

IKE

**INSTITUT FÜR KERNENERGETIK
UND ENERGIESYSTEME
UNIVERSITÄT STUTTGART**

Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus pflanzlichen Produkten und Müll - Methoden, Kosten, Potenzial

Studienarbeit

Bernd Woick

September 1981

Institut für Kerntechnik und Energiesysteme Stuttgart
Prof. Dr. K.H. Höcker
Abteilung für Reaktor Sicherheit und Umwelt
Professor H. Unger

Studienarbeit von cand. mach. Bernd Woick

Herstellung von flüssigen Kraftstoffen aus pflanzlichen Produkten und Müll - Methoden, Kosten, Potenzial

Durch Literatursauswertung sind die Möglichkeiten zur Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus pflanzlichen Produkten (Holz, Stroh, Zuckerrüben und so weiter.) und Müll (z. B. auch Altpapier) zu erfassen und geordnet darzustellen. Im Ausland diskutierte Verfahren sind ebenfalls einzubeziehen, dabei ist insbesondere die Übertragbarkeit auf die Verhältnisse in Deutschland zu diskutieren.

Für die untersuchten Verfahren sind neben der Wirkungsweise vor allem auch Kosten und Mengen und Energiebilanzen zu ermitteln und zu vergleichen. Zum Kostenvergleich sind auch die derzeitigen Kraftstoffkosten sowie die Kosten für Kraftstoff aus Kohle heranzuziehen. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse soll diskutiert werden, ob und welche Verfahren in Zukunft eingesetzt werden sollten und wie groß der Beitrag dieser Verfahren an der gesamten Energiebereitstellung sein könnte.

Letzteres sollte jeweils für die Welt, für Deutschland und für Baden-Württemberg ermittelt werden.

Neuhausen, Oktober 2020

Die vorliegende Studienarbeit wurde an Hand rückvergrößerter Mikrofilme aus USA, Brasilien usw., sowie aus 1980 vorliegender Literatur erstellt. Skizzen und Diagramme wurden mit Rapidograph gezeichnet und der Text mit Schreibmaschine geschrieben.

Alle Seiten wurden nach einer mir vorliegenden Kopie digitalisiert, Tabellen, Skizzen und Diagramme neu beschriftet und die Einheit SKE in GJ umgerechnet. Inhaltliche Änderungen betreffen nur den Begriff Deutschland, der das damalige Westdeutschland umfasst.

Was sich in den vergangenen 40 Jahren in Sachen synthetischer Kraftstoffe getan hat, darf jeder gerne selber beurteilen.

Bernd Woick

Inhaltsverzeichnis

Seite

Übersicht

Abstract

1	Problemstellung	7
2	Grundstoffe für Biokraftstoffe	8
2.1	Marine Biomasseproduktion	8
2.1.1	Biomasse aus Meerwasserpflanzen	8
2.1.2	Biomasse aus Süßwasserpflanzen	8
2.2	Öl liefernde Pflanzen	9
2.2.1	Rapsöl in Deutschland	9
2.2.2	Energiebilanz der Rapsölgewinnung	11
2.2.3	Rapsöl als Dieselerersatz	12
2.2.4	Euphorbia Lathyris als Kraftstofflieferant	12
2.3	Zuckerhaltige Rohstoffe	13
2.A	Müllverwertung	13
2.A.1	Müllverbrennung	13
2.A.2	Deponiegaserzeugung	14
2.5	Abfälle landwirtschaftlichen Ursprungs	15
2.5.1	Methanerzeugung	15
2.5.2	Methanspeicherung in Kraftfahrzeugen	15
2.6	Stärkehaltige Grundstoffe	17
2.7	Zellulosehaltige Grundstoffe	19
2.7.1	Zellulosepotential in Deutschland	19
2.7.2	Die chemische Struktur von Holz und Stroh	19
2.7.3	Allgemeine Betrachtungen zur Holzverflüssigung	21
3.	Verfahren zur Biokraftstoffgewinnung	23
3.1	Grundprozesse der Holzverflüssigung	23
3.1.1	Behandlung mit anorganischen Salzlösungen	23
3.1.2	Wasserstoffübertragung von KW - Molekülen	23
3.1.3	Solvolyse	23
3.1.4	Metallorganische Komplexe als Katalysatoren	24
3.1.5	Pyrolyse	24
3.1.6	Biologische Umwandlung	24
3.2	Überblick über die neuen Verfahren	24
3.2.1	Der Penn/D.E. - Prozess	24
3.2.2	Der Wang - Prozess	26
3.2.3	Die CO - Dampf Thermolyse	27
3.2.4	Heissdampfprozess zur Xylose-Abtrennung	27
3.2.5	General - Electric - Prozess	28

3.2.6	Säure - Enzymatischer - Glucoseprozess	29
3.2.7	Fermentation und Vacuumdestillation	29
3.2.8	Energiebilanz der Scholler - Holzverflüssigung	30
3.3	Verfahren für nicht zellulosehaltige Grundstoffe	30
3.3.1	Supramyl - Stärkeverzuckerung	30
3.3.2	Öle aus wässriger Biomasse	31
3.3.3	Müll - Benzin - Prozess	32
3.4	Verfahrensverbesserungen	34
3.4.1	Immobilized Cell Reactor	34
3.4.2	Membranabscheider	34
3.5	Gegenüberstellung der Biokraftstoffkosten	37
4.	Kraftmaschinen und Biokraftstoffe	39
4.1	Kombinationsmöglichkeiten	39
4.1.1	Der Ottomotor	39
4.2.2	Der Dieselmotor	41
4.1.3	Der Elsbett - Dieselmotor	44
4.2	Bewertung der Motor-Biokraftstoff-Kombinationen	45
5.	Zusammenfassung	46
	Literaturverzeichnis	48 ff

Übersicht

Die vorliegende Arbeit behandelt die Möglichkeiten der Biomasse-Erzeugung und deren Nutzung als Fahrzeugtreibstoff unter Berücksichtigung der naturräumlichen Begebenheiten in Deutschland.

Ausgehend von dem geringen Biomassepotential scheint die Versorgung von Dieselfahrzeugen mit Rapsöl oder modifiziertem Äthanol aus zellulosehaltigem Rohstoff die geringsten Schwierigkeiten und die größte Effizienz aufzuweisen. Dabei würde sich die finanzielle Belastung des Verbrauchers etwa verdoppeln. Der Versorgungsanteil dürfte jedoch wenige Prozent des Bedarfs kaum überschreiten.

Abstract

This paper deals with different ways of producing biomass and with its utilization as high grade fuel for vehicles with particular reference to physical and geographical factors pertaining in the German Federal Republic.

Considering the potentially small amount of biomass in the FRG the fueling of diesel engines with rapeoil or modified ethanol, which can be obtained from any cellulosic feedstock, seems to pose the fewest difficulties and promises greatest efficiency.

However, the amount of fuel produced from biomass will probably only cover a very small percentage of the total amount required.

1. Problemstellung

Die ständige Verteuerung des Energieträgers Erdöl, einerseits bedingt durch steigende Verkaufspreise der Erzeugerländer und andererseits durch kostspielige Fördertechniken, führt jetzt zu verstärkten Anstrengungen die Abhängigkeit vom Öl zu verringern.

Die unentschlossene Energiepolitik der letzten Jahre ist diesen Bestrebungen nicht förderlich. Kartellbildung bei den Ölförderländern und den Veredlern unterstützten die Preiseskalation der Erdölprodukte.

Seit einiger Zeit wird daher von verschiedenen Gruppen gefordert, Benzin und Dieselöl durch aus Biomasse gewonnenen flüssigen Treibstoff zu ersetzen. Gleichzeitig wurde unterstellt / AB/, daß eine solche Substitution in erheblichem Umfang und auch kostengünstig möglich wäre.

Als weitere Alternative bietet sich die Kohleverflüssigung an. Diese würde auf jeden Fall Erdölimporte ersetzen, /19/,/28/,/56/, aber eine energetische Ausbeute bei der Herstellung von Kohlebenzin in der Größenordnung von nur 50% und bei Kohlemethanol von sogar nur 30% muss in Kauf genommen werden.

Gegen die Kohleverflüssigung spricht ebenso wie gegen die Verbrennung aller fossilen Energieträger die ständige Emission von CO₂ /15/,/27/,/42/,/52/ und dessen Anreicherung in der Atmosphäre.

Allein in der letzten Jahren erhöhte sich der CO₂-Gehalt um 15% ! Die prognostizierten Auswirkungen scheinen gesichert zu sein. Die Erdklimate verändern und verlagern sich und damit auch die Anbauggebiete für Nahrungsmittel. Des weiteren wird befürchtet, daß durch die Temperaturerhöhungen Gletscher und Polkappen teilweise abschmelzen, und zu einer Erhöhung des Meeresspiegels führen könnten.

Die negativen Auswirkungen der Oxidation fossiler Brennstoffe auf das System Erde-Atmosphäre sind also gravierend aber eben nicht unumgänglich.

Als Ausweg auf dem Gebiet der flüssigen Kraftstoffe wird die Verwendung von Biomasse genannt /40/,/41/,/62/,/93/,die, ständig regeneriert, einer sekundären Nutzung der Sonnenenergie gleichkommt. Die bei der Verbrennung von Biomasse entstehenden Emissionen führen langfristig nicht zu einem Ansteigen der CO₂-Werte in der Atmosphäre, da die neu wachsen den Pflanzen dieses CO₂ für die Photosynthese wieder benötigen und so einen Kreislauf bilden.

Die Verfügbarkeit der Biomasse ist jedoch für Deutschland ein Problem /67/,/88/. Durch die intensive landwirtschaftliche Nutzung und die dichte Besiedlung steht nur wenig Anbaufläche für die zusätzliche Biomasse-Gewinnung zur Verfügung /64/,/97/,/102/, und ein Import von Alkohol aus Brasilien /9/, /10/ verlagert unsere Abhängigkeit nur.

Wollte man unsere 20 Millionen Personenkraftwagen mit Alkohol aus Biomasse betreiben, müßten z.B. 48% der Fläche Deutschlands mit Zuckerrüben bebaut werden, - eine Renaissance des Morgenthauplans ? - dagegen nur 2% der Fläche Brasiliens. Man sieht bereits aus dieser Abschätzung, dass die eigene Biomasse-Produktion nie einen nennenswerten Anteil des Primärenergiebedarfs Deutschland decken wird.

Darf man angesichts von fast 750 Millionen unterernährten Menschen überhaupt daran denken, wertvolles Ackerland anders als zur Nahrungsmittelbereitstellung zu nutzen ?

Die Verteilungsprobleme würden sich in noch stärkerem Maße verschärfen./14/,/102/.

Das Entstehen eines nichtstaatlichen Alkoholproduktionsmonopols - etwa vergleichbar mit der derzeitigen Mineralölindustrie - würde auch zu steigenden Lebensmittelpreisen führen, da die Abgabe von z.B. Zuckerrüben an die Alkoholindustrie bald lukrativer wäre als die konventionelle Lieferung an die Lebensmittelindustrie./3/.

Die Nutzung von Biomasse aus organischen Abfällen, wie Müll, tierischen Exkrementen führt zu Methangas und ist, wie später gezeigt wird, nicht als Fahrzeugkraftstoff einsetzbar. Eine Aussage über die möglichen günstigsten Endprodukte der unterschiedlichen Verfahren und deren Eignung in Fahrzeugen zu treffen, ist ein ebenso wichtiger Teil der vorliegenden Arbeit, wie die Diskussion der für Deutschland in Frage kommenden Biogrundstoffe und deren Beitrag an der Kraftstoffversorgung, die im folgenden Kapitel durchgeführt wird.

2. Grundstoffe für Biokraftstoffe

2.1 Marine Biomasseproduktion

2.1.1 Biomasse aus Meerwasserpflanzen

Obwohl für Deutschland eine Gewinnung von Biomasse aus dem Meerwasser wohl kaum in Frage kommt, da der Küstenanteil im Verhältnis zur Landfläche gering ist, und zumindest was die Nordsee betrifft, durch den Tidenhub behindert wird, sollen hier die Untersuchungsergebnisse von /75/ diskutiert werden.

In Kollektorröhren aus durchsichtigem PVC wurde Seegras unter Wachstumsbedingungen dem Sonnenlicht ausgesetzt /5/,/8/,/75/ und über Pumpen mit Meerwasser aus einem Hafen und mit Luft (CO₂) versorgt. Das Meerwasser wurde zwischengelagert und mit Stickstoff und Phosphor angereichert. Nach 5 - 10 Tagen wurden die Kollektoren geöffnet und der Zuwachs an Biomasse nach einer Ofentrocknung bestimmt.

Aus der Untersuchung von 42 Arten stellte sich *Gracilaria tikvahiae* als ertragreichste Spezies heraus.

Der auf ein Jahr umgerechnete Biomasse-Ertrag lag bei 63t/ha organischer Trockenmasse (OTM). Diese Menge stand in direktem Verhältnis zum Meerwasserdurchsatz. Das Hauptproblem war nach 2-jährigem Betrieb das Überwachsen mit Algen. Der Einsatz einer anderen Seegrasart brachte hier eine Verbesserung, jedoch ging der Ertrag auf 38t/ha und Jahr zurück.

Da für größere Anlagen die Versorgung mit "Hafen"-Meerwasser nicht mehr möglich ist, wurden die Versuche mit Tiefen-Meerwasser weitergeführt. Die Ergebnisse waren entmutigend, da offenbar durch das Fehlen der Verunreinigungen das Wachstum auf nahezu Null geschrumpft war!

Die Beimengung der notwendigen Spurenelemente /30/ würde das Projekt bis zur Unrentabilität verteuern, sodass auf weitere Untersuchungen an Meerwasserpflanzen verzichtet wurde.

2.1.2 Biomasse aus Süßwasserpflanzen

Wie für die Biomasseproduktion in Meerwasser gilt auch für die Süßwasser-Biomasse die geringe Eignung für Deutschland. Hier ist es das Verhältnis See- zu Landfläche, das gegen derartige Nutzung spricht /97/. Da zudem hierzulande fast alle Seen der Naherholung dienen, erscheint es nicht zumutbar nennenswerte Anteile zur Pflanzenzüchtung abzutrennen.

Verlegt man die Produktion auf das Land, so müssen die Anlagen eine Mindestentfernung zu den Ufern haben, da sie durch ihren großflächigen Aufbau - sie sind ja in gewisser Weise Sonnenkollektoren - eine Nutzung der Seen und ihrer Ufer verhindern würden. Eine Verlagerung bedingt aber ein System zum Transport des Wassers und des Abwassers und zieht entweder eine Rodung des vorhandenen Waldes oder eine Zweckentfremdung von

Agrarfläche nach sich.

Die Gewässeroberfläche Deutschland beträgt etwa 4.500 km², darin enthalten Flüsse, Kanäle und auch kleinste Seen.

Zieht man die günstigsten Ergebnisse der Süßwasserpflanzenenerträge heran - die Wasserhyazinthe (*Eichhornia crassipes*) - und unterstellt eine wirtschaftlich arbeitende Mittelanlage von etwa 250 t OTM täglich /75/, was einer Produktion von 1,7 x 10⁶ GJ entspricht, so ergeben sich folgende Daten :

Kollektoroberfläche: 12,5 km²

Frischwasserbedarf : 150 l/s

Die entstehenden Fermentationsreste dienen der Düngung der Aufzucht.

Weiterhin ist zu bedenken, dass 250 t OTM hier eine Erntemasse von 5.000 t täglich bedeuten, die zuerst von ihrem 95% Anteil Wasser befreit werden müssen. Die Verdunstungsrate der Pflanzenoberfläche entspricht einer Seeoberfläche von etwa 40 - 50 km², sodass Anlagen dieser Größenordnung in Deutschland nur für den Bodensee verträglich wären, wenn man von den anderen Nachteilen einmal absieht.

2.2 Ölliefernde Pflanzen

2.2.1 Rapsöl in Deutschland

Mit den bisher bekannten Verfahren ist es, wenn auch mit großem technologischem Aufwand verbunden, möglich, Flüssigkraftstoffe aus Biomasse zu gewinnen /39/.

Eine wesentliche Verringerung des Aufwandes und der Kosten und somit eine Steigerung der Wirtschaftlichkeit wäre gegeben, fänden sich Pflanzen, die selbst Träger der gewünschten Kohlenwasserstoffen sind, die dann mit einfachen Technologien relativ preisgünstig extrahiert werden könnten.

Die Verwendung der meisten Ölpflanzen wie z.B. Olivenbäume kommen wegen ihres geringen Flächenertrages /72/ und der sehr arbeitsaufwendigen Ernte nicht in Betracht. Zwar werden in Europa rund 1,5 Millionen t Olivenöl erzeugt aber die Ernte wird zu 100% für die Herstellung von Speiseöl und anderen Nahrungsmitteln verwendet.

Mit Literpreisen für das unverarbeitete Öl von 1,20 bis 2,50 DM zuzüglich der Reinigungs- und Aufbereitungskosten ist Olivenöl sicher keine Alternative zu den komplexen Biokonversionsprozessen.

Betrachtet man dagegen den Anbau von Rapspflanzen in Deutschland /4/,/7/,/98/,/102/, so bietet sich ein günstigeres Bild. Für Export- und Nahrungsmittelzwecke werden zur Zeit jährlich 350.000 t Raps geerntet aus denen sich ungefähr 50.000 t Dieseleratz gewinnen ließen. Der Export beträgt ca. 100 000 t Rapsöl.

Da die Pflanzenölverarbeitende Industrie auf eine mehrere hundert Jahre alte Tradition zurückblicken kann und die moderne Technik frühzeitig Anwendung fand, kann die Gewinnung von Pflanzenöl - ganz im Gegensatz zu den meisten Biokonversionsverfahren - als gesicherte Technologie betrachtet werden.

Rapsöl besteht wie die meisten Pflanzenöle zu über 90% aus den Glycerinestern geradzahligter unverzweigter Fettsäuren und aus Begleitstoffen wie z.B.. die Lipide. Liegt die Erstarrungstemperatur unter 20 °C, so spricht man von „Öl“, andernfalls von "Fett".

Da diese Rohöle - und nur diese interessieren hier - in unbehandeltem Zustand eine Reihe unerwünschter Begleiter haben, müssen sie aufgearbeitet werden, d.h. Phosphate, freie Fettsäuren, Stearine, Farb- und Geruchsstoffe sind zu entfernen.

Für eine detaillierte Betrachtung bietet sich eine Unterteilung der Ölgewinnung in

1. Landwirtschaftlicher Anteil, 2. Rohölgewinnung, 3. Aufarbeitung an.

Der Raps wird vorwiegend als Winterraps angebaut und verlangt aufgrund seiner geringen Körnergröße (3 - 7 mg) eine gute Vorbereitung des Bodens. Eine Aussaat von etwa 10 kg Saatgut je Hektar bringt eine durchschnittliche Ernte von 2.700 kg/ha hervor. Für die gleiche Menge Getreide müßten dagegen 75 kg/ha eingesetzt werden.
Durch eine große Empfindlichkeit gegenüber Schädlingen sind Pflanzenschutzmaßnahmen nicht zu umgehen. Eine intensive Düngung ist ebenfalls erforderlich.
Zu der Ernte von 2.700 kg/ha kommen noch 4.500 kg/ha Stroh, das, da es als Futtermittel ungeeignet ist, in keiner Weise genutzt wird, obwohl sein Energiegehalt dem des Rapsöls entspricht. Die folgende Tabelle zeigt den Energieaufwand für die Bereitstellung des Raps

	Saatgut	Energieaufwand
Dünger N	140 kg/ha	11,2 GJ/ha
Dünger K ₂ O	120 kg/ha	1,1 GJ/ha
Dünger P ₂ O ₅	60 kg/ha	0,8 GJ/ha
Saatgut	10 kg/ha	0,1 GJ/ha
Pflanzenschutz	1 kg/ha	0,8 GJ/ha
Kraftstoffverbrauch		4,0 GJ/ha
Betriebsmittel		2,0 GJ/ha
Gesamtaufwand		20,0 GJ/ha

Die Verarbeitung des Rapses geschieht zunächst in einer Walzenmühle. Durch den Aufschluss von Gewebe und Zellen wird ein großer Teil (90%) des Öls ausgepresst und zurück bleibt ein sogenannter Ölkuchen mit einem Restölgehalt von 4 - 10%.
Durch Extraktion mit geeigneten organischen Lösungsmitteln wie z.B. Hexan, wird dieses Restöl bis auf einen Anteil von 0,4% ausgewaschen. Der nunmehr fast ölfreie Ölkuchen dient als Futtermittel und bringt Einnahmen von etwa 350 - 400 DM/ha.
Da das Extraktions-Öl nach wie vor einige Triglyceride und Liptide enthält und dazu noch einen Anteil vom Extraktionsmittel, muß eine Raffination angeschlossen werden, deren hektarbezogener Energiebedarf mit 1,7 GJ/ha angegeben ist.
Darin sind aber auch Verfahrensstufen zur Geruchs- und Geschmacksverbesserung enthalten. Nimmt man an, dass diese Stufen für einen Einsatz des Öls als Kraftstoff eingespart werden könnten, so sinkt der Bedarf auf 0,4 GJ/ha.

2.2.2 Energiebilanz der Rapsölgewinnung

Zeichnet man das Energieflussbild des Rapsölprozesses auf, so ergibt sich folgendes Bild :

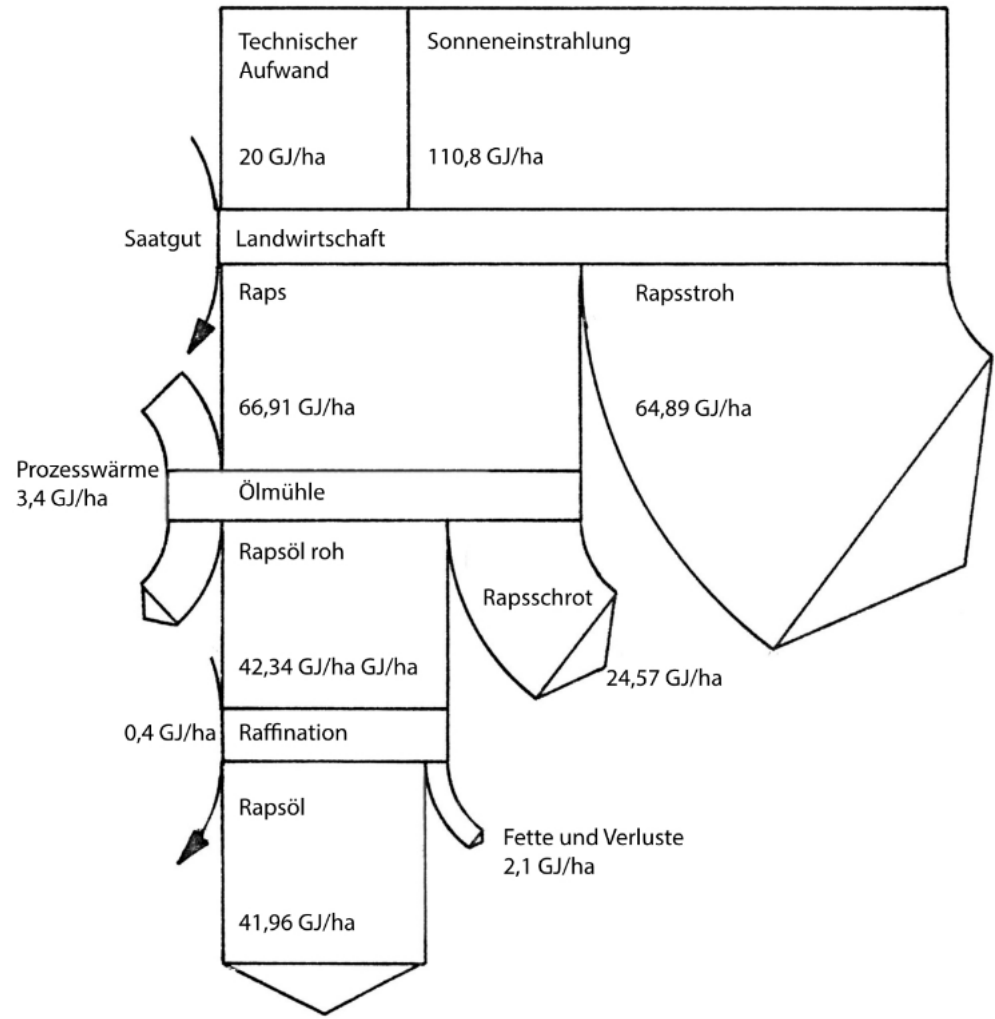


Abb. 1: Energiefluss bei der Rapsölgewinnung

Einem Energieeinsatz von 23,8 GJ/ha stehen 41,96 GJ/ha in Form von Rapsöl entgegen, einem Output/Inputverhältnis von 1,76 entsprechend. Da aber nicht alle Energieeinsätze dieses Prozesses durch hochwertiges Öl eingebracht werden müssen, und die Fettbegleitstoffe technisch nutzbar sind, und das Rapsstroh die notwendige Prozesswärme liefern könnte, kann man annehmen, dass etwa doppelt soviel Öl zur Verfügung steht, wie für den Gesamtprozess verbraucht wurde.
Dazu hat man noch das Rapsschrot als Futtermittel und überschüssiges Rapsstroh für eine Weiterverwendung, sei es Verbrennung oder Hydrolyse zu Äthanol.
Eine Kostenabschätzung /102/, auf heutige Preise bezogen, würde unter Voraussetzung der Wettbewerbsfähigkeit des landwirtschaftlichen Produktes Rapsöl mit anderen hochwertigen landwirtschaftlichen Produkten, was eine Gewinnbelastung von ca. 1.400 DM/ha erfordern würde, zeigt einen Preis von etwa 1,90 DM/l Rapsöl.
Eine Nutzung des im Überschuss vorhandenen Rapsstrohs würde den Literpreis mit Sicherheit auf unter 1,65 DM senken.

2.2.3 Rapsöl als Dieselerersatz

Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Heizwertes von Rapsöl und Dieselmotorkraftstoff errechnet sich ein Preis von unter 1,80 DM/kg Dieseleräquivalent. Besonderes Interesse verdient das Verhalten von Rapsöl im Fahrzeug. Obwohl der massenbezogene Heizwert von Rapsöl deutlich unter dem des Diesels liegt, ergibt sich für den volumenbezogenen Heizwert nur eine geringe Differenz :

Heizwert	Dieseleröl	Rapsöl
kJ/kg	44.800	40.600
kJ/l	36.900	36.600

Das hat grosse Vorteile für die Konstruktion der Motoren, da weder Einspritzpumpen, Einspritzdüsen, Kraftstofffördereinrichtungen und Vorratsbehälter geändert werden müssen. Versuche mit verschiedenen Dieselmotoren ergaben im Bereich einer Diesel-Rapsöl-Mischung von reinem Diesel bis zu reinem Rapsöl keine spezifischen Mehr- oder Minderverbräuche sondern Abweichungen in beiden Richtungen. Lediglich eine verminderte Vollastleistung um etwa 10% war zu verzeichnen, hervorgerufen durch die höhere Viskosität des Rapsöls. Eine angepasste Einspritzpumpe könnte das ausgleichen. Ablagerungen im Motor, die nach einigen hundert Stunden zu Betriebsstörungen führten, lassen sich durch geeignete Additive oder durch eine modifizierte Raffination verhindern, wie das bei herkömmlichen Kraftstoffen schon lange der Fall ist. 50 günstig das Rapsöl hier auch erscheint, so schwierig ist die Bereitstellung der notwendigen Agrarflächen /97/. Da der Raps keine so hohen Ansprüche an den Boden stellt wie etwa Getreide, Kartoffeln oder Zuckerrüben, ist sein Anbau auch auf Ackerland mit nicht sehr hoher Qualität denkbar. Solches Land steht, wenn auch in geringem Maße, durchaus zur Verfügung. So etwa 350.000 ha Brachland /98/, - meistens Sozialbrache weil der Verdienst in der Industrie höher ist als durch Bewirtschaftung der schlechten Böden zu erreichen ist - und ein Anteil aus den 780.000 ha Ödland. Nimmt man eine zusätzliche Rapsproduktion auf 500.000 ha an und führt die bisherige Exportmenge von 100.000t Öl dem Inland zu, so steht eine Ölmenge von etwa 0,6 Millionen Tonnen, entsprechend 27 x 10⁶ GJ als Dieselerölersatz zur Verfügung. Das bedeutet, dass fast 50% des derzeitigen Diesel-PKW Bestandes mit Rapsöl versorgt werden könnten. (1,3 Millionen Diesel-PKW). Unter Berücksichtigung des einfachen Anbaus und der kostengünstigen Weiterverarbeitung erscheint das Rapsöl geeignet, einen, wenn auch kleinen, dafür aber realistischen Beitrag zur Treibstoffversorgung der Kraftfahrzeuge leisten zu können. Seine Verwendung in Dieselmotoren ist als weiterer Vorteil zu werten.

2.2.4 Euphorbia Lathyris als Kraftstofflieferant

Wenn die folgende Pflanze für die Nutzung in Deutschland auch nicht zur Verfügung steht und stehen wird, soll sie trotzdem hier erwähnt werden, da sie häufig in Alternativenenergiebeiträgen der unterschiedlichen Zeitschriften zitiert wird /16/,/17/,/45/,/58/. Es handelt sich um die von Melvin Calvin entdeckte Euphorbia Lathyris, die nach einer 9 monatigen Wachstumsperiode einen Ertrag von ca. 4.000 l Kohlenwasserstoffen je Hektar

erwarten lässt. Dazu fallen noch 37 t/ha trockene holzartige Massen an. Die Anbaukosten werden mit etwa 600 DM/ha angegeben. Die Weiterverarbeitung bis hin zu einem benzinähnlichen Kraftstoff würde selbst unter Labormethoden den gleichen Betrag nicht überschreiten, sodass bei einem jährlichen Ertrag von 5.300 l/ha und Kosten von 1.600 DM/ha ein Kraftstoffpreis von 0,30 DM/l resultieren würde. Darüberhinaus werden eine Verdoppelung der Erträge und eine erhebliche Senkung der Anbau- und Prozesskosten für möglich gehalten, was einen noch niedrigeren Preis zur Folge hätte. In wieweit diese Angaben realistisch sind liess sich nicht nachprüfen. Da die Pflanze subtropisches oder tropisches Klima benötigt, kommt sie für Deutschland nicht in Frage.

2.3 Zuckerhaltige Rohstoffe

Hoher Ertrag, geringe Umwandlungskosten und einfache Prozesse sind die günstigen Eigenschaften der zuckerhaltigen Biomassen, die für die Verflüssigung zu Treibstoffen zur Verfügung stehen /15/,/26/,/46/,/57/. Allen voran hat das Zuckerrohr eine Biotreibstoffeuphorie ausgelöst /1/,/9/,/47/,/50/,/60/,/74/, die für einige Länder ihre Berechtigung hat, nicht jedoch für Deutschland. Unsere Ackerflächen sind, zumindest was die hervorragenden Lössböden angeht, denn nur diese kommen für den Zuckerrübenanbau zur Anwendung, vollständig genutzt. So mag ein Ertrag von 4.500 l Äthanol je Hektar einen positiven Eindruck hinterlassen, ein Gestehungspreis von 2,40 DM/l nach konventionellen Verfahren und die nicht zur Verfügung stehende Anbaufläche zeigen das Hauptproblem für den Zuckerrüben-treibstoff in Deutschland /3/,/68/,/102/. Da die Zuckervergärung aber ein Teilschritt für die meisten anderen Biokonversionen darstellt, werde einige neue Prozesse zur Alkoholherstellung aus Zucker in diesem Zusammenhang vorgestellt. Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, dass die derzeitige bundesdeutsche Zuckerrübenproduktion von 20 Millionen Tonnen nur 4,3% der vorhandenen Personenwagen mit Äthanol versorgen könnte.

2.4 Müllverwertung

2.4.1 Müllverbrennung

Der organische Anteil in Kommunalmüll steht grundsätzlich als Energieträger zur Verfügung, und ist Ausgangspunkt vielfältiger Überlegungen diesen auch zu nutzen. Die naheliegende Lösung - Verbrennung des Abfalls und Bereitstellung von Prozesswärme, Heizdampf oder elektrischer Energie - wird seit einigen Jahren auch in Deutschland praktiziert /90/. Der nichtorganische Anteil führt zu einem großen Schlackenvolumen, da eine vorherige einwandfreie Abtrennung der nichtbrennbaren Bestandteile bisher nicht durchführbar ist. So sollen am Beispiel der Müllverbrennungsanlage Düsseldorf die Kosten erläutert werden. Bei einem Anteil von 50 - 60 % brennbaren Materials am angelieferten Müll werden bei einem max. Kesselwirkungsgrad von 78 % etwa 2 - 3 Tonnen Heißdampf je Tonne Müll erzeugt. Je nach Zusammensetzung des Mülls rechnet man in Düsseldorf mit Nettoverbrennungskosten von 30 - 40 DM/t Müll! Dem gegenüber stehen Einnahmen von lediglich 18 DM/t Müll aus dem Verkauf von Heissdampf. Da die Verbrennung trotz eines

hohen Luftdurchsatzes ($\Lambda = 1,8$) unvollständig ist, und zudem viele anorganische Teilchen ins Rauchgas gelangen, ist der zukünftige Betrieb ohne Rauchgaswäscher nicht mehr zulässig, sodass sich zusätzliche Kosten von 15 - 20 DM/t Müll ergeben. Es stehen also Verbrennungskosten von 50 - 60 DM/t Müll an.

Da hier aber die Müllbeseitigung im Vordergrund steht und nicht die Bereitstellung eines Energieträgers, müssen die Kosten als Müllbeseitigungsaufwand abgebucht werden.

Die andere Möglichkeit, das Vergären des organischen Anteils zu Methan /87/, das man speichern oder sehr aufwendig zu Methanol umwandeln kann, ist Gegenstand der folgenden Ausführungen.

2.4.2 Deponiegaserzeugung

Geht man von der Methanerzeugung in Zentraldeponien aus, so kann bei einem für die Bundesrepublik gültigen, spezifischen Müllanfall von 250 kg je Einwohner und Jahr in einer für ca. 500.000 Einwohner ausgelegten Deponie, mit einer nutzbaren täglichen Methanmenge von etwa 15.000 nm³ bei 20 jährigem Deponiebetrieb gerechnet werden. Der durchschnittliche Anteil an organischem Material liegt in Deutschland bei etwa 50%, die zellulosehaltigen Abfallstoffe sind mit 15 - 20 % vertreten.

Diese Angaben stützen sich auf Messungen an mehreren Deponien /33/,/73/,/87/.

Die Erfassung der von anaeroben Bakterien erzeugten Gase kann auf einfache Weise erfolgen.

Durch die Erdbdeckung des Deponiematerials werden perforierte Rohre getrieben die mit einer Kiesschüttung gefüllt sind. Je nach den örtlichen Bedingungen tritt das Gas von selbst aus oder muß mittels Unterdruckpumpen abgesaugt werden. Die Schächte haben Kapazitäten von bis zu 150 m³/h Deponiegas.

Bis zur Nutzung des Methans ist es notwendig die mitgeführten Bestandteile wie CO₂, Wasserdampf, schweflige Gase und andere abzutrennen.

Derartige Anlagen sind zumindest in den USA (Los Angeles) in Betrieb.

Bei vollständiger Erfassung des Haus- und Kommunalmülls stünde ein jährliches Potential von 650 Millionen nm³ Methan mit einem Heizwert von 23 x 10⁶ GJ zur Verfügung.

Wird der Müll in eigens dafür vorgesehenen Behältern vergoren, so müssen die anorganischen Bestandteile zuerst entfernt werden. Dadurch und wegen der hohen Anlagen- und Betriebskosten rechnet man für einen nm³ Methan ca. 0,85.- DM.

Bei der Deponiemethanerzeugung liegt der nm³ Preis mit Sicherheit darunter /46/.

Die Methannutzung aus Deponiegas setzt also einen geeigneten Aufbau der Deponie voraus, um eine dem theoretischen Wert möglichst nahekommende Ausbeute erzielen zu können.

Die vorher genannten Zahlen begründen sich auf eine 70 % Ausbeute.

Obwohl das Methangas kein dem Thema dieser Arbeit entsprechender Flüssigkraftstoff, seine mobile Speicherung und damit sein Einsatz im Kraftfahrzeug jedoch prinzipiell gegeben ist, sollen auch einige andere Methanerzeugungswege erwähnt werden.

Darüberhinaus besteht die grundsätzliche Möglichkeit Methan durch eine Pyrolyse in Methanol zu überführen, es muß jedoch ein energetischer Verlust von 30 % in Kauf genommen werden.

Dazu kämen noch die Sammelkosten des dezentral anfallenden Methans, so dass auch dieser Weg nicht gangbar erscheint /96/.

2.5 Abfälle landwirtschaftlichen Ursprungs

2.5.1 Methanerzeugung

Jährlich fallen etwa 17,8 Millionen t OTM aus Tierexkrementen und etwa 55,7 Millionen t Abfälle aus der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion an /2/,/44/,/46/,/48/,/95/,/102/.

Die anaerobe Fermentation läuft analog der Erzeugung von Deponiegas ab.

In einer ersten Stufe werden Fette, Proteine und Polysaccharide zu langkettigen Fettsäuren, Aminosäuren, Peptiden und zu Mono- und Disacchariden abgebaut.

Die zweite Stufe wird durch säurebildende Bakterien bestimmt, deren Produkte flüchtige Fettsäuren, Alkohole, Ammoniak, CO₂, Wasser, Wasserstoff und andere sind.

In der letzten und dritten Stufe werden daraus Methan, CO₂ und Wasser erzeugt.

Diese drei Stufen laufen simultan ab, und beeinflussen sich gegenseitig.

Setzt man einen Abbaugrad von ungefähr 45%, bedingt durch eine verkürzte Faulzeit von 10 - 15 Tagen bei Tierexkrementen, und einen Abbaugrad von 70 - 80% bei pflanzlichen Abfällen in Verbindung mit einem Methangehalt von 60% voraus, so stehen von den Tierexkrementen 59x 10⁶ GJ und von pflanzlichen Abfällen 380 x 10⁶ GJ Methan zur Verfügung. Die Erzeugerkosten werden, eine Viehhaltung von mindestens 500 Grossvieheinheiten vorausgesetzt, mit 0,60 DM je nm³ Methan angegeben /46/.

Da diese Stoffe dezentral anfallen, ist eine lokale Nutzung wie z.B. in Gasmotoren vorzuziehen /32/. Die Wirtschaftlichkeit ist jedoch bislang nur bei sehr grossen Betrieben gegeben, sodass von dem zweifellos vorhandenen Potential nur ein sehr kleiner Bruchteil genutzt werden kann.

Besonders stehen die hohen Investitionskosten für die Anlage incl. Sammlung, Gärung, Speicherung, dem Einsatz in kleinen und mittleren Betrieben entgegen und eine Sammlung bzw. ein Transport zu einer zentralen Anlage ist bei dem anhaltenden Trend zu Aussiedlerhöfen nicht rentabel.

So steigt der nm³ Preis für Methan durch eine Sammelanlage für etwa 20 Höfe auf 1,20 - 1,80 DM /46/.

2.5.2 Methanspeicherung in Kraftfahrzeugen

Für den Einsatz von Methan in Kraftfahrzeugen /2/,/38/,/48/,/88/ ist die Speicherung in einbaufähigen Tankanlagen Voraussetzung. Nimmt man eine übliche Tankgröße von 65 l Benzin in einem PKW an, so würde sich für eine Versorgung mit Methan in Hochdruckflaschen folgendes Bild bieten:

6 Hochdruckflaschen à 50 l speichern 60 nm³ Methan bei 200 bar, einer den 65 l Benzin äquivalenten Menge. Leider haben diese 6 Flaschen incl. Armaturen und Halterungen eine Masse von fast 500 kg und nehmen 0,5 m³ Raum ein. Der Kofferraum wäre also wohlgefüllt und die Zuladungsmöglichkeiten der derzeitigen Pkws erschöpft.

Dazu kommen noch die Auflagen und Prüfungen für Hochdruckbehälter. Die Anschaffungskosten für diesen Speicher belaufen sich auf knapp 4.000.- DM !

Der Einsatz eines derartigen Speichers wird allgemein für sehr unwahrscheinlich gehalten. Da man aber Biogase bzw. Methan nicht von vornherein als Treibstoff ausschließen möchte, suchte man /88/ nach anderen Speichern und stieß auf einen Absorptionsspeicher mit flüssigem Propan/Butan als Absorptionsmedium /2/,/38/.

Bei mittlerem Druck lässt sich Methan in Propan mit einer etwa 5-fachen Dichte gegenüber der reinen Methanverdichtung speichern.

Im günstigsten Fall würde das die Einsparung von 5 Flaschen aus dem vorangegangenen Beispiel bedeuten. Wegen eines erforderlichen Gaskissens über der Flüssigkeitsoberfläche muß aber ein Tank gewählt werden der größer als die erwähnten 50 l ist. Zu dem aus dem Speicher abgegebenen Methan müssen 4 % des Absorptionsmediums mit abgegeben werden, dessen Ersatz auch berücksichtigt werden sollte.

Abbildung 2 zeigt den möglichen Aufbau eines derartigen Speichers.

An einer Methantankstelle müssten also 4 Leitungen am Fahrzeug gasdicht angeschlossen werden, die Methanladeleitung, die Flüssiggasladeleitung und zwei Kühlmittelleitungen die dem Absorptionsmedium Wärme entziehen.

Beim Entladen, nur zum Beginn der Fahrt, muß mit Benzin angefahren werden, um die notwendige Abgaswärme für den Verdampfer und den Gaserhitzer aufbringen zu können. Eine elektrische Aufheizung unter Zuhilfenahme einer vergrößerten Bordbatterie wäre ebenfalls denkbar.

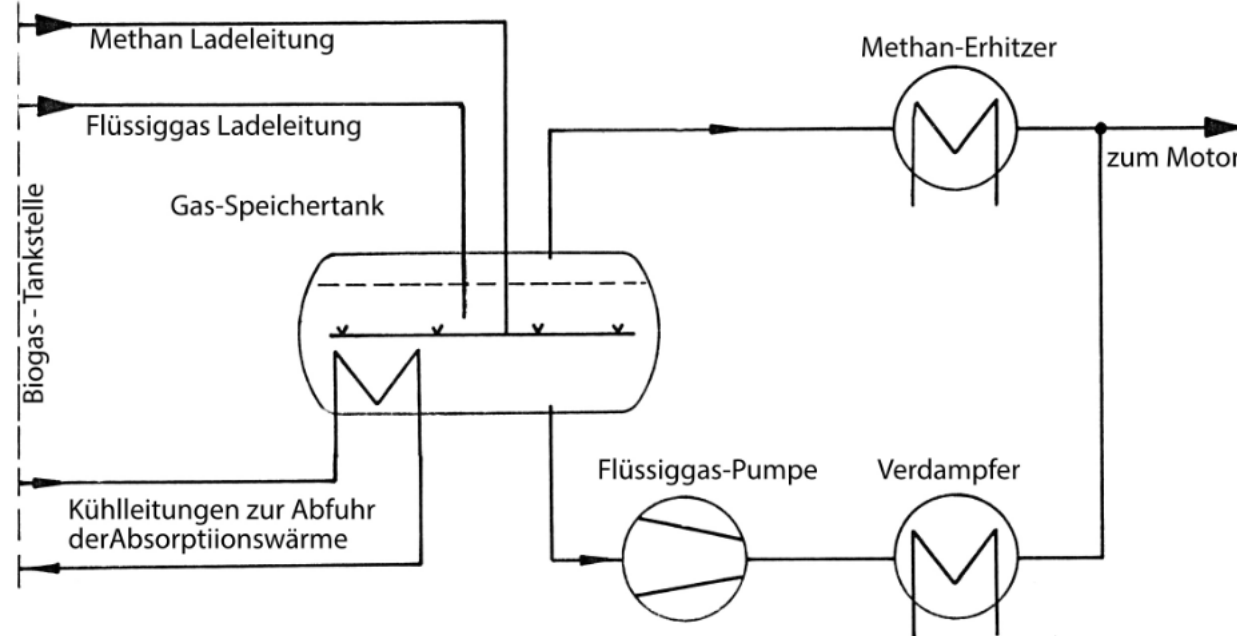


Abbildung 2: Kraftfahrzeug-Speicheranlage für Methan und Speichermedium Propan/Butan

In /2/ ist eine Kostenabschätzung für eine Speichereinheit für 10.000 nm³ Methan durchgeführt worden, die allerdings auch die Kosten der Ladeeinrichtung einschließt, die im Fahrzeugbetrieb eine Tankstelleneinrichtung wäre.

Geht man davon aus, dass der Speicherbehälter 50% der Kosten ausmacht und Lade- und Entladeeinrichtung gleichermaßen mit je 25% an den Kosten beteiligt sind, und die spezifischen Anlagekosten von 50 DM je nm³ Speicherkapazität einer 10.000 nm³ Anlage übernommen werden, was ganz sicher unrealistisch ist, so errechnen sich die Anlagenkosten für einen KFZ-Absorptionsspeicher mit 60 nm³ Methan, entsprechend 65 l Benzin, zu knapp 2.300 DM.

Bei einem Methanpreis von etwa 1,35 DM je Liter Benzinäquivalent (ohne Steuern) und zusätzlichen Investitionskosten von 2.300 DM je Fahrzeug, stellt Methan derzeit keinen allgemein geeigneten Treibstoff für Personenkraftwagen dar.

Gegen diese Verwendung spricht auch die Verringerung der Nutzlast um ca. 1.000 - 1.500 N und der zusätzliche Raumbedarf durch Tank, Kühler und Pumpen von ca. 0,1 - 0,15 m³.

Damit ist eine wirtschaftliche Nutzung des Bio-Methans in anderen Bereichen, wie z.B. in stationären Anlagen beim Erzeuger, nicht ausgeschlossen.

2.6 Stärkehaltige Grundstoffe

Zu den zu diskutierenden Alkohollieferanten zählen auch die stärkehaltigen Rohstoffe wie Kartoffel, Mais und Getreide, von denen die Kartoffel mit ca. 1.000 l Äthanol/ha die höchsten Ausbeuten verspricht /60/, /66/, /68/, /78/, /95/, /102/.

Die Vergärung von Stärke zu Äthanol ist ein seit Jahrhunderten bekannter Prozess, der auch heute noch zur Herstellung von Trink- und Industrialkohol dient /46/.

Von der Problematik der Nahrungsmittelverbrennung in Kraftfahrzeugen abgesehen, ist die Stärke jedoch nicht so kostengünstig in Äthanol zu verwandeln wie die Zuckerarten, da sie zunächst in Zucker aufgespalten werden muss.

Das bedeutet zusätzliche Verfahrensschritte und Kosten. Die Aufspaltung kann enzymatisch, mit Säurekatalysatoren oder in Verbindung beider geschehen. Die Alkoholausbeuten unterscheiden sich nicht von denen der Zuckerprozesse und liegen bei 600 l Äthanol je Tonne Stärke bzw. Zucker /46/, /89/.

Da die Enzyme bislang zumindest in grosstechnischem Maßstab nicht zurückgewonnen werden können, entsteht eine Belastung von 0,05 DM/l Äthanol für Enzymersatz.

So hat man unter Berücksichtigung der heutigen Kostensituation für 1 l Äthanol aus Kartoffeln 2,28 DM und aus Weizen 2,19 DM zu zahlen, wobei die negative Humusbilanz bei der Kartoffel mit fast 6 t/ha nicht berücksichtigt wurde, ebenso wie die negative Energiebilanz, die einen Bedarf von fast 50 GJ/ha zur Folge hat.

Durch den Einsatz der Futterrübe lassen sich die höchsten Alkoholerträge erzielen. Als entscheidende Nachteile werden jedoch die hohen Transportkosten gegenüber der Zuckerrübe, ein geringerer Düngewert und höhere Aufschlusskosten angeführt /102/. Auch eine geringe Mechanisierbarkeit bei der landwirtschaftlichen Bearbeitung der Futterrübe muss als Nachteil angesehen werden.

Der Silomais wird allgemein als Rohstoff für die Alkoholproduktion abgelehnt, da der Anbau sehr energieaufwändig ist und zugunsten des Luzerneanbaus reduziert werden soll, was schließlich einer Verbesserung der Energiebilanz der Landwirtschaft gleichkommt.

Vergleicht man die Erzeugerkosten für Agraralkohol mit der Basis 0,70 DM/l Heizöl EL und 1,25 DM/l Dieselöl, so ergeben sich folgende Alkoholpreise, auf herkömmlichen Verfahren beruhend /102/.

Chemisches Produkt	Kartoffel	Weizen
Ernteerträge t/ha	36	6
Alkoholausbeute t/ha	4.500	2.000
Sonderkosten DM/ha	2.400.-	950.-
Verarbeiteng DM/ha	5.400.-	2.200.-
Transportkosten DM/ha	600.-	100.-
Nutzungskosten DM/ha	2.500.-	1.600.-
Kosten DM/ha	10.900.-	4.850.-
Schlempeverkauf DM/ha	660.-	480.-
Gesamtkosten DM/ha	10.240.-	4.370.-
Literpreis DM	2,28.-	2,19.-
Humusbilanz t/ha	-5,7	35

Abb. 3: Erzeugerkosten von Agraralkohol

Da stärkehaltige Abfallstoffe in nennenswerten und verarbeitungswürdigen Mengen nirgends anfallen, käme zur Agraralkoholherzeugung nur die Stärke aus landwirtschaftlicher Produktion in Frage und hier vor allem das Getreide. Aus der Jahresernte an Getreide ließen sich 170×10^6 GJ in Form von Alkohol gewinnen, mit denen ca. 12% des PKW-Bedarfs gedeckt werden könnten.

Die Getreideproduktion wird aber fast vollständig zur Nahrungsmittelherstellung verwendet, ebenso wie die Kartoffel, sodass kein "Potential" vorhanden ist.

Dies könnte jedoch geschaffen werden, indem die Ernährungsgewohnheiten der Bevölkerung geändert werden /48/.

Das erfordert eine laufende Verringerung des Verzehr von tierischem Eiweiß, d.h. die energetisch unrentable Fleischtierhaltung wird zugunsten des Pflanzenanbaus vermindert, woraus nutzbares Biomassepotential resultiert.

- Der Energie-Umsatz in Pflanzen ist etwa 6 mal besser als bei der Fleischerzeugung ! -

Der Trend der Ernährungsgewohnheiten läuft dem aber entgegen, es wird täglich mehr Fleisch verzehrt, und man kann sich vorstellen, dass dieser Mehrbedarf an Fleisch, sofern er nicht aus Importen stammt, über eine bessere Nutzung der Ackerflächen gedeckt werden muß. Ein großer Teil der Anstrengungen zur Verbesserung von Energiebilanz und Erträgen in der Landwirtschaft kommt so schließlich nur der erhöhten Fleischproduktion zugute.

Stärkehaltige Rohstoffe kommen außer in regionalen Ausnahmefällen - z.B. Abfälle der Backwaren-Großindustrie - für die Flüssigtreibstoffherzeugung in Deutschland nicht zur Verwendung. Ein modernes Stärkeverzuckerungsverfahren soll hier dennoch vorgestellt werden.

2.7 Zellulosehaltige Grundstoffe

2.7.1 Zellulosepotential in Deutschland

In Deutschland wachsen auf einer Fläche von 7,2 Millionen ha jährlich etwa 26 Millionen t Holz - das entspricht fast der Getreideproduktion - aus denen sich 210×10^6 GJ in Form von Äthanol herstellen ließen, die ihrerseits ca. 20% des Bedarfs der Personenkraftwagen decken könnten.

Da diese Holzmenge nicht zur Verflüssigung zur Verfügung steht, bleibt die Frage nach Abfallholz. Die Schätzungen liegen hier bei 3 Millionen t nutzbarem Rohmaterial / 12/,/36/ ,/82/.

Lediglich eine Untersuchung zeigt andere Zahlenwerte für das nutzbare Holz auf /48/.

Zitat: „Der derzeitige Holzeinschlag beläuft sich auf etwa 217×10^6 GJ. Da Holz nur als Ersatz für alte Holzprodukte verwendet wird, muß also ein Potential von 217×10^6 GJ als Abfall zur Verfügung stehen, woraus sich dann 20% des PKW-Treibstoffbedarfs decken ließen.“

Geht man jedoch von den realistischeren 3 Millionen t Holzabfällen aus, könnte man gerade noch 2,5 % Bedarfsdeckung erreichen. Zusätzliche Waldflächen sind nicht denkbar, und eine Ertragsteigerung um 100% durch Anpflanzung schnellwachsender Pappeln und Douglasien /84/ (12 - 14 t/ha) zieht die Nachteile von Monokulturen nach sich und ist vor allem eine sehr langfristige Anlage.

Die Kosten einer in Bulgarien arbeitenden Scholler-Hydrolyseanlage liegen nach Umrechnung auf deutsche Verhältnisse bei 1,30 DM/l Äthanol /46/.

Weitere zellulosehaltige Rohmaterialien wären Papier und Textilabfälle, die jedoch entweder im Hausmüll aufgehen oder einem Recycling unterworfen werden.

So bleibt noch das Reststroh, das nicht verfüttert oder untergepflügt wird, und in einer Menge von 8 Millionen t entsprechend 35×10^6 GJ in Form von Äthanol vorhanden wäre. Hier wie auch beim Abfallholz sind durch den dezentralen Anfall hohe Transportkosten anzunehmen.

Es ergibt sich daher, dass die zuvor aufgeführten zellulosehaltigen Rohstoffe neben dem Rapsöl die einzigen in Deutschland sinnvoll zu verflüssigenden Biomassen sind, weshalb auf den Aufbau und die Verarbeitung von Holz bzw. Zellulose näher eingegangen wird, zumal als Produkte nicht nur Alkohole sondern auch Öle und andere Polymere darstellbar sind.

Die direkte Verbrennung des Reststrohs und der Holzabfälle bei den jeweiligen Erzeugern ist sicher die aussichtsreichste Anwendung, trägt dann aber nur mittelbar zur Treibstoffversorgung bei.

Die bei der Holz- und Strohverbrennung anfallenden Probleme wie Aufbereitung, automatische Zufuhr, Aschenentfernung, und die erhöhte Umweltbelastung durch Feststoffe im Rauchgas haben die Entwicklung neuartiger Verbrennungsanlagen eingeleitet. Eine zufriedenstellende Anlage dieser Bauart wird für kleine Verbraucher aber noch nicht angeboten.

2.7.2 Die chemische Struktur von Holz und Stroh

Diese zellulosehaltigen Biomassen bestehen aus drei Hauptkomponenten:

Zellulose (30 - 50 Gew.%),
Hemizellulose (10 - 35 Gew.%)
Lignin (15 - 35 Bew.%)

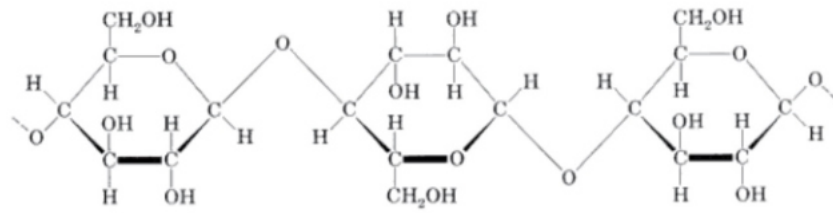


Abb. 4: Struktur der Cellulose

Die Chemie des Holzes kann im allgemeinen durch die Chemie seiner Bestandteile beschrieben werden.

Die Zellulose ist ein Polysaccharid und wird aus Blöcken von D-Glukose und β -1,4-Glukosiden mit jeweils 6 Kohlenstoffatomen gebildet. Siehe Abb. 4.

Sie erscheint als Polymer mit Molekulargewichten zwischen 80.000 - 350.000. Die Zellulosefäden bewirken die Zugfestigkeit des Materials /79/,/81/.

Die Hemizellulose ist eine komplexe Molekülkette, aufgebaut aus den Polysacchariden Pentosan (5 C) und Hexosan (6 C), die ihrerseits aus den Monosacchariden Xylose und Arabinose bestehen. Die Xylane sind in Verbindung mit Säuren die wichtigsten Bestandteile der Hemizellulose, die als Füllmasse zwischen den Zellulosefäden dient.

Der dritte Bestandteil Lignin ist eine äußerst komplizierte hochpolymere Substanz deren Komplexität auf den unterschiedlichen Bildungsmöglichkeiten aus den beteiligten Phenyl-Propan-Gruppen, den Coniferylalkoholen und anderen Baugruppen beruht. Eines der vielen für Lignin vorgeschlagenen Strukturmodelle (nach Freudenberg) zeigt Abb. 5 . Das Molekulargewicht umfaßt einen Bereich von 8.000 - 11.000.

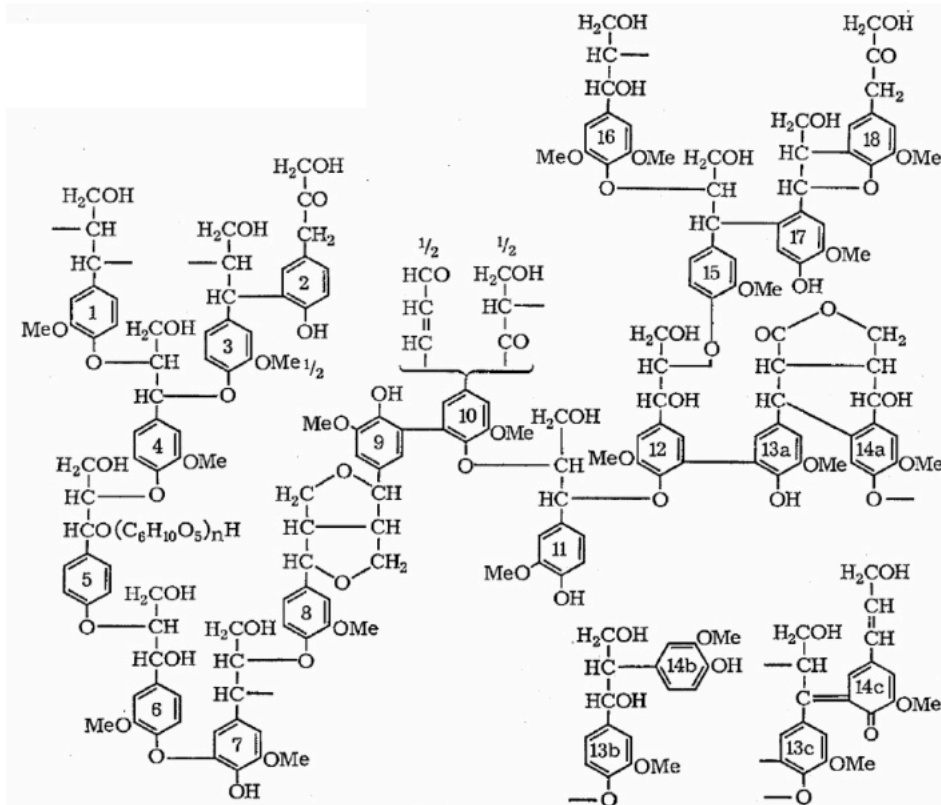


Abb. 5: Struktur des Lignins nach Freudenberg

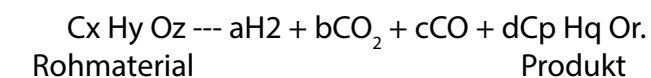
2.7.3 Allgemeine Betrachtungen zur Holzverflüssigung

Holz kann den Verarbeitungsanlagen in Form von Schnitzeln oder als Mehl zugeführt werden /21/,/79/. Die Schnitzelversorgung vermeidet die Kosten für Trocknung, Mahlen und Sieben des Holz- oder Strohmeles. Soll das Rohmaterial durch Hochdruckpumpen zu den Reaktoren geführt werden, so ist auf jeden Fall eine chemische oder physikalische Zerkleinerung der Schnitzel erforderlich um einen pumpfähigen Brei zu erhalten.

Eine frühe Depolymerisation ist auch im Hinblick auf den Durchsatz, - d.h. möglichst schnelle Reaktionen - von großem Nutzen. Weiterhin muß die Zellulose möglichst schon im ersten Verfahrensschritt depolymerisiert werden, da eine Umwandlung des Lignins alleine eine faserige Zellulose zur Folge hätte, die kaum pumpfähig wäre.

Eine weitere mechanische Vorbehandlung ist eine nochmalige Zerkleinerung der Breibestandteile in Produkte mit niedrigerem Molekulargewicht. Das kann zusätzlich bei hohen Drücken durchgeführt werden.

Die auf diese physikalischen Vorbehandlungen folgende Biokonversion lässt sich durch die folgende Gleichung allgemein ausdrücken :



Diese Formel zeigt eine Stoffbilanz ohne Berücksichtigung von Asche, Stickstoff und Schwefel, stellt aber die Erzeugung reduzierender Gase, die für die Holzverflüssigung benötigt werden dar/59/,/79/.

Die Entfernung von chemisch gebundenem Sauerstoff aus der Biomasse ist ein wichtiger Schritt der Biokonversion und führt in Verbindung mit einer Depolymerisation zu flüssigen Produkten mit hohem Heizwert.

Eine schnelle Abscheidung von CO_2 in einer Hauptreaktionsstufe vermindert den notwendigen Durchsatz des Reduktionsmittels, und ein hoher Anteil von CO_2 verbessert die Kohlenstoffbilanz, da nur ein C-Atom auf 2 O-Atome fällt, im Gegensatz zur CO -Produktion. Werden Anteile dieser Produkte zur Depolymerisation oder Reduktion verwendet, so hat die Menge die davon für den Prozess benötigt wird, einen deutlichen Einfluß auf die Ausbeute an flüssigen Brennstoffen.

Weiterhin ist die Fähigkeit eines Prozesses, Mischungen aus CO und H_2 verarbeiten zu können, mit einer Kosteneinsparung verbunden, da keine aufwendige externe Reduktionsmittel- oder Lösemittelaufbereitung notwendig ist.

Die Abtrennung und Rückgewinnung von Produkten aus dem Reaktor-Abwasser kann ein wichtiger und teurer Anteil an der Biomasse-Verflüssigung sein.

Die Depolymerisation von Holz in reduzierender Atmosphäre hat die Bildung von Produkten mit fortschreitend geringerem Sauerstoffgehalt und Polarität zur Folge. während das im Holz enthaltene Lignin wasserunlösliche, hochsiedende Stoffe liefert, entstehen aus der Zellulose wasserlösliche niedersiedende Fraktionen /79/,/85/,/91/.

Diese vereinfachte Darstellung der Holzverflüssigung berücksichtigt die mögliche Bildung von Polymeren, die durch Kondensation oder andere Prozesse entstehen können und Ausgangsstoffe für die chemische Industrie bilden können, nicht.

Chemisches Produkt	Siedepunkt	Siedepunkt	Löslichkeit in H ₂ O
Zellulose			unlöslich
←			
Oligomere			unlöslich
←			
Zucker	Glukose		löslich
←			
Polyalkohol	Sorbitol	290 °C	löslich
←			
Alkohol	Äthanol	79 °C	sehr gut löslich
←			
Alkane			sehr gut löslich
Lignin			unlöslich
←			
Oligomere			unlöslich
←			
Phenylpropan		400 °C	unlöslich
←			
Phenole+ Creosole		207 °C	unlöslich
←			
Phenole		182 °C	löslich
←			
Cyclohexanol		155 °C	unlöslich
←			
Cyclohexan		81 °C	unlöslich

Abb. 6: Allgemeine chemische Reaktionen bei der Holzkonversion

Das Reaktorprodukt kann als eine 2-Phasenflüssigkeit betrachtet werden. Die leichtere, wässrige Phase enthält zugeführtes Prozesswasser und das bei der Hydratation entstandene Wasser zusammen mit gelösten, niedermolekularen Phenolen und Alkoholen. Wo diese Phase einen großen Anteil am Produkt-Massenstrom hat, ist eine Abtrennung mittels Zentrifuge oder Membran zweckmässig, um hohe Eindampfungskosten zu vermeiden.

Diese Phasentrennung ermöglicht auch die Rückführung von Prozesswasser und wasserlöslicher Katalysatoren.
Die schwere organische Phase enthält Öle höheren Molekulargewichts und eventuell unbehandeltes Holz oder Stroh sowie hochmolekulare Kondensationsprodukte. Daraus können nur niedersiedende Anteile wie Ligninderivate und Zucker destilliert werden. Der darin nicht enthaltene Anteil kann zur Herstellung von Reduktionsmitteln bzw. für die notwendige Prozesswärme verwendet werden /20/ /31/.
Das folgende 3. Kapitel stellt eine Übersicht der verschiedensten modernen Biokonversionsprozesse dar.

3. Verfahren zur Biokraftstoffgewinnung
3.1 Grundprozesse der Holzverflüssigung
3.1.1 Behandlung mit anorganischen Salzlösungen

Bei der Herstellung von Pulpe für die Papierherstellung wird das Lignin durch die kochenden Chemikalien zersetzt und die Bruchstücke gehen in Lösung. Typisch sind Siedezeiten von 4 - 6 Stunden bei etwa 170°C. Verschiedene komplexe Reaktionen haben eine Ligninaufspaltung zur Folge. So führt eine Verätherung in Verbindung mit der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff-Ionen und dem Einfluss von Schwefel-Ionen zu einer vollständigen Depolymerisation des Lignins /18/,/21/,/46/,/79/,/100/.
Modifizierungen dieses Ablaufs sind es Wert, hinsichtlich ihrer Verwendungsfähigkeit für die Biokonversion untersucht zu werden. Hier ist es wichtig, Salze zu finden, die keine Einlagerung von Stickstoff oder Schwefel zur Folge haben, die auch die Zellulose depolymerisieren und die kein anorganisches Material wie basische Residuen einlagern.

3.1.2 Wasserstoffübertragung von Kohlenwasserstoffmolekülen

Die Überführung von Holz oder Stroh in ein destillierbares Produkt kann durch Behandlung mit wasserstoffliefernden Lösungen bei 300 - 400°C für 1 - 4 Stunden erreicht werden. Hierfür haben sich Hexanol, Tetralin, Decalin und andere als geeignet erwiesen. Die Verflüssigung beruht auf der Anlagerung von H₂ aus dem Lösemittel an die thermisch aufgeschlossenen Bindungen in den Holzbestandteilen.
Eine andere Möglichkeit für den Wasserstofftransfer bietet die säurekatalytische H₂-Übertragungsreaktion /24/. Dabei wird ein Wasserstoffatom mit seinen zwei Elektronen an ein Kohlenstoffion angelagert. Hierfür zeigte sich α-Pinene als Wasserstoffgebermaterial in Verbindung mit einer starken Säure bei Temperaturen um 140°C geeignet.
Beide Möglichkeiten, die thermische und die katalytische bieten gute Aussichten für die Biomassekonversion. Jedoch sind die Probleme des Trägermittelverlustes durch Einlagerung und Kondensation nicht zu unterschätzen. Die Abtrennung bzw. Rückgewinnung der Träger ist wegen überlappender Siedepunkte mittels Destillation nicht möglich, sodass sich auch auf dieser Seite Schwierigkeiten ergeben.
Nur durch Verwendung von Holzderivaten als Träger, wie z.B. Phenyl-Propan aus der Ligninbehandlung lassen sich die Trägermittelverluste mindern.

3.1.3 Solvolyse

Die Solvolyse von Zellulose und Lignin in einem sauren Medium kann unter weiten Bedingungen vonstatten gehen. So liegen die Grenzen von 0,8 Gew.% bei 170 °C bis zu 40 Gew.% Säure bei 50°C mit Lösemitteln wie Wasser, Methanol, Äthanol und Phenol /79/,/91/.
Die Zellulosesolvolyse ist ein säurekatalytischer Prozess, der die schnelle Bildung von Zwischenkomplexen zwischen dem Sauerstoff des Glycosids und einem Proton ausnutzt, gefolgt von einer langsamen Aufspaltung der angrenzenden Kohlenstoffbindung.
Wird Lignin in Anwesenheit einer Säure mit Alkohol behandelt, so bilden sich bei Temperaturen um 80°C lösliche Oligomere und Monomere. Siehe auch Abb. 6.
Bei sorgfältiger Kontrolle der Prozessbedingungen sollte es möglich sein, gleichzeitig Zellulose und Lignin unter geringen Lösemittelverlusten zu verflüssigen.

3.1.4 Metallorganische Komplexe als Katalysatoren

Derartige Prozesse kommen ebenfalls bei der Pulpeherstellung in der Papierindustrie zur Anwendung. Für die Holzverflüssigung müssen aber einige abweichende Bedingungen akzeptiert werden, die spezielle Katalysatoren erfordern. Eine Besonderheit ist das notwendige Arbeiten in wässrigen Säuren mit einem pH-Wert zwischen 2 und 4. Auch dieses Verfahren stellt eine denkbare Variante der Biokonversionen in Aussicht /46/.

3.1.5 Pyrolyse

Unabhängig von den vorgenannten thermochemischen Prozessen kommen auch rein thermische Pyrolysen zur Anwendung, bei denen eine Zersetzung des Holzes ohne Katalysatoren bei über 700°C erfolgt. Dabei muß aber von einem erhöhten Energieeinsatz ausgegangen werden, so dass dieses Verfahren als Biokonversionsprozess nicht geeignet scheint.

3.1.6 Biologische Umwandlung

Einen breiten Raum nehmen die Untersuchungen an Hydrolysen durch Bakterien bzw. deren Enzymen ein /43/,/51/,/55/,/80/.

Lange Reaktionszeiten und unerwünschte Nebenprodukte sind hierbei problematisch. Auch ist der ständige Verlust von Enzymen Gegenstand von Untersuchungen, die jedoch noch keine Lösung aufgezeigt haben.

3.2 Überblick über die neuen Verfahren

3.2.1 Der Penn/G.E.-Prozess

Dieser im Versuchsstadium befindliche Prozess wandelt Zellulose oder Komunal Müll in Xylose, Äthanol, Polymere als Rohstoff für die chemische Industrie, Lignin-Butanol als Dieselölersatz und Tierfutter um.

Die zellulosehaltige Biomasse wird einem ersten Reaktor zugeführt, der mit einem prozesseigenen Lösemittel eine Auftrennung in drei Phasen vornimmt. Die Behandlung mit 60°C-warmer Butanol/Aceton Lösung macht die Zellulose den Enzymen zugänglich und trennt gleichzeitig Lignin-Butanol ab, das als ein Endprodukt zu betrachten ist. Eine weitere, wässrige Phase wird einer Säure-Fraktionierung zugeleitet, deren Endprodukt Xylose ist. Die hierbei nicht verarbeiteten Bestandteile werden in einer weiteren Stufe simultan verzuckert und fermentiert. Hier entstehen die Produkte Äthanol oder Butanol und Aceton, die als Lösemittel benötigt werden und Tierfutter. Die den Enzymen zugeführte Phase wird verzuckert und auf herkömmliche Weise destilliert zu Äthanol. Abb. 7 zeigt das Blockbild dieses Prozesses.

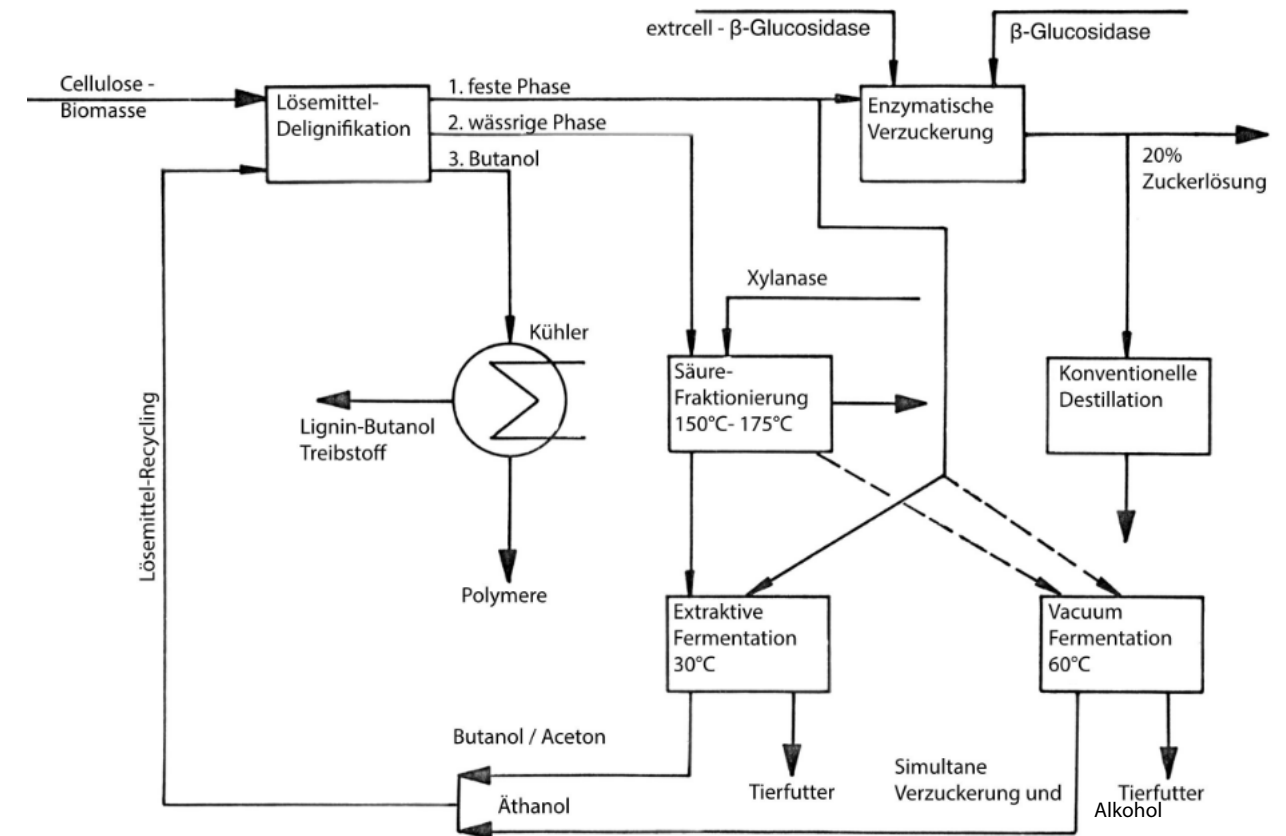


Abb. 7: Der Penn/GE-Prozess zur vollständigen zellulosehaltigen Biomasse Nutzung

Legt man einen Biomassepreis von 25.-DM/t OTM zugrunde, so lassen sich die Äthanolproduktionskosten, die auch die Kapital- und Betriebskosten beinhalten sowie alle benötigten Betriebsstoffe und Fremdenergie, in einem Diagramm -Abb.: 8- veranschaulichen /70/. So kann mit Einnahmen aus den Nebenprodukten bei einer mittleren Ausbeute von 0,25 kg Äthanol je kg Biomasse in einer 300 m³/d Anlage mit Literkosten von etwa 0,35 DM gerechnet werden. Hier ist aber zu bedenken, dass die Grundlage für diese Aussagen Laborversuche waren und eine großmaßstäbliche Erprobung noch aussteht. Besonders hervorzuheben ist die vollständige Nutzung der eingesetzten organischen Biomasse. Wie bei fast allen modernen Verfahren, die zum größten Teil in den USA entwickelt worden sind, fehlen Angaben die Rückschlüsse auf die Energiebilanz zulassen, vollständig.

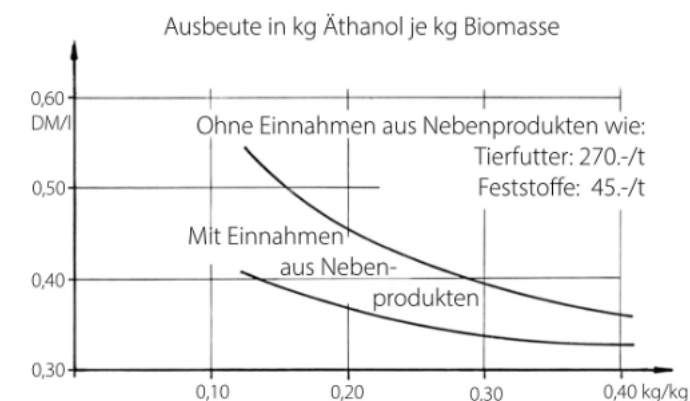


Abb. 8: Herstellungskosten für Äthanol durch Enzym-Hydrolyse bei einer angenommenen Kapazität von 300.000 l/d

3.2.2 Der Wang - Prozess

In dieser grundlegenden Versuchsreihe wurde das Verhalten der Zellulose bei einer enzymatischen Hydrolyse untersucht.

Die üblicherweise verwendeten Enzyme von *Clostridium Thermocellum* können die Zucker mit 6 Kohlenstoffatomen in Äthanol umwandeln, nicht jedoch die in der Hemizellulose mit bedeutendem Anteil vertretenden C5-Zucker.

Dieses Problem wurde durch den zusätzlichen Einsatz von *Thermocellum Saccharolyticum* gelöst. Die so entstandenen Mischkulturen waren in der Lage, sowohl Zellulose als auch Hemizellulose vollständig in Äthanol umzuwandeln.

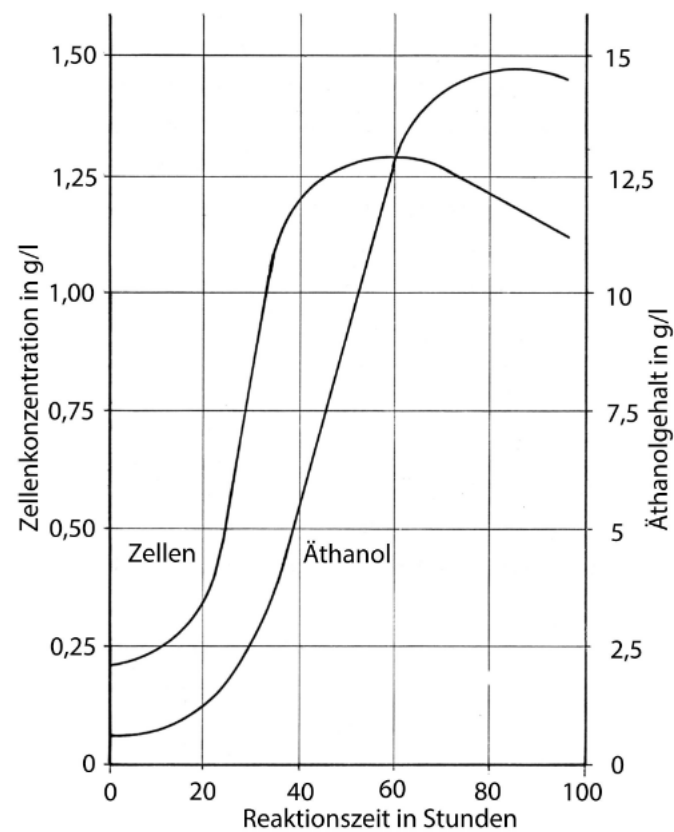


Abb. 9: Alkoholproduktion einer gemischten Kultur aus *Clostridium Thermocellum* und *Clostridium Thermocellum Saccharolyticum* abhängig von der Reaktionszeit.

Das Diagramm Abb. 9 zeigt den Reaktionsverlauf über der Zeit.

Der Restzuckergehalt lag nach 100 Stunden bei 1%./94/.

Aufgrund dieser hervorragenden Ergebnisse wird diese Mischkultur in fast allen Zellulose-Äthanolprozessen eingesetzt.

Das Diagramm zeigt aber auch den größten Nachteil der biologischen Hydrolyse.

Reaktionszeiten von 100 Stunden erfordern bei angemessenen Durchsätzen extrem große Reaktorgefäße gegenüber der chemischen Hydrolyse.

Eine Äthanolproduktion von etwa 300 t/d benötigt ein Reaktorgefäß mit 80.000 m³ Inhalt, um eine kontinuierliche Produktion aufrecht halten zu können. Dabei ist eine vollständige Extraktion des umgewandelten Äthanols vorausgesetzt.

3.2.3 Die CO - Dampf -Thermolyse

Wird zellulosehaltiges Material während einiger Minuten mit heißem Kohlenmonoxiddampf behandelt, erhält man als Produkt eine Ölbrühe, die zu einem Ersatzkraftstoff raffiniert werden kann.

Ein derartiges Verfahren, das jedoch im Experimentierstadium steckt, wird in /24/ vorgestellt. In einem Autoclav von 300 cm³ Inhalt, der extern zu kühlen und zu erwärmen ist, wurde ein Mischung aus Holzchips, Lösemittel, Sythesegas und wässrigem Natriumcarbonat als Katalysator von 150°C auf 350°C erhitzt und 7 Minuten darin belassen.

Durch Kühlung des Autoclaven von außen mit Luft und von innen mittels eingebauter Kühlschlangen wurde die Reaktion gestoppt. Die entstandenen Gase und Öle wurden einer Untersuchung zugeführt. Die dort gemessenen Werte dienten dem Aufbau einer verbesserten Anlage.

Da immer das Bestreben zu einer kontinuierlichen Verarbeitung besteht, wurde eine andere Lösung für den Autoclaven gesucht.

In einem heiz- und kühlbaren Druckkessel wird die Biomasse im Gegenstrom durch Lösemittel, Gas und Katalysator gepresst. Als Lösemittel dient hier Dihydronaphthalene, das mit Wasserstoff angereichert worden ist.

Bei einem Betriebsdruck von 85 bar bei 350°C erreichte man eine Holzumwandlung von 97 % und einen Ölertrag von 41 %.

Die Reaktionszeit ist mit 60 Minuten angegeben.

Der Einfachheit dieses Verfahrens stehen hohe Energieaufwendungen entgegen.

Genaue Angaben darüber fehlen.

3.2.4 Heißdampfprozess zur Xylose Abtrennung

Ein Forschungsprogramm mit dem Ziel, Xylose aus zellulosehaltigen Materialien wie Papier, Holz, Stroh und Abfällen abzutrennen und in Äthanol überzuführen wird in /18/ beschrieben. Das mechanisch vorbehandelte Material wird einem Reaktor zugeführt und mit Heißdampf auf die notwendige Temperatur gebracht. Ein Teil der Hemizellulose wird in diesem Verfahrensschritt bereits hydrolysiert. Anschließend gelangen die Chips in den Hydrolysereaktor um bei ca. 150°C mit stark verdünnter Schwefelsäure (0,04%) zu reagieren.

Nach nur 20 Minuten bestehen die Chips aus :

- Zellulose
- Lignozellulose
- gelöster Xylose und
- wenig Hemizellulose.

In der Hochtemperaturwaschanlage wird die Xylose abgetrennt und einer Fermentation zugeführt. 75 Stunden sind erforderlich, um 61 % des Zuckers in Butanediol (73 %), Äthanol (9,5 %) und Aceton (9 %) umzuwandeln.

Die abgeschiedene Masse wird weiter mechanisch zerkleinert und ausgewaschen, um in einer Zentrifuge oder einem speziellen Filter entwässert zu werden. Die nun vorliegende trockene Lignozellulose kann als Rohstoff oder Brennmaterial dienen.

Abb. 10 zeigt den schematischen Aufbau dieser Hydrolyse Anlage.

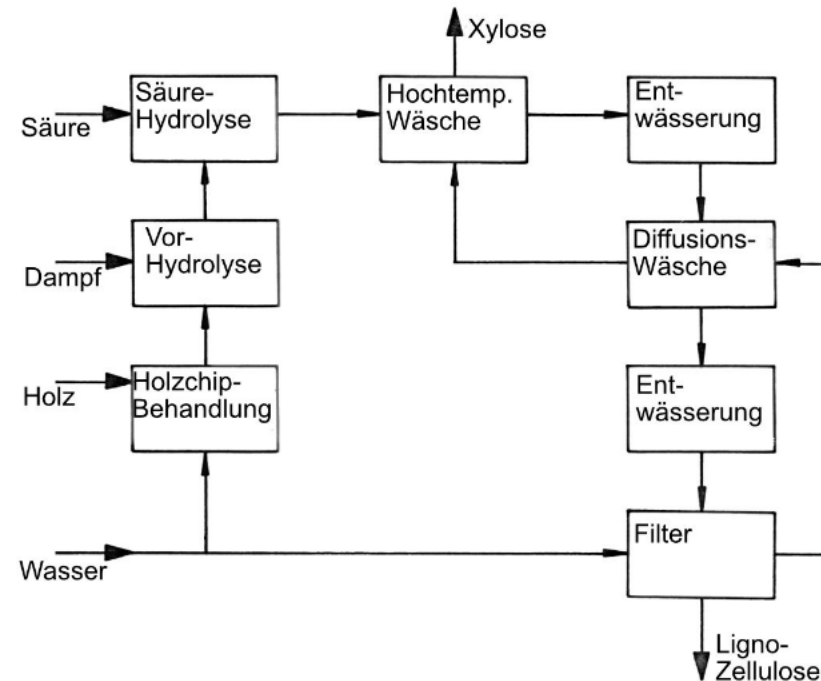


Abb.10: Hydrolyse und Abtrennverfahren für Xylose und Lignocellulose

3.2.5 General - Electric - Prozess

Dieses von einem amerikanischen Industrieunternehmen entwickelte Verfahren wurde soweit verbessert und erprobt, dass man eine Kostenabschätzung für eine 300 t/d Äthanol-Anlage angeben konnte.

Pappelholz wird mit Heißdampf und Schwefeldioxid bei 205°C und 16,5 bar während 15 Minuten behandelt. Danach erfolgt eine schnelle Expansion und eine Neutralisation der Masse mit Ammoniak. In einem nachgeschalteten Fermentierer wird von den unter 3.2.2 beschriebenen Mischkulturen Äthanol produziert. In einer Vakuumdestillierkammer wird der Alkohol abgetrennt und die Zellmasse und das Lignin entfernt.

Das Lignin dient getrocknet als Brennstoff und die Zellmasse wird in den Fermenter rückgeführt, was zu einer wesentlichen Verbesserung des Prozesswirkungsgrades beiträgt.

Die ebenfalls anfallende Silage eignet sich zusätzlich als hochwertiger Dünger.

Für die Kostenabschätzung wurden folgende Annahmen vereinbart :

- | | |
|--------------------------------------|------------|
| 1. Pappelholz, OTM | 60.- DM/t |
| 2. Hydrolyseausbeute | 90 % |
| 3. Davon sind 50 % fermentierbar | |
| 4. Äthanolkonzentration im Fermenter | 2,5 % |
| 5. Schwefeldioxid | 285.- DM/t |
| 6. Ammoniak | 240.- DM/t |
| 7. Heissdampf | 10.- DM/t |

Unter diesen Voraussetzungen wurde ein Literpreis von 0,52 DM errechnet.

Da dieser Prozess einerseits am weitesten entwickelt ist und andererseits auf bekannten Technologien aufbaut, werden ihm gute Erfolgsaussichten bestätigt.

3.2.6 Säure - Enzymatischer - Glucoseprozess

Bei allen bekannten Hydrolysen beträgt die Ausbeute in einem Durchgang lediglich um 50 %. In /21/ ging man der Idee nach, durch eine wirkungsvolle Kombination von chemischer und enzymatischer Hydrolyse eine wesentlich höhere Ausbeute erzielen zu können.

Einer konventionellen Säurehydrolyse die bei ca. 220°C arbeitet, wurde ein Reaktor nachgeschaltet in dem die so vorbehandelten und bereits zu 50 % verzuckerten Chips durch Enzyme von *Trichoderma Reesei* vollständig in Glucose umgewandelt werden. Da die Ausbeute mit höherer Temperatur steigt aber die Zersetzungsgeschwindigkeit des bereits erzeugten Zuckers ebenfalls steigt, ist man zu einem Kompromiss gezwungen. Die höchste Wirtschaftlichkeit erzielte man bei einer Ausbeute von 80 % Glucose.

Die enzymatische Hydrolyse ist auch hier sehr zeitaufwändig und nimmt 48 Stunden in Anspruch, gegenüber 15 Minuten bei der chemischen Hydrolyse.

Durch variieren des Temperaturverhältnisses bei den beiden Verfahrensschritten ist es möglich die Ausbeute an Glucose, Xylose und cyclischen Äthern zu steuern.

Für diese kontinuierlich arbeitende Anlage werden Erzeugerkosten von 0,55 DM/l Äthanol aus Abfällen und ungefähr 1,35 DM/l Äthanol aus Holz ohne Berücksichtigung von Nebenproduktgutschriften genannt.

Eine Energiebilanz fehlt auch hier.

3.2.7 Fermentation und Vacuumdestillation

Die Umwandlung der aus Zellulose oder anderer Biomasse gewonnenen Kohlenwasserstoffe in Äthanol mit möglichst geringem Energieeinsatz hat eine Untersuchung von /49/ und /101/ zum Ziel.

Nach der Entfernung von Lignin und Hemizellulose wird der abgetrennte Zucker einem Fermentierer zugeführt. Die Enzyme von *Trichoderma viride* und *Streptomyces xylophagus* wurden hier für die Verzuckerung eingesetzt. Die Fermentation übernahmen die bekannten *Saccharomyces cerevisiae* - Bierhefe -.

In der folgenden Vakuumkammer wurde die gärende Flüssigkeit bereits auf über 40 % Äthanol angereichert. Durch die niedrige Temperatur war es möglich die Hefe verwendungsfähig zu erhalten und dem Fermentierer wieder zuzuführen.

Eine konventionelle Destillationsanlage erzeugt dann 95 % Alkohol, jedoch mit weniger Prozessenergie, da nur von 40% auf 95% angereichert werden muss und nicht von 2,5% auf 95%.

Die Energiebilanz einer hypothetischen 100 t/d Anlage wurde wie folgt angegeben :

Zur Erzeugung von einem Liter Äthanol 95% mit dem Energieinhalt von 21,17 MJ müssen nur 3,81 MJ in Form von Prozesswärme zugeführt werden!

Abb. 11 stellt das Blockbild dieser Anlage dar

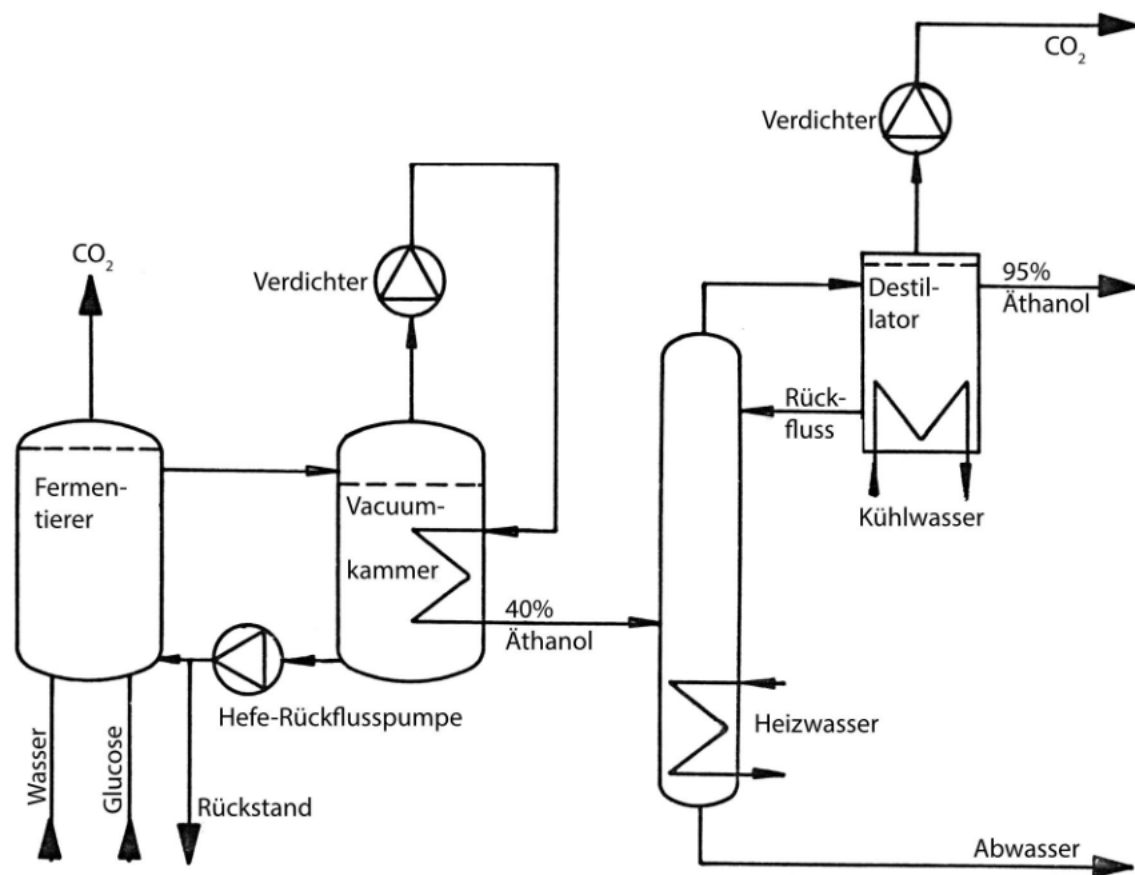


Abb. 11: Kontinuierliche Äthanolproduktion mit Vacuumdestillation

3.2.8 Energiebilanz der Scholler-Holzverflüssigung

Aus den knappen Daten einer seit vielen Jahren in Bulgarien arbeitenden Hydrolyseanlage nach dem Schollerprozess /46/, kann man eine Energiebilanz in etwa ableiten. Für 6.000 l Äthanol werden 25 t Holz benötigt. Der Transport per LKW und der Einschlag ist mit 60 l Dieselöl anzusetzen. Der Prozessdampf entspricht 175 GJ und Elektroenergie muß in der Höhe von 41 GJ Primärenergie zugeführt werden. Insgesamt also 220 GJ für 6000 l Äthanol aus Holz mit einem Heizwert von lediglich 126 GJ! Durch den zusätzlichen, hier nicht erfassten Bedarf an Betriebsmitteln wie Säure und Wasser sieht die Bilanz in Wirklichkeit noch schlechter aus. Soll die Prozessenergie nicht durch fossile Energieträger zugeführt werden, was natürlich für alle Biokonversionen gilt, ist der Einsatz von Kernenergie, oder regional begrenzt, von geothermischer Energie zu erwägen /29/.

3.3 Verfahren für nicht zellulosehaltige Grundstoffe

3.3.1 Supramyl - Stärkeverzuckerung

Während alle bisher behandelten Verfahren zellulosehaltige Rohstoffe als Ausgangsmaterial benutzen, soll für die Stärke Äthanol-Konversion das Supramyl-Verfahren als das modernste, im folgenden vorgestellt werden.

Einer kontinuierlichen Stärkeverzuckerung stand bislang das Verhalten der Stärke im

sogenannten Verkleisterungszustand, in dem ein intensiver enzymatischer Abbau allein möglich ist, entgegen, denn der plötzliche Viskositätsanstieg auf das 10-fache des Anfangswertes machten Förderung, Mischung und gleichmäßige Wärmezufuhr unter definierten Bedingungen fast unmöglich.

Durch die Entwicklung einer speziellen Maschine (Supraton), die die Stärkesuspension mechanisch einer hochfrequenten Scherbeanspruchung während der Verkleisterung unterzieht, hat man nur noch einen Viskositätsanstieg um das Doppelte zu verzeichnen, d.h. die Suspension bleibt weiterhin gut verarbeitbar. Da sich die Stärkeverflüssigung nur noch bei Temperaturen zwischen 70°C und 100°C abspielt, im Gegensatz zu 160°C bei konventionellem Aufschluss, wird Energie eingespart.

Durch Wärmerückgewinnung ergibt sich ein weiterer Spareffekt. Die Destillation in einer 2 - Druck Anlage benötigt nur noch 5.000 kJ/l Äthanol, einer Einsparung von 50 % entsprechend. Abb.12 veranschaulicht den Prozess.

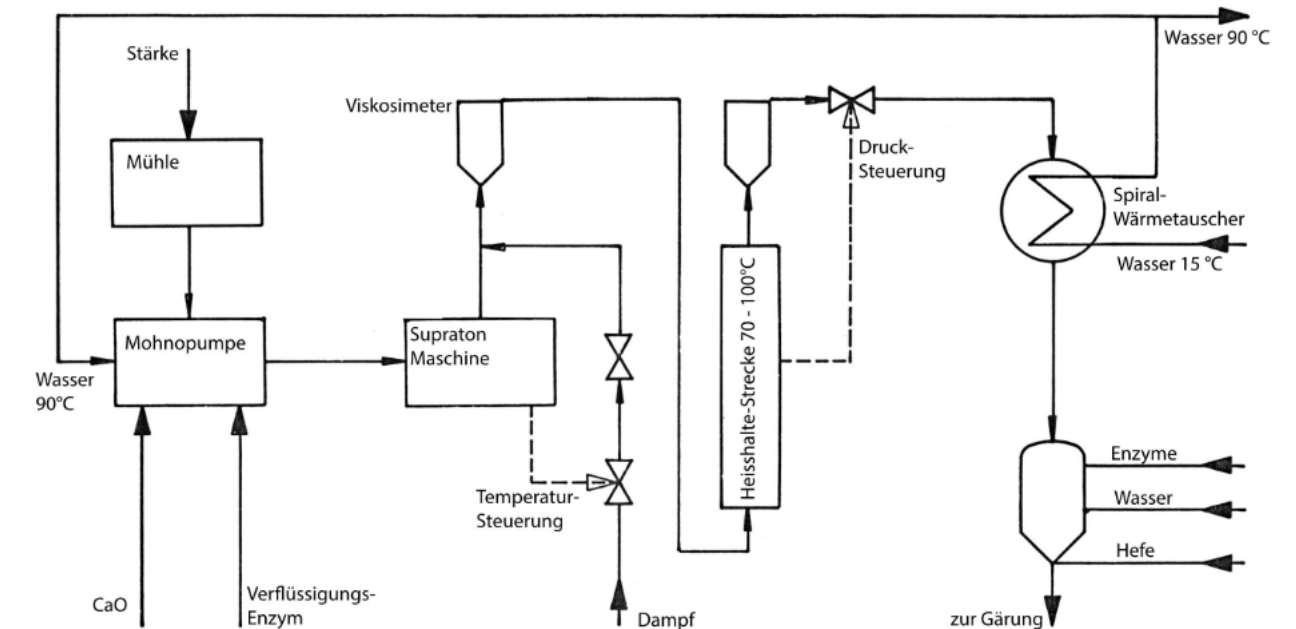


Abb. 12: Kontinuierliche Stärkeverzuckerung mit der Supraton-Maschine

3.3.2 Öle aus wässriger Biomasse

Der hohe Wassergehalt derartiger Biomasse lässt eine konventionelle Vergärung nicht zu. Der folgende Prozess vermeidet diesen Nachteil indem anstelle von Methan Öle erzeugt werden, die als Dieseleratz verwendet werden können.

Ohne Vorhydrolyse wird die Biomasse in den Fermenter gebracht und mit dem Methanunterdrücker 2-Bromäthan-Schwefelsäure versetzt. Die von den nicht näher bezeichneten Mikroorganismen erzeugten organischen Säuren und angkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe werden in zwei nachfolgenden flüssig/flüssig Extraktionsstufen abgetrennt.

Dieser Extrakt wird einem Kolbe-Elektrolyзатор zugeführt und bei einer Spannung von 4,5 Volt und einer Stromdichte von 0,3 Ampère/cm² zersetzt. Hierbei werden die an ihre Radikale gebundenen organischen Säureanionen unter Abgabe von CO₂ zu Alkyl-Radikalen geformt, die dann das sogenannte Kolbe-Produkt bilden. Weitere Oxidation zu Alkenen, Esthern und

Alkoholen ist möglich.

Dem Vorteil alle Zucker umwandeln zu können und ohne Destillation auszukommen, steht jedoch der Bedarf an elektrischer Energie entgegen.

Wenn man das Kolbe-Produkt bereits als Endprodukt - Dieselerersatz - betrachtet, errechnen sich die Erzeugerkosten unter Berücksichtigung der Kapital- und Betriebskosten zu 0,55 DM je kg Dieseläquivalent.

Abb. 13 zeigt eine schematische Übersicht dieses Verfahrens.

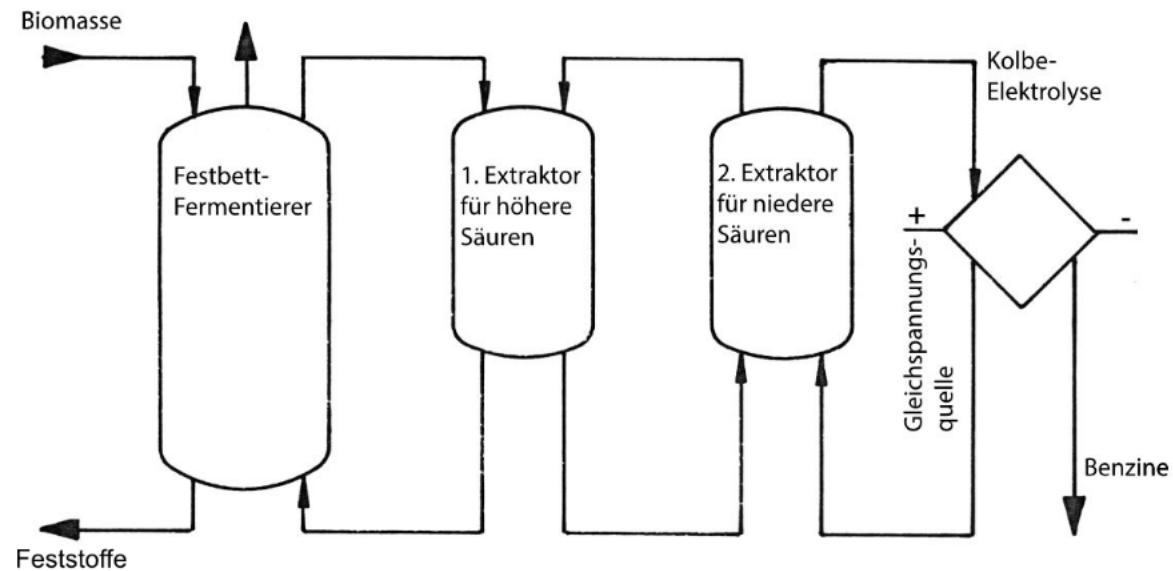


Abb. 13: Flüssige Kohlenwasserstoffe aus wässriger Biomasse.

3.3.3 Müll - Benzin - Prozess

Auch die direkte Umwandlung von organischem Müll oder anderer Biomasse in Vergaserkraftstoff wird untersucht und soll im folgenden vorgestellt werden.

In einem Pyrolyseofen wird die eingebrachte Biomasse bei ca. 750°C in Gase mit hohem Äthylen-, Propylen- und Olefin-Anteil überführt. Nachdem unerwünschte Begleitstoffe wie Kohle, Wasserdampf und Teere entfernt worden sind, werden die Gase bei 31 bar gereinigt und dann auf 52 bar verdichtet.

Diese konzentrierten Olefine kommen in einen Polymerisat-Reaktor und werden dort bei Temperaturen um 450°C zu Benzin umgeformt.

Dieser Prozess wurde bislang noch nicht im Zusammenhang betrieben, sondern nur in der ersten Stufe bis zur Erzeugung des Pyrolysegases. Bei der folgenden zweiten Stufe wurde Äthylen zur Simulation verwendet. Die Menge des erzeugten Benzins reichte noch nicht zur Bestimmung der Oktanzahl aus!

Die Analyse zeigte jedoch, dass über 90% des Produktes wie Benzin siedet. Die Ausbeute wird mit 0,19 l Benzin je kg Biomasse angegeben.

Der Prozessverlauf ist der Abb. 14 zu entnehmen.

Die hochgerechneten Erzeugerkosten für eine 250 t/d Anlage gehen aus Abb. 15 hervor.

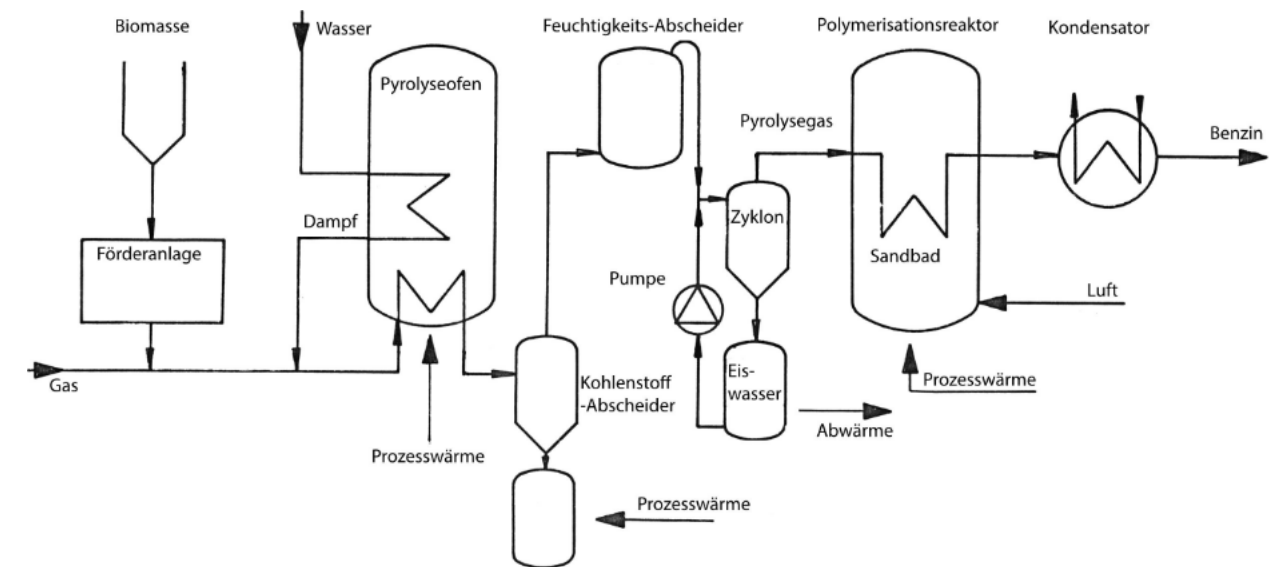


Abb. 14: Biomasse Pyrolyse und Polymerisation des Gases zu Benzin

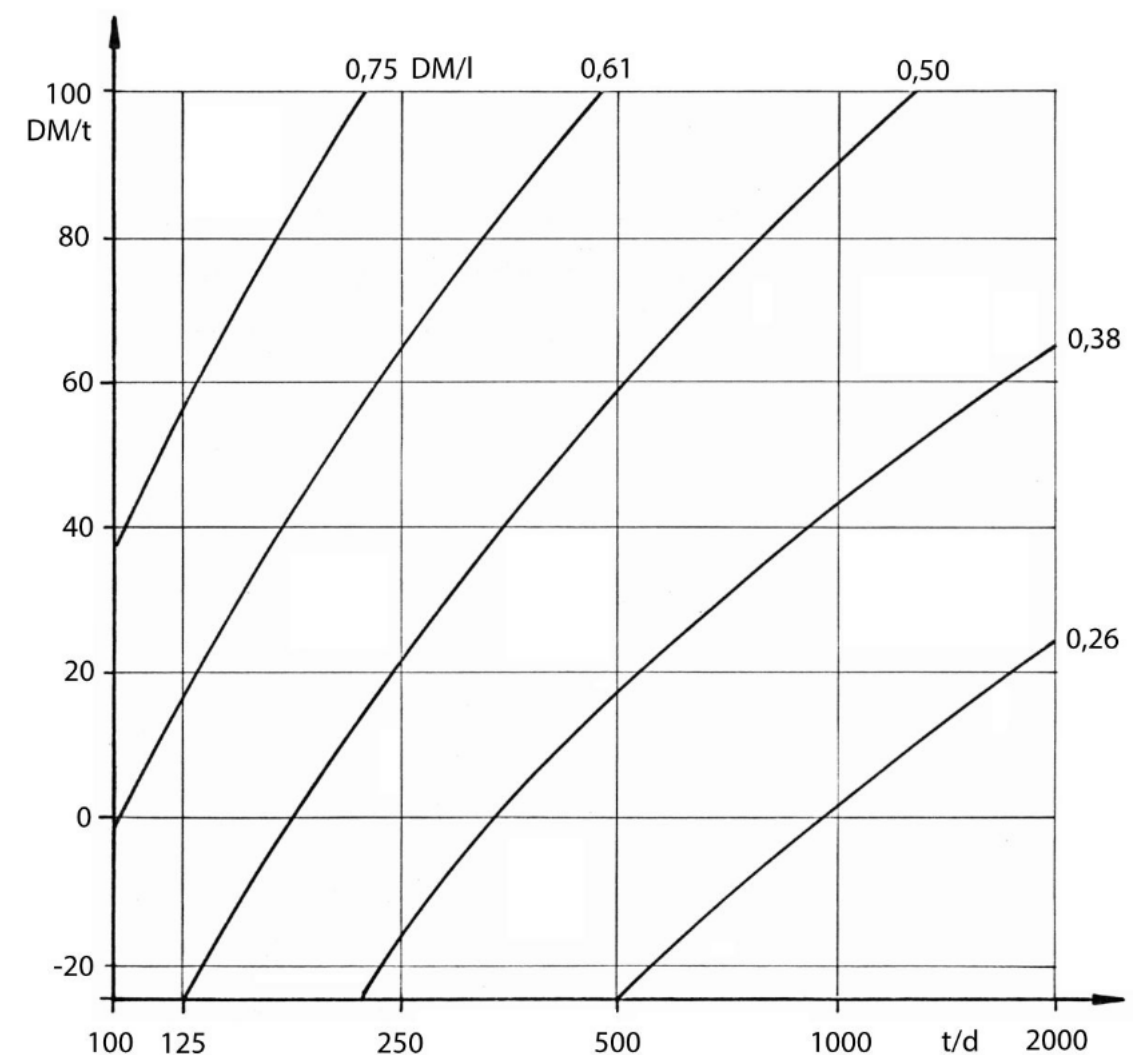


Abb. 15: Hypothetischer Literpreis für Pyrolysebenzin bei privatwirtschaftlicher Finanzierung

3.4 Verfahrensverbesserungen
3.4.1 Immobilized Cell Reaktor

Wurden bisher vollständige Prozesse vorgestellt, sind die zwei folgenden Abschnitte grundsätzlichen Verfahrensverbesserungen gewidmet, deren Anwendung für die meisten Biokonversionen eine höhere Ausbeute und geringere Kosten bedeuten würde. Die biologische Zuckervergärung geht im Vergleich zu chemischen Reaktionen sehr langsam vonstatten, so dass für ökonomischen Durchsatz sehr große Fermentierer notwendig sind. Von der Gärung mit ruhender Masse lief die Entwicklung zu Reaktoren mit Umwälzung, die eine wesentliche Verbesserung darstellten. Auch hier bestimmten der Durchsatz und die Reaktorgröße die Produktionsmenge. Die Konzentration des gewünschten Produktes, z.B. Äthanol, ist im gesamten Gärbereich gleich, so dass sich bei der Abtrennung der wässrigen Alkohollösung ein großer Zellverlust einstellt, der der weiteren zügigen Umwandlung von Zucker in Äthanol ent gegensteht, und durch frische Zellen ersetzt werden muß. Verlängert man die Zykluszeit im Reaktor, wird der Zellverlust zwar prozentual geringer, da die Alkoholkonzentration höher ist, gleichzeitig verringert sich die Alkoholausbeute erheblich. Eine Erhöhung der Umwälzgeschwindigkeit bringt keine greifbaren Verbesserungen. Durch die Verwendung von Schwerkraftabscheidern oder Zentrifugen ist es möglich einen Teil der Zellen zurückzugewinnen. Dieses Recycling verschlechtert die Energiebilanz des Prozesses und führt zwangsweise zu einer Anreicherung von Giftstoffen in den Organismen und damit im Reaktor. Ähnliche Überlegungen sind bei einer Abtrennung der Zellen durch Filter anzustellen, wobei hier auch der Druckverlust im Filter zu überwinden ist. Alle vorgenannten Nachteile lassen sich, wie in /43/ und /81/ gezeigt wird, durch die mechanische Fixierung der Mikroorganismen in einer Trägersubstanz vermeiden. In einem derartigen Reaktor fließt das Biomassesubstrat über das keramische Trägermaterial und kommt so in direkten Kontakt mit den dort eingelagerten Zellen. Der Träger hält die Zellen ortsfest und ermöglicht dadurch höchste Massenströme ohne die Gefahr eines Zellverlustes. Zusätzlich hat die wesentlich höhere Zelldichte einen höhere Umwandlungsrate zur Folge, was beides eine Verringerung der Reaktionszeiten bewirkt. Da die äußeren Zellschichten als Puffer für die inneren Zellen dienen, schützen sie auch vor toxischen Einflüssen, und eine Anreicherung mit Giftstoffen ist nicht möglich. In etwa 2 Liter fassenden Versuchsreaktoren wurden Vergleiche der Systeme - bewegliche und eingelagerte Zellen - durchgeführt, in Hinblick auf die Äthanolherzeugung aus Zucker mit dem Organismus „Bierhefe“. In dem konventionellen Reaktor wurden 1,75 g Äthanol je Stunde und Liter bei einem Zellverlust von 27% produziert. Demgegenüber erzielte der Immobilized Cell Reactor eine Ausbeute von 7,4 g Äthanol je Stunde und Liter ohne messbaren Zellverlust, eine mengenmäßige Verbesserung um den Faktor 4,2!

3.4.2 Membranabscheider

In allen Biokonversionsprozessen treten an vielen Stellen Probleme mit der Abtrennung von Stoffen oder der Anreicherung von Lösungen auf. Herkömmliche Verfahren sind die Destillation und Evaporisation /31/,/35/,/49/. Beide benötigen thermische Prozessenergie die den Anlagenwirkungsgrad senkt. Die Verkoppelung der einzelnen Stufen ist durch Materialrückgewinnung und Abtrennung

von Stoffen, die diese Energie zu liefern imstande sind, sehr komplex, sodass auch die Anlagenkosten höher als notwendig sind. So lassen sich durch Verwendung semipermeabler Membranen die Prozess- und Anlagenkosten beträchtlich senken. Wässrige Alkohollösungen können so ohne Zufuhr thermischer Energie auf 99,5% angereichert werden. Eine anionenselektive Dialyse erlaubt die Abscheidung von HCl aus Säure-Zucker Lösungen, und die Ultrafiltration ist die modernste Methode Mikroorganismen und Proteine mit geringem Energieaufwand abzutrennen. - Untersuchungen von /31/,/65/,/83/ zeigten, dass Membranen nur das etwa drei- bis vierfache des thermodynamisch notwendigen Energiebetrages für die jeweilige Abtrennung benötigen, im Gegensatz zu den thermischen Verfahren, die darüberhinaus ein Vielfaches an Prozessenergie verbrauchen. So benötigt ein herkömmlicher Evaporator zur Entwässerung von 4.500 Litern Gärungsabwasser für etwa 30.- DM Brennstoffe, wogegen eine Membrananlage dasselbe Ergebnis mit Kosten von 6.- DM erreicht. Diese Diskrepanz vergrößert sich mit der weiteren Verteuerung des Rohöls weiter zu Gunsten der Membranen, die heute für nahezu alle vorkommenden Prozessstufen verfügbar sind. Die nachfolgende Übersicht zeigt die verfügbaren Membranen

Membran-Typ Öffnung Durchfluss - Druck	Siebe 150 µm	Microfilter 100 - 300 µm 200l/h - 1 bar	Ultrafilter 3-10nm 7,5 l/h - 7 bar	Ultrafilter 1-2nm 0,8 l/h - 7 bar	Umkehrosmose < 1nm 0,4 l/h - 28 bar	Umkehrosmose < 1nm 0,4 l/h - 62 bar
Molekulargewicht Stoff						
< 100 Methanol						
<10 ³ Glukose						
<10 ⁴ - 10 ⁵ Proteine						
<10 ⁵ - 10 ⁶ Proteine						
< 10 µm Bakterien/Viren						
> 150 µm Schwebstoffe						

Abb. 16: Zuordnung geeigneter Membranen zu den Stoffen

Im Folgenden soll eine Zucker - Äthanolumwandlung auf der Basis von Membranfiltern beschrieben werden. Ausgehend von einer konventionellen Anlage wurde zuerst dem Gärbehälter ein Ultrafilter zugeschaltet, der Stoffe geringen Molekulargewichts zurückführt, und so die Gärkapazität vergrößert. Hier wird bereits eine wässrige Lösung mit 6% Äthanol, die aber noch Zucker und Salze enthält, abgeschieden. Die nachfolgende Membran reichert den Alkohol auf bis zu 25% an und führt den Rest einer Elektrodialyse-Einheit zu, die in Lauge und Deionat auftrennt. Dieses Deionat wird durch Umkehrosmose entwässert und das übriggebliebene Konzentrat kann, da es salzfrei ist, als Futter verwendet werden. Die auf 25% angereicherte Alkohollösung wird auf herkömmliche Weise zu 95% Äthanol destilliert.

Durch eine nachgeschaltete Membran erzielt man eine weitere Entwässerung auf 99,5%. Die Prozesskosten für diese Zucker - Äthanol - Membran Prozesse lassen sich durch dieses System von 0,40 DM je Liter auf unter 0,10 DM je Liter Äthanol senken. Eine Anwendung dieses Membranverfahrens auf die Hydrolyse von Zellulose zu Zucker wurde ebenfalls vorgeschlagen, und die Prozesskosten zu 0,22 DM je Liter Äthanol bestimmt. In diesen Kosten sind eventuelle Nebeneinnahmen aus Futtermitteln nicht enthalten.

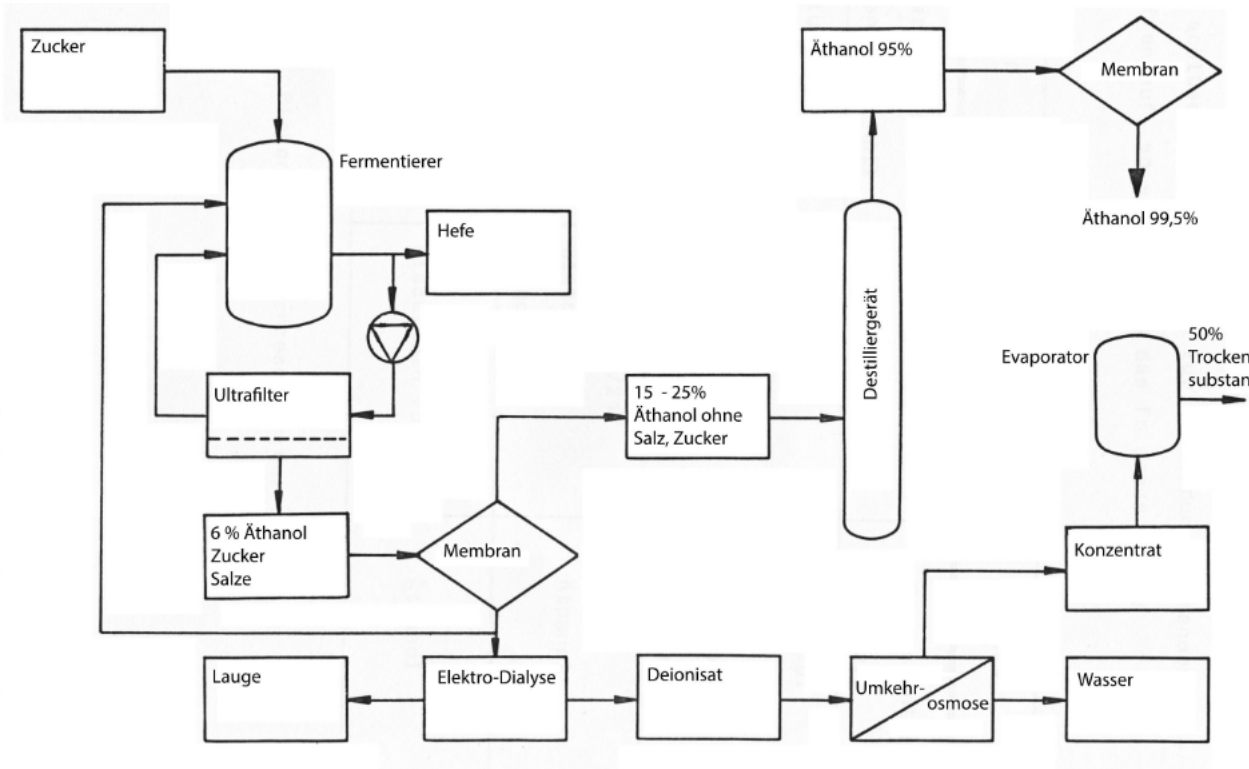


Abb. 17: Stofftrennung durch Membranen bei einem Fermentationsprozess

Eine Verbindung der beiden vorgenannten Verfahrensverbesserungen, also die Einführung von Immobilised Cell Reaktoren und von Membranen ist denkbar und würde, wenn die veröffentlichten Angaben realistisch sind, zu einer erheblichen Senkung des Äthanolpreises beitragen. Grosstechnische Erprobungen stehen jedoch noch aus, sodass keine Zahlenangaben zur Verfügung standen.

Rohstoff	Prozess nach	Produkt
wässrige Biomasse, organischer Müll	Diebold /23/ Sanderson /77/	Benzinähnliche Polymere
Zellulose, Holz, Stroh, Papier	Elliot /24/ Pye /70/ Wang /94/ Scholler /46/	Dieselöl Dieselersatzstoff Äthanol Äthanol
Zuckerrüben Zuckerrohr Hydrolysezucker	Converse /21/ Sitton /81/ Gregor /31/	Äthanol
Weizen Kartoffel Mais	Misselhorn /54/	Äthanol

Fasst man die vorgestellten Biokonversionsverfahren zusammen und schlüsselt sie nach den zur Verwendung kommenden Rohstoffen auf, so ergibt sich das folgende Bild :

Abb. 18: Biokonversionsprozesse in der Übersicht

3.5 Gegenüberstellung der Biokraftstoffkosten

Die Erzeugerkosten wurden unter Berücksichtigung der Preissituation vom März 1980 in Deutschland umgerechnet.

Grundlage ist : 1 US Dollar = 2,30 DM
1 l Dieselöl = 1,25 DM incl. Steuer
1 l Heizöl = 0,70 DM incl. Steuer

Rohstoffe	Erzeugerkosten in DM/kg	
	Benzinäquivalent	Dieseläquivalent
Raps *		1,80
Euphorbia l.	0,40	
Zuckerrübe *	6,00	6,31 **
Kartoffel *	4,48	4,80 **
Getreide *	4,30	4,61 **
Wässrige Biomasse		0,55
Holz /70/	0,70	1,01 **
Holz /31/	0,66	0,97 **
Holz /13/	1,07	1,38 **
Holz /21/	2,77	3,08 **
Holz /46/	2,28	2,59 **
Kohle-Methanol	0,70	1,12 **
Kohle-Benzin	0,85	

Abb. 19: Erzeugerkosten von Biokraftstoffen (ohne Steuern)

* : Incl. Zuschlag zur Sicherung der Wettbewerbsfähigkeit der landwirtschaftlichen Produktion
** : Mit Zündbeschleuniger-Zusatz von 0,31 DM/kg Benzinäquivalent bei Äthanol und 0,42 DM/kg Benzinäquivalent bei Methanol

Bei der Betrachtung der Abb. 19 fallen die Erzeugerkosten von Äthanol aus den hochwertigen Agrarprodukten Zuckerrübe, Kartoffel und Getreide mit sehr hohen kg-Preisen aus dem Rahmen. Erstaunlich ist, dass der Raps, obwohl er mit einer ebenso hohen Wettbewerbsfähigkeits-Abgabe belastet ist, deutlich darunter liegt. Die Preisdifferenzen bei den Holz-Äthanol-Verfahren liegen in den ungenauen Angaben und in den unterschiedlichen Annahmen der Autoren begründet. Den von /46/ ermittelten Kosten liegt eine bulgarische Scholler-Hydrolyseanlage zugrunde, die nicht mehr auf dem neuesten Stand ist. Mit dieser Anlage ist eine obere Kostengrenze gegeben. Eine untere Grenze zeigt das Membranfilter-Verfahren von /31/ auf, das jedoch noch auf sehr vielen Annahmen beruht. Realistische Erzeugerkosten für Zellulose-Äthanol dürften zwischen 1.00 und 1,50 DM je kg Benzinäquivalent liegen.

Dagegen liegen Kohlebenzin und -Methanol zur Zeit günstiger als die für Deutschland denkbaren Biokraftstoffe.

Energieeinsparungen in der Landwirtschaft, Fortschritte in den Erträgen und die ständige Verbesserung der Prozesstechnologie werden zu einem Sinken der Alkoholpreise führen. Steigende Energie und Lohnkosten wirken dem entgegen, sodass eine quantitative Kostenprognose kaum möglich erscheint.

In der folgenden Abb. 20 wurde der Versuch gemacht, die unvollständigen Energiedaten der einzelnen Prozesse auszuwerten, und daraus eine Energiebilanz zu erstellen

Rohstoff	Aufwand in MJ je MJ im Produkt	
	Gewinn <-----	-----> Verlust
Rapsöl	0,54	
Zuckerrübe konventionell	0,95	
Zuckerrübe modern	0,77	
Kartoffel konventionell		1,25
Kartoffel modern	0,81	
Getreide konventionell		1,44
Getreide modern		1,0
Holz	0,18 ->	<- 1,74
Kohle-Methanol		3,30
Kohle-Benzin		2,00

Abb. 20: Energiebilanzen verschiedener Rohstoffe und Verfahren für die Kraftstoffproduktion

Bei der Betrachtung der Tabelle, die aus den bruchstückhaften Angaben der Autoren errechnet wurde, erscheint Rapsöl und "Holzgeist" relativ günstig. Bei der Herstellung von Äthanol aus den Agrarprodukten Kartoffel, Getreide und Zuckerrüben ist der energetische Aufwand von gleicher Größenordnung wie der Energiegehalt des Produktes.

Die alte Scholleranlage zur Holz - Äthanol - Konversion entspricht nicht mehr dem heutigen Stand der Technik. Daher kann man annehmen, dass der Wirkungsgrad weit unter dem Möglichen liegt. Eine positive Energiebilanz ist für moderne Verfahren anzunehmen. Der hohe Energieverlust, bezogen auf das Produkt, bei der Kohleverflüssigung ist ein großer Nachteil dieser Technologie.

4. Kraftmaschinen und Biokraftstoffe

4.1 Kombinationsmöglichkeiten

Aus den verschiedenen Biokonversionsprozessen stehen fünf verschiedenen flüssige Kraftstoffe zur Verfügung :

1. Ätnanol
2. Methanol, nur durch Umwandlung von Methan
3. Benzinähnliche Kohlenwasserstoffe
4. Pflanzenöle
5. Äthanol mit Cetanverbesserer

Diese können grundsätzlich in fünf verschiedenen Kraftmasohinenvarianten in mechanische Energie umgesetzt werden :

1. Ottomotor
2. Dieselmotor
3. Stirling Heißgas Motor
4. Gasturbine
5. Dampfturbine

Für den Antrieb von Kraftfahrzeugen kommen nur Otto- und Dieselmotoren zur Anwendung, da die Entwicklung kleiner Gasturbinen für den Fahrzeugeinsatz - nicht zuletzt wegen der ständig steigenden Treibstoffkosten - stagniert. Der Stirlingmotor und die Dampfturbine werden zwar von Zeit zu Zeit neu diskutiert, sind aber aus vielen Gründen auch in den nächsten Jahren nicht einsetzbar /11/.

Die Kernfragen lauten also: Wie verhalten sich die Biokraftstoffe in den konventionellen Verbrennungsmotoren, und welche konstruktiven Modifikationen sind an ihnen durchzuführen, um einen ökonomischen und komfortablen Fahrzeugbetrieb aufrechterhalten zu können.

4.1.1 Der Ottomotor

In diesem Zusammenhang soll unter Ottomotor nur der 4 - Takt Verbrennungsmotor verstanden werden.

Über die Eignung benzinähnlicher Biokraftstoffe in diesen Motoren liegen zwar keine Untersuchungen vor, es ist jedoch anzunehmen, dass keine nennenswerten Unterschiede zum regulären Benzinbetrieb entstehen würden. Anders sieht es bei der Verwendung von Äthanol oder Methanol aus /9/,/10/,/11/,/53/,/63/,/71/.

Zunächst einige wichtige verbrennungstechnische Eigenschaften der Kraftstoffe;

	Methanol	Äthanol	Benzin (Normal)
C-Gehalt kg/kg	0,38	0,52	0,86
H-Gehalt kg/kg	0,12	0,13	0,14
O-Gehalt kg/kg	0,50	0,35	--
Heizwert MJ/kg	19,70	26,80	45,50
Luftbedarf kgL/MJ	0,32	0,34	0,32
Oktanzahl ROZ	114	111	91
Verdampf.wärme kJ/MJ	56,40	33,70	9,20
Dampfdruck bar (38°C)	0,32	0,21	0,80

Äthanol wird in Motoren nicht rein, sondern mit 4,7% Wasser verwendet, auch um u.a. eine sonst notwendige Destillationsstufe bei der Herstellung einsparen zu können. Die höhere Verdampfungswärme von Alkoholen zeigt die ersten Probleme auf. Während des Fahrbetriebs muß ein hoher Aufwand für die Gemischaufbereitung betrieben werden, um Kondensation von Kraftstoff und damit schlechten Motorlauf oder sogar eine Vereisung der Gemischaufbereitungsanlage verhindern zu können. In Verbindung mit dem niedrigeren Dampfdruck ist ein Methanolfahrzeug unterhalb einer Außentemperatur von +10°C und ein Äthanolfahrzeug unterhalb +18°C ohne Hilfsmittel nicht zu starten! Nach der Start- und Warmlaufphase lässt sich die notwendige Wärme über Abgaswärmetauscher zuführen, zum Anlassen und auch in der Warmlaufphase sind jedoch besondere Maßnahmen erforderlich :

1. Elektrisches Aufheizen des Gemisches, oder
2. Starten mit Benzin, oder
3. Zumischung von leichtsiedenden Komponenten.

Das Vorheizen mit elektrischer Energie aus der Batterie hat einige Nachteile. Der hohe Stromverbrauch bedingt eine größere und somit teurere und schwerere Lichtmaschine. Das gleiche gilt in noch stärkerem Maße für die Batterie.

Die Anwärmphase vor dem Start erstreckt sich über einige Sekunden und erinnert an das lästige Vorglühen der Vorkammer Dieselmotoren.

In Kauf zu nehmen wären also eine Verteuerung, eine Gewichtszunahme und ein Komfortverlust.

Das Starten und Warmfahren mit Benzin erfordert eine zweigleisige Treibstoffversorgung, komplizierte, umschaltbare Vergaser oder Einspritzanlagen und vor allem einen separaten Benzintank mit eigener Einfüllöffnung.

Also auch hier eine Gewichtserhöhung des Fahrzeugs verbunden mit einer erheblichen Verteuerung. Dazu noch ein Komfortverlust bedingt durch die Notwendigkeit zwei Kraftstoffe tanken und überwachen zu müssen.

So bleibt als dritte Möglichkeit die Zumischung von leichtsiedenden Bestandteilen zur Erhöhung der Dampfdrucks und der Verbesserung des Kaltstartverhaltens.

Zur Erzielung eines dem derzeitigen Winterbenzin entsprechenden Siedeverlaufs ist die Zumischung von z.B. 5,5 Vol% Dimethyläther erforderlich. Es stehen aber auch

Alkoholderivate wie Äther zur Verfügung.

Als Nachteil ist bei diesem Konzept nur die Verteuerung auf der Kraftstoffseite anzuführen.

Daher erscheint es die aussichtsreichste Variante zu sein.

Alle zuvor erwähnten Maßnahmen sind für Äthanolbetrieb in wesentlich stärkerem Maße notwendig als für Methanol, das als Biokraftstoff jedoch nicht zur Verfügung steht.

Welche konstruktiven Änderungen sind an den Motoren vorzunehmen?

Im Hinblick auf die bestmögliche Ausnutzung der Alkohole ist eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses auf $\eta = 12,5$ möglich und notwendig. Des weiteren ist die Verwendung alkoholresistenter Werkstoffe erforderlich, im allgemeinen genügt ein Austausch der Kunststoffdichtungen.

Derart umgestellte Motoren erreichen einen Energieverbrauch, der unterhalb der von Benzinmotoren liegt. /53/.

Der noch ökonomischer arbeitende Diesel wird, besonders im unteren Teillastbetrieb - Stadtverkehr -, jedoch nicht erreicht.

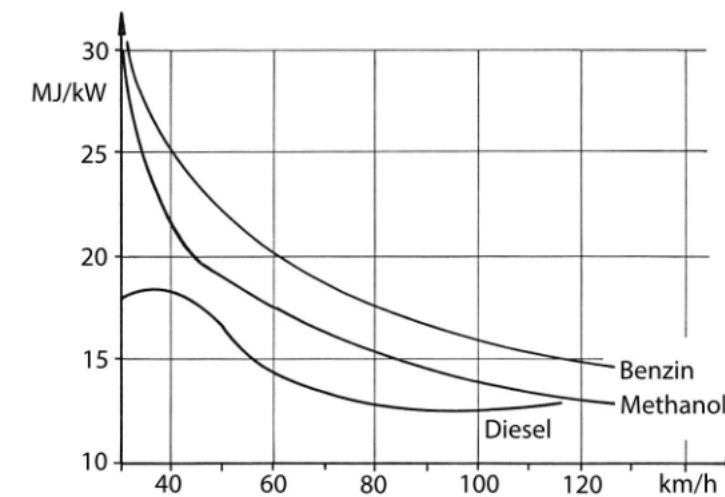


Abb. 22: Strassenteillastverbrauch 3 verschiedener Motorkonzeptionen im gleichen Fahrzeugtyp

Die Ordinate in Abb. 22 stellt den Brennstoffaufwand in MJ für jede von den Motoren als Wellenleistung abgegebene kWh dar, in Abhängigkeit von der Fahrgeschwindigkeit.

Die Abgasemissionswerte alkoholbetriebener Fahrzeuge liegen bei den polycyclischen Kohlenwasserstoffen und bei Schwefel deutlich niedriger als bei Benzinbetrieb. Dagegen werden mehr geruchsintensive Anteile wie Aldehyde erzeugt.

Da der Kraftfahrzeugverkehr mit 95% Alkohol in Deutschland utopisch erscheinen muß, bietet sich nur die Zumischung von Alkohol zum Benzin an, wie sie bei dem M-15 Projekt durchgeführt wird.

Nach dessen Abschluss werden die Ergebnisse veröffentlicht, aber es ist anzunehmen, dass keine größeren Abweichungen von den theoretisch und labormäßig ermittelten Daten auftreten werden.

Abschliessend muß man den Alkoholkraftstoffen ihre Eignung als Benzinersatz bestätigen, vorausgesetzt es werden angepasste Alkohole - mit leichtsiedenden Zusätzen - verwendet. Von einem reinen Alkoholbetrieb ist aus Versorgungskosten- und Komfortgründen im Moment abzuraten. Weiterhin ist zu bedenken, dass ein Reinalkohol Motor wegen seiner hohen Verdichtung nicht mehr alternativ mit Benzin betrieben werden kann!

4.1.2 Der Dieselmotor

Auch die Betrachtung von Dieselmotoren soll auf 4 - Takt Motore beschränkt sein.

(Anmerkung 2020: Gross-Diesel werden als 2-Takt-Diesel ausgeführt mit spezifischem Verbrauch von 142g/kWh!) teilen sich noch einmal in Kammer- und Direkteinspritzmotoren auf. Da alle Aussagen auch unter dem Aspekt der Energieeinsparung stehen und die Entwicklung der Direkteinspritzer zur weichen Verbrennung fortschreitet, sollen die konventionellen Kammernmotoren wie sie zur Zeit noch in PKW Verwendung finden, nicht berücksichtigt werden.

Als Biokraftstoff kommt in erster Linie das Rapsöl in Betracht. Langzeitversuche wurden noch nicht durchgeführt, sodass alle Aussagen auf Versuchsdauern von einigen hundert Stunden beruhen.

Für einen 110 kW - Direkteinspritzer mit Turbolader zeigt Abb. 23 die energetischen Verbrauchswerte für Pflanzenöl und Dieselöl /7/.

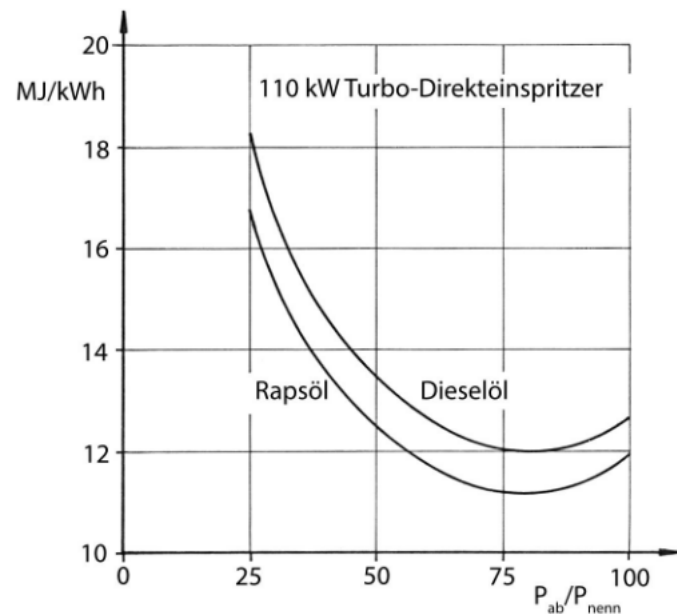


Abb. 23: Energetischer Kraftstoffverbrauch mit Diesel-Ersatzstoff

Der verwendete Motor stammte aus einer Großserie und unterlag keinen konstruktiven Änderungen. Der Einspritzzeitpunkt wurde dem Rapsöl angepaßt. Die Maximalleistung von 110 kW wurde auf Grund der höheren Viskosität des Pflanzenöls um ca. 10% unterschritten. Wenn es in Zukunft gelingt, durch geeignete Additive die blagerungen im Verbrennungsraum zu verhindern, steht mit dem Rapsöl ein voll befriedigender Ersatzkraftstoff zur Verfügung.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich der Einsatz von Alkoholen im Dieselmotor, da die hohe Oktanzahl der geforderten Zündwilligkeit widerspricht.

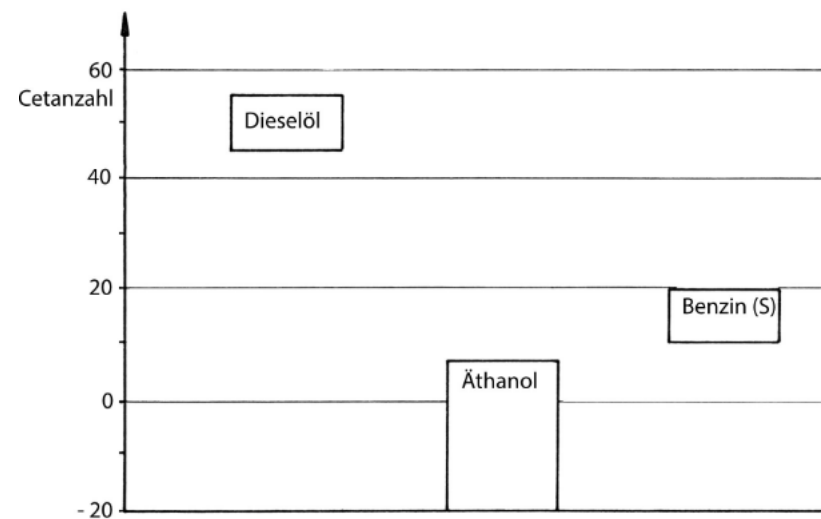


Abb. 24: Eignung (Zündwilligkeit) verschiedener Kraftstoffe für Dieselmotor

Das für die jeweiligen Kraftstoffe notwendige Verdichtungsverhältnis zur Erreichung der Selbstzündung unter optimalen Bedingungen - betriebswarmer Motor - zeigt Abb. 25.

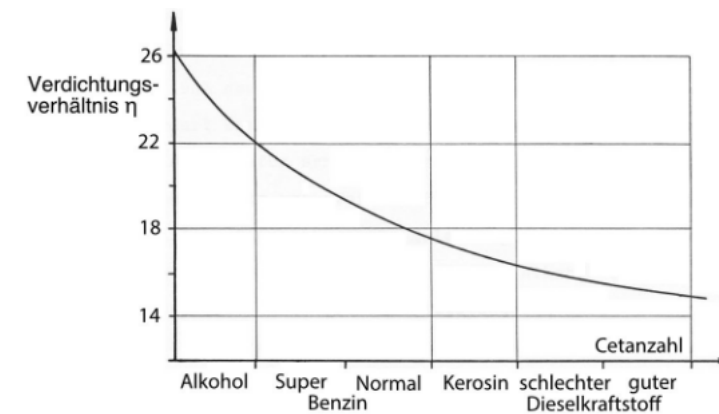


Abb. 25: Mindestverdichtungsverhältnis zur Selbstzündung eines Dieselmotors mit verschiedenen Kraftstoffen

Selbst mit Luftvorwärmung ist auch bei $\eta = 25$ kein Anlassvorgang möglich, sodass mit Diesel oder sonstigen chemischen Starthilfen angefahren werden muss /4/. Die Spitzendrücke übersteigen das normale Maß bei weitem, sodass mit langer Motorlebensdauer nicht zu rechnen ist. Konstruktive Verbesserungen führen daher zu einem noch höheren Gewicht. Will man diese Nachteile vermeiden, bietet sich ein von /34/,/69/ erprobtes System an, der Zweistoff-Mischbetrieb.

Hier wird in einer vergaserähnlichen Einrichtung ein Alkohol-Luftgemisch aufbereitet und im konventionellen Dieselmotor verdichtet. Die Zündung erfolgt durch Einspritzung von Dieselkraftstoff. Der größere Energielieferant ist dabei der Dieselkraftstoff. Die Substitution ist also in engen Grenzen festgelegt und kann 50% nicht überschreiten!

Spritzt man den Alkohol ebenfalls direkt ein, lassen sich max. 90% des Dieselöls, energetisch gesehen, ersetzen.

Das erfordert aber zwei vollständige Kraftstoff- und Einspritzanlagen. Dafür erhält man eine weichere Verbrennung und bessere Abgaswerte bei gleichen Energiebedarf gegenüber reinem Dieselbetrieb. Die mechanische Belastung des Motors ist durch die weiche Verbrennung reduziert und der Alkohol beseitigt die Rauchgrenze. Damit ist eine Leistungssteigerung bei gleichem Gewicht möglich.

Von den motorspezifischen Maßnahmen abgesehen, besteht auch hier die Möglichkeit den Kraftstoff den geforderten Bedingungen anzupassen /4/,/6/.

Zur Anwendung gelangen Amylnitrat, Cyclohexanolnitrat und Äthylnitrat als übliche Zündbeschleuniger bzw. Cetanzahlverbesserer. Versuche von /69/ wurden mit dem in Europa verwendeten Cyclohexanol - Handelsbezeichnung Kerobrisol MAR - durchgeführt.

Kerobrisol ist seit 10 Jahren nicht mehr Bestandteil des offiziellen Verkaufsprogramms der BASF. Der Literpreis betrug damals 6.- DM. Bei heutiger großtechnischer Darstellung lässt sich dieser Betrag so weit absenken, dass bei einem 8% Zusatz ein Liter Äthanol mit 0,15 DM belastet wäre.

Ein Zusatz von lediglich 8% Kerobrisol zu Äthanol lässt einen Dieseleratz entstehen, der als vollkommen gelten kann.

Die Verbrennung erfolgt bei gleichem energetischen Wirkungsgrad wie mit reinem Dieselöl. Der nicht genau zu ermittelnde Preis für Zündbeschleuniger steht dieser Anwendung möglicherweise entgegen. Dafür lässt dieser angepaßte Kraftstoff einen alternativen Diesel-Alkohol Betrieb zu!

4.1.3 Der Elsbett-Dieselmotor

Während alle bisher beschriebenen Motorvarianten - Benzin oder Diesel - nur mehr oder weniger modifizierte Aggregate sind, steht mit dem Elsbett-Motor eine grundlegende Neuerung zur Verfügung /25/, die durch ihre relative Kraftstoffunempfindlichkeit und den äusserst niedrigen Energiebedarf besticht. Praktische Erprobungen dieser Motoren liegen für 3 - 6 Zylinder Maschinen im PKW- und im LKW Bereich vor.

Grundsätzlich handelt es sich um einen hochverdichteten 4 - Takt- Direkteinspritzer mit Turboaufladung. Die Neuerung liegt in der wärmedichter Konstruktion begründet. Der Zylinderkopf hat lediglich wenige dünne Bohrungen für eine Ölkühlung, der Aluminiumkolben wurde durch einen Stahl-Gelenk-Kolben ersetzt. Die Ölkühlung führt in Verbindung mit den schlecht wärmeleitenden Kolben zu einer erhöhten Betriebstemperatur und zu geringeren Wärmeverlusten. Dadurch steigt der thermische Wirkungsgrad an. Der kleine Ölkühler kann beliebig platziert werden, da keine Zwangslüftung mehr notwendig ist. Daher kann der Motor vollständig gekapselt werden und bietet so beste Voraussetzung für den Einsatz in Personenwagen.

Die mit diesem Motorkonzept ermittelten spezifischen minimalen Verbrauchszahlen bewegen sich zwischen 198 und 220 g/kWh und nähern sich damit den bei Grossdieseln üblichen Werten.

Die Verbrauchskurven eines VW-Golf mit dem Elsbett-Diesel verglichen mit den lieferbaren Serienmotoren im gleichen Fahrzeug zeigt Abb. 26 .

Die absoluten Minimalverbrauchswerte dieses Elsbett-Motors werden in Abb. 27 dargestellt.

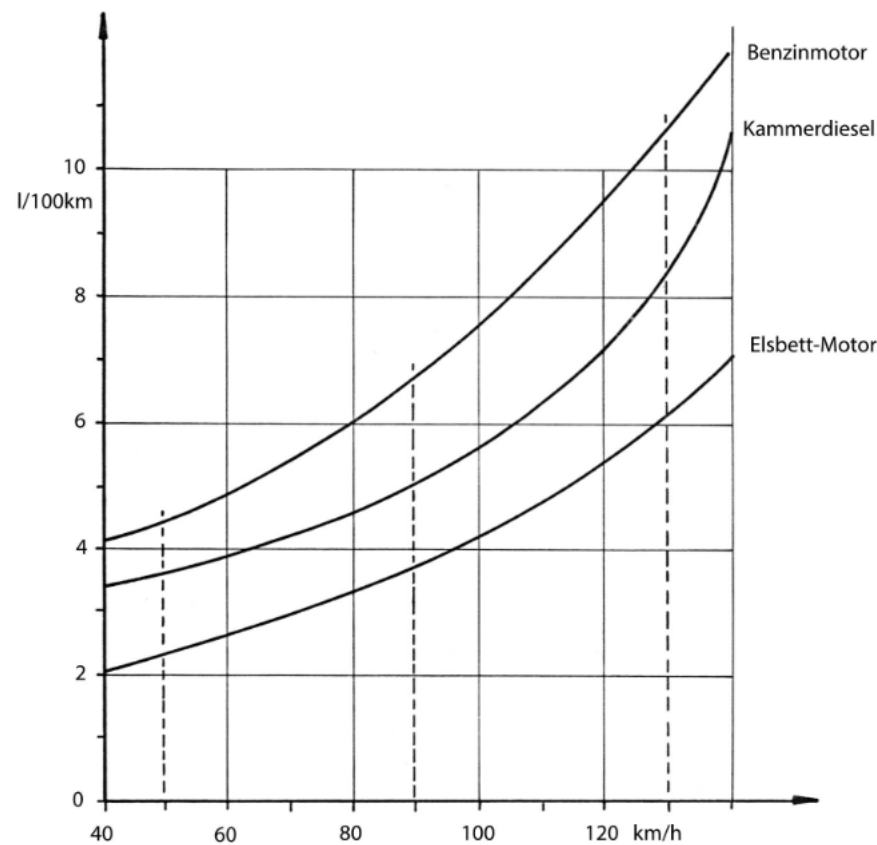


Abb. 26: Vergleich des Kraftstoffverbrauchs eines VW-Golf bei konstanter Geschwindigkeit in der Ebene mit verschiedenen Motorkonzeptionen

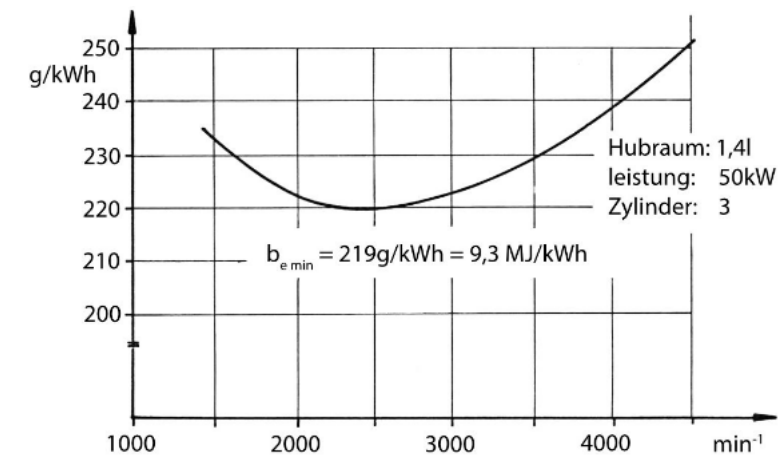


Abb. 27: minimaler Kraftstoffverbrauch des Elsbett Dieselmotors

Abgesehen von der sehr günstigen Energieumsetzung ist auch seine Eignung für Biokraftstoffe hervorzuheben.

Prinzipiell ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten und Probleme wie beim konventionellen Diesel, aber durch die höhere Arbeitstemperatur sind diese leichter in den Griff zu bekommen.

An der Verbrennung von Kohlen- und Pflanzenstaub wird gearbeitet. Der Ausstoß von schädlichen Abgasbestandteilen liegt bei den untersuchten Motoren in den Grenzen der Europa-Testbedingungen.

4.2 Bewertung der Motor - Biokraftstoff - Kombinationen

Bei einer zusammenfassenden Betrachtung der Verbrennungsmotoren beim Betrieb mit Biokraftstoffen fällt der Otto-Motor wie erwartet durch den höchsten Verbrauch auf. Umfangreiche konstruktive Änderungen am Motor sind für Reinäthanolbetrieb notwendig, sodass man diese Innovationskraft besser auf den Alkoholbetrieb von Selbstzündern anwenden sollte.

Der Mischbetrieb - z.B. Ä 15 analog M 15 - bringt zwar keine Probleme, aber auch nur den Vorteil, ein Verfahren geschaffen zu haben, das es erlaubt den teuer produzierten Bioalkohol nicht optimal zu verbrennen.

Eine Verbindung Biokraftstoff - Verbrennungsmotor - Energiesparen kann nur über den Dieselmotor und hier ganz besonders über den Elsbett-Motor sinnvoll hergestellt werden. Auch ist nur der Diesel in der Lage sowohl Pflanzenöl als auch Alkohole mit gleich gutem Wirkungsgrad zu verarbeiten. Eine eventuell erforderlich werdende Verwendung von Dieselöl bringt keine Schwierigkeiten, wogegen ein Reinäthanol - Ottomotor für Benzinbetrieb nicht mehr zu verwenden wäre.

5. Zusammenfassung

Ein eventueller zukünftiger Verbraucher von Biokraftstoffen interessiert sich nicht für die Energiebilanz des Herstellungsprozesses. Für ihn ist in erster Linie entscheidend wieviel er für eine Jahresfahrtstrecke von z.B. 15.000 km aufbringen muss.

Geht man davon aus, dass ein modifiziertes Rein-Alkohol-Fahrzeug zum gleichen Preis angeboten würde wie ein Direkt-Einspritzer Diesel, so lassen sich die notwendigen Ausgaben ohne Steueranteilsodass aufstellen. Abb. 28.

Unter diesem Gesichtspunkt ist das derzeitige Tankstellendieselöl konkurrenzlos. Mit einem normalen Benzin PKW fährt man günstiger als mit allen Biotreibstoffen, wenn bei Holzalkohol ein mittlerer Preis berücksichtigt wird. Am oberen Ende der Kostenskala rangieren die hochwertigen landwirtschaftlichen Produkte, die aber aus Kosten-, Energie- und Verfügbarkeitsgründen mit Sicherheit als Biokraftstofflieferant in Deutschland ausscheiden. Die zwei denkbaren Alternativen Rapsöl und Holz-Äthanol belasten den Autofahrer bis zu zweieinhalbfach, sofern er einen Diesel verwendet.

Im Ottomotor verbrannt, muß bei Holzäthanolbetrieb mit bis zu zweieinhalbfach höheren Ausgaben gegenüber Benzin bzw. bis zu den eineinhalbfachen gegenüber Dieselmotor gerechnet werden.

Vergleichsweise günstig stellt sich Kohle-Methanol dar. Der geringe Nachteil für den Dieselmotor liegt in dem hohen Zündbeschleunigeranteil begründet.

Vergleichsfahrzeug VW Golf

Kraftstoff	Motorkonzeption	Verbrauch
Methanol	Ottomotor	15,7 l/100km
Äthanol		11,5 l/100km
Benzin		8,5 l/100km
Diesel	Dieselmotor	4,5 l/100km
Äthanol		7,5 l/100km

Abb. 28: Vergleich der Treibstoffkosten für 15.000 km Fahrtstrecke - in DM, ohne Steuern - der verschiedenen Kraftstoff/ Motorkombinationen

Rohstoff	Otto-Motor	Diesel-Direkt-E
Benzin	995.-	
Diesel		466.-
Zuckerrübe	5.037.-	3.454.-
Kartoffel	3.761.-	2.621.-
Getreide	3.616.-	2.531.-
Raps		1.009.-
Holz, Stroh /70/	587.-	551.-
Holz, Stroh /31/	552.-	529.-
Holz, Stroh /13/	897.-	754.-
Holz, Stroh /21/	2.329.-	1.688.-
Holz, Stroh /46/	1.915.-	1.418.-
Kohle-Methanol	591.-	613.-
Kohle-Benzin	802.-	

Da zur Herstellung von 29 MJ Kohle-Methanol über 90 MJ für den Prozess bereitgestellt werden müssen, stellt dieser Weg eine Verschwendung von Rohstoffen dar.

Energetisch fährt man mit Rapsöl am besten. Immerhin könnten mit dem Rapsölpotential Deutschland ca. 830.000 Diesel PKW in der Golf Klasse versorgt werden.

Der Holzalkohol könnte den Bedarf von fast 1 Million Golf decken. -

Der Fahrzeugbestand beträgt zur Zeit (1980) ca. 20 Millionen.

In der Tabelle 1 sind die verfügbaren

Biomassepotentiale Deutschland und ihre Nutzbarkeit als Biokraftstoff zusammenfassend dargestellt.

Danach könnten 8,3% der Personenwagen mit Bioalkohol und Rapsöl versorgt werden, aber nur 1,1% würden tatsächlich mit Bioenergie fahren !

Wenn also die Möglichkeit der Erzeugung von Biokraftstoffen in Deutschland auch sehr beschränkt ist, darf nicht vergessen werden, dass die Entwicklung der notwendigen Technologien und Verfahren auf Grund des immer wichtigeren Know-How-Exportes Voraussetzung für einen wirtschaftlichen Ausgleich mit Ländern großen Biomassepotentials sind, und die Erstellung von Pilotanlagen in Deutschland daher unter gesamtwirtschaftlichem Aspekt betrachtet werden muss.

Potential				nutzbares Potential			
Rohstoff	Ertrag (t)	Ausbeute Öl/ Äthanol (l)	Energieäquivalent (GJ)	Nutzbares Rohmaterial (t)	Nutzbares Äthanol/Rapsöl (t)	Energieäquivalent (GJ)	realer Gewinn (GJ)
Zuckerrüben	20 x 10 ⁶	2 x 10 ⁹	41 x 10 ⁶	—	—	—	—
Holz	26 x 10 ⁶	10 x 10 ⁹	211 x 10 ⁶	3 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁶	26 x 10 ⁶	?
Stroh	25 x 10 ⁶	5 x 10 ⁹	105 x 10 ⁶	8 x 10 ⁶	1,6 x 10 ⁶	35 x 10 ⁶	?
Getreide	24 x 10 ⁶	8 x 10 ⁹	170 x 10 ⁶	—	—	—	—
Raps (1980)	0,35 x 10 ⁶	0,14 x 10 ⁹	5 x 10 ⁶	—	—	—	—
Raps möglich	1,6 x 10 ⁶	0,64 x 10 ⁹	23 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁶	0,6 x 10 ⁶	22 x 10 ⁶	11 x 10 ⁶
Summe			555 x 10 ⁶			83 x 10 ⁶	11 x 10 ⁶
Bedarf PKW			1.011 x 10 ⁶			1.011 x 10 ⁶	1.011 x 10 ⁶
Bedarfsdeckung (%)			55 %			8 %	1,1 %

Tab. 1: Zusammenfassung der Biomassepotentiale und Energiebereitstellung in Deutschland

Literaturverzeichnis

- /1/ Anderson, E.: Brazil Sets Lofty Goals for Ethanol, in: Chemical Engineering News, p. 15-16 (1979)
- /2/ Baader, W., E. Dohne, u. M. Brenndörfer: Biogas in Theorie und Praxis, KTBL-Schrift 229, (1978)
- /3/ Baier, W.: Wissenschaftlich mit Wasser fahren, in: Stuttgarter Zeitung Nr. 89, p. 10, (16.4.1981)
- /4/ Bandel, W.: Probleme der Verwendung von Äthanol als Kraftstoff für Nutzfahrzeuge, in: International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. 3, p. 2-3, Wolfsburg (1977)
- /5/ Barcelona, M.: Biological Investigations of Marine Farms, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 13-23, (1979)
- /6/ BASF,: Kerobrisol MAR, Firmenunterlagen (1969)
- /7/ Batel, W., M. Graef, u. G.J. Mejer: Pflanzenöle für die Kraftstoff und Energieversorgung, in: Grundlagen der Landtechnik, Vol. 30, p. 40-51, (1980)
- /8/ Benemann, J.R.: Fuels from Microalgae, in: Ryther, J.H., Biomass Production by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 53-57, (1979)
- /9/ Bernhardt, W.: Äthanol aus Biomasse als Kraftstoff für Automobile, in: Automobil Technische Zeitschrift, Vol. 81 p. 151-157, (1979)
- /10/ Bernhardt, W.: Ethanol from Biomass as a Future Fuel for Automobiles, in: Stärke, Vol. 31, Nr. 8, p. 254-259, (1979)

- /11/ Bosch, R., Hrsg.: Kraftfahrttechnisches Taschenbuch, (1976)
- /12/ Bossel, U.: Holz, die vergessene Energiequelle, in: Kongressbericht der SOLENTEC, Adelebsen, (1980)
- /13/ Brooks, R., T. M. Su, M. Brennan : Bioconversion of Plant Biomass to Ethanol, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 275-280, (1979)
- /14/ Brown, L.R.: Food or Fuel; New Competition for the World's Cropland, in: Worldwatch Paper, Vol. 35, (1980)
- /15/ Bugay, H.R.: Fuels from Fermentation of Biomass, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 59, 60, (1979)
- /16/ Calvin, M.: Petroleum Plantations, in: Hautala, R., Hrsg., Solar Energy; Chemical Conversion and Storage, p. 1-30, (1979)
- /17/ Calvin, M.: Diesel Fuel grows on Trees, in: Science, Vol. 206, p. 436 ff, (1979)
- /18/ Chambers, R.P.: Liquid Fuel and Chemical Production from Cellulosic Biomass, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines p. 255-263, (1979)
- /19/ Chambers, R.P., R.A. Herendeen, J.J. Joyce, P.S. Penner: Gasohol: Does it or Doesn't it Produce Positive Net Energy, in: Science, Vol. 206, p. 789-795, (1979)
- /20/ Chesson, A.: Production of Fermentable Sugar by the Enzymatic Hydrolysis of Lignocellulose Residues, in: New Zealand Energy Journal, Vol. 51, No. 11, p. 176-185, (1978)

- /21/ Converse, A.O.: Acid Hydrolysis of Cellulosic Biomass, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 91-95, (1979)
- /22/ D'Elicu, P.N.: Biological Effects of Methanol Spills into Marine, Estuarine and Freshwater Habitats, in: International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol.3, p. 8-3, Wolfsburg, (1977)
- /23/ Diebold, J.P.: Thermochemical Conversion of Biomass to Gasoline, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p. 139-146, (1979)
- /24/ Elliot, D.C.: Bench Scale Research in Biomass Liquification, in: Ryther, J.H., Biomassproduction by Marine and Freshwater Plants, Colorado School of Mines, p.123-129, (1979)
- /25/ Elsbeth, L.: Entwicklung eines Dieselmotors mit wärmedichterem Verbrennungsraum, in: Motortechnische Zeitschrift, Vol. 42, No. 3, p.99-105, (1981)
- /26/ Figueroa, C.: Direct Liquification of Biomass - Correlativ Assessment of Process Development, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p.109-110, (1979)
- /28/ Franke, F.: Herstellung von Methanol aus Rheinischer Braunkohle, in: International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. 3, p.3-2, Wolfsburg, (1977)
- /29/ Garing, K.L., G.E. Coury: Adaption of Geothermal Energy to Produce Alcohol from Agricultural Commodities, in: Geothermal Resources Council Annual Meeting, p. 241-244 (1980)
- /27/ Flohn, H.: Stehen wir vor einer Klima-Katastrophe?, in: Umschau, Vol. 77, No. 17, p.561 ff, (1977)

- /30/ Goldman, J.C.: Bioengineering Aspects of Inorganic Carbon Supply to Mass Algal Cultures, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 25-32, (1979)
- /31/ Gregor, H.P.: Membrane Processes of Separation and Concentration in Biomass Harvesting, Production and Refining, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 39-46, (1979)
- /32/ Guymont, F.J., J.E. Alpert: Availability of Agricultural Processing Wastes for Utilization as a Feedstock for the Production of Alcoholic Fuels, in: Report of the Alcohol Fuels Policy Review, Department of Energy, p.105, (1980)
- /33/ Ham, R.K.: Aktuelle Deponietechnik; Gasproduktion in Mülldeponien, in: Abfallwirtschaft, Bd. 5, p. 186-205, (1980)
- /34/ Hardenberg, H.: Neue Aspekte zum Thema Kraftstoff und Dieselmotor, in: Motortechnische Zeitschrift, Vol. 36, No. 1, p. 10-16, (1975)
- /35/ Hartline, F.F.: Lowering the Cost of Alcohol, in: Science, Vol. 206, p. 41-43, (1979)
- /36/ Heck, H.D.: Heizen Sie auch wieder mit Holz?, in: Bild der Wissenschaft, No. 5, p. 44-59, (1980)
- /37/ Heek, K.H. van: Die Herstellung von Motorenkraftstoffen durch Kohlevergasung, in: International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. 3, p. 3-3, Wolfsburg (1977)
- /38/ Heike, T.: Speicherung von Erdgas, in: Sonderdruck der Festschrift des schweizerischen Vereins der Gas- und Wasserfachmänner, Zürich, (1973)

- /39/ Humphrey, A. E., E.J. Nolan: Biological Production of Liquid Fuels from Biomass, in : 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 581-587, (1979)
- /40/ Kam, A.Y.: Biomass Energy Systems - a Critical Economic Analysis, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 499-513, (1979)
- /41/ Katzen, R.: Biomass Processes Systems Evaluation - an Economic Analysis, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 153-160, (1979)
- /42/ Klass, D.L.: Energy from Biomass and Wastes 1979 Update, in: 4. Symposium Energy from Biomass, Buena Vista, p.44, (1980)
- /43/ Klei, H.E.: Improvement of Yields and Rates Using Immobilized Enzymes during the Hydrolysis of Cellulose to Glucose, in: 3rd Annual Biomass Systems Energy Conference, Colorado School of Mines, p. 265-274, (1979)
- /44/ Kleinhanß, W.: Wirtschaftlichkeit der Biogaserzeugung aus tierischen Exkrementen, in: Berichte über Landwirtschaft, Vol. 58, No. 4, p. 505-668, (1980)
- /45/ König, A.: Packt die Wolfsmilch in den Tank, in: VDI - Nachrichten, No. 16, p. 14, (1980)
- /46/ Kolbusch, P., W. Schäfer,: Biokonversion - Biotechnische Systeme zur Energiegewinnung, in: Studie der Dornier System GmbH, 191p, (1979)
- /47/ Knust, D.: Brasiliens Autos fahren mit Alkohol, in: VDI - Nachrichten No. 16, p. 14, (1980)
- /48/ Krause, F., H. Bossel, K.F. Müller Reißmann: Energie-Wende, Öko-Institut Freiburg, (1980)

- /49/ Ladisch, M.R., K.Dyck: Dehydration of Ethanol - New Approach Gives Positive Energy Balance, in: Science, Vol. 205, p. 898-900, (1979)
- /50/ Lewis, C.: Energy Relationship of Fuel from Biomass, in: Process Biocemical, Vol. 11, No. 9, p. 29, (1976)
- /51/ Mandels, M.: Enzymatic Saccharification of Waste Cellulose, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 281-289, (1979)
- /52/ Mayer, U., E. Thöne, H. Unger: Zusammenstellung und Analyse verschiedener Arbeiten über das CO₂-Problem, IKE 2-53, (1981)
- /53/ Menrad, H.: Äthanol als Kraftstoff für Otto-Motoren, in: Automobiltechnische Zeitschrift, No. 6, p. 279-282, (1979)
- /54/ Misselhorn, K.: Supramyl - Ein Verfahrensschritt für die Herstellung von Energie-Alkohol, in: Information "Agrotechnik", Buckau-Wolf AG, (1980)
- /55/ Montenecourt, B.S.: Improvements in Cellulase Production by Trichoderma through Mutation and Selected Breeding, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 85-89, (1979)
- /56/ Mundo, K.J.: Verfahrenswege und Gestehkosten für die Bereitstellung von Methanol als Vergaserkraftstoff in der Bundesrepublik Deutschland, in: International Symposium on Alcohol Fuel Technology, Vol. 3, p. 3-1, Wolfsburg (1977)
- /57/ Nand, K., S. Srikanta, V.S. Murthy: Pithecolumbium Saman Benth Fruits as Raw Material for the Production of Ethanol, in: Journal Food Science Technology, Vol. 14, No. 2, p. 80, (1977)

- /58/ Nielsen, P.E., J. Nishimura, W. Otway: Plant Crops as a Source of Fuel and HC - like Materials, in: Science, Vol. 198, p. 942, (1977)
- /59/ O'Neil, D.J., M.K. Berry, A.R. Colcord: Conceptual Design of a Biomass Fermentation Facility, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p.515 - 546, (1979)
- /60/ o. Autor: Energie in Transition, in: Final Report of the Comitee on Nuclear and Alternative Energy Systems, p. 373-384, (1979)
- /61/ o. Autor: Biomass (Survey of Energy Resources 1980), in: 11th World Energy Conference Munich, p. 328-340, (1980)
- /62/ o. Autor: Die Technik der Zukunft; Alkohole als Alternativen zum Mineralöl, in: Auto, Motor und Sport, No. 4, p. 162-171, (1981)
- /63/ o. Autor: Bericht über die Energiesituation in der Land- und Forstwirtschaft der Bundesrepublik Deutschland, No. 10, 47p, (1980)
- /64/ o. Autor: For Today: Membrane-Produced Gasohol; For Tomorrow: Membrane-Produced Alkohol, in: Columbia University; Department of Chemical Engineering, p. 12, (1979)
- /65/ o. Autor: Availability and Cost of Grain for Use as Alcohol Fuels Feedstock, in: Report of the Alcohol Fuels Policy Review, Department of Energy, p.34, (1978)
- /66/ o. Autor: Alkohol und Pflanzenöle als Ersatzkraftstoff für Mercedes Benz Nutzfahrzeuge in Brasilien, in: Automobiltechnische Zeitung, No.2, p. 66, (1978)

- /67/ Paige, D., R. Boulton: Production of Ethanol from Agricultural Waste: an Economic Evaluation, in: Report of California Energy Commission, p. 29, (1979)
- /68/ Pieper, H.J.: Energiegewinnung durch Produktion von Gärungsalkohol aus pflanzlichen Roh- und Abfallstoffen, in: Informationen für die Landwirtschaft, No. 5, p. 121-142, (1980)
- /69/ Pischinger, F.: Methanol - Direkteinspritzung bei Fahrzeug Dieselmotoren, in: Automobiltechnische Zeitschrift, No. 6, p. 271-275, (1979)
- /70/ Pye, E.K.: Production of Liquid Fuels from Cellulosic Biomass, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference Colorado School of Mines, p. 69-75, (1979)
- /71/ Recknagel-Sprenger, Hrsg.: Taschenbuch für Heizung und Klimatechnik, 1498 p, (1977)
- /72/ Rehm, W., B. Espig: Die Kulturpflanzen der Tropen und Subtropen, 496 p., (1976)
- /73/ Rettenberger, G.: Aktuelle Deponietechnik: Gasmenge und Zusammensetzung, in: Abfallwirtschaft, Vol. 5, p. 175-185, (1980)
- /74/ Rudolph, K.: Energiealkohol aus Biomasse, in: VDI-Nachrichten, No. 34, p. 36, (1980)
- /75/ Ryther, J.H., W. La Vergne: Biomass Production by Marine and Freshwater Plants, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 13-23, (1979)
- /76/ Sacklowski, A.: Einheiten in Physik und Technik, (1976)

- /77/ Sanderson, J.E.: Liquid Fuels Production from Biomass, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 97-102, (1979)
- /78/ Scantland, D.A., T.A. McLure: Carbohydrate Crops as a Renewable Resource for Fuels Production, in: Columbus Labs Report, Vol. 2, p. 75, (1979)
- /79/ Seth, M.: Catalytic Liquefaction of Biomass, in: Thermochemical Conversion Contractors Meeting, p.46, (1979)
- /80/ Siegel, O.: Pflanzliche Produktion und Energieprobleme, in: Berichte über Landwirtschaft, Vol. 58, No. 4, p. 505-668, (1980)
- /81/ Sitton, O.C., J.L. Gaddy: Comparison of Stirred and Immobilized Cell Reactors for Ethanol, in: 5th Conference of Energy, p. 192-199, (1979)
- /82/ Schöttle, V.: Holz löst nicht Energieprobleme, in: Stuttgarter Zeitung, 15.4. 1981, p. 6
- /83/ Schumacher, W.A.: Separation of Water-Ethanol-Mix by Sorption, in: Report of Massachusetts Institute of Technologie, p. 16, (1980)
- /84/ Steinbeck, K.: Increasing the Biomass Production of Short Rotation Coppice Forests, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 47-51, (1979)
- /85/ Stobaugh, R., Hrsg.: Energie Report der Harvard Business School, p. 277-281, (1980)
- /86/ Stroppel, A.: Möglichkeiten der Energieeinsparung durch neue Bodenbearbeitungsverfahren, in: Informationen für die Landwirtschaft, No. 5, p. 11-26, (1980)

- /87/ Tabasaran, O.: Überlegungen zum Thema Deponiegas, in: Müll und Abfall, No. 7, p. 204-210, (1976)
- /88/ Thiele, J.: Möglichkeiten der Biomassenutzung in der Bundesrepublik Deutschland, Technischer Bericht zu : Energiewende, Ökoinstitut Freiburg, 33p., (1980)
- /89/ Takagi, M., S. Abe, S. Suzuki : Method for Production of Alcohol Directly from Cellulose Using Cellulase and Yeast, in: Bioconversion of Cellulosic Substances, p.551-571, (1977)
- /90/ Thömen, K.H.: Ein besonderer Brennstoff - Stand der Müllverbrennungsanlagen, in: Energie, Vol.33, No. 1, p.28, (1981)
- /91/ Tsao, G.T.: Selective Solvent Extraction in Utilization of Stored Solar Energy in Cellulosic Biomass, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 77-78, (1979)
- /92/ Tyagi, R.D., T.K.Ghose: Production of Ethyl Alcohol from Cellulose Hydrolysate, in: T.K. Ghose, Hrsg.: Bioconversion of Cellulosic Substances, p. 585-597, (1977)
- /93/ Wade, N., A. Matsui: Waiting for the Oil Bug, in: Science, Vol. 206, p.221, (1979)
- /94/ Wang, D.I.C., C.L. Coomey: Degradation of Cellulosic Biomass and its Subsequent Utilization for the Production of Chemical Feedstock, in: Progress Report of Institute of Technology, Cambridge, p. 176, (1979)
- /95/ Weber, A.: Langfristige Energiebilanz in der Landwirtschaft, in: Landwirtschaft und Forste, Reihe A, No. 221, p. 80, (1979)

- /96/ Weisz, P.B., W.O. Haag, P.G. Rodewald: Catalytic Production of High Grade Fuel from Biomass Compounds by Shape-Selective Catalysis, in: Science, Vol. 206, p. 57-58, (1979)
- /97/ Weisz, P.B., J.F. Marshall: High Grade Fuels from Biomass Farming: Potential and Constraints, in: Science, Vol. 206, p. 24-29, (1979)
- /98/ Westermann, Hrsg.: Weltstatistik 1980/81, 287p., (1980)
- /99/ White, D.H.: Modified Extruder for Feeding Cellulosic Slurry to Pressure Systems, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 111-117, (1979)
- /100/ Whitworth, D.A., V.D. Harwood : Production of Liquified Fuel from Cellulose, in: New Zealand Energy Journal, Vol. 50, No. 10, p. 166-169, (1977)
- /101/ Wilke, C.R.: Process Development Studies on the Biomass Conversion of Cellulose and Production of Ethanol, in: 3rd Annual Biomass Energy Systems Conference, Colorado School of Mines, p. 79-84, (1979)
- /102/ Zeddies, J.: Betriebswirtschaftliche Beurteilung der Möglichkeiten zur Energieeinsparung und Gewinnung in landwirtschaftlichen Betrieben, in: Informationen für die Landwirtschaft, p. 34- 41, (1980)
- /103/ Zerbe, J.I.: Wood Processing, Forestry and Agricultural Waste , in: Report of New Fuels and Advances in Combustion Technologies Symposium, p. 181-192, (1979)