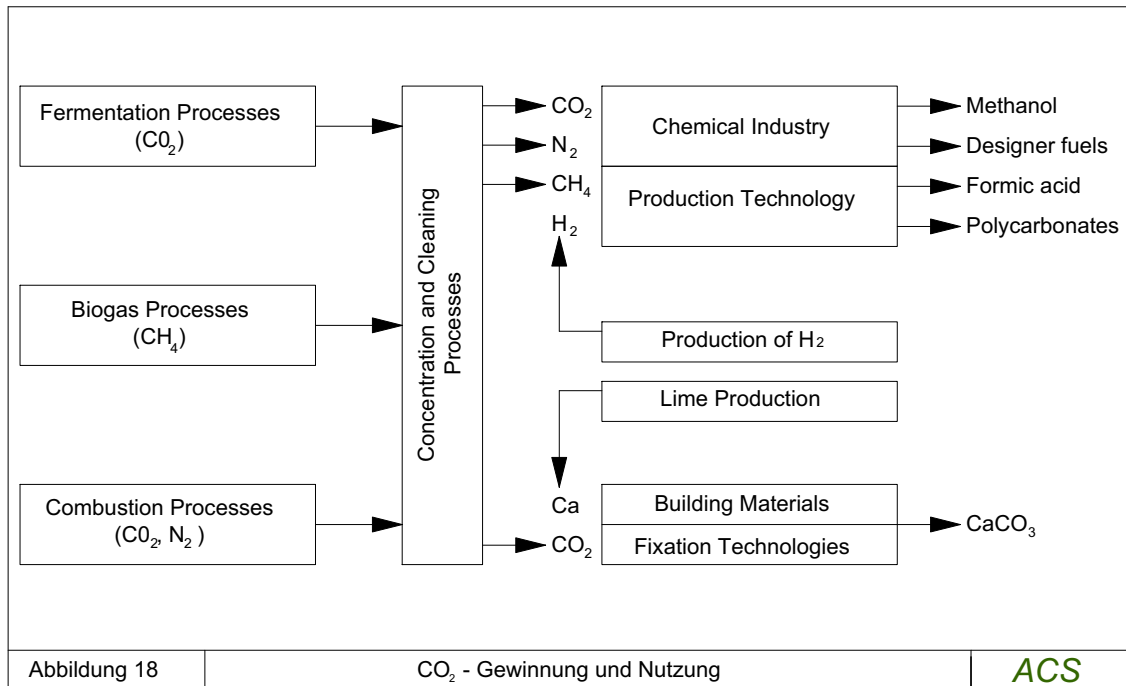
An zahlreichen Stellen wird heute weltweit an der CO_2 Rückgewinnung und der CO_2 - Nutzung gearbeitet. Bei der Alkoholgewinnung ist nach der Fermentation die Erzeugung der Prozeßenergie der nächstgrößere CO_2 -Emittent. Als Beispiel für die Möglichkeiten, die sich für die CO_2 -Rückgewinnung und Nutzung ergeben, sei das japanische Programm

*“Research and Development of High Temperature CO_2 -Separation,
Fixation and Utilization Technology”*

genannt, das unter der Leitung der NEDO (New Energy and Industrial Development Organization) bereits 1990 begann, ab 1992 verstärkt fortgesetzt und vor kurzem mit zahlreichen praktischen Vorschlägen zum Abschluß gebracht wurde.

Im Rahmen des japanischen Projektes wurden diverse Methoden für die Rückgewinnung von konzentriertem CO_2 aus Verbrennungsprozessen (z.B. Membransysteme, adsorptive und absorptive Verfahren und biologische Systeme) untersucht und beurteilt. Neben der CO_2 -Aufkonzentration waren die H_2 -Gewinnung und die Entwicklung von Katalysatoren weitere Schwerpunkte um neue Massen- und Feinchemikalien zu erzeugen, die unter Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte zu einem neuen Verständnis von Harmonie mit der Umwelt führen.

Auch an anderen Stellen z.B. in den USA, in der EU und in Rußland liegen zahlreiche vielversprechende Forschungsergebnisse vor, die den Schluß nahe legen, daß die Integration von Biomasseverwertung und CO_2 -Nutzung (siehe Abbildung 18) keine zukünftige Möglichkeit sondern eine technische Realität und wirtschaftliche Notwendigkeit ist.



B6) Handel mit CO₂-Rechten

Da eine Bioäthanolanlage, insbesondere wenn das gesamte anfallende CO₂-genutzt wird, eine CO₂-Senke darstellt, eignet sich eine solche Anlage für den Verkauf von CO₂-Rechten. Auf der Webseite der UNFCCC unter dem Begriff CDM (Clean Development Mechanism) ist der Mechanismus beschrieben, der eingehalten werden muß um entsprechende Handelsrechte zugewiesen zu bekommen.

Obwohl der Handel mit CO₂-Rechten offiziell bereits begonnen hat, sind jedoch noch zahlreiche Punkte nicht geklärt und es wird noch mindestens 2 bis 3 Jahre dauern bis die offenen Punkte geklärt sind. Zu den offenen Fragen gehört auch, die Bewertung der CO₂-Emissionen z.B. durch das Abbrennen der Urwälder in Brasilien. Eine echte Bewertung kann durchaus dazu führen, daß Brasilien negative Handelsrechte für CO₂ hat. Auf der anderen Seite unterstützen Länder wie Japan optimale Bioäthanolanlagen z.B. im ehemaligen sowjetischen Bereich (z.B. Litauen, Polen, Tschechien u.a.) um CO₂-Handelsrechte zu erwerben und fördern dadurch optimale moderne Bioäthanolgewinnungskonzepte.

Auch das "6te Rahmenprogramm der EU" (siehe www.cordis.lu -> FRP) fördert Untersuchungen für ein besseres Verstehen der Ursachen und des Verhinderns von Treibhausgasen. Diese Untersuchungen sollen die Interpretation für neue Bioalkoholanlagen mit erforderlichen Notwendigkeiten für ein modernes landwirtschaftliches Gesamtmanagement erleichtern. Das neue deutsche EEG (Energieeinspeisegesetz) ist ein Zeichen dafür, daß auch bei der deutschen Politik hier noch ein großes Informationsdefizit besteht und das EEG noch nachgebessert werden kann, wenn die CO₂-Verminderung als Basis einer nachhaltigen Gesetzgebung genommen wird.

C) Verfahrenstechnisches Optimierungspotential zur Herstellung von Bioäthanol aus Lignozellulosen

C1) Rahmenbedingungen

Bioäthanol wurde bisher hauptsächlich aus Getreidekorn hergestellt. Bei der Nutzung des Bioäthanol als Kraftstoff bzw. Kraftstoffadditiv müssen aber auch andere biogene Rohstoffe einbezogen werden, da die Rohstoffkosten für die Herstellung des Getreideäthanol, die 40 - 60% der Gesamtproduktionskosten betragen, sehr hoch sind. Obwohl es seit hundert Jahren bekannt ist, daß Lignozellulose für die Alkoholproduktion geeignet ist, wurde sie nur vorübergehend von Anfang bis Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts industriell genutzt.

Auch in heutiger Zeit, in der Energie aus nachwachsenden Rohstoffen aktuell geworden ist, hat sich die Lignozellulose als Rohstoff für die Bioäthanolproduktion trotz umfangreicher Forschungsarbeiten bisher in der Praxis noch nicht durchgesetzt. Grund dafür sind die im Vergleich zu traditionellen Verfahren noch höheren Verfahrenskosten, die den Vorteil des billigeren Rohstoffes aufheben.

Die Äthanolproduktion aus Lignozellulose hat die folgenden Nachteile :

- Neben den Hexosen sind die mit normalen Hefen nicht vergärbaren Pentosen vorhanden
- Zuckerabbauprodukte und Ligninabkömmlinge inhibieren den Fermentationsprozess
- Lignozellulosehaltige Biomasse enthält wenig Stickstoff und andere für das Hefewachstum und die Gärung notwendige Stoffe.

Darüber hinaus ist die Verfügbarkeit der lignozellulosehaltigen Rohstoffe aufgrund des Transportproblems begrenzt.

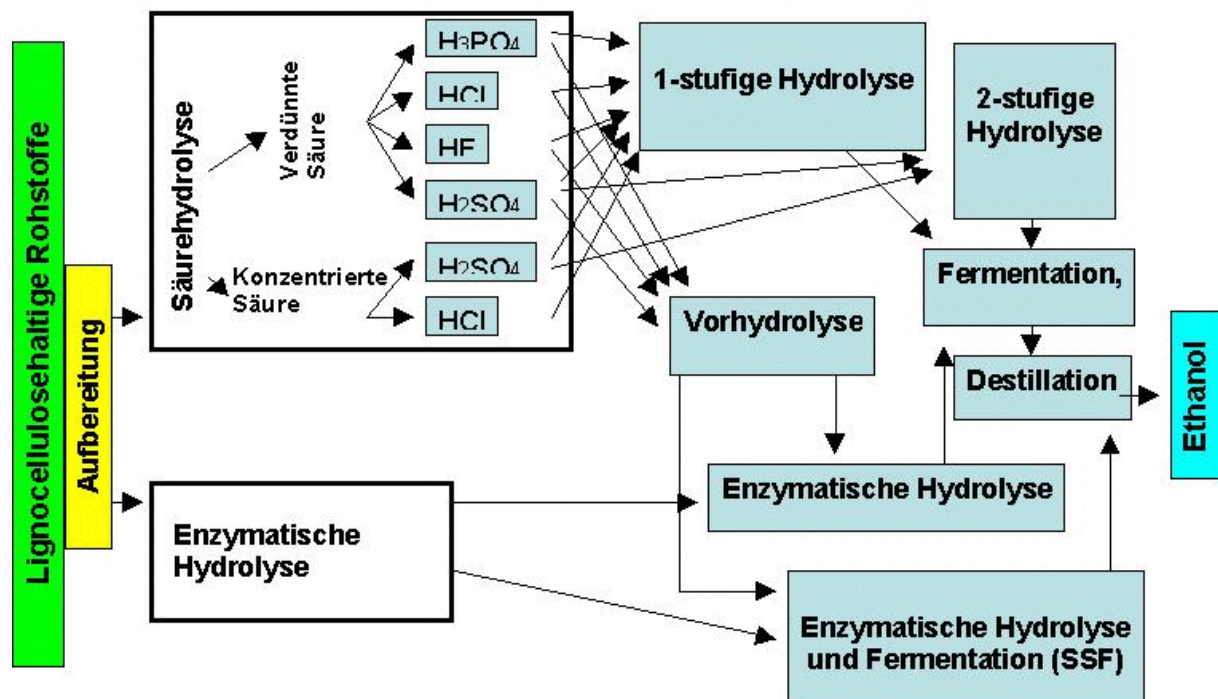


Abb. 19 Verschiedene Möglichkeiten der Äthanolproduktion aus Lignozellulose

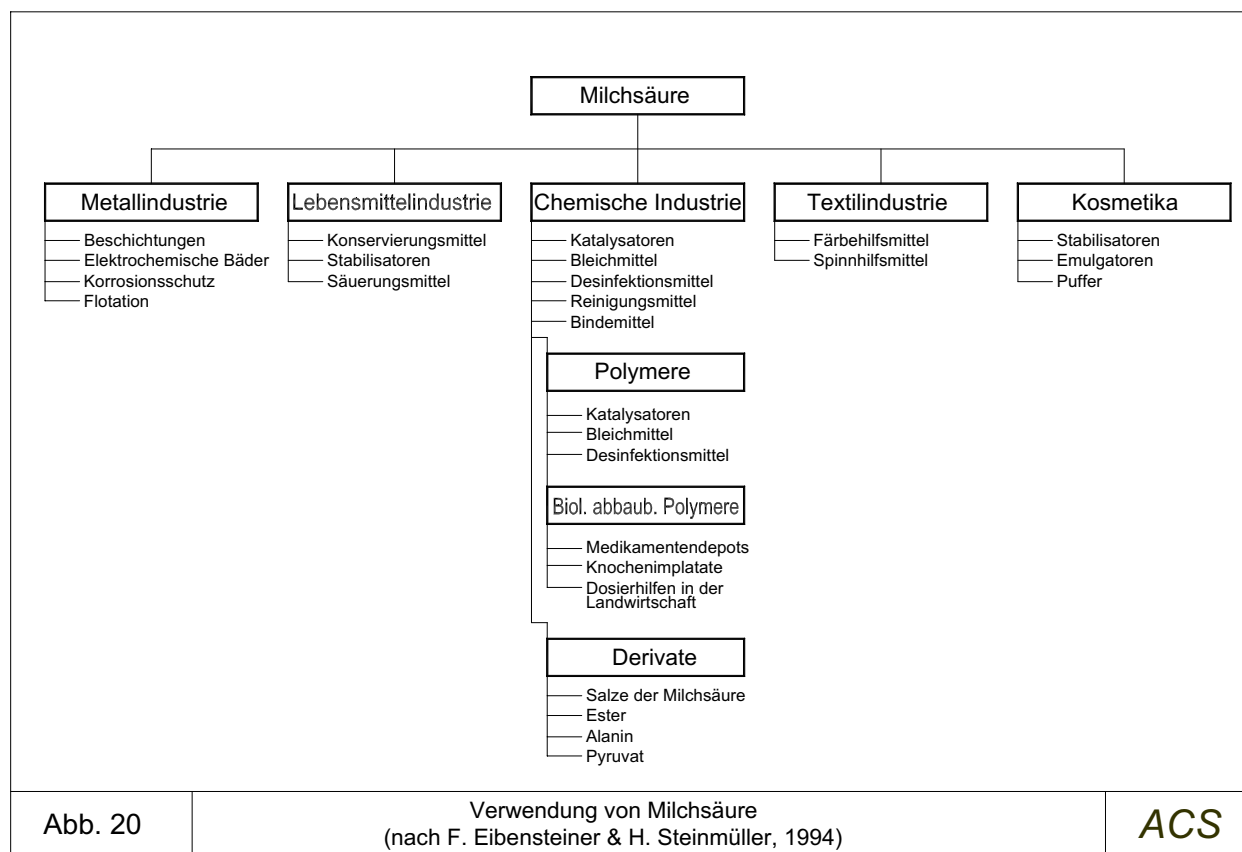
Die Vorteile der Äthanolproduktion aus Getreide (hohe Ausbeute, ausgereifte Technologie) und

aus Lignozellulose (billiger Rohstoff) können vereinigt werden, indem Getreide-Ganzpflanzen als Rohstoff genutzt wird.

Die Nutzung von Ganzpflanzenbiomasse hat einige Vorteile gegenüber der konventionellen Produktion :

- Der Flächenertrag wird durch die Mitnutzung von Stroh beinahe verdoppelt. Dadurch steht eine kostengünstige Rohstoff für die industrielle Äthanolproduktion zur Verfügung.
- Das Getreide für den Nicht-Lebensmittelbereich kann kostengünstiger angebaut werden. Außerdem besteht keine Notwendigkeit den Mähdrescher in den Erntevorgang einzubeziehen. Der gegenüber dem Getreidekorn kompliziertere Transport des Ganzpflanzen-Getreides kann mit dem Einsatz der modernen Häcksler- Großballenpresse- und Ballenladewagenteknik genauso kostengünstig gestaltet werden.
- Die Fermentierbarkeit des Strohanteils wird durch die im Korn vorhandenen Proteinen, Vitaminen und Mineralien verbessert. Gleichzeitig wird nicht nur die Stärke, sondern es werden auch die anderen Kohlehydrate im Korn (Xylose, Arabinose, Zellulose) in die Äthanolproduktion einbezogen.
- Statt der Getreide-Ganzpflanze kann auch die Mais-Ganzpflanze zur Äthanolproduktion genutzt werden.

Die Verfügbarkeit der Rohstoffe während des ganzen Jahres wird durch die Silierung der Ganzpflanzen-Biomasse abgesichert. Dabei ist zu erwarten, daß die bei der Silierung entstehende Milchsäure später den Verzuckerungsprozess mitkatalysieren kann oder daß die vor dem Aufschluß abgetrennte Milchsäure als Ausgangsstoff für Folgeprodukte (siehe Abbildung 20 genommen werden kann).



Die Nutzung von Ganzpflanzengetreide wurde bisher weltweit kaum untersucht. An der Hochschule Wismar, Lehrstuhl Verfahrenstechnik biogener Rohstoffe, liegen jedoch erste Ergebnisse aus entsprechenden Forschungsarbeiten vor. Das Verfahren für die Äthanolproduktion aus Getreide-Ganzpflanzen (Abbildung 19) ist anhand der existierenden Verfahren der Äthanolgewin-

nung aus Lignozellulose zusammengestellt worden. Die Zusammenhänge zwischen verschiedenen Verfahrensstufen werden zurzeit an der Hochschule Wismar gründlich untersucht.

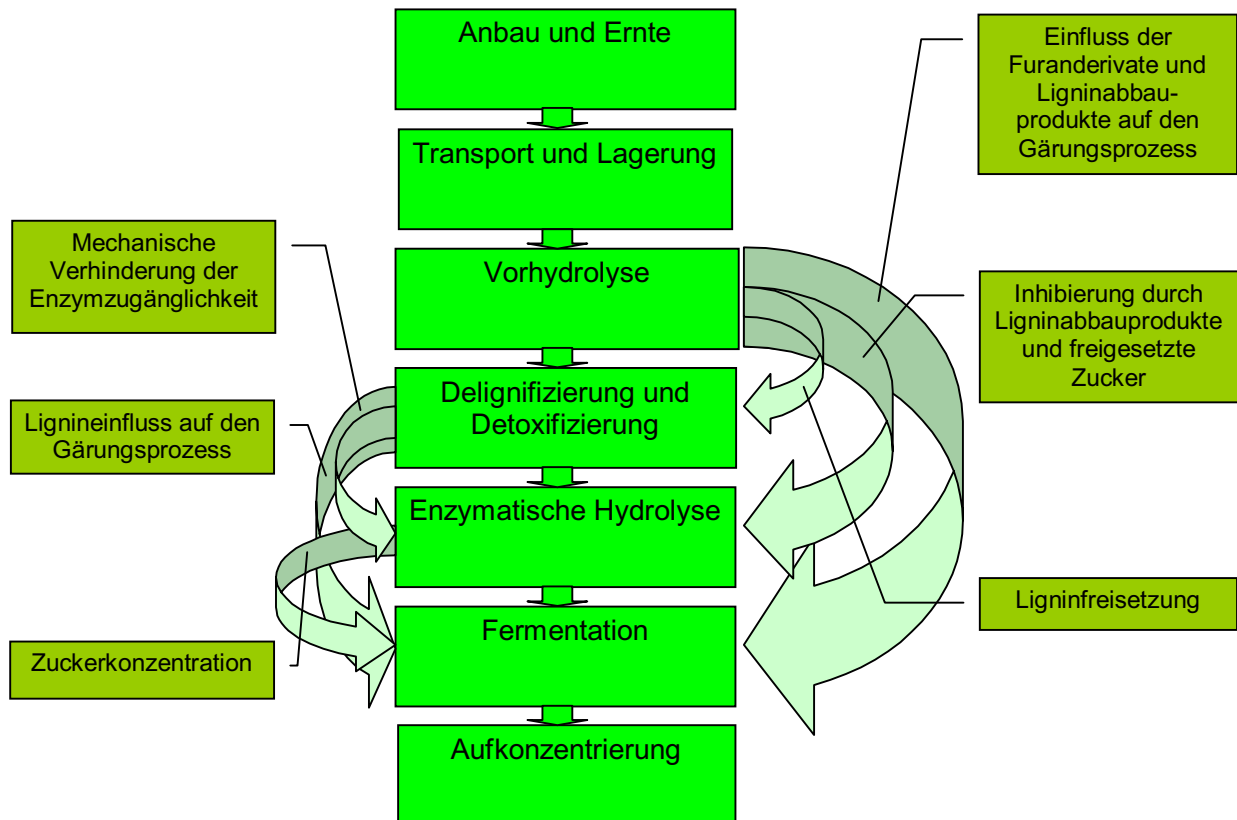


Abb. 21 Äthanolproduktion aus Getreide-Ganzpflanzen

C2) Verzuckerung der Ganzpflanzen-Biomasse

Um die in der Biomasse enthaltenen Zucker zu Alkohol vergären zu können, ist es notwendig, den Rohstoff aufzuschließen, d.h. die polymeren Kohlenhydrate Stärke, Zellulose und Hemizellulose in Monosaccharide zu zerlegen. Dazu sind sowohl die Säurehydrolyse als auch die enzymatische Hydrolyse geeignet. Beide Verfahren können auch miteinander kombiniert werden.

Die Zersetzung der Zellulose braucht mehr Energie und ist kostspieliger als die Stärkeverzuckerung, weil in der Zellulose die Glucosemonomere durch die β -(1,4)-D-glycosidische Bindung miteinander verbunden sind. Diese Bindung ist stabiler als die α -(1,4)-D-glycosidische Bindung der Stärke, die in den Pflanzen als Energiespeicher gebraucht wird. Aufgrund dieser Doppelqualität der Getreide-Ganzpflanzen ergibt sich die Notwendigkeit einer zweistufigen Hydrolyse: in der ersten Stufe (Vorhydrolyse) werden die Stärke und die Hemizellulose aufgeschlossen und in der zweiten Stufe (Haupthydrolyse) wird die Zellulose verzuckert.

Auf der Grundlage von Untersuchungsergebnisse und einer Literaturrecherche zur Äthanolproduktion aus Getreide und Lignozellulose wurde an der Hochschule Wismar folgendes Biomasse-Verzuckerungsverfahren entwickelt:

- Zur Vorhydrolyse wird das Dampfexplosionsverfahren eingesetzt, das in der Industrie zum Aufschluß von Lignozellulose genutzt wird.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß das Dampfexplosionsverfahren auch zur Vor-

behandlung von Getreide-Ganzpflanzen effizient eingesetzt werden kann. Als Katalysator dient verdünnte Schwefelsäure. Im Reaktor wird die mit Säure behandelte Biomasse unter einen Dampfdruck von 20 - 22 bar gesetzt. Nach ausreichender Reaktionszeit folgt die schlagartige Entspannung der Biomasse. Das im Fasermaterial enthaltene überhitzte Wasser verdampft dabei explosionsartig und zerreißt die Struktur des Pflanzengewebes. Großtechnische Systeme dieser Art sind seit über 20 Jahren erfolgreich in Betrieb z.B. für den Aufschluß von Zuckerrohrbagasse.



Abb. 22 Dampfexplosionsanlage

Die Ausbeute an monomerem Zucker ist von der Temperatur, der Prozeßzeit und der Säurekonzentration abhängig. Diese Parameter können jedoch nicht beliebig verändert werden, weil die gebildeten Monosaccharide durch die katalysierende Wirkung der Säure bei hohen Temperaturen dehydratisiert werden. Dabei entstehen zahlreiche Zuckerabbauprodukte. Die meisten davon sind nicht stabil und nur in geringer Konzentration vorhanden. Die wichtigsten prozeßbeeinflussenden Verbindungen sind Furfural, das aus Pentosen und Uronsäure entsteht und 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), das sich von Hexosen herleitet. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt schließlich zur Konversion des zyklischen HMF-Moleküls zu Lävulin- und Ameisensäure. Die hohe Konzentration von Furfural oder HMF kann die Fermentation vollständig inhibieren. Geringe Mengen dieser Furanderivate haben keine große negative Wirkung auf die Fermentation und fördern sogar den Biomassezuwachs. Deshalb ist die Konzentration an Furfural und HMF ein limitierender Faktor bei der Säurehydrolyse der Biomasse.

- Nach der Vorhydrolyse erfolgt die enzymatische Hydrolyse, in der die Biomasse weiter verzuckert wird. Der eingesetzte Enzymkomplex besteht aus rohstoffspezifischen Enzymen, und zwar aus Amylasen, Zellulasen und Hemizellulasen.

Die Vorhydrolyse vergrößert die angreifbare Fläche der Biomasse. Dadurch wird der Angriff der Enzyme auf die Zellulose erleichtert und die benötigte Zeit für die enzymatische Hydrolyse

reduziert.

Die hohen Kosten für die Enzymproduktion belasten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Deshalb ist man bestrebt, die Enzyme mehrfach zu verwenden. Dies kann durch Recycling oder Immobilisierung erreicht werden. So können beispielsweise die Hydrolysekosten durch Enzymrecycling um 50% gesenkt werden. Die Adsorption der Enzyme an den Resten der Lignozellulose erschwert jedoch das Recycling und die rezirkulierten Enzyme sind auch weniger virulent.

Es hat schon früher die Versuche gegeben, die Dampfexplosion als Vorhydrolyse in die Bio-äthanolproduktion aus Lignozellulose einzusetzen. Die verschiedenen Autoren haben die lignozellulosehaltige Biomasse unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Temperatur $180 \pm 240^\circ\text{C}$, Zeit 0,1-15 min, Säurekonzentration 0,1 $\pm$ 1% oder SO_2 -Verwendung) aufgeschlossen (Heitz et al. 1991, Saddler et al. 1993, Stenberg et al. 1998, Nguyen et al. 2000, Tengborg 2000). Dabei erzielte Hemizelluloseausbeute lag in der Regel bei 60 $\pm$ 80%. Erfolgt die Lignozelluloseverzuckerung in zwei Schritten, thermische Vorhydrolyse und enzymatische Haupthydrolyse, dann verbessern sich Zuckerausbeuten im Vergleich zur einstufigen Hydrolyse auf ca. 80% der theoretischen Gesamtzuckerausbeute. Durch den Aufschluß der Hemizellulose in der Vorhydrolyse werden auch die Kosten für die anschließende enzymatische Hydrolyse erheblich reduziert. Bei der Ganzpflanzenverzuckerung mit der Dampfbehandlung wird nicht nur Hemizellulose sondern auch die Stärke aufgeschlossen. Dadurch ist der Anteil der Glucose wesentlich größer als bei reinen Lignozelluloseaufschluß.

Die Vorhydrolyse von Roggen-Ganzpflanzen ohne Zusatz des Säurekatalysators (Abb. 23) hat nur sehr geringe Zuckerausbeuten von ca. 2 % Glucose bezogen auf den Trockenmassegehalt im Hydrolysat gebracht und ist deshalb bisher nicht weiter verfolgt worden.

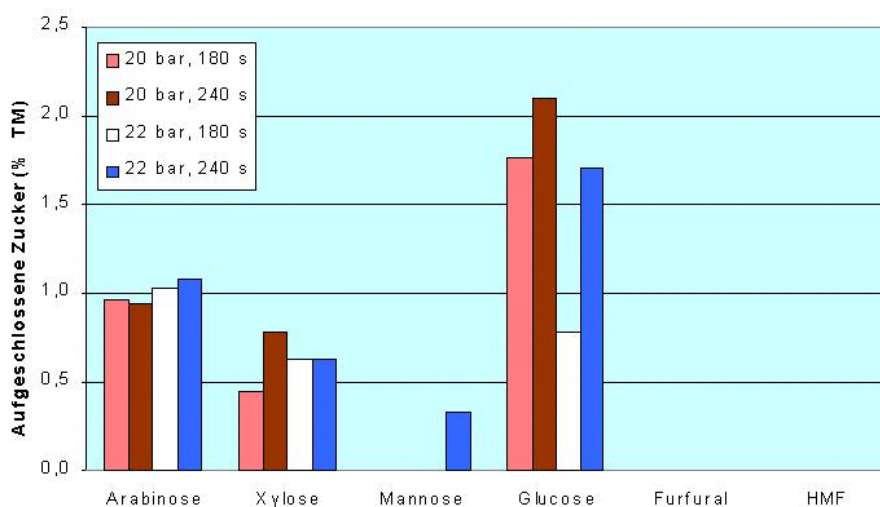


Abb. 23 Dampfexplosionsbehandlung von Roggen-Ganzpflanzen in der Vollreife ohne Säure

Wurde Schwefelsäure als Katalysator in der Vorhydrolysestufe eingesetzt, dann sind bereits 30 $\pm$ 35% der Glucose, bezogen auf Trockenmasse des Hydrolysates, aufgeschlossen worden (Abb. 24). Zusätzlich zur Glucose wurde ein Xyloseanteil von ca. 10% der TM ermittelt. Die Stärke und die Hemizellulose sind somit fast vollständig verzuckert worden. Die Hexosen konnten mit Hefe *S. cerevisiae* komplett vergoren werden. Die Gleichzeitig entstandenen Inhibitoren (Furfural und HMF) haben den Fermentationaprozess der Hexosen kaum beeinflusst.

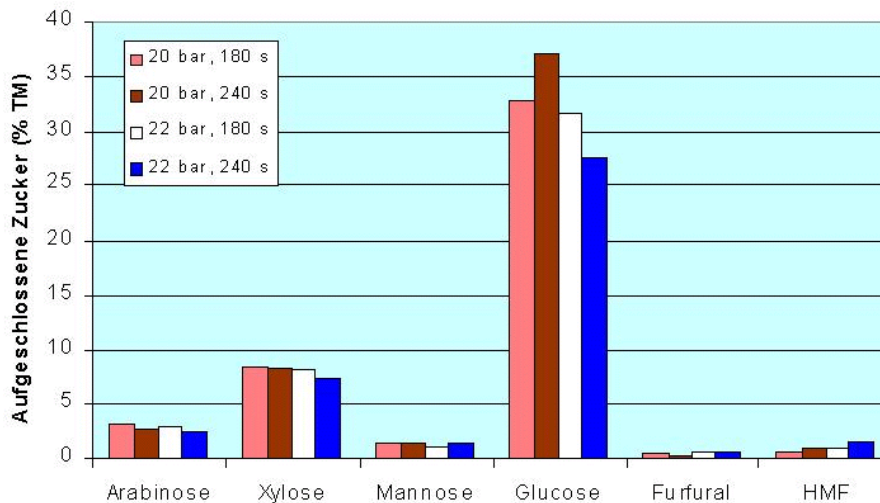


Abb. 24 Dampfexplosionsbehandlung von Roggen-Ganzpflanze in der Vollreife mit 0,3% Schwefelsäure.

Die zweite Verfahrensstufe, die enzymatische Hydrolyse, dient ausschließlich der Zelluloseverzuckerung. Durch diese zweite Stufe konnte eine Zuckerausbeute von insgesamt etwa 56% der TM erreicht werden.

C3) Fermentation

Die Fermentation wird mit dem Ziel einer verbesserten Produktivität und einer hohen Äthanol- ausbeute bearbeitet. Grundlage dafür sind der Einsatz effizienter Mikroorganismen und die Nutzung neuen Verfahrenstechniken.

Äthanol wird traditionell im Batch-Verfahren produziert. Dieses etablierte Verfahren wird heute mehr und mehr durch die kontinuierliche Fermentation ersetzt. Bei dem kontinuierlichen Prozeß wird das Hydrolysat dem Fermenter ununterbrochen zugeführt und das erzeugte Äthanol laufend entnommen. Die kontinuierliche Prozeßführung vermeidet den hemmenden Einfluß hoher Sub- strat- und Produktkonzentrationen und ermöglicht dadurch eine Produktivitätssteigerung. Nachteilig ist die Kontaminationsgefahr bei der kontinuierlichen Prozeßführung.

Die Fermentation lignozellulosehaltiger Biomasse ist dadurch gekennzeichnet, daß im Unterschied zur Vergärung stärkehaltiger Biomasse neben den Hexosen auch ein hoher Anteil an Pentosen zu vergären ist. Ein besonderes Problem ist die Hemmung des Stoffwechsels der Mikroorganismen durch die stoffliche Zusammensetzung des Substrats.

Die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Gärungsverfahren bezogen sich bei der konventionel- len Äthanolherstellung auf die Vergärung von Glucose.

Bei der Verwendung von Getreide-Ganzpflanzen muß man berücksichtigen, daß die Ligno- zellulose schwerer fermentierbar ist als die Stärke. Die Verwertung von Pentosen (Xylose und Arabinose) ist jedoch eine Grundvoraussetzung für die ökonomische Gestaltung des Produktions- prozesses. Es muß deshalb ein Mikroorganismus gefunden werden, der die folgenden Anforderun- gen der Lignozellulosevergärung erfüllt :

- hohe Ausbeuten
- hohe Äthanolkonzentration am Ende der Fermentation und damit geringe Destillations-

kosten

- hohe Produktivität
- Resistenz gegen Inhibitorstoffe und die Fähigkeit die Inhibitoren zu metabolisieren.

Für die Vergärung der aus Lignozellulose gewonnenen Zucker zu Äthanol sind Hefen besser geeignet als Bakterien, da sie gegen Inhibitorstoffe weniger empfindlich sind und eine bessere Anpassungsfähigkeit an das Medium besitzen. Die Hefen haben darüber hinaus dickere Zellwände als Bakterien und können demzufolge besser recycelt werden. Außerdem ist für das Wachstum der Hefen ein ziemlich niedriger pH-Wert erforderlich, der die Vermehrung kontaminierender Bakterien und Viren verlangsamt. Schimmelpilze, die ebenfalls Zucker zu Äthanol fermentieren können, haben im Allgemeinen eine geringere Produktivität als die Bakterien und Hefen, können aber eine große Substratbreite wie z.B. Monosaccharide, Disaccharide, Zellulose und Xylan vergären.

Zur Vergärung von Hydrolysaten aus lignozellulosehaltiger Biomasse wurden im industriellen Maßstab nur die Hefestämme *Saccharomyces cerevisiae* und genmanipulierte Bakterienstämme von *Escherichia coli* und *Zymomonas mobilis* eingesetzt.

Die besten Ergebnisse bei der Umwandlung von Hexosen zu Äthanol wurden bisher mit der Hefe *S. cerevisiae* und dem Bakterium *Z. mobilis* erzielt. *S. cerevisiae* ist trotz vielseitiger Bemühungen, alternative Kulturen einzusetzen, der wichtigste Mikroorganismus zur großindustriellen Äthanolproduktion aus stärkehaltigen Rohstoffen. Die native *S. cerevisiae* Hefe kann Glucose, Fructose, Mannose und einige Disaccharide in Äthanol umzuwandeln. Sie ist ein zuverlässiger, so genannter GRAS-Mikroorganismus (generally regarded as safe). Weitere Voraussetzungen für die industrielle Nutzung sind Effizienz bei der Zuckerumwandlung, hohe Produktivität und kein Sauerstoffbedarf beim Gärungsprozeß. Außerdem ist die Toleranz von *S. cerevisiae* gegenüber relativ hohen Äthanolkonzentrationen und dem Vorhandensein von Inhibitoren im Substrat sowie das pH-Optimum im sauren Bereich von Vorteil. Hohe Zuckerkonzentrationen inhibieren das Wachstum von *S. cerevisiae*, es gibt aber auch Stämme, die noch bei einer Glucosekonzentration von 30% im Nährmedium effizient vergären können. Der größte Nachteil von *S. cerevisiae* ist das Unvermögen Pentosen zu vergären.

Viele der gegenwärtigen Forschungsarbeiten haben das Ziel, *S. cerevisiae* mithilfe des Gen-Engineerings so zu verändern, daß die Stämme Pentosen metabolisieren können. Es soll durch Transformierung der Xylose-Reduktase- und Xylitol-Dehydrogenase-Gene und durch Exprimierung von Xylulokinase-Genen realisiert werden. Erste genveränderte *S. cerevisiae* Stämme werden bereits bei der konventionellen Äthanolproduktion aus Roggen industriell eingesetzt.

Z. mobilis hat im Vergleich zu anderen Mikroorganismen eine hohe spezifische Produktionsrate, erzeugt wenig Nebenprodukte und bringt eine hohe Ausbeute. Als Nachteil ist die hohe Produktspezifität zu nennen, da nur Glucose und Fructose sowie deren Polymere, wie Stärke oder Oligosaccharide, verwertet werden. Den industriellen Einsatz von *Z. mobilis* in größerem Maßstab haben die im Vergleich zu *S. cerevisiae* relativ hohen Anforderungen an die Reinheit des Substrats verhindert.

Einige Hefestämme können sowohl Glucose als auch Xylose vergären. Die effektivsten nativen Hefen sind *Pichia stipitis* und *Candida shehatae*. Wegen ihrer geringen Produktivitätsrate (0,3-0,4 g/g) sind sie für den industriellen Einsatz jedoch wenig geeignet.

Künftig können thermophile Mikroorganismen möglicherweise eine größere Bedeutung gewinnen. Die wichtigsten Vorteile dieser Mikroorganismen sind die große Wachstumsrate, das breite Spektrum einsetzbarer Substrate und die leichte Abtrennung des Äthanols durch Verdampfung.

Außerdem ist die Kontaminationsgefahr in dem thermophilen Temperaturbereich von etwa 60-70°C sehr gering. Die hohen Temperaturen bieten darüber hinaus günstige Voraussetzungen für die Kopplung des Bioreaktors mit Membranen zur Produktabtrennung, denn die Permeabilität und Selektivität der Membranen verbessert sich mit steigenden Temperaturen.

Das Bakterium *Bacillus stearothermophilus* ist zurzeit der am besten untersuchte thermophile Mikroorganismus. Der mutierte Stamm von *B. stearothermophilus* LLD-15 erwies sich bei der kontinuierlichen Fermentation mit einer Produktionsrate von bis zu 1,35 g Äthanol / l Fermentationsbrühe / h als besonders aussichtsreich. Glukose und Xylose wurden zu 91% der theoretisch möglichen Ausbeute zu Äthanol umgewandelt. Die Gefahr der Rückmutation und die geringe Äthanoltoleranz (4 Gew.-%) verhindern jedoch zurzeit noch die industrielle Nutzung von *B. stearothermophilus*.

Andere thermophile Bakterien, wie *Clostridium thermosaccharolyticum* oder *Thermoanaerobacter ethanolicus* können ebenfalls die meisten Monosaccharide verwerten. Das Hauptprodukt dieser Mikroorganismen ist jedoch nicht Äthanol, sondern Lactat. Außerdem ist die Resistenz dieser Mikroorganismen gegenüber Inhibitoren gering, denn schon 0,2% Furfural in der Lösung bringt die Zellen zum Absterben.

Das Darmbakterium *Escherichia coli* steht im Mittelpunkt des Interesses der Genengineering-Fachwelt. Der genetisch modifizierte Stamm *E. coli* KO11 kann mit hoher Effizienz Pentosen und Hexosen zu Äthanol vergären und hat dabei eine achtmal höhere katalytische Aktivität als das native Bakterium *E. coli*. In Laborversuchen mit detoxifiziertem Maiskolbenhydrolysat wurde eine Ausbeute von 0,54 g·g⁻¹ erreicht. Die Produktivität lag bei 1,32 g Äthanol · l⁻¹ Fermentationsbrühe · h⁻¹. Der Stamm ist jedoch potenziell pathogen und nicht resistent gegen Inhibitoren. Außerdem werden die Xylosen nur unvollständig vergoren, wenn die Hexosen in dem Medium dominieren.

Zusammenfassend kann postuliert werden, daß bei einer geringen Menge von Pentosen die genveränderte *S. cerevisiae* eingesetzt werden kann. Wenn die Pentosen jedoch einen erheblichen Teil (30 - 50%) der Gesamtzucker ausmachen, gibt es im industriellen Maßstab keinen effektiven Mikroorganismus, der alle Zucker gemeinsam vergären kann. Solch ein hoher Pento-
senanteil ist vorhanden, wenn das Hydrolysat nach der Vorhydrolyse von Getreide- Ganzpflanzen direkt vergoren wird.

Um trotzdem alle Pentosen und Hexosen vergären zu können, wird an der Hochschule Wismar zweistufig fermentiert. Das Hydrolysat wird dem ersten Fermenter kontinuierlich zugeführt. Dort vergärt die Hefe *S. cerevisiae* die Hexosen zu Äthanol. Die Fermentationsbrühe wird laufend abgezogen. Am Auslauf des Reaktors wird die Hefe von den Reststoffen mit einer Mikrofiltrationsmembrane (Porengroße 1 µm) abgetrennt und in den Fermenter zurückgeleitet. Vom hefefreien Medium wird anschließend das Äthanol mithilfe der organophilen PV-Membrane abgezogen. Das verbleibende Retentat wird dem zweiten Fermenter zugeführt, in dem die Restkohlenhydrate durch die xylosevergärende Hefe *P. stipitis* fermentiert werden.

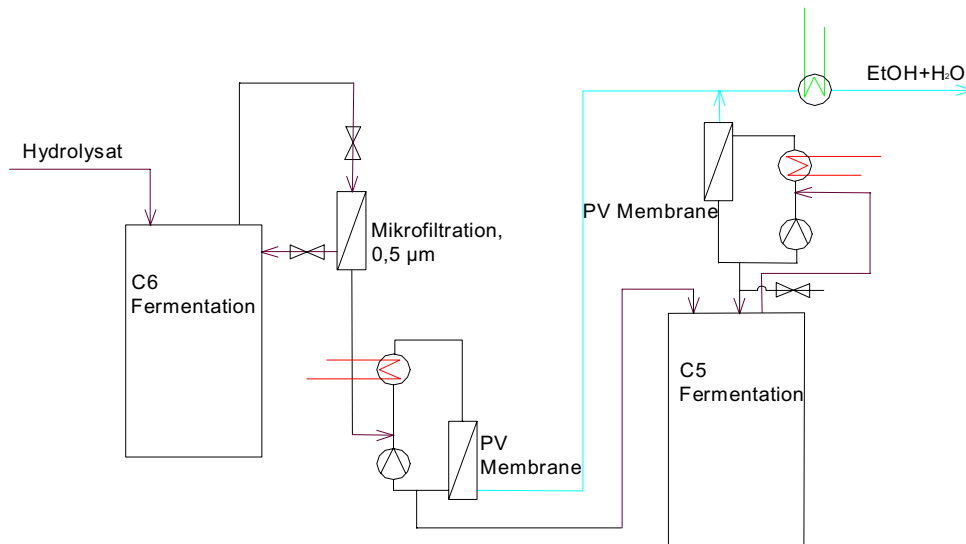


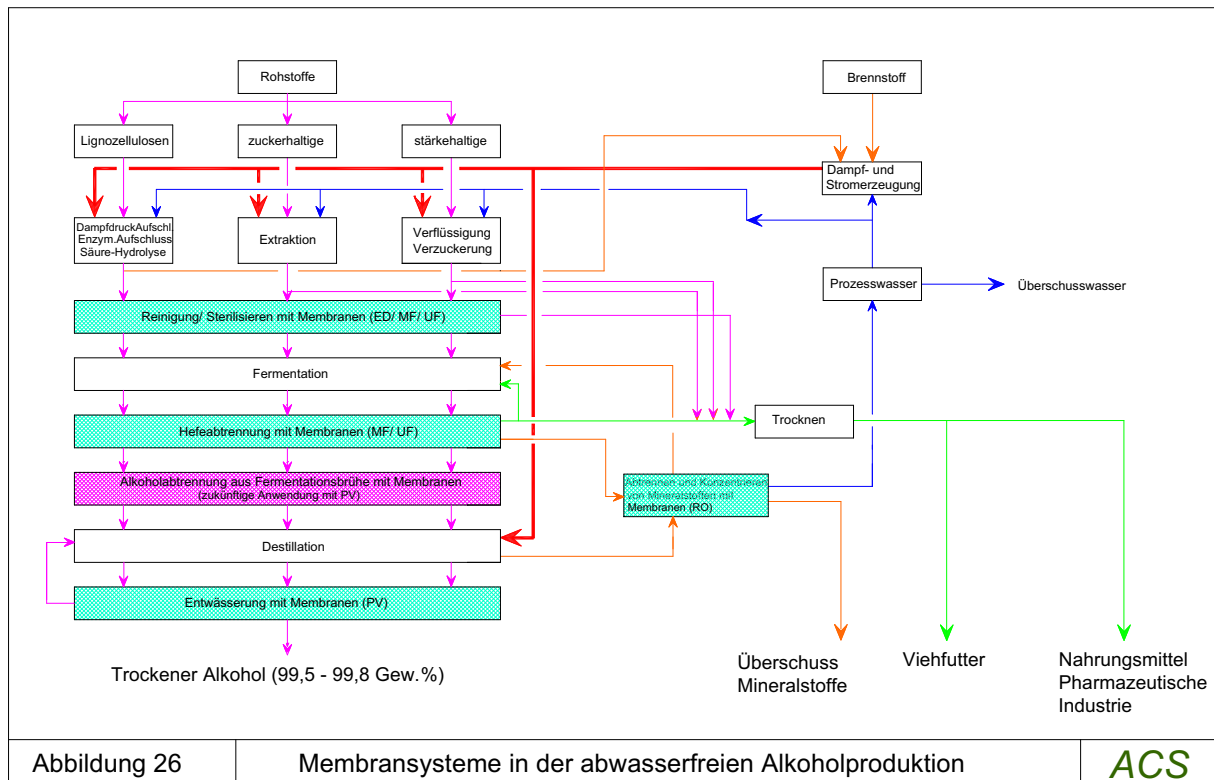
Abb. 25 Zweistufige Äthanolfermentation.

Die Fermentierbarkeit der durch Dampfexplosion aufgeschlossenen Biomasse wurde mithilfe der Batch-Fermentation geprüft. Das Hydrolysat mit 30 - 35% in der Vorhydrolyse gewonnener Glucose war gut fermentierbar. Die Glucose (3%) und Mannose wurden mit der Hefe *S. cerevisiae* in weniger als 6 Stunden verwertet. Biomasse, die mit längerer Prozeßzeit vorbehandelt wurde, war schwerer fermentierbar als Biomasse mit kürzerer Vorhydrolysezeit. Die Zugabe von Nährstoffen, die eine bessere Hefeleistung bewirken sollten, hat keinen Effekt gebracht. Daraus ist zu schließen, daß im Hydrolysat aus Ganzpflanze-Getreide im Gegensatz zum Hydrolysat aus purer Lignozellulose alle für die Fermentation notwendigen Aufbaustoffe vorhanden sind.

C4) Trennverfahren

Bei den Gesamtproduktionskosten für Bioäthanol liegen die spezifischen Energiekosten (nach Rohstoff-, Investitions- und Betriebskosten) zwar erst an 4. Stelle, dennoch beeinflusst das Gesamtenergiekonzept sehr wesentlich das Gesamtanlagenkonzept und damit auch die Investitionen. Wie bei jeder modernen verfahrenstechnischer Anlage ist die Energiegewinnung auch bei der Alkoholherstellung ein entscheidender Faktor, insbesondere für die Energiebilanz. Darüber hinaus muß für Anlagen im EU-Raum berücksichtigt werden, daß z.B. in den USA und in Brasilien die Primärenergie -gleich welcher Art- wesentlich kostengünstiger erhältlich ist und damit Wettbewerbsvorteile schafft. Die Hauptenergieverbraucher bei der Bioäthanolherstellung sind die diversen Trennschritte (z.B. Hefeabtrennung, Destillation, Alkoholtrocknung, Wasseraufbereitung). Durch den Einsatz der Membrantechnik während der Bioalkoholherstellung können in den verschiedenen Verfahrensschritten entscheidende energetische, ökologische und betriebstechnische Vorteile erzielt werden. Beispielsweise lassen sich durch den reduzierten Energieeinsatz und der Möglichkeit des Aufbaus einer Energienutzungskaskade beim Einsatz von Membranen deutliche Emissionsreduktionen erreichen.

In Abbildung 26 sind die Stellen angezeigt, an denen in der Bioalkoholherstellungskette Membranverfahren eingesetzt werden können.

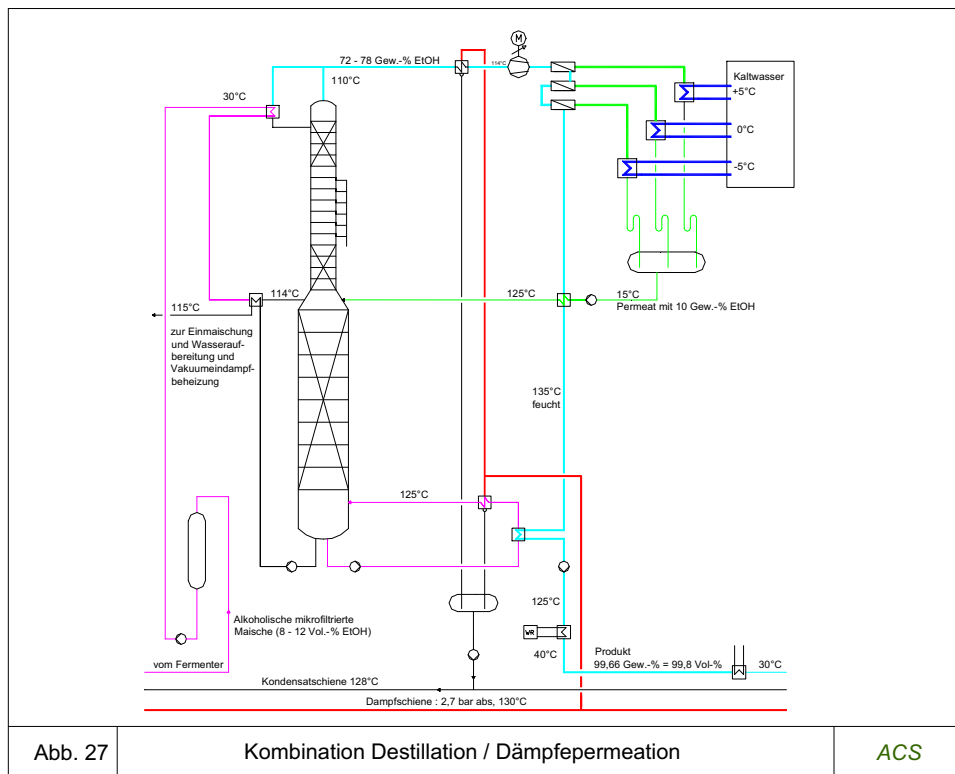


Von den 5 Stellen, an denen während der Bioalkoholproduktion Membranen einsetzbar sind, können 4 Lösungen bereits als bewährte technische Systeme bezeichnet werden. Beim 5. System, der Alkoholabreicherung aus der Fermentationsbrühe, ist zwar der Einsatz im Technikum erprobt, aber für den industriellen Betrieb sind noch keine kostengünstige Membranen verfügbar. Sie werden aber für die wirtschaftliche Alkoholgewinnung aus Lignozellulosen unbedingt benötigt, da die Zuckerkonzentration nach der Zelluloseverzuckerung bestenfalls bei ca. 5% liegt und damit die Alkoholkonzentration im Fermenter bei langer Fermentationszeit unter 2,4 Gew.-% bleibt. Mit sogenannten organophilen Pervaporationsmembranen kann der Alkoholgehalt z.B. bei 1,0 Gew.-% im Fermenter konstant gehalten werden und der auf der Permeatseite anfallende Alkoholgehalt auf ca. 15 Gew.-% aufkonzentriert werden. Die für diesen Einsatzfall positiv getestete Membrane ist eine ZSM5-Zeolithmembrane. Ohne Membrantechnik müßte der Alkohol destillativ aufkonzentriert werden. Dabei würde der benötigte Energieaufwand die Vorteile der Lignozellulosenutzung völlig eliminieren.

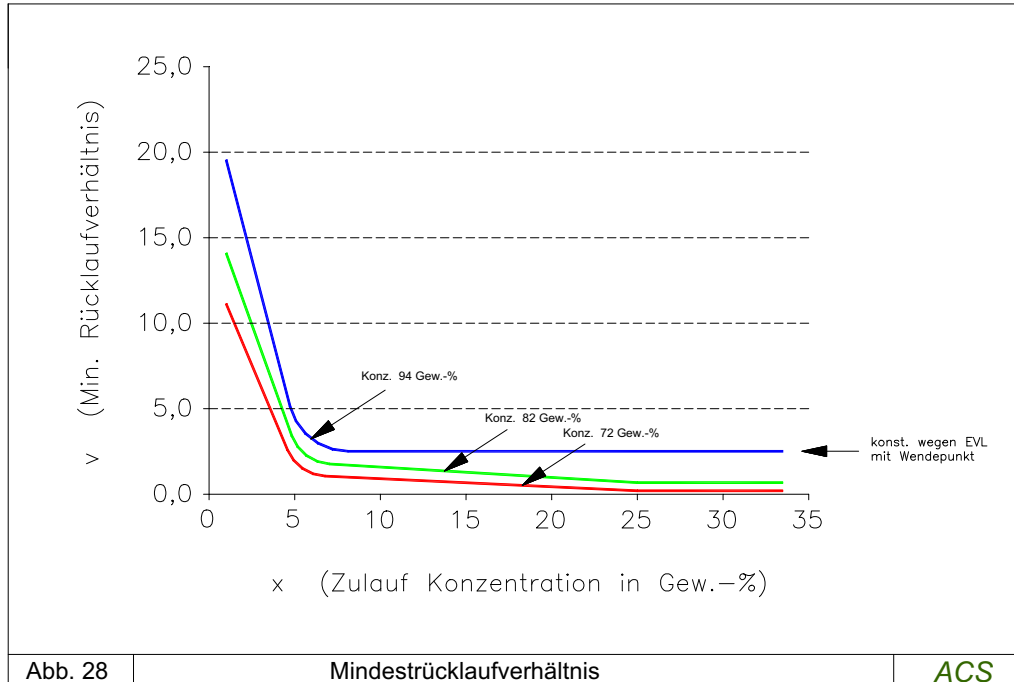
Die Überführung der organophilen Pervaporationsmembrane von Technikum- in den Industriemaßstab ist somit ein Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten. Umkehrosmose sowie die Ultra- und Mikrofiltration sind in der gesamten Biotechnologie bekannte und bewährte Trennsysteme, die keine weiteren Erläuterungen bedürften. Die Elektrodialyse ist ein Sonderbereich für die Entmineralisierung (Entsalzung) von Melasse oder Maischen von kontaminierten Hölzern.

Die Alkoholentwässerung mit der Pervaporation oder der Dämpfepermeation hat sich mit mehr als 100 industriellen Anlagen in den letzten 15 Jahren bewährt. Bei der Dämpfepermeation für die Alkoholentwässerung lassen sich die Vorteile der Membrantechnik sehr gut verdeutlichen. In Abbildung 27 ist die Kombination der Destillation mit der Dämpfepermeation dargestellt.

Das dampfförmige Kopfprodukt wird über eine mechanische Wärmepumpe auf ein Temperaturniveau von beispielweise 145°C angehoben. Dadurch kann das dampfförmige, in der Dämpfepermeation entwässerte Produkt, wieder für die Beheizung des Kolonnensumpfes eingesetzt werden.



Der energetische Vorteil für die Destillation ist aus Abbildung 28 ersichtlich.



Das Mindestrücklaufverhältnis bei einer Kopfkonzentration von 72 Gew.-% liegt, wie bei Standardanlagen üblich, um den Faktor von ca. 2,5 unter dem Mindestrücklaufverhältnis, das bei einer Kopfkonzentration von 94% vorliegt. Die Energieeinsparung ist also entsprechend groß, wenn die Dämpfepermeationsanlage in der Destillation mit einer Kopfkonzentration von 72% kombiniert wird. Neben den energetischen Vorteilen sind auch die Investitionskosten für das Gesamtsystem deutlich niedriger als für die heute häufig noch eingesetzten Verfahren - Destillation kombiniert mit

Schleppmitteldestillation oder Destillation kombiniert mit Molekularsieben.

Abbildung 29 zeigt eine Dämpfepermeationsanlage in Litauen, die zu Beginn 2004 für die Erzeugung von 36.000 l Kraftstoffalkohol/Tag in Betrieb genommen wurde.



Abb. 29 Dämpfepermeationsanlage zur Äthanolentwässerung

Abschließend kann resümiert werden, daß der Einsatz der Membrantechnik im Verbund mit bewährten Trennverfahren (Zentrifuge, Destillation, Eindampfung, Trocknung) es ermöglicht, Bioäthanolanlagen abwasserfrei zu betreiben und die gasförmigen Emissionen deutlich zu verringern. Darüber hinaus ist es durchaus wahrscheinlich, daß in absehbarer Zeit in modernen Vielfrucht-Bioalkoholanlagen nicht nur CO₂-neutral produziert wird (was z.Z. fälschlicher Weise von den heutigen Anlagen bereits behauptet wird), sondern daß mithilfe der CO₂-Nutzung sogar eine echte CO₂-Senke geschaffen wird.

D) Schlußfolgerung und Zusammenfassung

- Die Herstellung von Bioäthanol auf Basis von Getreide oder Rüben als Einzelrohstoffe ist auf dem Weltmarkt nicht wettbewerbsfähig.
- Um die durch die EU-Richtlinie Nr. 2003/30/EG erforderlichen Mengen an Bioäthanol aus EU-Rohstoffen schnellstmöglich herstellen zu können, ist für einen beschränkten Zeitraum ein Außenschutz an den EU-Grenzen erforderlich.
- Bei einer gesamtwirtschaftlichen Nutzung von EU-Biomasse aller Art kann mittelfristig Bioäthanol in der EU zu wettbewerbsfähigen Preisen hergestellt werden.
Langfristig kann auf jeglichen Außenschutz verzichtet werden.
- Vorhandene und bekannte Technologien -insbesondere bei die Lignozelluloseennutzung- müssen schnellstmöglich optimiert werden. Das gilt auch für die Chemikalienherstellung auf der Basis von CO_2/H_2 . Eine Anschubfinanzierung für die ersten großtechnischen Demonstrationsanlagen wird erforderlich sein.
- Grundlagenforschung für eine konsequente und umfassende Biomassenutzung ist nur noch in einem sehr beschränkten Umfang erforderlich.
Eine konsequente Entwicklung in wenigen Bereichen (z.B. kostengünstige Enzyme für diverse Anwendungen, Optimierung der Fermentation für diverse Produkte und Ausgangssubstrate, Optimierung der Pflanzenzucht für den Nichtnahrungsmittelbereich, kostengünstige und beständige Katalysatoren für die CO_2 -Nutzung (Stichwort : geschlossene Kohlenstoff-Wasserstoffkreisläufe oder "Grüne Chemie" usw.) Ist jedoch erforderlich.
- Um ganzjährig einen unterbrechungsfreien Betrieb unter optimalen wirtschaftlichen Bedingungen zu gewährleisten sind "Vielfrucht-Anlagen" zu konzipieren, die neben der Getreide-Ganzpflanze auch jeden anderen Rohstoff (z.B. Rüben, Zuckerhirse, Importgetreide, Topinambur usw.) verarbeiten können. Dadurch wird eine gewisse Unabhängigkeit von den Preisschwankungen auf dem Rohstoffmarkt erreicht.
- Auf der Basis des EEG (Energieeinspeisegesetz) ist die Verstromung der pflanzlichen Reststoffe sinnvoll. Dadurch ist ein energieautarker Betrieb bei gleichzeitig verbesserter Gesamtwirtschaftlichkeit möglich.
- Neue Technologien bzw. die Nutzung neuer Verfahrensschritte bei vorhandenen Technologien sowie die gesamtwirtschaftliche Nutzung der EU-Biomasse aller Arten senkt nicht nur den Primärenergieeinsatz sondern reduziert auch den CO_2 -Ausstoß und die CO_2 -Vermeidungskosten.
- Die EU-Richtlinie Nr. 2003/30/EG bietet nicht nur die Chance alternative umweltfreundliche Kraftstoffe in großem Stil in der EU einzuführen, sondern bietet auch die wirtschaftliche Basis für einen Einstieg in die notwendige Umstrukturierung der europäischen Landwirtschaft.
- Die Vorteile und Notwendigkeiten einer großtechnischen Biomassenutzung für die Bioäthanolherzeugung sind der Politik und der Allgemeinheit verfahrenstechnisch und wirtschaftlich korrekt zu erläutern. Dabei ist auch darauf zu achten, daß für alle Angaben und Aussagen die benutzten Begriffsdefinitionen eindeutig dargelegt und erläutert werden.

E) Literatur

- Aresta, M.
Nutzungspotential für CO₂ in Technik und Chemie
Chim. Ind. Milano, Jg. 80, 1998, Heft 8, S. 1051 - 1056
- Asada, T. / Kondo, M. / Morigami, Y. / Tusel, G.F.
Stand der Technik und Potential von Zeolithmembranen für die
Pervaporation und Dampfpermeation
Aachener Membrantagung, März 2001
- Ballweg, A.H. / Bruschke, H.E.A. / Schneider, W.H. / Tusel, G.F. /
Böddeker, K.W. / Wenzlaff, A.
Pervaporation Membranes - An Economical Methode to replace
Conventional Distillation and Rectification Systems in
Ethanol Distilleries
5th Int.Symposium on Alcohol Fuel Technology
Auckland, New Zealand, 13. - 18.05.1982
- Ballweg, A.H. / Bruschke, H.E.A. / Tusel, G.F.
New Technologies makes the production of ethanol from biomass
competitive
Biomass Symposium Santo Domingo, September 1980
- Biomass Research and Development Technical Advisory Committee
Vision for Bioenergy & Biobased Products in the USA
October, 2002
- Bruschke, H.E.A. / Schneider, W.H. / Tusel, G.F.
Pervaporation membranes for the separation of water and oxygen
containing solvents
European Workshop on Pervaporation, Nancy 21. - 22.09.1982
- Buchholz, K. / Puls, J. / Gödelmann, B. / Dietrichs, H.H.
Hydrolysis of Cellulosic Wastes
Process Biochemistry, December 80 / January 81
- Concave / Eurcar / JRC
Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels
Version 1, December 2003
- CSIRO / University Melbourne / Parson Australia
(Autorenkollektiv)
Comparison of Transport Fuels
Final Report (EV45A/2F3C) 2003
- Dambroth, M. und Schittenhelm, S.
Die Potentiale zur Erzeugung von Industriegrundstoffen aus den
heimischen Knollenfrüchten ...
Landbauforschung Völkenrode 34 (1984) H3, Seite 187 - 187
- Dambroth M. und Seehuber
Die Potentiale zur Erzeugung von Industriegrundstoffen aus
heimischen Ölpflanzen ...
Landbauforschung Völkenrode 34 (1984), Seite 174

- Dietrichs, H.H / Sinner, M. / Puls, J.
Gewinnung von Chemikalien, Zucker und Faserstoffen aus Lignozellulosen
Symposium "Verwertung nachwachsender Rohstoffe", München 16. - 17.02.1979
 - Dietrichs, H.H. / Sinner, M. / Puls, J.
Potential of Steam Harting woods and Straw for Feed and Food Production
Holzforschung Nr. 32, S. 193 - 199
 - ECN / Nedalco / ATO
Co-Production of Bio-Ethanol, Electricity and Heat from Biomass Wastes
First European Conference on Agriculture and Renewable Energy,
Amsterdam, 6 - 7. May, 2001
 - Eibensteiner, F. / Steinmüller, H.
Milchsaureproduktion aus Silagefermentation
Studie im Auftrag des österreichischen Bundesministerium für Wissenschaft
und Forschung, Wien 1994
 - Expertenseminar, KFA Jülich, 08.01.1982
Herstellung und Verwendung niederer Alkohole in der Bundesrepublik
Möglichkeiten und Grenzen
 - Fan, L. T. / Gharpuray M. M. / Lee, Y.-H.
Cellulose Hydrolysis.
Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987. S. 198
 - Fein, J. E. / Potts, D. / Good, D. / Beavan, M. / O'Boyle, A. /
Dahlgren, D. / Beck, M. J. / Griffith, R. L.
Development of an Optimal Wood-to-Fuel Ethanol Process Utilizing Best Available Technology. Energy from Biomass and Wastes. 1991, 15, S. 745 - 765.
 - Fischbeck, G.
Die Bedeutung von Industrie und Energiepflanzen für die Stabilität
agrarisch betonter Ökosysteme
Rundgespräch am 18. Und 19.04.1994 in München im Rahmen
der Rundgespräche der Kommission für Ökologie der Bayerischen
Akademie der Wissenschaften
 - F.O. Licht
Diverse Publikationen und Tagungsbände
 - Fukuoka, S. und andere
Ein neuartiger phosgenfreier Polycarbonat-Herstellungsprozess, der
das Nebenprodukt CO₂ als Ausgangsmaterial verwendet
Green Chem. Jg. 5, 2003 Heft 5, S. 497 - 507
 - Frolov, V.M. und andere
Methan-Bildung aus CO₂ in Gegenwart von von Katalysatoren auf Basis
von Ruthenium- und Rhodium-Komplexen mit Trioctylamin
Neftekhimiya, Jg. 41, 2001, Heft 6, Seite 430 - 435
- Goldemberg, J
Vortrag auf dem "2nd World Renewable Energy Forum vom 30.05 - 06.06.2004 in Bonn

- Gregg, D. J. / Boussaid & Saddler J. N.
Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle. *Bioresource Technology*; 63, (1998) S. 7 - 12.
- Gregor, H.P
Membrane Technologies for the Processing of Beet and Cane Juice
for the Production of Sugar and/or Alcohol
Memorandum der Columbia Universität, New York N.Y., Oktober 1979
- Groot, W. J. / Kraayenbrink, M. R. / van der Lans, R. G. J. M. / Luyben, K. Ch. A. M.
Ethanol production in an integrated fermentation / membrane system. Process simulations and economics.
Bioprocess Engineering, (1993), S. 189 - 201.
- Hahn-Hägerdal, B. / Jeppsson, H. / Olsson, L. / Mohagheghi, A.
An interlaboratory comparison of the performance of ethanol-producing micro-organisms in a xylose-rich acid hydrolysate.
Appl. Microbiol. Biotechnol. (1994) 41 S. 62 - 72
- Heckman, C.
Rektifikations-Apparat für Sprit, Äther, Benzol etc.
D.R.-P. No. 39 557, Berlin 1889
- Heckmann, C.-J.
Auswahlkriterien für Kolonnen
Chem. Tech. 24. Jg., Heft 9, September 1972, S. 533 - 536
- Heckmann, M.
Die Verbesserung der Destillation durch hybride Systeme
Vakuum in Forschung und Praxis (2000), Nr. 2, S. 108 - 111
- Heckmann, M.
Anlagenentwurf für die Hybrid-Destillation von Bioethanol
Postervortrag TU Dresden anlässlich "50 Jahre Dresdner Verfahrenstechnik", 01. - 02.10.2003
- Heitz, M. / Capek-Menard, E. / Koeberle, P. G. / Gagnè, J. / Chornet, E. Fractination of populus *Tramuloides* at the pilot plant scale: optimization of steam pretreatment conditions using the STAKE II technology. *Bioresour. Biotechnol.* (1991) 35, S. 23 - 32
- Klaassen, R. und andere
Der Membran-Kontaktor: Umweltanwendungen und Möglichkeiten
Environ. Progr. Jg. 20, 2001, Heft 1, S. 1051 - 1056
- Larsson, S.
Ethanol from Lignocellulose - Fermentation Inhibitors, Detoxification and Genetic Engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for Enhanced Resistance.
Diss. Universität Lund, 2000, S. 63
- Mielenz, J. R.
Ethanol produktion from biomass: technology and comercialization status. *Current Opinion in Microbiology.* 2001, 4, S. 324 - 329

- National Research Council, Washington DC, 2000
Biobased Industrial Products; Priorities for Research and Commercialisation

- NREL
Technology Brief-Ethanol from Biomass - the Five Carbon Solution
Golden/Colorado 2/1995

- NREL / Radian
Biomass to Ethanol - Total Energy Cycle Analysis
Golden/Colorado, 22nd November, 1991

- Nguyen, Q. A. / Tucker, M. P. / Keller, F. A. / Eddy, F. P.
Two-stage dilute acid pretreatment of softwoods. Applied Biochemistry and Biotechnology.
2000, 84 - 86, S. 561 - 576

- Ogura, K.
Selektive, elektrochemische Umwandlung von Kohlendioxid in Ethylen
Electrochem. (Tokyo, Japan), Jg. 71, 2003 Heft 8, S. 676 - 680

- Reinhardt, G.A. und andere
"Which fuel is best?"
Alcohol Seminar, Moscow, October 31 - November, 2, 2000

- Riem, Th.
Stand und Aussichten der Hydrolyse von Lignozellulosen
Chemical Engineering, 26.01.1981, KFA Jülich, November 1983

- Saddler, J. N. / Ramos, L. P. / Breul, C.
Stream Pretreatment of Lignocellulosic Residues. In: Bioconversion of Forest and Agricultural Plant Residues. Saddler, J. N. Wallingford, 1993, S. 73 - 91

- Schmitz, N.
Bioethanol in Deutschland
Schriftreihe "Nachwachsende Rohstoffe des FNR"
Band 21, 2003

- Sinner, M.
Conversion of Biomass into Chemicals and Animal Feed
Proceedings der Konferenz "Biomasse als Rohstoff für Energie und Chemie"
23. - 25.03.1982 Santiago des Estero, Chile

- Schliephake, D.
Nachwachsende Rohstoffe - Verbindungsstelle Landwirtschaft-Industrie e.V.
Verlag J. Kordt, Bochum 1986

- Schreier, K.
Biomass Conversion in Industrial Scale
Wien, 1981

- Söderström, J. / Pilcher, L. / Galbe, M. / Zacchi, G.
Two-step steam pretreatment of softwood by H₂SO₄ impregnation for ethanol production.
Biomass Bioenergy 2002

- Stenberg, K. / Tengborg, C. / Galbe, M. / Zacchi, G.
Optimisation of steam pretreatment of SO₂-impregnated mixed softwoods for ethanol production. J Chem Technol Biotechnol. 1998, 71, S. 299 - 308

- Tengborg, C.
Bioethanol Produktion: Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Softwood. Diss., Lund, 2000. S. 82

- Wintzer, D.
Verringerung der CO₂-Emissionen durch nachwachsende Rohstoffe
Potentiale und Realisierungsbedingungen
Bayerische Akademi der Wissenschaften
Rundgespräche der Kommission für Ökologie
Heft 9 (Nachwachsende Rohstoffe), 1994

- Div. Autoren
Tagesband-Kolloquium "Hydrolyse cellulosehaltiger Rohstoffe" am
03.04.1981 in Troisdorf

- Yamamura, T. / Kondo, M. / Abe, J. / Kita, H. / Okamoto, K. /
Kažemėkas, D. / Tusel, E.
Vapour Permeation module zeolite NaA-membrane for producing
absolute ethanol
ICIM 8 in Cincinnati USA, 18. - 22.07.2004