

**Biomasse als Energieträger in unterschiedlichen Wandlungssystemen.
Stoffliche Anforderungen an den Energieträger für und Möglichkeiten der
Anpassung an mikrobielle-enzymatische Wandlungssysteme.**

Diplomarbeit im Fachgebiet Agrartechnik

1. Prüfer: Dr. R. Stülpnagel
2. Prüfer: Prof. Dr.-Ing. R. Krause

Vorgelegt von: Lance Sidio

Witzenhausen, Sommersemester 2002

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit gibt einen umfassenden Literaturüberblick über das mikrobielle enzymatische Wandlungssystem zur Erzeugung von Ethanol und Methangas. Ferner werden stoffliche Anforderungen an die Rohstoffe, die in der Ethanolgewinnung eingesetzt werden bezüglich ihrer Inhaltsstoffe, Ertragsmengen und Vor- und Nachteile verschiedener Rohstoffe beschrieben.

Um den Anteil an erneuerbaren Energien am Anteil der Primärenergie, der zur Zeit fast ausschließlich aus fossilen Quellen gedeckt wird, zu erhöhen, bietet sich Biomasse als Energieträger an. Biomasse lässt sich in unterschiedlichen Wandlungssystemen nutzen. Im thermochemischen, im physikalisch chemischen und im biochemischen Wandlungssystem, welches das mikrobielle enzymatische beinhaltet. Bezogen auf das mikrobielle enzymatische Verfahren, im besonderen der Ethanolgewinnung, sind die wichtigsten Inhaltsstoffe die Kohlenhydrate. Sie teilen sich in Mono-, Oligo- und Polysaccharide. Die Mono- und Oligosaccharide lassen sich mit Hilfe von Mikroorganismen und Enzymen über mehrere Zwischenprodukte in Alkohol umwandeln. Die Polysaccharide, zu denen die Stärke und die Cellulose gehören, müssen erst in Monosaccharide gespalten werden. Weitere wichtige Inhaltsstoffe sind die Proteine und Fette, die zusammen mit den Mineralstoffen u.a. auch wichtige Nährstoffe für die beteiligten Mikroorganismen sind. Einige Inhaltsstoffe wie z.B. Proteine führen bei der Ethanolgewinnung bei zu hohem Anteil im Substrat zu Problemen, steigern aber Wert der anfallenden Rückstände, wenn diese als Futtermittel genutzt werden. Für die Ethanolherzeugung können nur Substrate verwendet werden, die vergärbare Zucker oder in vergärbare Zucker überführbare Bestandteile enthalten. Dazu zählen neben den zuckerhaltigen Pflanzenkomponenten auch stärkehaltige und cellulosehaltige organische Stoffe. Das Lignin, welches meist in Verbindung mit Cellulose vorkommt, ist nicht vergärbar und stellt im Verfahren nur Ballast dar. Die Nutzung cellulosehaltiger Rohstoffe ist technisch machbar, aber unter gegebenen Voraussetzungen noch nicht wirtschaftlich und bietet sich für die thermochemische Nutzung an. Für die Ethanolgewinnung eignen sich krautige Biomassen mit hohem Stärke- oder Zuckergehalt an. Bei den zuckerhaltigen Rohstoffen bieten sich Zuckerrüben, Zuckerhirse und

Zuckerrohr an. Sie sind gekennzeichnet durch hohe Zuckergehalte und damit verbunden hohen Zuckererträgen pro ha. Bei der Nutzung stärkehaltiger Rohstoffe kommen Getreide und Kartoffeln zur Anwendung. Bei den Getreidearten werden vornehmlich Weizen, Triticale, Roggen und Mais genutzt. Kornmassen sind gegenüber Spross- Rüben und Knollenmassen auf Grund hoher Energiedichte, niedriger Wassergehalt und einfacher Lagerung im Vorteil. Problematisch ist der allgemein auf eine Futter- und Backqualität gezielte Getreideanbau. Die höchsten Ethanolträge pro dt erzielt Korngut, das völlig ohne N-Düngung heranwuchs. Der Ethanolertrag pro ha ist aber bei vollständiger N-Düngung deutlich höher. Positiv macht sich bei einigen Getreidesorten (z.B. Triticale) der Anteil an Eigenamylase bemerkbar. Dadurch sind sie in der Lage, die enthaltene Stärke ohne Fremdenzyme in vergärbaren Zucker umzuwandeln.

ETHANOLGEWINNUNG

Zunächst wird der Rohstoff mit unterschiedlichen Verfahren wie Mühlen oder Dispergiermaschinen zerkleinert. Der Vermahlung folgt die Maischebereitung und damit der Vermischung des gemahlten Rohstoffes mit der Prozessflüssigkeit, die aus Wasser und/oder aus dem Prozess nach der Fermentation entzogenen Prozessflüssigkeit (Schlempe) besteht. Die Recyclierung der zuvor in Dick- und Dünnphease getrennten Schlempe dient als Prozesswasserersatz und kann erhebliche Mengen an Wasser einsparen und thermische Energie mit in den Maischprozess eintragen, da die Schlempe mit einer erhöhten Temperatur anfällt. Zuckerhaltige Rohstoffe werden mechanisch abgepresst und können direkt fermentiert werden. Bei stärkehaltigen Rohstoffen erfolgt meist zeitgleich mit der Zerkleinerung die Zugabe des Verflüssigungsenzyme (α -Amylase), sowie das Erhitzen der Maische. Nach einer Verflüssigungsrast folgt die Verzuckerungsphase, die bei einer niedrigeren Temperatur abläuft. Der Maische wird ein Verzuckerungsenzym beigemischt, welches die Stärke in Dextrine und Maltose spaltet. Einige Getreidearten bzw. -sorten (z.B. Triticale, Roggen) sind in der Lage, durch Eigenenzyme die Stärke zu verzuckern. Nach einer Verzuckerungsrast wird die Maische der Fermentation zugeführt, d.h. die Hefe wird zugemischt. Die für die Hefen optimalen Bedingungen werden abhängig vom Rohstoff eingestellt (Temperatur und pH-Wert). Die Fermentation kann absatzweise oder kontinuierlich geführt werden.

Nach 28 - 72 Stunden (abhängig von der eingesetzten Hefe- und Enzymdosis) befinden sich in der vergorene Maische ein Alkoholgehalt zwischen 7 und 10 Vol.-%. Anschließend wird die Maische mehrfach destilliert (rektifiziert) bis zu der maximalen Alkoholkonzentration von 97,17 Vol.-% (95,57 Gew.%), der verbleibende entalkoholisierte Rückstand wird als Schlempe bezeichnet. Um die für Treibstoffethanol erforderliche Reinheit von 99,8 Vol.% zu erreichen muss eine Absolutierung durchgeführt werden. Dazu bieten sich Schlepptmittel oder Molekularsiebdestillation an, die eine Reinheit von 99,8 Vol.-% erreichen. Die im Vergleich zur produzierten Menge Ethanol, mit der zehnfachen bis vierzehnfachen Menge anfallende Schlempe kann verschieden genutzt werden. Als Futtermittel im frischen oder getrockneten Zustand, als Dünger sowie als Rohstoff für die Biogasgewinnung. Die Nutzung der Kuppelprodukte beeinflusst die energetische Output/Input Bilanz der energieaufwendigen Ethanolproduktion maßgeblich.

BIOGASGEWINNUNG

Bei der Biogasgewinnung handelt es sich um einen anaeroben Prozess bei dem Methan und Kohlendioxid entsteht. Die Biomasse wird über mehrere Stufen von verschiedenen Bakteriengruppen abgebaut. Der Faulprozess lässt sich in einzelne Stufen unterteilen: Die Hydrolyse Phase, die bakterielle Versauerung, die Acetatbildung und die Methanogenese. Dabei werden die festen Substanzen (z.B. Kohlenhydrate, Proteine, Fette) durch bakterielle Enzyme zunächst in einfachere Bestandteile zerlegt und in den einzelnen Stufen weiter abgebaut, bis sie durch ihrer eigenen Abbauprodukte gehemmt werden (niedriger pH-Wert) und durch Methanbakterien durch Spaltung der gebildeten Essigsäure oder durch Reduktion von CO_2 und Wasserstoff, Methan gebildet wird. Für die Biogasproduktion bieten sich alle krautigen Biomassen an. Die Besonderheit der Biogastechnik gegenüber anderen Techniken der Energieerzeugung besteht gerade darin, dass zur Produktion von Biogas auch sämtliche biogenen Reststoffe, wie z.B. Gülle, Ernterückstände oder Bioabfälle aus der Nahrungsmittelverarbeitung, aus Haushalten und Gewerbe sowie ein breites Spektrum nachwachsender Rohstoffe geeignet sind, wobei diese Stoffe sowohl einzeln als auch gemeinsam (Cofermentation) verwertet werden können. Dabei sollten die eingesetzten Substrate einerseits Hemm- bzw. Schadstoffe in so geringer Konzentration enthalten, dass weder der Gärprozess noch die nachfolgende landwirtschaftliche Verwertung des Gärrückstandes nachteilig beeinflusst werden, andererseits optimale Milieubedingungen für die methanbildenden Mikroorganismen schaffen. Durch die Möglichkeit, Roh- und Reststoffe einzeln oder in Kombination zur Biogaserzeugung zu nutzen, bestehen vielfältige Möglichkeiten, die Biogasproduktion an die jeweils am Standort verfügbaren Substratbedingungen anzupassen. Der Umwandlungsprozess und die Biogasausbeute hängen von mehreren Einflussfaktoren ab. Das C : N-Verhältnis sollte zwischen 20 : 1 und 40 : 1, das pH-Optimum bei 7 - 7,5 liegen. Des Weiteren nimmt die Verweilzeit Einfluss. Je länger das Substrat im Fermenter verweilt, desto mehr organische Substanz kann abgebaut werden. Je nach Tierart, Fütterung, Einstreu, Wasserzusatz und eventuell darin enthaltenen Frachten ist die Zusammensetzung und somit die Gasausbeute unterschiedlich. So hemmen beispielsweise Antibiotika oder Konservierungsstoffe das Wachstum der Mikroorganismen, was sich negativ auf die Gasproduktion auswirkt. Je höher der Anteil an leicht abbaubaren Substanzen wie Stärke und Fett ist, desto höher ist die Gasausbeute. Eine kurze Stroheinstreu und ein hoher Trockensubstanz-Gehalt wirken sich ebenfalls positiv aus. In Biogasanlagen werden meist so genannte mesophile Bakterienstämme eingesetzt, die bei Temperaturen von rund 35 °C die schnellste Abbaurate und damit die effektivste Biogasproduktion erreichen. Vereinzelt laufen auch Biogasanlagen im so genannten thermophilen Bereich (bei rund 55 °C), die zwar eine bessere Leistung erzielen, aber mehr Energie zur Eigenerwärmung erfordern und generell einen höheren Regelungs- und Steuerungsaufwand benötigen.

Der durchmischte Faulraum muss nicht nur eine gewisse Mindestgröße haben, sondern auch gut wärmegeklämt und entsprechend dem Wärmebedarf der Bakterienstämme beheizt werden. Der Faulprozess kann kontinuierlich oder im Batch-Verfahren geführt werden. Das ausgefaulte Substrat verbessert sich im Düngewert. Die Nutzung von Schlempe zur Biogasgewinnung bietet sich an und kann entscheidend dazu beitragen den Gesamtprozess energetisch zu verbessern. Der Stickstoff bleibt weitgehend erhalten und kann als Dünger verwendet werden.