

Simulation und Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieselersatzkraftstoffen aus Zellulose und Hemizellulose

Thomas Michael Pichler, BSc

Graz, Juni 2016



Thomas Michael Pichler, BSc

Simulation und Bewertung der Herstellung von
sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen aus Zellulose
und Hemizellulose

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Juni 2016

Technische Universität Graz
in Zusammenarbeit mit
OMV Group und AVL List GmbH
im Rahmen des FFG-Projektes „Oxy-Gen2“

THOMAS MICHAEL PICHLER

**SIMULATION UND BEWERTUNG DER HERSTLLUNG VON
SAUERSTOFFHALTIGEN DIESELERSATZKRAFTSTOFFEN AUS
ZELLULOSE UND HEMIZELLULOSE**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur in Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Nikolaus Schwaiger

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Juni 2016

Eidesstattliche Versicherung/ Statutory Declaration

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz,

.....

date

(signature)

Danksagung

Zum Abschluss meines Studiums möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet haben.

Als erstes möchte ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Unterstützung und Hilfestellung bei der Erarbeitung dieser Diplomarbeit bedanken, sowie für alle Möglichkeiten die mir am Institut geboten wurden. Die motivierenden und inspirierenden Vorlesungen waren ausschlaggebend für die Gestaltung meines Masterstudiums.

Mein Dank geht natürlich auch an Dipl.-Ing. Dr.techn. Nikolaus Schwaiger für die ausgezeichnete und geduldige Betreuung während meiner Diplomarbeit und alles was ich von ihm lernen durfte.

Außerdem bedanken möchte ich mich bei meinen Projekt- und Bürokollegen Manuel Tandl, Joachim Drack, Andrea Rollett, Michael Schadler, Anna Mauerhofer, Klaus Schlackl und Roland Nagl für die unterhaltsamen Stunden, produktiven Anregungen und hervorragenden Kuchen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern Elisabeth und Michael sowie meinen Großeltern, für alles was sie mir ermöglicht haben und dass sie mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Mein Dank gilt auch meiner Freundin Rebecca, die mir seit über 6 Jahren zur Seite steht, mit mir alle Herausforderungen des Studiums durchgestanden und mir immer den Rücken freigehalten hat.

Kurzfassung

Die steigende Nachfrage an flüssigen Kraftstoffen und die damit verbundenen Umweltprobleme erhöhen den Bedarf an umweltfreundlichen Alternativen. Die Verwendung von Biokraftstoffen ist eine Möglichkeit die Treibhausgasemissionen zu senken. In dieser Arbeit wird die Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation aus lignozelluloser Biomasse simuliert und bewertet. Die in dieser Arbeit betrachteten Kraftstoffe sind Aceton, Butanol, Ethanol, Dibutylether, 2,5-Dimethylfuran, γ -Valerolacton, 2-Methyltetrahydrofuran, sowie 2-Methylfuran.

Die Biomasse wird in einem autokatalytischen Organosolvprozess aufgeschlossen, wobei es zur Zersetzung des Lignozellulosekomplexes kommt und die Komponenten Zellulose, Hemizellulose und Lignin getrennt werden. Zellulose und Hemizellulose werden in verschiedenen Prozessen zu Kraftstoffen umgewandelt. Im Anschluss werden die verschiedenen Möglichkeiten der Gesamtverfahren bewertet und verglichen.

Abstract

The increasing demand for liquid fuels and the linked environmental problems increase the demand for ecologically friendly alternatives. The use of biofuels is a possibility to lower the greenhouse gas emissions. In this work the production of second generation biofuels out of lignocellulosic biomass is simulated and evaluated. The focused biofuels in this work are Aceton, Butanol, Ethanol, Dibutylether, 2,5-Dimethylfuran, γ -Valerolacton, 2-Methyltetrahydrofuran and 2-Methylfuran.

The biomass gets decomposed autocatalytically in an organosolv process, where the lignocellulosic complex is separated into its components cellulose, hemicellulose and lignin. Cellulose and hemicellulose are converted to fuels in further processes. Then the different possible processes are evaluated and compared.

Abkürzungsverzeichnis

DBE	Dibutylether
DMF	2,5-Dimethylfuran
GVL	γ -Valerolacton
MF	2-Methylfuran
MTHF	2-Methyltetrahydrofuran
POMDME	Polyoxymethylendimethylether
ABE	Aceton-Butanol-Ethanol
FFG	Forschungs-Förderungs Gesellschaft
%	sind, wenn nicht anders gekennzeichnet, Gewichtsprozent

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Second Generation Biofuels und das Projekt Oxy-Gen2	1
1.2	Aufgabenstellung	2
2	Lignozellulose Biomasse	3
2.1	Elementare Zusammensetzung	4
2.2	Zellulose	5
2.3	Hemizellulose	6
2.4	Lignin	7
3	Strategien zur Kraftstoffherstellung aus lignozelluloser Biomasse	9
3.1	Indirekte Biomasseverflüssigung	9
3.2	Direkte Biomasseverflüssigung	10
3.3	Biomasseaufschluss	10
4	Der Biomasseaufschluss mit organischem Lösungsmittel (Organosolv)	12
4.1	Der Ethanol-Organosolvprozess	12
4.2	Katalytischer und autokatalytischer Aufschluss	14
4.3	Miscanthus als Rohstoffquelle	14
5	Prozessauslegung der Kraftstoffherstellung	16
5.1	Anlagengröße	16
5.2	Konzeptionierung der Kraftstoffherstellung	17
5.3	Auslegung des Organosolvaufschlusses	18
5.3.1	Aufschluss der Biomasse	19
5.3.2	Reinigung der Zellulose	22
5.3.3	Auftrennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose	25
5.3.4	Destillative Ethanolrückgewinnung	27
5.3.5	Zusammenfassung des Aufschlussprozesses	29
5.3.6	Alternativprozess zur Trennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose	30
5.4	Enzymatische Hydrolyse	35
5.5	Aceton-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation	38
5.6	Herstellung von Dibuthylether (DBE)	45
5.7	Herstellung von Dimethylfuran (DMF)	48
5.8	Herstellung von Methyltetrahydrofuran (MTHF)	54
5.9	Herstellung von γ -Valerolacton (GVL)	60
6	Bewertung	64
6.1	Energetischen Kraftstoffeffizienz	65
6.2	Prozessaufwand	67

6.2.1	Transport- und Rohstoffkosten.....	67
6.2.2	Energiekosten	68
6.2.3	Personalkosten	70
6.2.4	Wartungskosten	72
6.2.5	Endergebnis der Betriebskostenabschätzung	73
6.3	Treibhausgaseinsparung	74
6.3.1	Berechnungsmethode nach EU Richtlinie (2009/28/EG)	74
6.3.2	Emission bei Kultivierung und Ernte.....	76
6.3.3	Emission durch Transport	77
6.3.4	Prozessbedingte Emissionen.....	79
6.3.5	Endergebnis der Treibhausgaseinsparung	80
6.4	Abschätzung der Anlagenkosten	82
6.4.1	Methoden der Anlagenkostenberechnung	82
6.4.2	Kocher für Organosolvaufschluss	84
6.4.3	Verdampfer im Organosolvprozess.....	86
6.4.4	Zellulosewäscher	88
6.4.5	Kosten für Hydrolyse und Fermentation.....	90
6.4.6	Destillationskolonnen	91
6.4.7	Absorber, Extraktionskolonnen, Dekanter.....	95
6.4.8	Reaktoren.....	95
6.4.9	Endergebnis der Anlagenkostenabschätzung	95
7	Zusammenfassung.....	97
8	Verzeichnisse.....	99
8.1	Literaturverzeichnis.....	99
8.2	Abbildungsverzeichnis	103
8.3	Tabellenverzeichnis	105
8.4	Formelverzeichnis.....	106
9	Anhang.....	107
9.1	Energieströme	107
9.2	CO ₂ -Emissionen	111
9.3	Rohstoffverbrauch	115
9.4	Destillationskolonnen.....	116
9.5	Gesamtanlagenkosten.....	123

1 Einleitung

Es ist unbestritten, dass die Ursache von Umweltproblemen wie Erderwärmung und Luftverschmutzung direkt mit der stetig steigenden Nachfrage an fossilen Brennstoffen in Verbindung stehen. Ein Ansatz, um dem entgegenzuwirken, ist der verstärkte Einsatz von Energieträgern aus erneuerbaren Ressourcen im Transportsektor. Diese Biokraftstoffe können je nach Motortyp fossile Treibstoffe bis zu 100% ersetzen. Eine Beimischung von Biokraftstoffen zu konventionellen Treibstoffen ist bereits gesetzlich vorgeschrieben und soll helfen, die vereinbarten Ziele zur Treibhausgaseinsparung zu erreichen.

Die steigende Nachfrage an flüssigen Kraftstoffen und die steigenden umwelttechnischen Ansprüche führten in den letzten zwei Jahrzehnten zu intensiven Forschungen auf dem Gebiet der Biotreibstoffherstellung. Einige neue Treibstoffe mit vielversprechenden Eigenschaften wurden gefunden, aber nur Bioethanol und Biodiesel konnten sich bis jetzt im industriellen Maßstab etablieren. Für viele Kraftstoffe gibt es vielversprechende Resultate zur Herstellung aus Naturstoffen. Diese entwickelten Methoden funktionieren aber meist nur im Labormaßstab. Eine umfassende Gesamtbetrachtung des Aufschlusses von Biomasse und der weiteren Herstellung von Kraftstoffen fehlt in vielen Fällen. [1][2][3]

1.1 Second Generation Biofuels und das Projekt Oxy-Gen2

Bestehende Alternativkraftstoffe der ersten Generation, beispielsweise aus Soja, Raps oder stärkehaltigen Pflanzen, wurden in jüngster Zeit stark kritisiert, da diese Produkte in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelproduktion stehen. Im Speziellen geht es dabei um die, für die Nahrungsmittelproduktion zur Verfügung stehenden Ackerflächen. Ein Nutzen für die Umwelt wurde generell in Frage gestellt, da für den Anbau von Zuckerrohr und Soja exzessiv Regenwald abgeholzt wurde. Der sogenannte „Tank-Teller Konflikt“ wurde zum Schlagwort der Diskussion. Die Situation gipfelte darin, dass in Zeiten von hohem Ölpreis und niedrigen Getreidepreisen die thermische Verwertung landwirtschaftlicher Güter den Landwirten eine lukrative Alternative bot. Eine emotionale Debatte mit dem bildhaften Slogan „Weizen verheizen“ entbrannte und brachte das Thema in Österreich bis in

die Musikszene („*hoazen toan ma Woazen und de Ruabn und den Kukuruz*“, Hubert von Goisern – Brennen tuts guad, 2011). Die Ablehnung gegen diese Art der Treibstoffherstellung wurde aus ethischen Gründen immer größer. Der Schwerpunkt der Forschung geht daher hin zu Dieseleratzkraftstoffen der 2. Generation. [4]

Diese sogenannten Second Generation Biofuels werden im Unterschied zur ersten Generation aus Biomasse hergestellt, welche nicht in Konkurrenz mit der Nahrungsmittelherstellung steht. Das ist in erster Linie Lignozellulose, also holzartige Biomasse.

Im FFG-Projekt Oxy-Gen2 werden in Kooperation mit den Firmen OMV AG, AVL GmbH und der TU Wien verschiedene Treibstoffe hinsichtlich ihrer motorischen Eignung, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit untersucht.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel der Arbeit ist eine ganzheitliche Betrachtung der Herstellung von verschiedenen Biotreibstoffen nach dem Organosolvaufschluss von lignozellulöser Biomasse. Die Aufschluss- und Herstellungsprozesse werden simuliert und die Produktionen abgeschätzt, wobei von einer getrennten Verarbeitung der Zellulose- und Hemizellulosefraktion auszugehen ist. Die beiden Fraktionen sollen als Ausgangströme zur Herstellung verschiedener Kraftstoffe dienen. In weiterer Folge sollen die Gesamtverfahren durch verschiedene Kriterien bewertet werden. Betrachtungspunkte sind die energetische Kraftstoffeffizienz, Prozessaufwand, Anlagenkosten und Treibhausgaseinsparung. Die in dieser Arbeit untersuchten Kraftstoffe sind Aceton, Butanol, Ethanol, Dibutylether, γ -Valerolacton, 2,5-Dimethylfuran, 2-Methyltetrahydrofuran sowie 2-Methylfuran.

2 Lignozellulose Biomasse

Der sogenannte Lignozellulosekomplex ist ein Verbundmaterial und besteht aus drei Hauptkomponenten, der Zellulose, der Hemizellulose und dem Lignin (siehe Abbildung 1). In holzartigen Pflanzen macht Lignozellulose bis zu 95% der Pflanzentrockenmasse aus. [1][5]

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Komponenten genauer beschrieben.

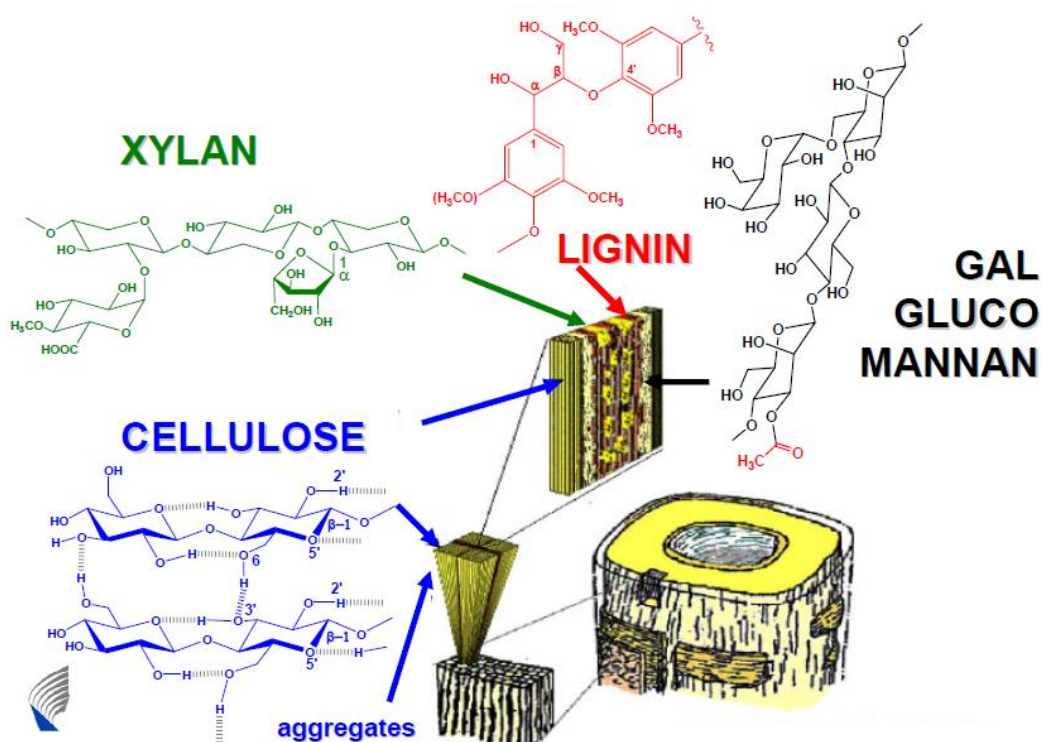


Abbildung 1: Der Aufbau von Biomasse [6]

2.1 Elementare Zusammensetzung

Zusammengerechnet bestehen etwa 90% der Pflanzentrockenmasse aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Mit 6% ist Wasserstoff das dritthäufigste Element. Diese Elemente werden, wie in Abbildung 2 dargestellt, von der Pflanze vorwiegend als CO_2 , O_2 und H_2O aufgenommen. Die weiteren, in Pflanzen enthaltenen Elemente, werden als Pflanzennährstoffe bezeichnet, wobei speziell Stickstoff als Baustein organischer Stickstoffverbindungen (Proteine, Basen, Vitamine, Chlorophyll, etc.) auf Ertrag und Qualität den größten Einfluss hat. Die elementare Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse ist daher umfangreich. Es gelten insgesamt 26 Elemente für Pflanzen als biologisch notwendig. [2]

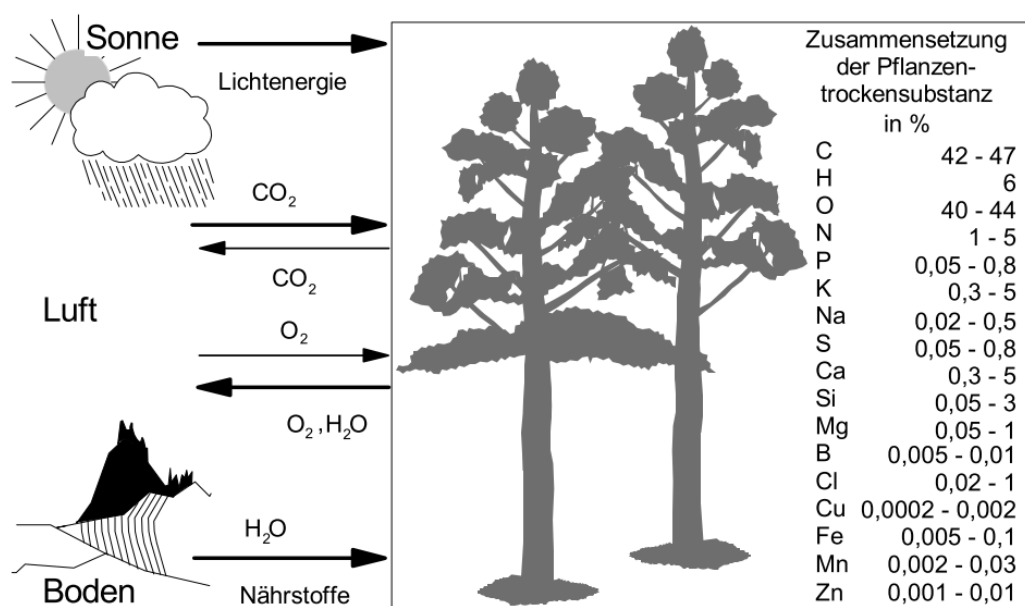


Abbildung 2: Elementare Zusammensetzung pflanzlicher Biomasse [2]

2.2 Zellulose

Zellulose ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Biopolymer. Das Monomer β -D-Glucopyranose ist dabei über β -1,4-glycosidische Bindungen (siehe Abbildung 3) verbunden und bildet auf diese Weise lange, unverzweigte Ketten bis zu einem Polymerisationsgrad von 15.000. Zellulose ist als Gerüstsubstanz der unverholzten Zellwand in erster Linie für die Zugfestigkeit der Biomasse verantwortlich.

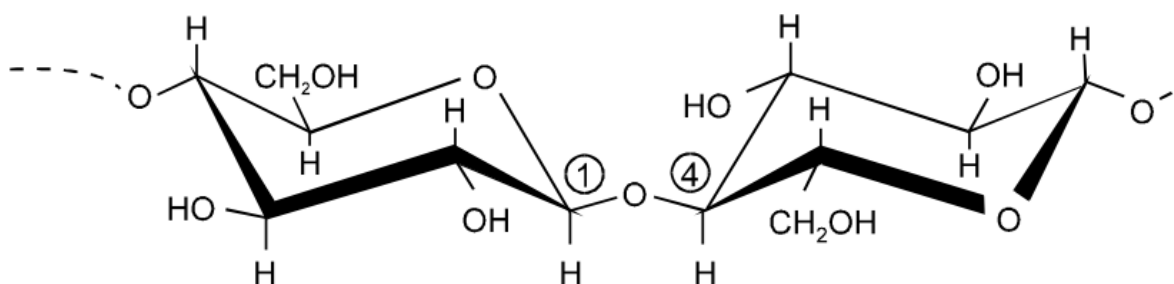


Abbildung 3: Struktur des Zellulosepolymers [2]

Die Zellulosepolymere selbst sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Diese sind für verschiedene Eigenschaften, wie Wasserunlöslichkeit und das Bilden von sogenannten „Zelluloseblättern“, verantwortlich. Über Van-der-Waals-Kräfte agglomerieren sich diese Einheiten zu Fibrillen. Es kommt zu geordneten Ausrichtungen und damit zur Ausbildung kristalliner Strukturen. Dadurch entstehen stabile Mikrofasern. Der Anteil von Zellulose variiert nach Pflanzenart zwischen 40 und 60%. Der Kohlenstoffanteil selbst liegt bei 42%. [1][6][7]

2.3 Hemizellulose

Hemizellulose ist ein Sammelbegriff für verschiedene weitere Biopolymere bestehend aus Kohlenhydraten. Im Unterschied zur Zellulose besteht die Hemizellulose nicht nur aus Glucose, sondern aus anderen Kohlenhydraten wie Mannose, Galactose, Arabinose und Xylose sowie Desoxyhexosen und Hexuronsäuren. Zudem ist sie nicht nur geradlinig, sondern kann auch verzweigt sein. Die Aufgaben in der Pflanze sind vielfältig und inkludieren Stützwirkung, Klebstoff- und Quellwirkung und die Verkittung der Zellwände. Der Anteil an der Pflanzentrockenmasse sowie die eigentliche Zusammensetzung variieren je nach Pflanzenart. Die Angabe einer einheitlichen Summen- bzw. Strukturformel ist daher nicht möglich. Der Massenanteil in der Trockenmasse beläuft sich auf 20 bis 40%. Hemizellulose bildet keine kristallinen Strukturen und ist daher in Wasser löslich. [2][7][5]

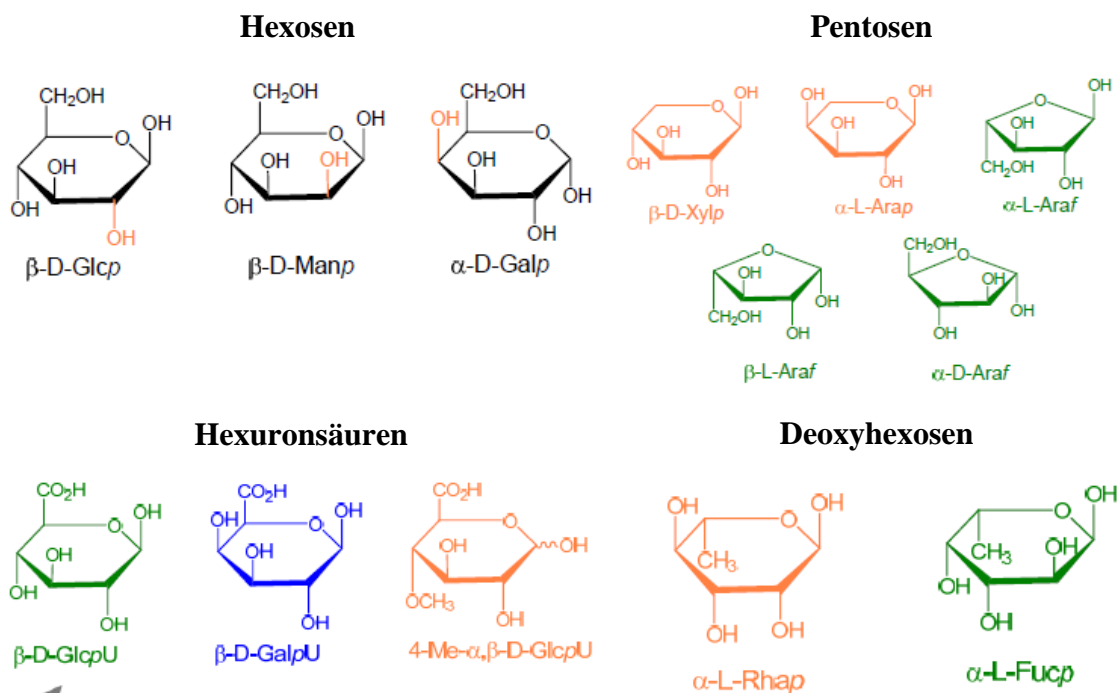


Abbildung 4: Komponenten der Hemizellulose [6]

2.4 Lignin

Lignin ist die dritte Hauptkomponente des Lignozellulosekomplexes. Der Massenanteil beträgt zwischen 15 und 35% der Trockenmasse. Lignin und Zellulose liegen gemeinsam vor. In der Pflanze hat das Lignin eine verkrustende Wirkung. Pflanzen und Pflanzenteile mit hohem Ligningehalt können daher bei abfallendem Wasserdruck in der Pflanze (z.B. durch Wassermangel oder Absterben) aufrecht stehen bleiben. Das Lignin selbst ist eine komplexe Polymerverbindung. Das hydrophobe Polymer ist dreidimensional, aromatisch und hat eine Alkylbenzolstruktur. Die Grundbausteine sind Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol.

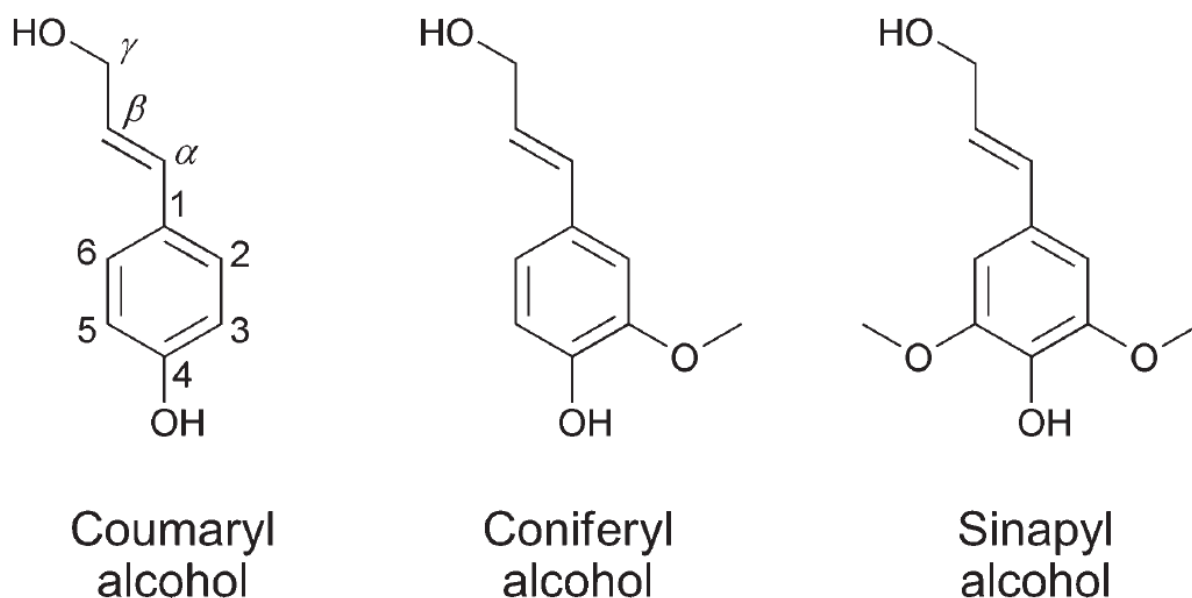


Abbildung 5: Grundbausteine des Lignins [6]

Die mit Hydroxy- und Methoxygruppen substituierten Phenolpropan-Einheiten sind unterschiedlich polymerisiert (sowohl C-O als auch C-C Verbindungen). Dies ist in Abbildung 6 am Beispiel von Buchenholzlignin exemplarisch gezeigt.

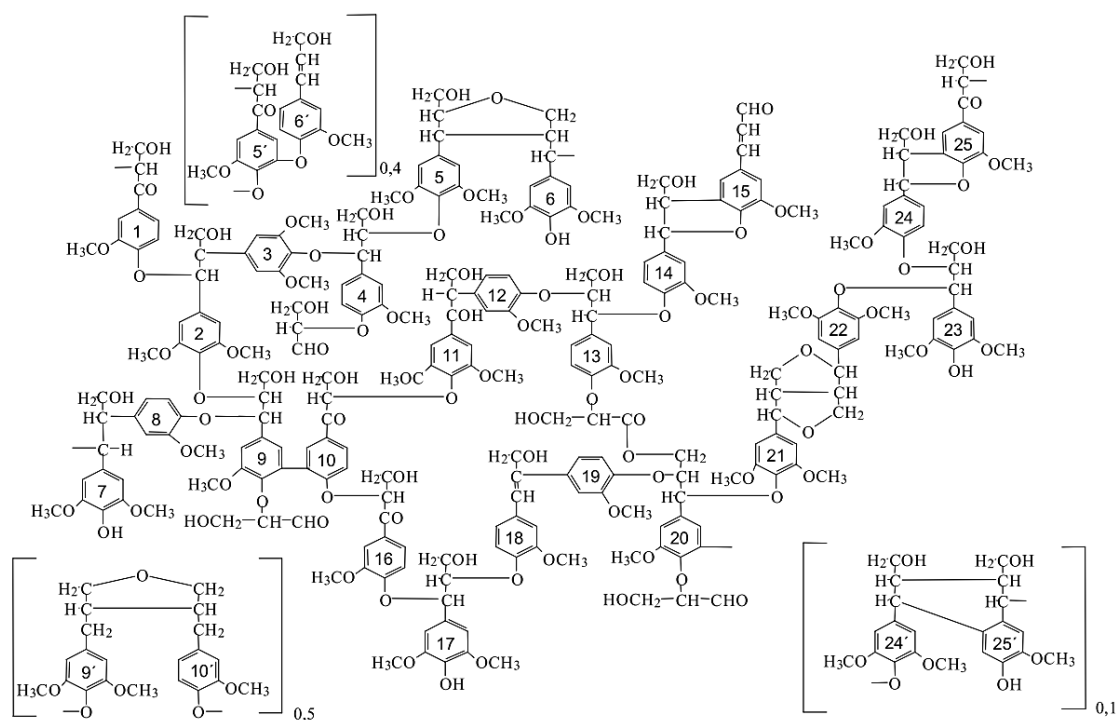


Abbildung 6: Exemplarische Struktur von Lignin [2]

Der Kohlenstoffgehalt ist mit 64% deutlich höher als der der Zellulose. Durch die unterschiedlichen makromolekularen Zusammensetzungen variiert auch der Gesamtkohlenstoffgehalt der Biomasse. Der Kohlenstoffgehalt bestimmt den Energiegehalt, also den Heizwert der Biomasse.

3 Strategien zur Kraftstoffherstellung aus lignozellulöser Biomasse

Um aus lignozellulöser Biomasse Kraftstoffe zu produzieren, stehen prinzipiell drei Möglichkeiten zu Verfügung. Abhängig von der Zusammensetzung der Biomasse und der chemischen Struktur der Zielkomponenten wählt man zwischen direkter Biomasseverflüssigung, indirekter Biomasseverflüssigung und Aufschluss der Biomasse mit Verwertung von Einzelkomponenten. Die unterschiedlichen Prinzipien werden in den folgenden Abschnitten zur Übersicht erläutert. [1][7]

3.1 Indirekte Biomasseverflüssigung

In einem ersten Schritt wird die Biomasse völlig abgebaut und in Kleinstmoleküle zersetzt. Dies geschieht beispielsweise bei der Vergasung. Das erzeugte Gas wird nach einem Reinigungsschritt entweder direkt der Strom- und Wärmeerzeugung zugeführt, oder konditioniert und als Synthesegas zu Kraftstoffen umgesetzt (siehe Abbildung 7).

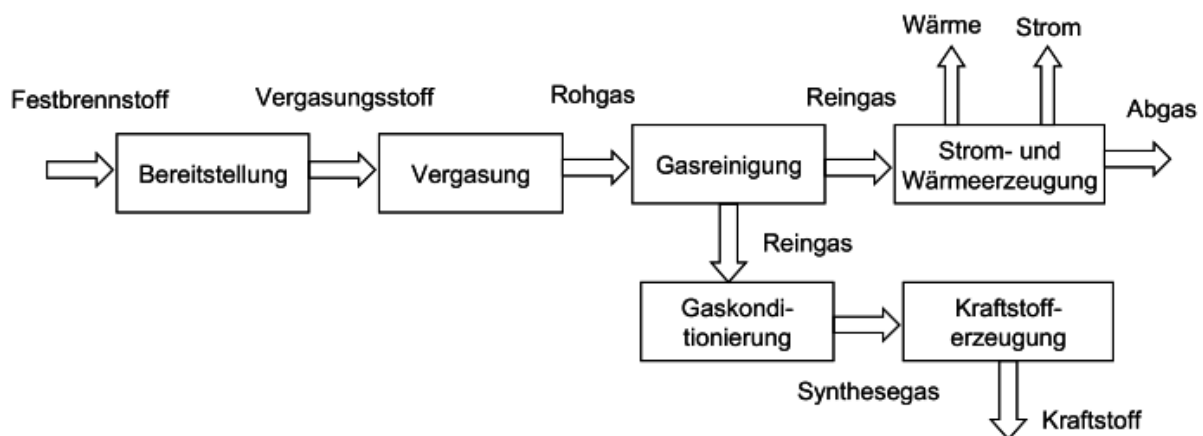


Abbildung 7: Prozessschritte der Biomassevergasung zur Herstellung von Biokraftstoffen und Erzeugung von Strom und Wärme [2]

3.2 Direkte Biomasseverflüssigung

Bei der direkten Verflüssigung von lignozelluloser Biomasse spricht man von einem thermo-chemischen Prozess, der eine pyrolytische Zersetzung der Makromoleküle der Biomasse zur Folge hat. Dies geschieht unter Ausschluss von Sauerstoff. Die entstehenden Produkte sind bei Raumtemperatur flüssig (z.B. Pyrolyseöl) oder fest (Biomassekoks, Holzkohle). Speziell die flüssigen Produkte sind für die Herstellung von Biokraftstoffen von allerhöchstem Interesse.

Durch weitere Prozessschritte, welche vornehmlich ihren Ursprung in der Erdölindustrie haben, werden aus den flüssigen Intermediaten Kraftstoffe generiert. Dies geschieht beispielsweise bei der Hydrodeoxygenierung (HDO). Dabei wird der verbleibende Sauerstoff, unter Zugabe von Wasserstoff, zu Wasser umgesetzt. Man gewinnt dabei eine zweiphasige Mischung aus apolarem Kraftstoff und Wasser. [1][2]

3.3 Biomasseaufschluss

Ziel des Biomasseaufschlusses ist das Aufbrechen und Auftrennen der makromolekularen Struktur des Lignozellulosekomplexes. Dabei sind sowohl mechanische, als auch chemische und semi-chemische Verfahrensschritte sowie eine Kombination aus diesen, möglich, um verschiedene Produkte und Produkteigenschaften zu erzielen. Dieses Vorgehen findet vor allem in der Papierindustrie Anwendung und ist dort als „pulping“ bekannt. Besonders etabliert sind der Kraft-, und Bisulfitprozess, welche sich durch die hohe Effizienz in der Zelluloseherstellung auszeichnen. Die Maximierung der Zellstoffausbeute geht allerdings auf Kosten der Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien, da diese während dem Aufschluss mit Lignin und Hemizellulose reagieren. Lignin und Hemizellulose werden daher nach einer Aufkonzentrierung thermisch verwertet. [9]

Im Gegensatz zu diesen Verfahren gibt es auch Alternativen (siehe Abbildung 8), deren Ziel eine „sanfte“ Trennung der Komponenten ist. Der Aufschluss erfolgt bei solchen Prozessen, ohne eine Veränderung in der Makrostruktur der Komponenten zu verursachen. Als erstes seien wasserbasierte Prozesse genannt, wie beispielsweise das Steamexplosionverfahren von IOGEN oder die saure Hydrolyse von Stroh (INBICON-Prozess). Alternativ ist ein Biomasseaufschluss durch den Einsatz von Lösungsmitteln möglich. Dies können ionische Flüssigkeiten sein, aber

auch verschiedene organische Lösungsmittel bei sogenannten Organosolvprozessen. Ziel dieser alternativen Aufschlussprozesse ist es, die Lignin- und Hemizellulosefraktion der Biomasse für eine weitere, nicht thermische Verwertung verfügbar zu machen. [7]

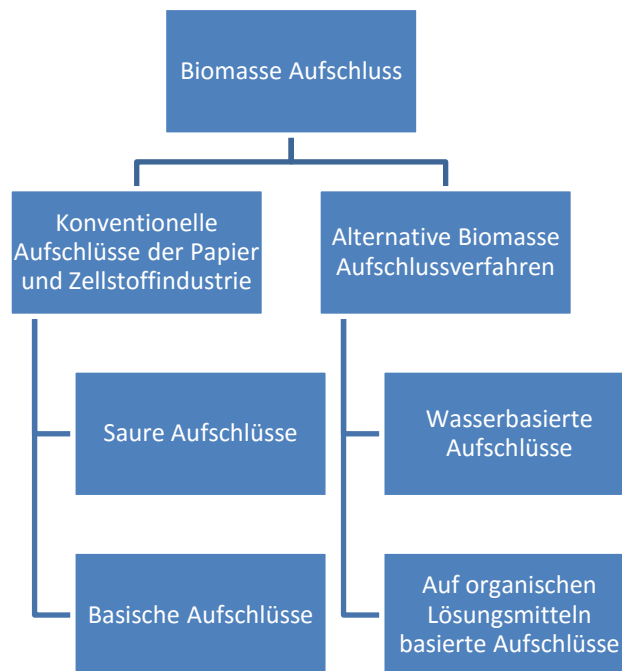


Abbildung 8: Einteilung und Unterscheidung der Aufschlussverfahren von lignozelluloser Biomasse [7]

4 Der Biomasseaufschluss mit organischem Lösungsmittel (Organosolv)

Kennzeichnend für Organosolvprozesse ist der Einsatz von wässrigen, organischen Lösungsmitteln zum Aufschluss von Biomasse. Dies geschieht in einem Kochprozess bei hohen Temperaturen (bis 200°C) und hohem Druck (um 10 bar). In dieser Arbeit bildet der Organosolvprozess, bei Verwendung eines Ethanol/Wasser-Gemisches als Lösungsmittel, die Grundlage für eine nachgeschaltete Produktion verschiedener Biokraftstoffe. Der Vollständigkeit halber seien der Organosolvprozess mit Methanol und Aceton sowie alkalische (ASAM-Prozess) und saure (Acetosolv, Acetocell, Formacell) Organosolvprozesse erwähnt, welche beachtliche Resultate hinsichtlich Ausbeute und Qualität bei der Zellstoffherzeugung erzielen können. [10]

4.1 Der Ethanol-Organosolvprozess

Die Grundlagen des Ethanol-Organosolvprozesses wurden bereits in den 50er und 60er Jahren von Theodor Kleinert erforscht. [11] Später forschte die Firma Lenzing an Ethanol-Organosolvprozessen. [12] Motivation der Arbeiten war eine mögliche Absenkung der Prozesskosten, da die Chemikalienrückgewinnung apparativ und energetisch weniger Aufwand verursacht. Gleichzeitig wirkt sich das Fehlen von Schwefelverbindungen positiv auf Luft- und Abwasserbelastung aus und ermöglicht einen fast geschlossenen Chemikalienkreislauf.

Abbildung 9 und Abbildung 10 zeigen die von Lenzing untersuchte Prozessführung bestehend aus Kocher, Zellstoffwäsche und Chemikalienrückgewinnung durch Trocknung und Destillation.

Allerdings gelang es nicht, einen qualitativ ausreichenden Aufschluss mit Nadelholz durchzuführen. Der generell höhere Ligningehalt des Zellstoffes nach dem Organosolvaufschluss führte dazu, dass sich dieses Verfahren in der Papier- und Zellstoffproduktion kaum durchsetzen konnte. [12]

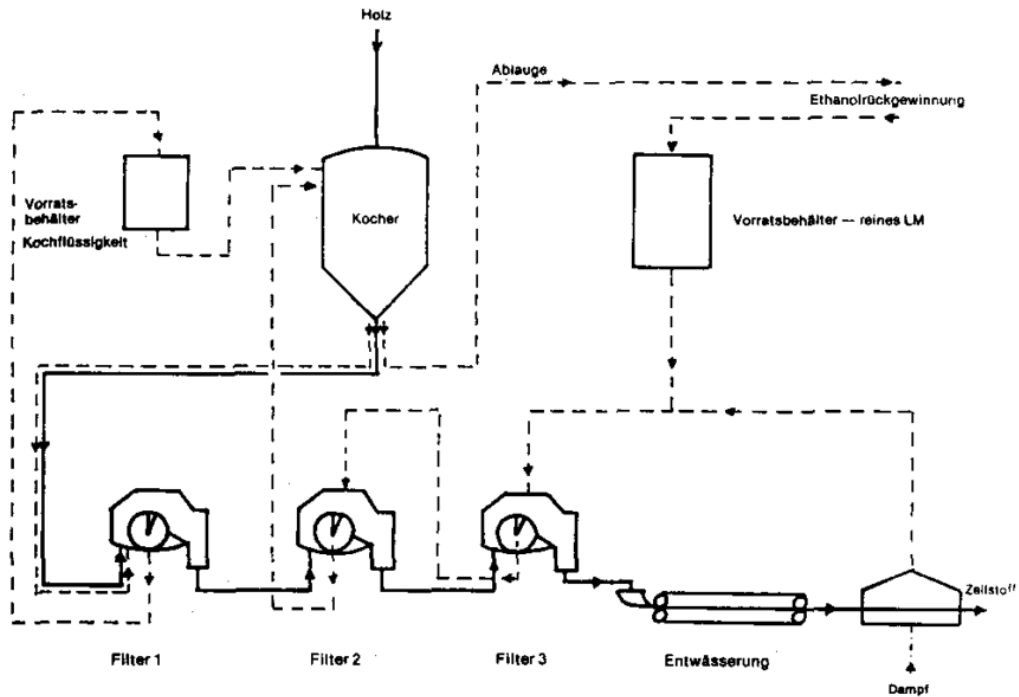


Abbildung 9: Von der Firma Lenzing untersuchte Prozessführung zur Zellstoffproduktion durch einen Organosolvaufschluss, 1986 [12]

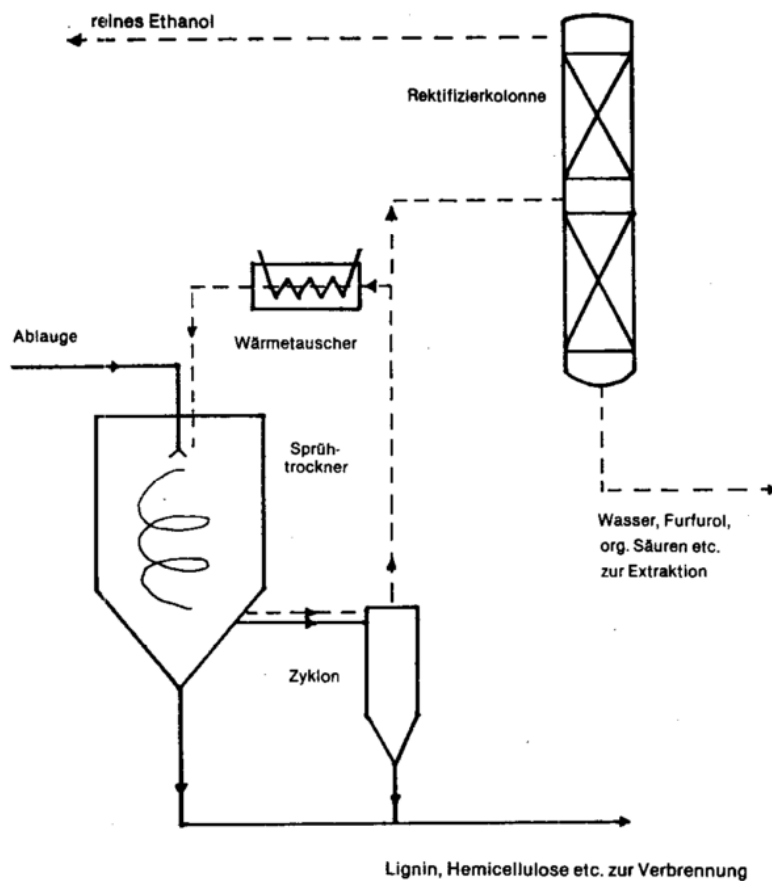


Abbildung 10: Chemikalienrückgewinnung des Lenzing Organosolvprozesses [12]

Große Bedeutung kommt dem Organosolvprozess beim Aufschluss von Biomasse zur Produktion von Biokraftstoffen zu. [13] Erfolgreiche Prozesse wurden mit verschiedenen Einsatzmaterialien betrieben. 2014 wurde im Rahmen einer Studie eine Pilotanlage zur vollständigen stofflichen Verwertung lignozellulöser Biomasse in Betrieb genommen. [14][9][10]

4.2 Katalytischer und autokatalytischer Aufschluss

Der Aufschluss kann sowohl mit Hilfe eines Katalysators, als auch ohne durchgeführt werden. Katalysatoren können beispielsweise kleine Mengen an organischen Säuren sein, welche die notwendige Kochzeit und Temperatur herabsetzen.

Gleichzeitig werden während dem Aufschluss bei höheren Temperaturen und ohne Katalysator organische Säuren (z.B. Essigsäure) freigesetzt, welche den Aufschlussprozess wiederum positiv beeinflussen. [17] Zu stark saure Aufschlussbedingungen begünstigen hingegen den Abbau von Pentosen (Hemizellulose) zu Furfural und weiteren Abbauprodukten. [7][2]

4.3 Miscanthus als Rohstoffquelle

Die Arbeit von Alriols et al. [18] beschäftigt sich mit dem Ethanol-Organosolvaufschluss von *Miscanthus sinensis*, wobei der Schwerpunkt auf der qualitativen Produktion und Separation von Lignin in verschiedenen Molekülgrößen liegt. Diese Publikation und der darin beschriebene Aufschluss dienen als Grundlage dieser Arbeit.

Miscanthus stammt ursprünglich aus Ostasien. Die Pflanzen erreichen nach 3 Jahren ihre volle Größe von über vier Metern und können 15-25 Jahre lang geerntet werden. Der Jahresertrag liegt dabei zwischen 10 und 30 Tonnen Trockenmasse pro Hektar. [2] Der Spitzenwert im Anbau in der Steiermark liegt bei 28,2 Tonnen Trockenmasse pro Hektar. [19] In Österreich werden derzeit nur etwa 1000 ha für den Anbau von *Miscanthus* verwendet. Spitzenreiter sind Oberösterreich (500 ha) und die Steiermark (400 ha). [20]

Die Verwendung von Miscanthus ist vielseitig und reicht von der Produktion von Zellulose für Papier und Karton, bis hin zur direkten Nutzung als Brennstoff. [2][21]

Im Vergleich zu Rohstoffen zur Herstellung von 1st Generation Biofuels besitzt Miscanthus einen sehr hohen Energiegehalt bezogen auf die Anbaufläche (siehe Abbildung 11). Für die weiteren Berechnungen wurde die Zusammensetzung von Miscanthus basierend auf den Daten von Alriols et al. [18] wie folgt übernommen:

- Wasser: 6%
- Zellulose: 42%
- Lignin: 24%
- Hemizellulose: 26%
- Asche: 2%

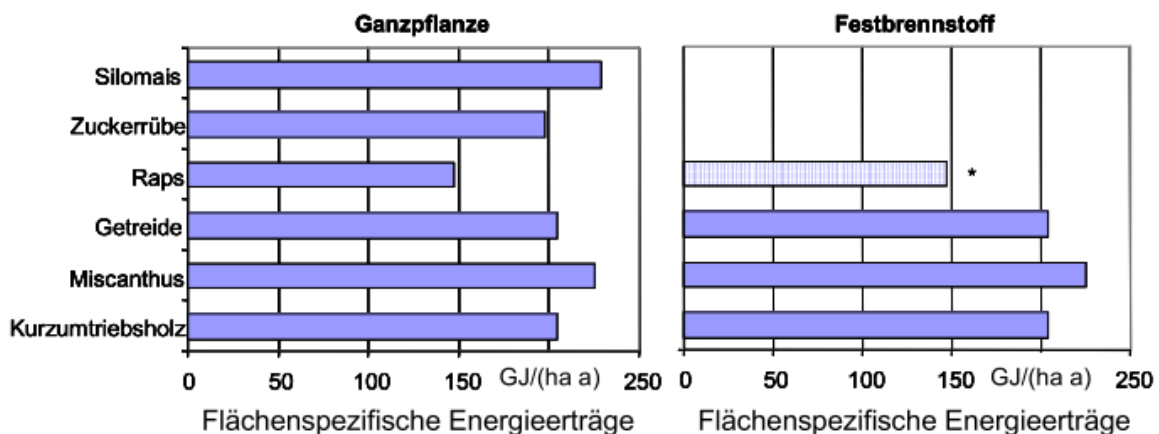


Abbildung 11: Flächenspezifischer Energiegehalt von Miscanthus und Rohstoffen für 1st Generation Biofuels [2]

5 Prozessauslegung der Kraftstoffherstellung

Die Produktion von verschiedenen Biokraftstoffen soll im industriellen Maßstab berechnet werden. Um die nötigen Prozessdaten zu generieren, wurde zunächst eine ausgiebige Literaturstudie betrieben. Zu Beginn dieser Arbeit stand die endgültige, theoretische Produktionsgröße noch nicht fest. Sämtliche Einsatz- und Produktströme sowie alle Zwischenschritte, mussten daher für ein späteres Scale-Up variabel gehalten werden, was eine vollständige Nachvollziehbarkeit und Nachrechenbarkeit der verwendeten Prozessdaten aus der Literatur erforderte. Gleichzeitig mussten die Prozessparameter der einzelnen Teilprozesse weitgehend übereinstimmen (z.B. Verdünnungsgrad, Lösemittel usw.), um die Produktionslinie der einzelnen Kraftstoffe als Gesamtprozess simulieren und berechnen zu können.

5.1 Anlagengröße

In der Arbeit „*Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen durch indirekte Biomasseverflüssigung*“ von Joachim Drack [22], welche ebenfalls im Rahmen des Projekts Oxy-Gen2 verfasst wurde, wird die Anlagengröße auf eine Produktmenge von 250.000 Jahrestonnen POMDME festgelegt. Diese Festlegung lässt sich auf diese Arbeit in der Form nicht übernehmen, da durch die Separation von Zellulose und Hemizellulose gleichzeitig unterschiedliche Produkte in verschiedenen Konstellationen produziert werden können. Um dennoch projektintern vergleichbar zu bleiben, wurde die Anlagengröße über die Menge an eingesetzter Biomasse definiert. Pro Tonne POMDME sind laut Drack 3,04 Tonnen (atro) an Biomasse zur Herstellung notwendig. Bei einer Herstellung von 250.000 Jahrestonnen sind daher 760.000 Tonnen (atro) an Biomasse notwendig. Diese Menge wurde für diese Arbeit übernommen. Bei einem festgelegten Wassergehalt von etwa 6% im verwendeten Miscanthus ergibt das einen Biomassebedarf von 808.511 Tonnen im Jahr. Das entspricht bei 8.000 Jahresstunden einem Biomasseeinsatz von 101,06 Tonnen pro Stunde.

Alle Prozesse wurden so ausgelegt, dass die Reinheit der Kraftstoffe mindestens 95% beträgt.

5.2 Konzeptionierung der Kraftstoffherstellung

Die Herstellung der biogenen Kraftstoffe aus lignozelluloser Biomasse erfolgt nach dem in Abbildung 12 gezeigten Schema. Im Aufschlussprozess werden die Komponenten des Lignozellulosekomplexes getrennt und danach separat weiterverarbeitet oder verbrannt. Lignin, Nebenprodukte aus den Prozessen sowie Kohle liefern durch Verbrennung die nötige Energie. Die erhaltene Zellulose wird hydrolysiert (siehe Abschnitt 5.4) und danach durch Fermentation (siehe Abschnitt 5.5) oder reaktive Verfahrensschritte zu Kraftstoffen umgesetzt. Butanol aus der Fermentation kann weiter zu Dibutylether umgesetzt werden.

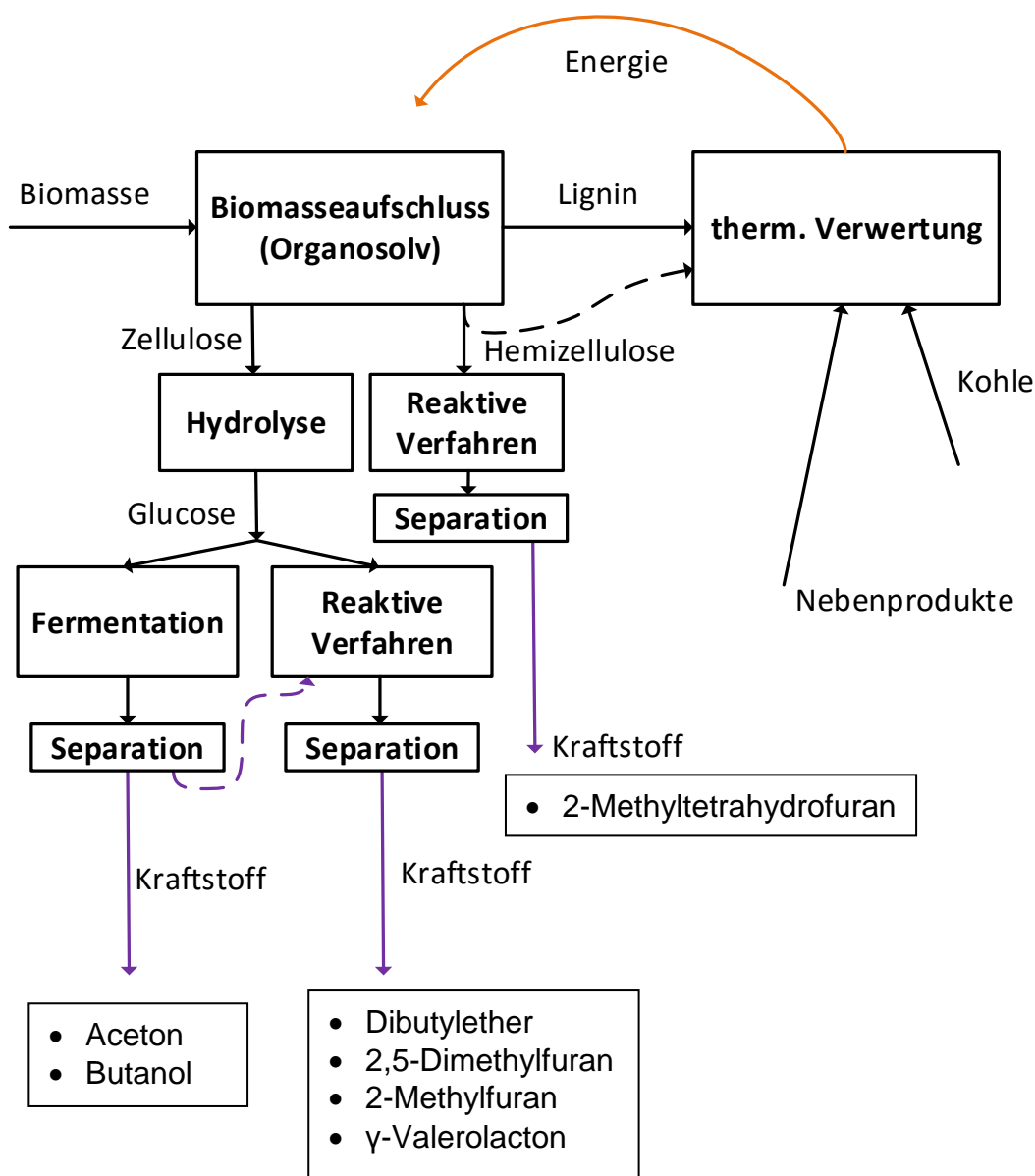


Abbildung 12: Konzept der Kraftstoffherstellung

5.3 Auslegung des Organosolvaufschlusses

Wie in Abschnitt 4.2 erklärt, wird die Produktausbeute durch den Einsatz von Katalysatoren maßgeblich beeinflusst. Um diesen Einfluss neutral zu halten, wurden speziell Prozesse mit Ethanol-Organosolvaufschluss ohne externen Katalysator betrachtet. Die bereits genannte Arbeit von Alriols et al. [18] dokumentiert so ein Verfahren und wurde daher als Grundlage für die Prozessauslegung herangezogen. In den folgenden Abschnitten wird auf dieses Verfahren (siehe Abbildung 13) als Grundprozess verwiesen. Dieser wird in weiterer Folge um bestimmte Komponenten erweitert. Der erweiterte Aufschlussprozess ist in Abbildung 14 gezeigt. In den folgenden Abschnitten wird auf die produzierten Stoffströme eingegangen. Die technische Ausführung der Verfahrensschritte wird in Abschnitt 6.4 bei der Abschätzung der Anlagenkosten beschrieben.

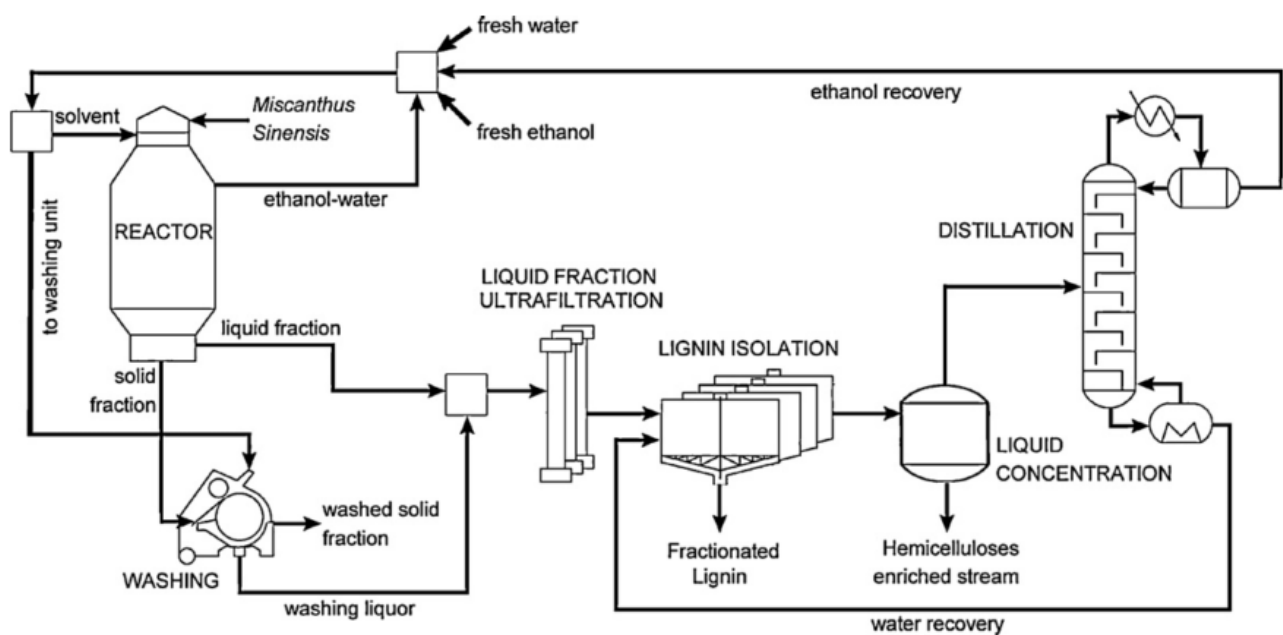


Abbildung 13: Organosolvprozess nach Alriol et al. (Grundprozess) [18]

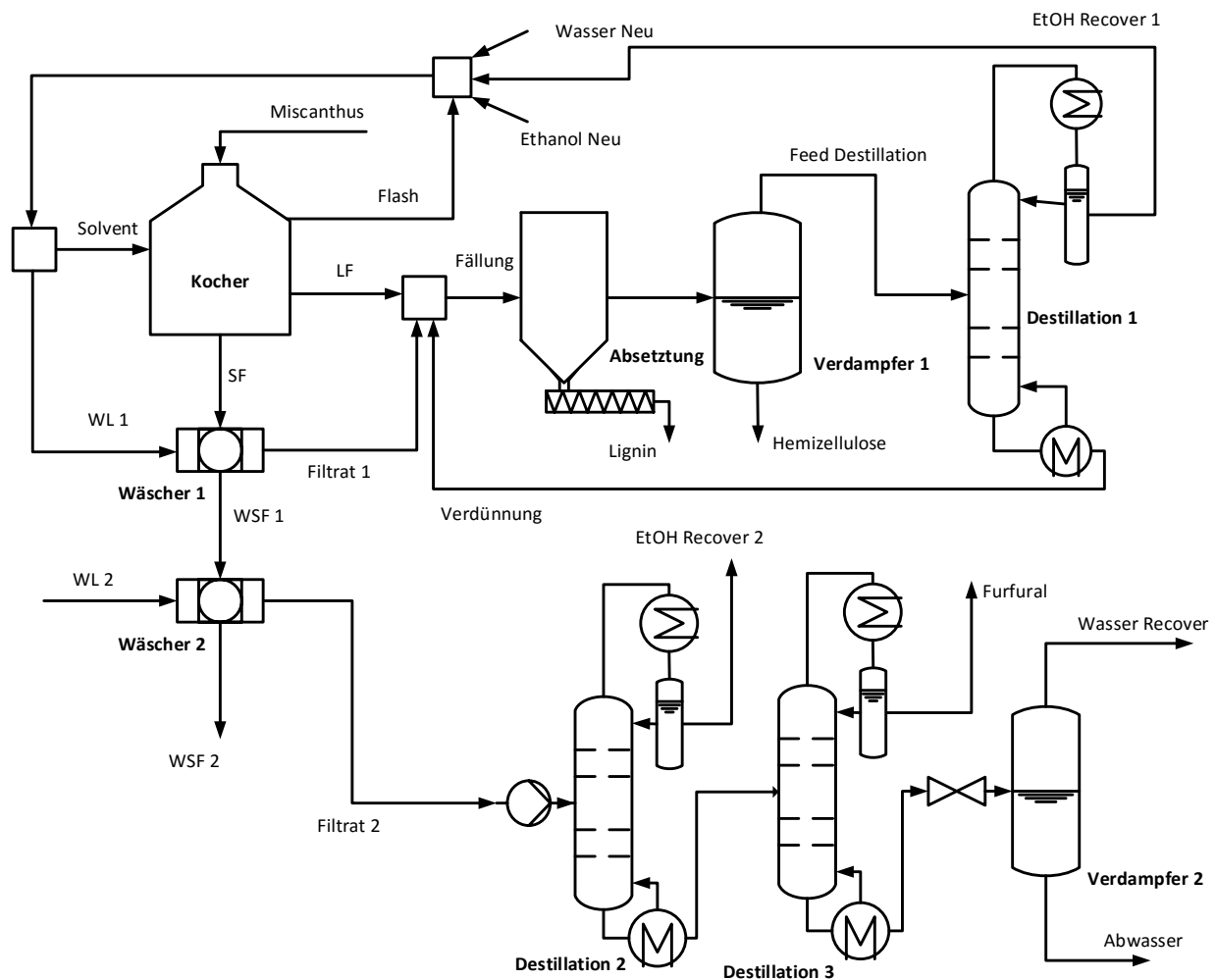


Abbildung 14: Erweiterter Aufschlussprozess

5.3.1 Aufschluss der Biomasse

Miscanthus und Lösungsmittel werden im Flottenverhältnis 1:6 eingesetzt. Das Lösungsmittel besteht dabei aus einer Ethanol-Wasser Mischung, wobei Ethanol 60% w/w der Mischung ausmacht. Für die diskontinuierliche Durchführung des Aufschlussprozesses wird eine Kochdauer von 90 Minuten angenommen. Ursprünglich wurde der Prozess mit 1000 kg/h an Biomasse bilanziert und dann auf den tatsächlichen Bedarf von 101.060 kg/h skaliert. Die Gesamtmenge an eingesetztem Lösungsmittel beträgt demnach 606.360 kg/h. Der Aufschluss erfolgt bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 10 bar.

Während des Kochvorganges kommt es bedingt durch die hohen Temperaturen bereits zu einer Autohydrolyse der Zellulose und der Hemizellulose. Es wird

angenommen, dass die vorliegende Hemizellulose zu 100% aus Xylan (Polymer von Xylose) besteht. Aufgrund der real sehr geringen Konzentrationen von Mannose, Galactose und Arabinose in Miscanthus ist der Fehler durch diese Annahme sehr gering. [23] Während des Kochprozesses werden bereits 30% der Hemizellulose und 5% der Zellulose zu Xylose bzw. Glucose umgesetzt. Dies geschieht durch Anlagerung von Wasser. Etwa 11% der entstandenen Xylose werden weiter zu Furfural umgesetzt. Das dabei abgespaltete Wasser wurde von Alriols et al. [18] nicht berücksichtigt und schlägt sich daher nicht in der Massenbilanz nieder. Die Schritte für Hydrolyse und Furfuralbildung sind in Abbildung 15 gezeigt. Die Hydrolyse von Zellulose läuft nach dem selben Schema wie die Bildung von Xylose aus Hemizellulose ab. Eine weitere, mögliche Zersetzung zu Huminen wird nicht angenommen.

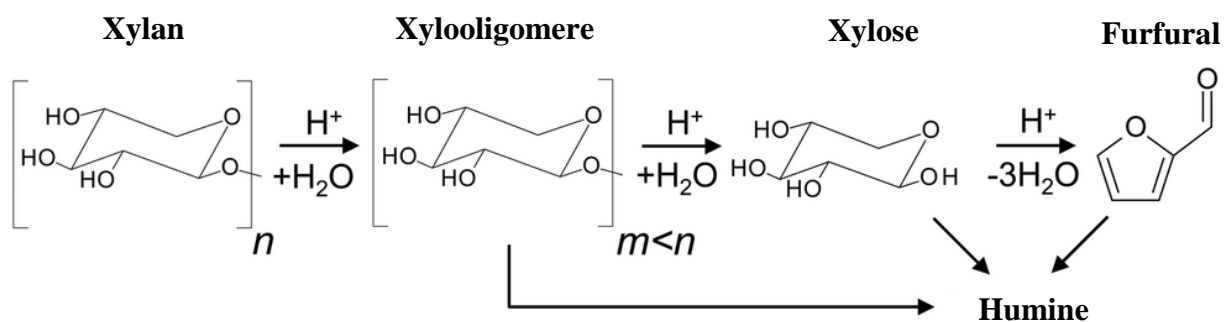


Abbildung 15: Schrittweise Umwandlung von Xylan zu Furfural [24]

Nach dem Aufschlussprozess bei Überdruck wird der Kocher entspannt, wobei 146.340 kg/h Lösungsmittel mit 73% Ethanolgehalt dampfförmig abgezogen werden. Zusammen mit dem Recoverystrom und den frischen Einsatzstoffen wird wieder das 60:40 Verhältnis von Ethanol und Wasser eingestellt.

Die Produkte teilen sich in eine Fraktion mit festem Anteil der Zellulose (SF) und eine reine Flüssigfraktion (LF). Die Feststofffraktion hat noch immer einen Flüssigkeitsgehalt von 72% und beinhaltet neben der gesamten Zellulose das Restlignin sowie Anteile der Glucose und der Xylose und Anteile des entstandenen Furfurals. Die reine Flüssigfraktion beinhaltet einen höheren Anteil an gelöster Hemizellulose. Die Bilanz des Kochvorganges ist in Tabelle 1 dargestellt.

Die Feststofffraktion wird im nächsten Schritt einem Wäscher zugeführt, der die Zellulose reinigen und Reststoffe abtrennen soll. Diese werden mit dem entstehenden Filtrat wieder der Flüssigfraktion zugeführt. Der sich daraus ergebende Strom wird als Gesamtflüssigfraktion bezeichnet.

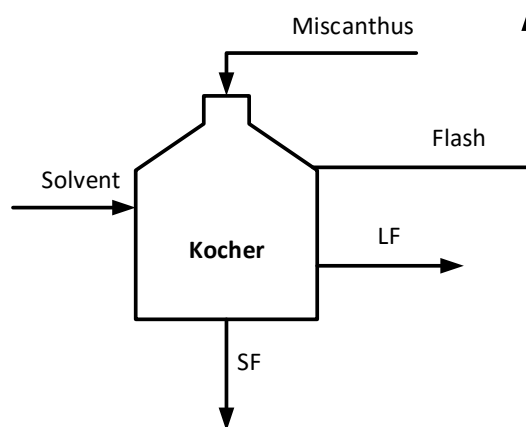


Abbildung 16: Bilanzgebiet Kocher

Tabelle 1: Bilanz des Kochvorganges

	Miscanthus kg/h	Solvent kg/h	Flash kg/h	LF kg/h	SF kg/h
Ethanol	0	363816	107225	153955	102637
Wasser	5861	242544	39110	124780	83187
Zellulose	42839	0	0	0	40697
Lignin	23800	0	0	8570	15230
Hemizellulose	26650	0	0	10308	8347
Glucose	0	0	0	1428	952
Xylose	0	0	0	5029	3080
Furfural	0	0	0	420	556
Asche	1910	0	0	627	1283
Summe	101060	606360	146335	305116	255969
Summ Ein	707420				
Summe Aus	707420				

5.3.2 Reinigung der Zellulose

Für die Reinigung der Feststofffraktion soll im ersten Wäscher ein Teil des Lösungsmittels herangezogen werden. Der Waschvorgang läuft bei 40°C ab und wäscht vor allem die verbleibenden Zucker aus der Zellulose.

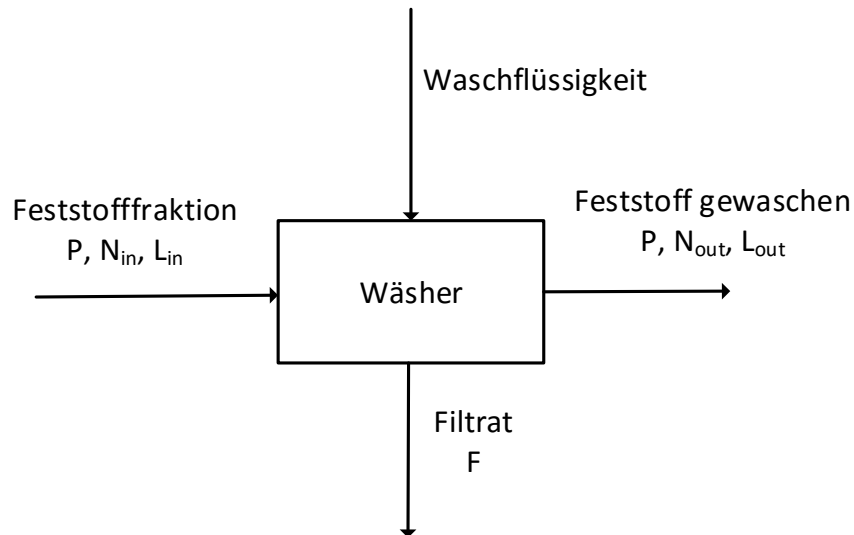


Abbildung 17: Ströme im Waschvorgang [9]

Der Waschvorgang lässt sich über die Prozessdaten der Publikation von Alriols et al. [18] charakterisieren. Für diese Charakterisierung gibt es mehrere Möglichkeiten. [9] Aus den gegebenen Daten kann der sogenannte Verdünnungsfaktor DF abgeleitet werden. Er gibt das Verhältnis der Differenz von Waschflüssigkeit WL [kg/h] und mit dem Feststoff ausgeschleuster Flüssigkeit L_{out} [kg/h] bezogen auf die zu waschende Zellulosemenge P [kg/h] an.

$$DF = \frac{WL - L_{out}}{P}$$

Formel 1: Verdünnungsfaktor [9]

$$WL = DF \cdot P + L_{out}$$

Formel 2: Umformung zur Berechnung der benötigten Menge an Waschflüssigkeit

Die zweite, für die Charakterisierung notwendige Größe, ist die Discharge Capacity N_{out} [kg_{pulp}/kg], welche den Zelluloseanteil in der gewaschenen Feststofffraktion angibt.

$$L_{out} = P * \left(\frac{1}{N_{out}} - 1 \right)$$

Formel 3: Berechnung der Flüssigkeitsmenge aus der Discharge Capacity [9]

$$N_{out} = \frac{P}{L_{out} + P}$$

Formel 4: Umformung auf Discharge Capacity bei bekannter Flüssigkeitsmenge

Die zwei Kenngrößen können aus den ursprünglichen Daten berechnet werden und werden für das Scale-Up übernommen. Der Verdünnungsfaktor des ersten Wäschers beträgt 2,7 und die Discharge Capacity 0,24. Die Bilanz der Wäscher ist in Tabelle 2 und Tabelle 3 dargestellt.

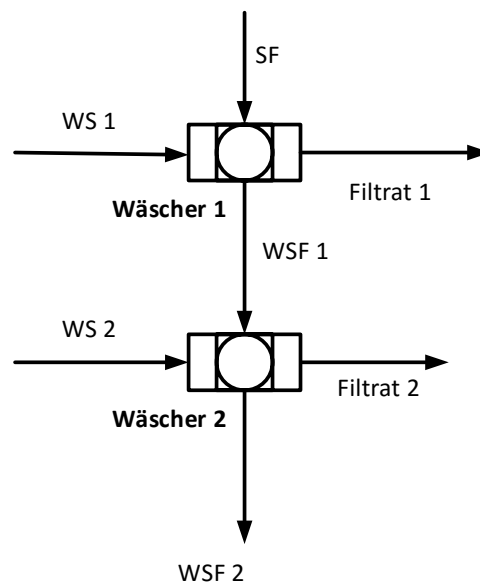


Abbildung 18: Bilanzgebiet Wäscher

Tabelle 2: Bilanz der ersten Waschstufe mit Ethanol-Wasser

	SF kg/h	WL 1 kg/h	WSF 1 kg/h	Filtrat 1 kg/h
Ethanol	102637	141890	73351	171175
Wasser	83187	94593	53329	124451
Zellulose	40697	0	40697	0
Lignin	15230	0	10662	4568
Hemizellulose	8347	0	4729	3618
Glucose	952	0	190	762
Xylose	3080	0	726	2354
Furfural	556	0	415	142
Other	1283	0	536	748
Summe	255969	236483	184635	307817
Summ Ein	492453			
Summe Aus	492453			

Das entstehende Filtrat F1 wird der Flüssigfraktion zugeführt. Da die Waschflüssigkeit die selbe Zusammensetzung wie das Lösungsmittel beim Kochvorgang hat, bleibt nach diesem Schritt ein hoher Gehalt an Ethanol in der Zellulose zurück. In der Publikation von Alriols et al. [18] wird das nicht weiter verfolgt, da das Hauptaugenmerk auf der Ausbeute und Klassifizierung von Lignin liegt. Der Ethanolgehalt in der ersten Waschstufe ist aber wichtig, um gelöstes Lignin entfernen zu können. [25] Darum wurde noch eine zweite Waschstufe ausgelegt, in der die Zellulose mit Wasser gewaschen wird (siehe Abbildung 14 und Abbildung 18). Kautto et al. [25] schlagen in ihrer Arbeit für diese Waschstufe einen Dillutionfaktor von 2 vor. Die Ein- und Austrittskonzentration an Feststoffen wird mit 10 bis 16% angegeben. Eine Studie vom amerikanischen National Renewable Energy Laboratory (NREL) [26] gibt als Eingangskonzentration der Hydrolyse eine mögliche Feststoffkonzentration von 20% an. Da im Folgenden die Daten der Hydrolyse aus dieser Studie übernommen werden, wird die Feststoffkonzentration bzw. die Discharge Capacity des zweiten Wäschers mit den Parametern aus dieser Studie angenommen. Die mögliche Ethanolentfernung aus dem Pulp beträgt nach den Prozessdaten von Kautto et al [25] 99%. Reste von Glucose, Xylose und Furfural werden ebenfalls entfernt. Die Bilanz für die zweite Waschstufe ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Die gewaschene Zellulose geht weiter zur Hydrolyse und das entstehende Filtrat (Filtrat 2) wird einer separaten Ethanolrückgewinnung zugeführt.

Die mit dem Zellulosestrom ausgeführte Ethanolmenge kann durch den zweiten Wäscher von 73.351 kg/h auf 734 kg/h reduziert werden. Wird die Zellulosefraktion der Hydrolyse und der ABE-Fermentation zugeführt, wird dieser Ethanolanteil später größtenteils wieder zurückgewonnen (siehe Abschnitt 5.5).

Tabelle 3: Bilanz der zweiten Waschstufe mit Wasser

	WSF 1 kg/h	WL 2 kg/h	WSF 2 kg/h	Filtrat 2 kg/h
Ethanol	73351	0	734	72618
Wasser	53329	339745	225763	167311
Zellulose	40697	0	40697	0
Lignin	10662	0	10662	0
Hemizellulose	4729	0	4729	0
Glucose	190	0	0	190
Xylose	726	0	0	726
Furfural	415	0	0	415
Asche	536	0	536	0
Summe	184635	339745	283121	241259
Summ Ein	524380			
Summe Aus	524380			

5.3.3 Auftrennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose

Nach der Zusammenführung von Flüssigfraktion und Filtrat des ersten Wäschers, wird aus dieser Gesamtflüssigfraktion (TLF) zuerst das gelöste Lignin entfernt. Eine genaue Betrachtung der publizierten Klassifizierung der Molekülgrößen des Lignins ist für diese Arbeit nicht notwendig. Die anschließende Fällung erfolgt im Grundprozess durch Verdünnung mit einer großen Menge Wasser (9.800 kg/h pro Tonne an eingesetzter Biomasse), welche nach Abtrennung der restlichen Komponenten über den Sumpf der Destillationskolonne recycelt werden kann. Es wird angenommen, dass das Lignin nach der Fällung abgetrennt werden kann, beispielsweise durch eine Schnecke am Boden eines Absetzbehälters.

Nach der Abscheidung des Lignins wird die Gesamtflüssigfraktion eingedampft (siehe Abbildung 19). Zurück bleiben die gelöste Hemizellulose sowie gelöste Zucker und Furfural. Simulationen dieses Schrittes zeigen, dass das vorhandene Furfural ebenfalls mit dem Ethanol/Wasser-Gemisch als Dampf entweichen kann. Das würde

im weiteren Schritt eine zweite Destillationskolonne zur gesonderten Abtrennung des Furfurals erfordern, da es sich sonst im Wasserrecyclestrom anreichern würde. Die Annahme, dass das Furfural im Sumpf des Verdampfers bleibt, wird von Alriols et al. [18] nicht explizit erwähnt, wird aber weiterhin angenommen. Die Trennung von Lignin und Hemizellulose ist in Tabelle 4 bilanziert.

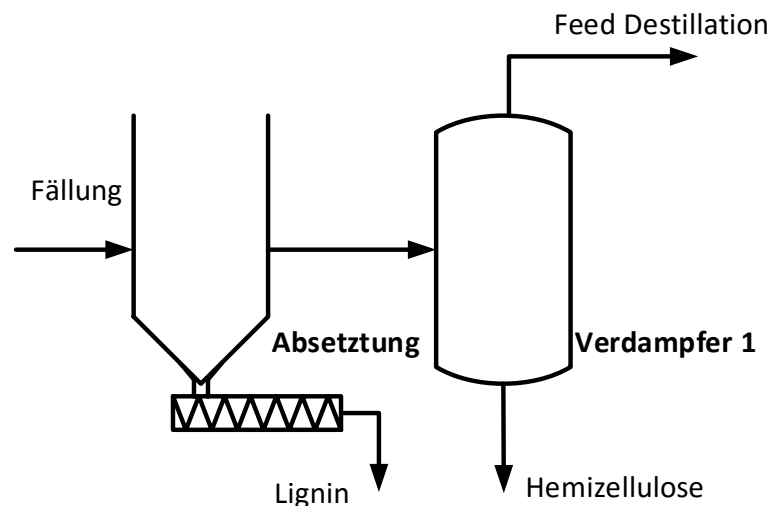


Abbildung 19: Bilanzgebiet Lignin- und Hemizellulose-Trennung

Tabelle 4: Massenbilanz der Lignin- und Hemizellulose-Trennung

	Fällung kg/h	Lignin kg/h	Hemizellulose kg/h	Feed Destillation kg/h
Ethanol	335236	0	17603	317633
Wasser	1239619	0	163430	1076189
Zellulose	0	0	0	0
Lignin	13138	13138	0	0
Hemizellulose	13925	0	13925	0
Glucose	2190	0	2190	0
Xylose	7383	0	7383	0
Furfural	561	0	561	0
Asche	1374	0	1374	0
Summe	1613427	13138	206467	1393822
Summ Ein	1613427			
Summe Aus	1613427			

Die großen Wassermengen dieser Prozessgestaltung verursachen erhebliche Kosten, sowohl für die Energie bei der Verdampfung, als auch für die apparative Ausführung (siehe Abschnitt 5.3.4). Es wurde daher für diesen Prozessschritt eine Alternative entwickelt, welche in Abschnitt 5.3.6 erklärt wird.

5.3.4 Destillative Ethanolrückgewinnung

Der beim Eindampfen der Hemizellulose erzeugte Dampf wird nach einer Kondensation siedend in einer Destillationskolonne in Ethanol und Wasser aufgetrennt. Der Trennaufwand dafür ist nicht hoch, da nur eine Ethanolkonzentration x_D von etwa 78% im Kopf gefordert ist. Der Eingangsgehalt x_F im Feed liegt bei etwa 23%, die Sumpfkonzentration x_B bei 1%. Die Auftrennung benötigt, wie in Abbildung 21 gezeigt, nur fünf theoretische Trennstufen bei einem Rücklaufverhältnis von 1,5. Der zurückgewonnene Ethanol wird zusammen mit dem Flashstrom und den frischen Einsatzstoffen wieder dem Koch- und Waschvorgang zugeführt. Die Bilanz der Destillation 1, wie in Abbildung 20 gezeigt, ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

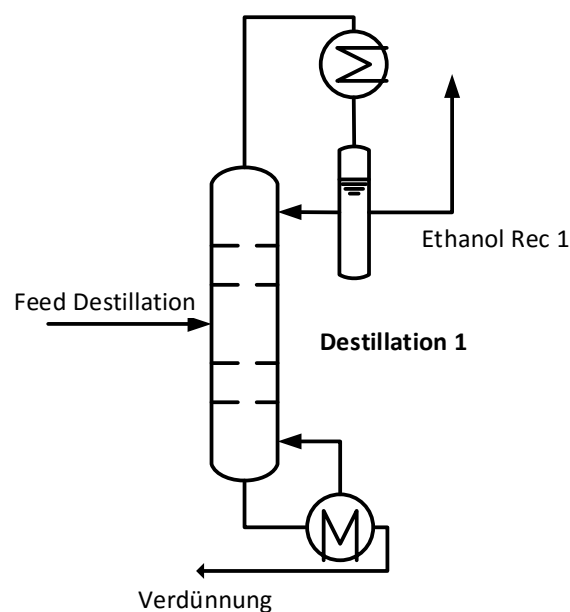


Abbildung 20: Bilanzgebiet Destillation 1

Tabelle 5: Bilanz um die Destillation

	Feed Destillation kg/h	EtOH Recover 1 kg/h	Verdünnung kg/h
Ethanol	317633	307527	10106
Wasser	1076189	85801	990388
Zellulose	0	0	0
Lignin	0	0	0
Hemizellulose	0	0	0
Glucose	0	0	0
Xylose	0	0	0
Furfural	0	0	0
Asche	0	0	0
Summe	1393822	393328	1000494
Summ Ein	1393822		
Summe Aus	1393822		

Die geringe erforderliche Höhe und der große Massendurchsatz würden eine enorme Anzahl an kleinen Kolonnen erfordern, um ein realisierbares Verhältnis von Höhe zu Durchmesser erreichen zu können. Im bereits erwähnten Alternativprozess in Abschnitt 5.3.6 wird dieses Problem behandelt.

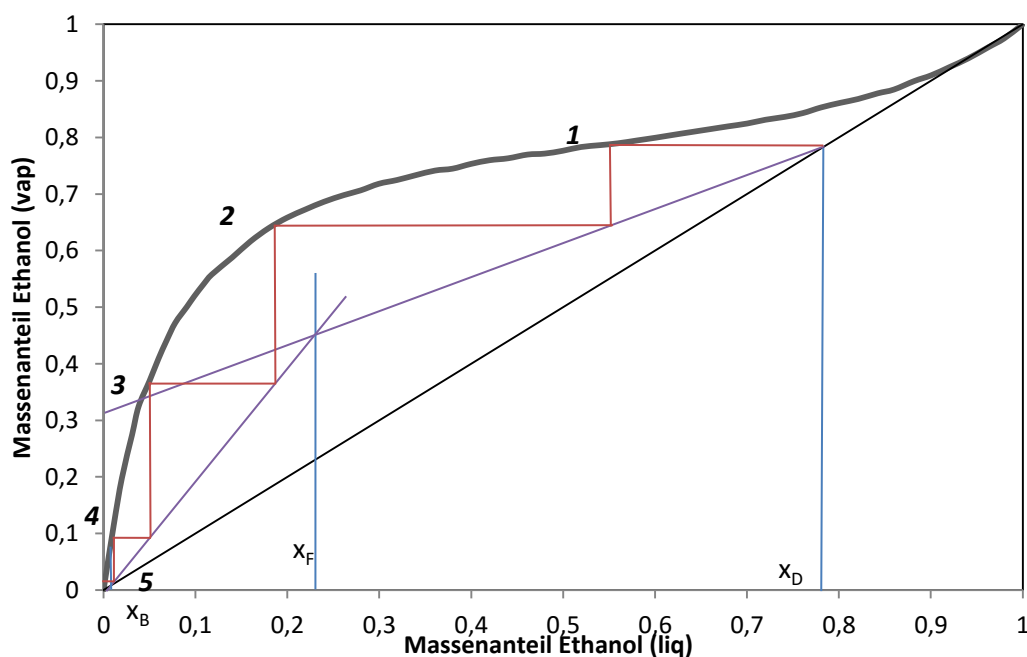


Abbildung 21: Fünfstufige Destillation zur Rückgewinnung von Ethanol

Unabhängig von der Prozessgestaltung zur Trennung von Hemizellulose und Lignin kann die Ethanolrückgewinnung aus dem Filtrat des zweiten Wäschers betrachtet werden. Diese Erweiterung wird in Abbildung 14 als Teil des erweiterten Aufschlussprozesses dargestellt. Ziel dieser Separationsgruppe ist einerseits die Rückgewinnung von Ethanol, andererseits soll Furfural aus dem restlichen Wasser entfernt werden um, es gegebenen Falles recyceln zu können. Simulationen haben gezeigt, dass sich eine Druckerhöhung auf 4 bar vor der Ethanolabtrennung (Destillation 2) positiv auf den Verbleib von Furfural in der Wasserphase auswirkt und die Abtrennung von Ethanol verbessert. In Destillation 2 werden 80.827 kg/h mit einem Ethanolgehalt von 90% am Kopf abgezogen. Um die Massenbilanz des eigentlichen Grundprozesses nicht zu beeinflussen, wird die zurückgewinnbare Ethanolmenge aus diesem Strom dem frisch einzusetzenden Ethanol des Grundprozesses gutgeschrieben. Gleiches gilt für zurückgeführtes Wasser. In Destillation 3 wird eine azeotrope Mischung aus Wasser und Furfural in dem Maße abgezogen, dass das Furfural annähernd vollständig aus dem verbleibenden Wasser entfernt wird. Dies ergibt eine Furfuralmenge von 414 kg/h. Da diese Menge vergleichsweise gering ist, wurde eine weitere Prozessführung zur Isolierung des Furfurals nicht weiter verfolgt. Es wird angenommen, dass das Furfural zusammen mit anderen Reststoffen der thermischen Verwertung zugeführt und in der Energiebilanz berücksichtigt werden kann. Das restliche Wasser wird größtenteils verdampft und steht dem Aufschlussprozess wieder zur Verfügung. Bei der Verdampfung zurückbleibende Zucker und Reststoffe können über eine Kläranlage entsorgt werden.

5.3.5 Zusammenfassung des Aufschlussprozesses

Im beschriebenen Aufschlussprozess werden pro Stunde 101.060 kg/h Miscanthus verarbeitet. Durch Erweiterung des Grundprozesses um einen zweiten Wäscher zusammen mit einer weiteren Ethanolrückgewinnung, kann der wenig zufriedenstellende Ethanolverlust des Grundprozesses von 90.954 kg/h bereits auf 18.337 kg/h herabgesetzt werden. 96% dieses Verlustes finden sich im Strom der ausgeschleusten Hemizellulose. Eine weitere Einsparungsmöglichkeit wird bei der Auslegung eines Alternativprozesses in Abschnitt 5.3.6 gezeigt. Der

Wasserverbrauch des Grundprozesses liegt bei 212.226 kg/h. Durch Einführung des zweiten Wäschers mit integrierter Verdünnung steigt der Verbrauch von Wasser auf 428.790 kg/h. Während des Aufschlussprozesses selbst fallen über die Abtrennung von Lignin und der Einleitung der Zucker- und Abbaurückstände in eine Kläranlage 39.597 kg/h an Abwasser an. Das entspricht 11 l/s.

5.3.6 Alternativprozess zur Trennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose

Es hat sich gezeigt, dass zur Bewältigung des apparativen Aufwandes und zur Optimierung des Ethanolverbrauches eine, alternative Prozessführung zur Trennung von Lignin und Hemizellulose gefunden werden muss. Statt der Fällung des Lignins durch Verdünnung, kann die Ethanolkonzentration durch stufenweise Eindampfung der Zuckerlösung herabgesetzt werden. [27][28]

Der Betrieb einer mehrstufigen Verdampfung läuft beispielsweise nach dem Schema ab, dass die erste Stufe durch eine externe Wärmequelle beheizt wird, etwa durch Heißdampf. Der in der ersten Stufe entstehende Dampf wird als Wärmequelle für die zweite Stufe verwendet, wobei der Druck und somit der Siedepunkt der Flüssigkeit in dieser Stufe soweit herabgesetzt wird, dass die übertragene Wärme für die geforderte Verdampfung ausreicht. [27] Der Prozess ist in Abbildung 22 dargestellt.

In den ersten drei Verdampfungsschritten wird der Ethanolgehalt so reduziert, dass am Ende der dritten Verdampfung die Ethanolkonzentration x_{B3} in der Flüssigphase jener entspricht, die im Grundprozess nach der Verdünnung zur Fällung erreicht wurde. Es wird angenommen, dass das gelöste Lignin an diesem Punkt ebenfalls ausfällt und abgetrennt werden kann. Das übrige Wasser/Ethanol-Gemisch mit der Hemizellulose wird in einem vierten Verdampfer aufkonzentriert. Im ersten Verdampfer wird die größte Menge Dampf produziert, die zugleich fast die geforderte Ethanolkonzentration von 78% des zurückzuführenden Ethanols erreicht. Dieser Strom mit der Konzentration x_{D1} wird nach dem Beheizen der zweiten Stufe vollständig kondensiert und als Bypass um die Destillation geführt, was deren Durchmesser deutlich reduziert. Die Ethanolkonzentration des Destillates liegt bei 90%.

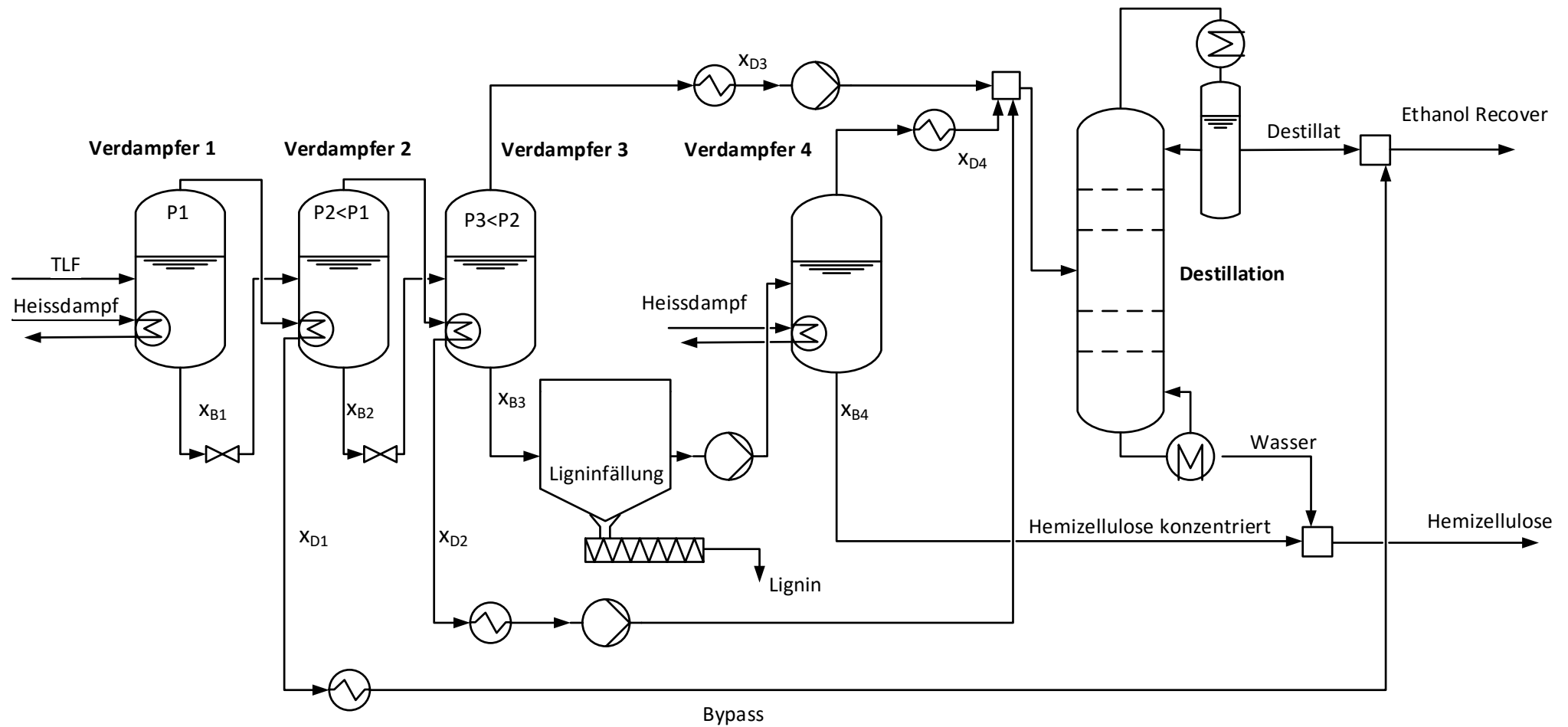


Abbildung 22: Alternativprozess zur Trennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose

Durch Mischung des Destillats mit dem Bypass, wird die geforderte Konzentration eingestellt. Das als Sumpfprodukt abgezogene, nahezu reine Wasser verdünnt die aufkonzentrierte Hemizellulose auf eine Wassermenge, die etwa der des Grundprozesses entspricht.

Bei der einstufigen Verdampfung ergibt sich die Steigung der Verdampfungsgeraden aus dem negativen Verhältnis der verbleibenden Flüssigkeitsmenge L zur erzeugten Dampfmenge G . [29] Dieses Prinzip ist in Abbildung 23 dargestellt.

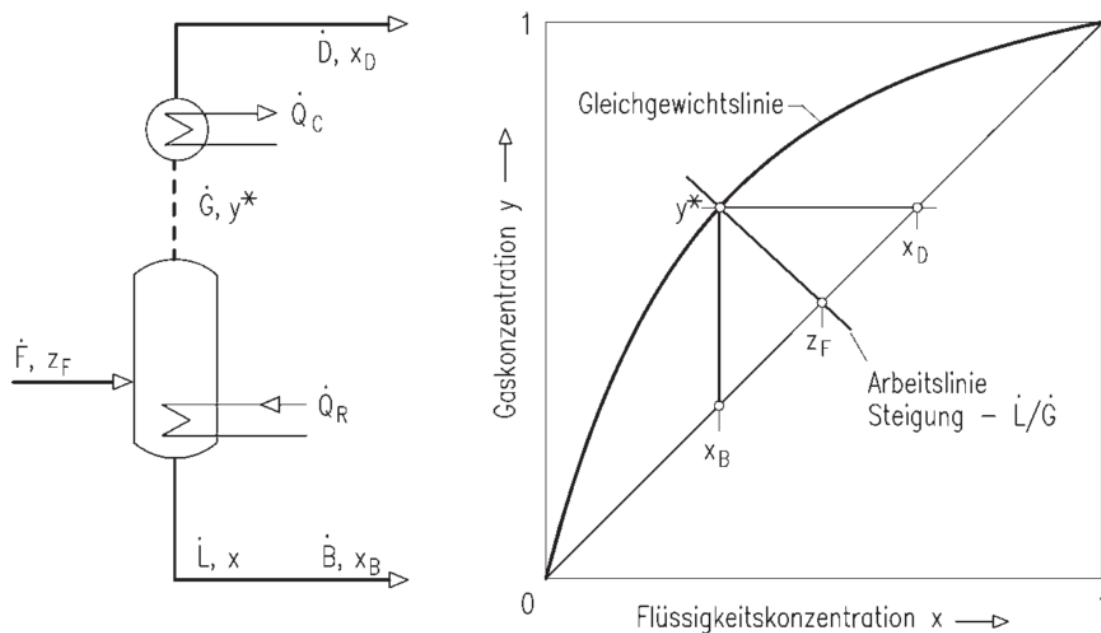


Abbildung 23: Prinzip der Verdampfung [29]

Die stufenweise Verdampfung ist in Abbildung 24 überblicksmäßig gezeigt. Da sich für jede Druckstufe der Verlauf der Gleichgewichtslinie ändert, müsste jede Stufe korrekterweise in einem eigenen Diagramm gezeichnet werden. Allerdings ist der Unterschied, speziell bei den geringeren Ethanolkonzentrationen, marginal, so dass zur besseren Darstellung alle Stufen in ein gemeinsames Diagramm gezeichnet wurden. Die Konzentrationen beziehen sich dabei auf das Ethanol/Wasser-Gemisch ohne die gelösten Komponenten. Die nötige Druckreduzierung wird durch die zu verdampfende Menge an Flüssigkeit bestimmt und durch die Vorgabe, dass die Austrittstemperatur des Dampfes, nach der Beheizung der Folgestufe, noch 10°C über dem Siedepunkt dieser liegt.

Verdampfungsschritte

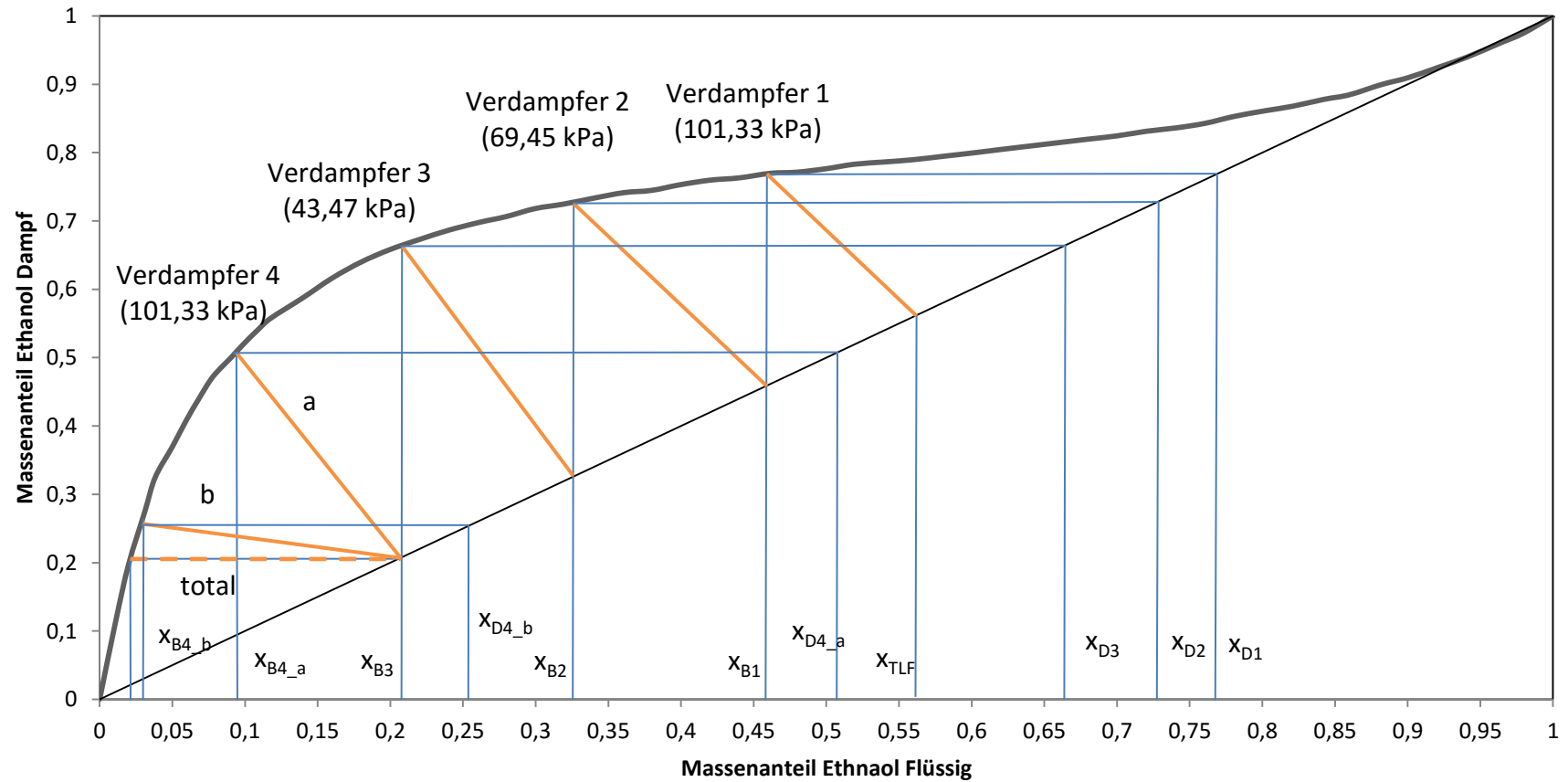


Abbildung 24: Darstellung der Verdampfungsschritte im McCabe-Thiele Diagramm

Das Verhältnis von $-L/G$ für Verdampfer 1 und 2 wird mit -2 angenommen. Die Steigung für Verdampfer 3 ergibt sich aus der geforderten Ethanolkonzentration x_{B3} von 21,2% und beträgt $-2,8$. Es wird angenommen, dass die Abtrennung von Lignin die Konzentrationen von Ethanol und Wasser nicht beeinflusst. Die Konzentration am Eintritt zu Verdampfer 4 entspricht daher x_{B3} . Die in Abbildung 24 gezeigte Variante a für die vierte Verdampfung entspricht den Konzentrationen des Grundprozesses. Hier wird das Einsparungspotential deutlich, da durch eine stärkere Verdampfung (flachere Verdampfungslinie) die Ethanolkonzentration noch weiter abgesenkt werden kann. Bei totaler Verdampfung wäre die Dampfzusammensetzung gleich der Feedzusammensetzung (waagrechte gestrichelte Linie). Nimmt man an, dass das Verhältnis von Flüssigkeit im Sumpf von Verdampfer 4 zu gelösten Komponenten 1:1 sein soll, müsste das Verhältnis L/G etwa 0,14 betragen (Variante b in Abbildung 24). x_{B4_b} beträgt in diesem Fall 3,6%. Der Verlust von Ethanol über den Hemizellulosestrom kann daher von 17.603 auf 849 kg/h gesenkt werden. Der Gesamtethanolbedarf des Aufschlussprozesses liegt zusammen mit dem Verlust über den Zellulosestrom bei 1.538 kg/h. Das entspricht 15,7 kg pro Tonne an eingesetzter Biomasse.

Der gezeigte Alternativprozess wurde nachträglich ausgelegt. Die gewonnenen Prozessdaten wurden für die spätere Bewertung herangezogen. Die Massenbilanzen der weiteren Produktionen wurden mit den ursprünglichen Zusammensetzungen aus Tabelle 3 und Tabelle 4 gerechnet und simuliert.

Der gezeigte, realisierbare Alternativprozess zur Trennung von Lignin und Hemizellulose wird für die Berechnung der Anlagenkosten sowie für die Berechnung der Prozesskosten, herangezogen. Der verringerte Ethanolverlust fließt in die spätere Berechnung der Prozesskosten ein, da die im ursprünglichen Hemizellulosestrom in Tabelle 4 verlorene Menge an Ethanol nicht wiedergewonnen oder verwertet werden kann und daher als Verlust betrachtet wird.

5.4 Enzymatische Hydrolyse

Im nächsten Schritt wird die gewaschene Zellulose einer enzymatischen Hydrolyse unterzogen. Der vorangegangene Organosolvaufschluss ist notwendig, um den widerstandsfähigen Lignozellulosekomplex aufzubrechen, damit die enzymatische Hydrolyse überhaupt angewendet werden kann. [2]

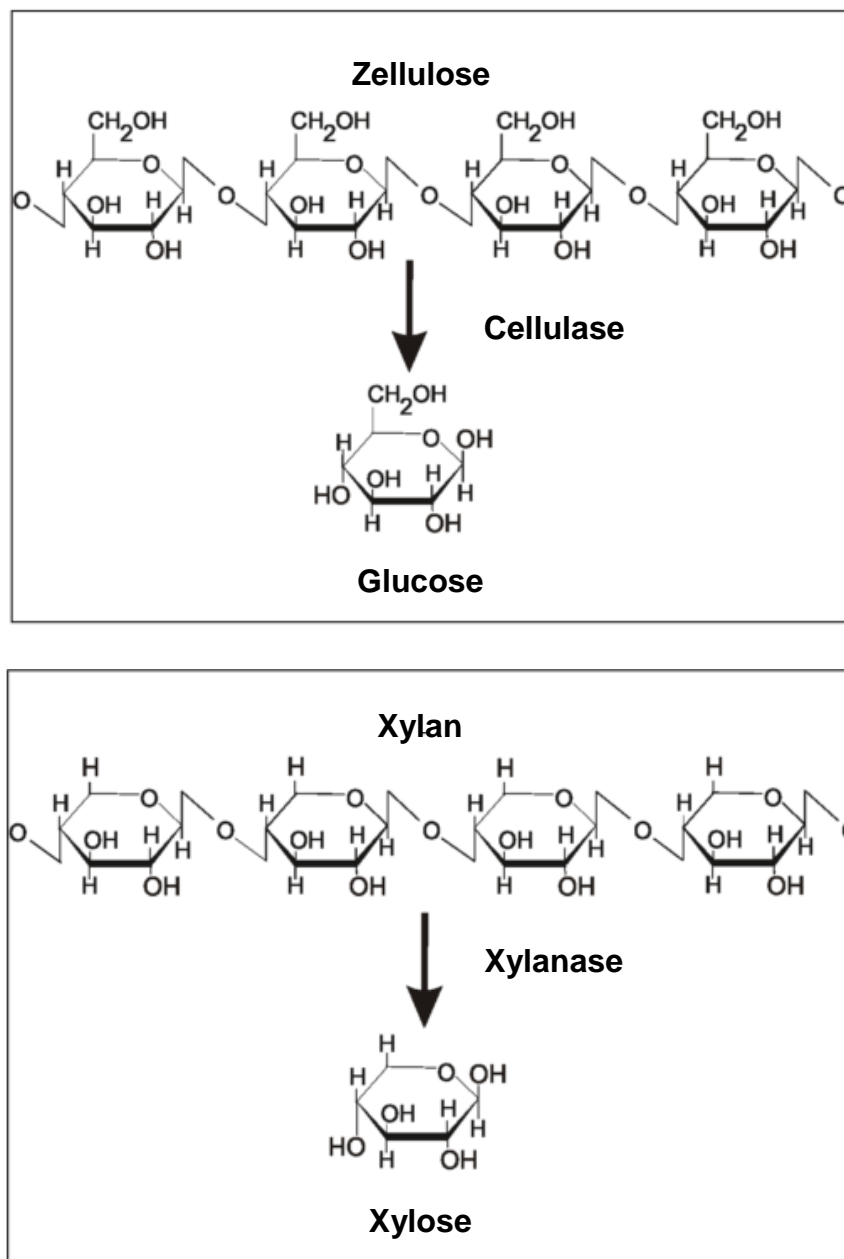


Abbildung 25: Enzymatische Hydrolyse von Zellulose und Hemizellulose [30]

Abbildung 25 zeigt die Aufspaltung von Zellulose und Hemizellulose durch Cellulasen und Xylanasen. Dabei werden die Ketten der Makromoleküle aufgespaltet und an

den geöffneten Acetalen lagert sich Wasser an. Die optimale Temperatur für die enzymatische Hydrolyse liegt bei etwa 50°C. [2]

In der Studie des NREL [26] wird die Hydrolyse bei 48°C durchgeführt. Die Verweilzeit beträgt 3,5 Tage (84h), was entsprechenden apparativen Aufwand mit sich zieht. Die erste Stufe (high-solids hydrolysis) wird, wie in Abbildung 26 gezeigt, in einem Rohrreaktor (Verweilzeit: 24 h) ausgeführt. Danach wird das Zwischenprodukt in Tanks gefüllt, wo die Hydrolyse weitere 60 h lang abläuft. Eine nachfolgende Fermentation kann gegebenenfalls in den selben Tanks durchgeführt werden. Es ist anzunehmen, dass das an der Zellulose haftende Restlignin nach der Hydrolyse ausfällt und sich abtrennen lässt. [26]

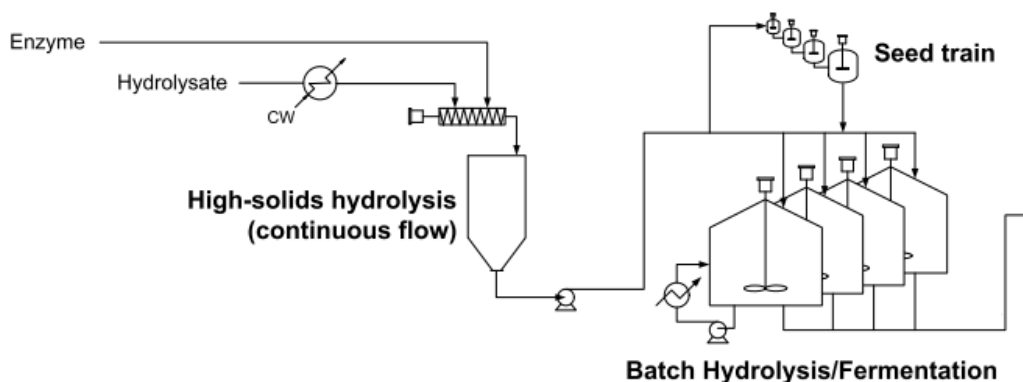
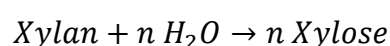
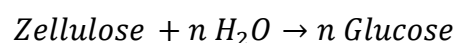


Abbildung 26: Prozessführung der Hydrolyse [26]

Der Enzymeinsatz liegt bei 20 mg pro Gramm Zellulose. Umgerechnet auf die Zellulosekonzentration nach dem zweiten Wäscher ergibt sich ein absoluter Bedarf an 814 kg/h. Der Umsatz an Zellulose zu Glucose kann mit 90% angenommen werden, der Umsatz von Xylan zu Xylose bei Einsatz von neuesten Enzympräparaten mit 82%. Die übergeordneten Reaktionen lassen sich folgendermaßen darstellen. [26]



Nach der Hydrolyse ist die erzeugte Glucose der Ausgangsstoff für die weitere Produktion von Biokraftstoffen. Die entsprechende Massenbilanz des Prozessschrittes ist in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Massenbilanz der Hydrolyse

	WSF 2 (Hydrolysat) kg/h	Hydrolyse Output kg/h	Lignin kg/h
Ethanol	734	734	0
Wasser	225763	221163	0
Zellulose	40697	4070	0
Lignin	10662	0	10662
Hemizellulose	4729	851	0
Glucose	0	40698	0
Xylose	0	4407	0
Furfural	0	0	0
Asche	536	536	0
Summe	283121	272459	10662
Summe Ein	283121 (ohne Enzyme)		
Summe Aus	283121 (ohne Enzyme)		

5.5 Aceton-Butanol-Ethanol (ABE) Fermentation

Alkohole besitzen ausgezeichnete Eigenschaften als Kraftstoff, die dem konventionellen Benzin sehr ähnlich sind. Besonders der Einsatz von Butanol ist aussichtsreich, da es eine höhere Energiedichte als Ethanol besitzt. Außerdem kann es in fetteren Gemischen gefahren werden. Das hat eine höhere Kraftentwicklung zur Folge. Der Einsatz von Butanol ist aufgrund des geringeren Dampfdruckes einfacher und sicherer handzuhaben als Ethanol. [1]

Durch den Einsatz des *Clostridium acetobutylicum* Bakteriums kann die in der Hydrolyse gewonnene Glucose zu Aceton, Butanol und Ethanol umgesetzt werden. Dieser Fermentationsprozess war Anfang des vergangenen Jahrhunderts nach der Ethanolherstellung der größte industrielle Fermentationsprozess. Er verlor aber aufgrund von geringer Wirtschaftlichkeit nach und nach an Wichtigkeit gegenüber der chemischen Synthese der Produkte. Ausführliche Untersuchungen und neue Erkenntnisse über den genauen Fermentationsverlauf konnten die Ausbeute bei Fermentation und Produkttrennung erhöhen, was dazu führt, dass die ABE-Fermentation als großindustrieller Prozess wieder konkurrenzfähig ist. [1][31]

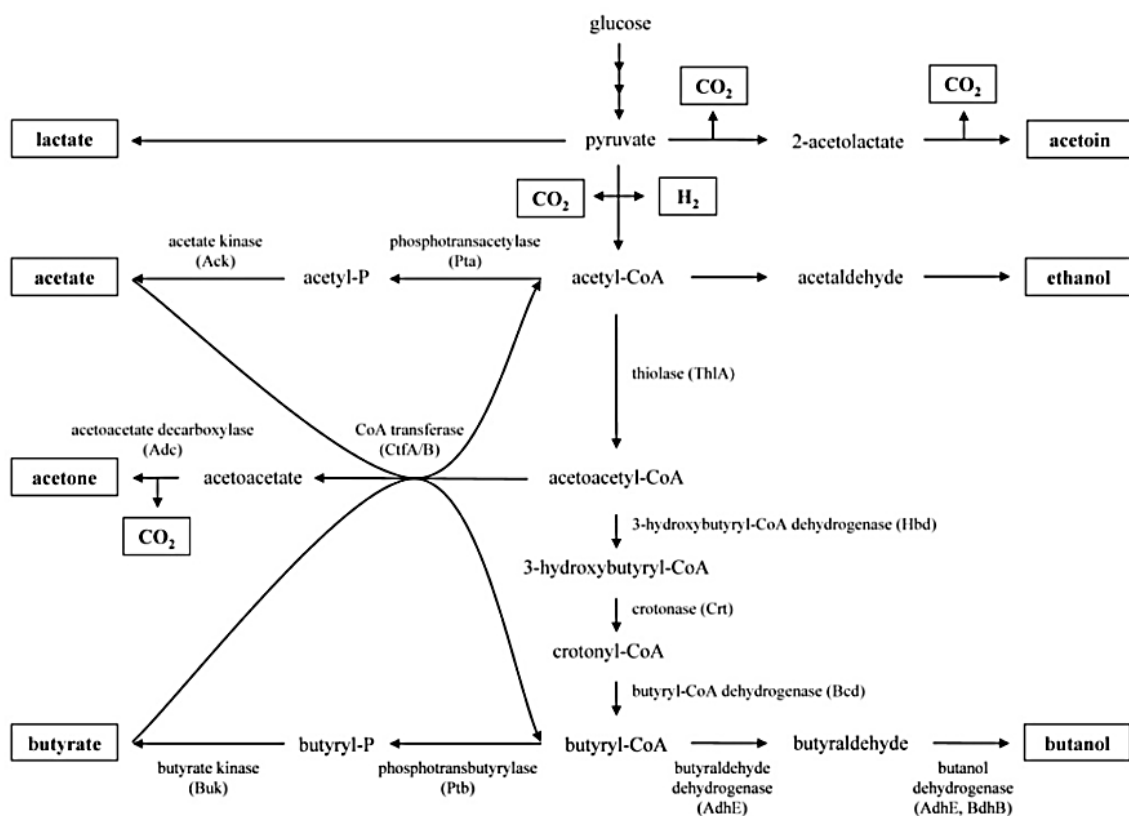


Abbildung 27: Gesamtdarstellung aller Abläufe bei der ABE-Fermentation [1]

Wie in Abschnitt 5.4 erwähnt, kann eine Fermentation im Anschluss an die Hydrolyse in den selben Behältnissen durchgeführt werden. [26] Die Konzentration an Glucose muss aber nach der Hydrolyse von etwa 162 g/l auf 40 g/l herabgesetzt werden. Dies geschieht durch Verdünnung mit Wasser. Die geringe Konzentration ist notwendig um den Umsatz möglichst hoch zu halten. Sowohl eine zu hohe Konzentration an Glucose vor der Fermentation, als auch eine zu hohe Konzentration an Fermentationsprodukten (besonders Butanol) hemmen den Umsatz, bzw. beenden die Fermentation komplett, da sie toxisch auf die Bakterien wirken. [31]

Diese 40 g/l Glucose entsprechen der untersuchten Konzentration aus der Studie „Lignocellulose-Bioraffinerie“ der DECHEMA. [14] Die Verweilzeit für die ABE-Fermentation wird entsprechend Abbildung 28 mit 30 Stunden für 100% Umsatz angenommen.

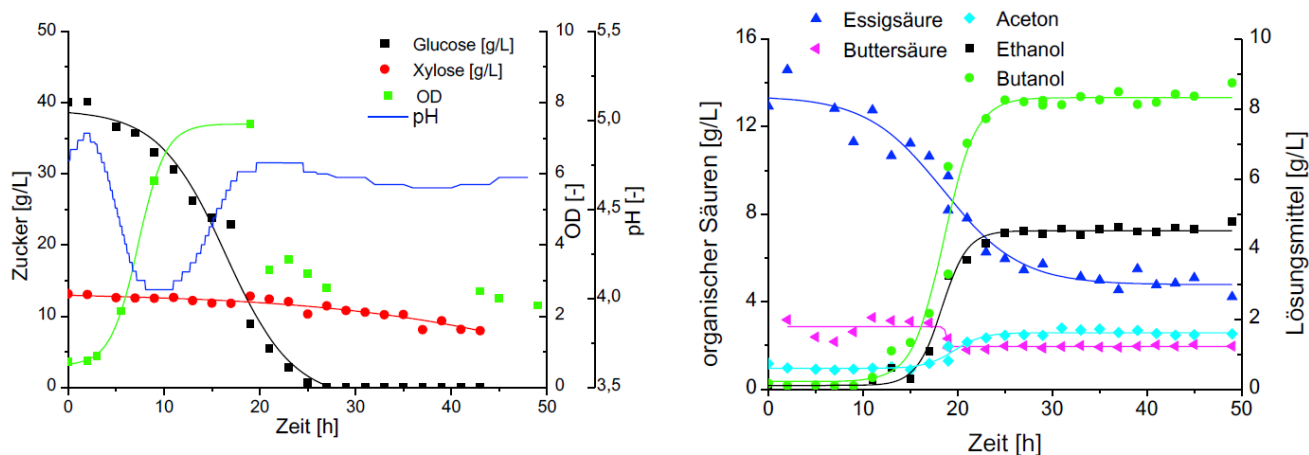


Abbildung 28: Reaktionsverlauf der ABE-Fermentation [14]

Bei der Fermentation mit *Clostridium acetobutylicum* entstehen außer Aceton, Butanol und Ethanol in erster Linie Wasserstoff, CO_2 , Buttersäure und Ameisensäure. Die entsprechenden Produktionsmengen sind in Tabelle 7 zusammen mit den Gesamtmassen der ein- und austretenden Ströme angegeben. Die Differenz von 0,63% ergibt sich als Rundungsfehler, da die Produktionsrate pro Mol fermentierter Glucose nur auf zwei Nachkommastellen angegeben ist. Die Berechnung findet aber im Bereich von 10.000 Mol statt. Es wird angenommen, dass

CO₂ und Wasserstoff bereits während der Fermentation abgezogen werden.

Tabelle 7: Produktionsraten der ABE-Fermentation

	Maische kg/h	mol/mol ferm. Glucose [31]	Produktion kg/h	Fermentationslösung kg/h
H₂		1,35	615	0
CO₂		2,21	21967	0
Essigsäure		0,14	1899	1899
Buttersäure		0,04	796	796
Aceton		0,22	2886	2886
Butanol		0,56	9377	9377
Ethanol	734	0,07	728	1462
Wasser	984260	0	0	984260
Zellulose	4070	0	0	0
Lignin	0	0	0	0
Hemizellulose	851	0	0	851
Glucose	40698	0	0	0
Xylose	4407	0	0	4407
Furfural	0	0	0	0
Asche	536	0	0	536
Summe	1035556			1029055
Differenz	6501	0,63%		

Nach der Fermentation müssen die Produkte aus der Fermentationslösung isoliert werden. Das stellt gewisse Herausforderungen dar, da sowohl Ethanol, als auch Butanol mit Wasser ein Azeotrop bilden. Butanol und Wasser sind zudem, wie in Abbildung 29 gezeigt, über einen weiten Bereich nicht mischbar, was sich bei der Auftrennung der Produkte aber ausnutzen lässt. Simulationen haben gezeigt, dass die Anwesenheit von Essigsäure und Buttersäure das Mischungsverhalten des Stoffsystems beeinflussen.

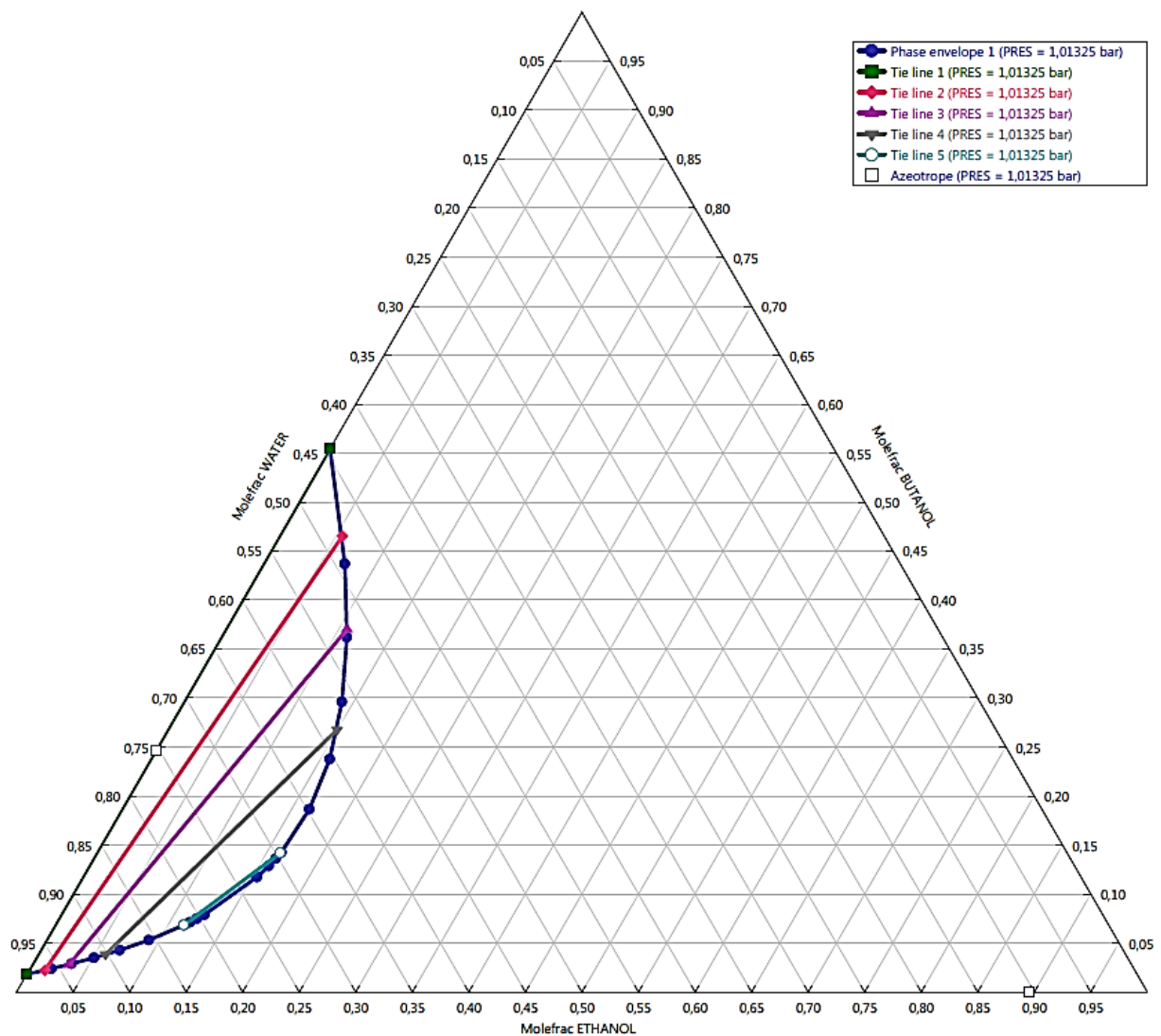


Abbildung 29: Mischungslücke und Azeotrope des Stoffsystems Ethanol-Butanol-Wasser

In Anlehnung an Roffler et al. [32] konnte ein destillativer Trennprozess simuliert werden. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Fermentationslösung durchläuft dabei als erstes eine Destillationskolonne zur Abtrennung eines Großteils des Wassers. Aceton, Butanol und Ethanol sowie Anteile von Essigsäure und Buttersäure werden dabei über den Kopf angezogen. Die Hauptmenge der Säuren wird mit dem Wasser über den Sumpf der Kolonne abgetrennt. Ebenfalls im Sumpf bleiben die restlichen Zucker sowie alle nichtorganischen Bestandteile. Etwa 25 kg/h Ethanol gehen über den Sumpf verloren. Der über den Kopf von Destillation 1 abgezogene Strom wird in Destillation 2 weiter aufgetrennt. Eine Druckabsenkung auf 0,7 atm (70,93 kPa) begünstigt die Abtrennung von Aceton. [32]

Im Sumpf zurück bleibt eine azeotrope Mischung aus Azeton, Butanol und Ethanol. Durch manuelle Zugabe von etwa 15.000 kg/h Ethanol (Strom Ethanol Recycle in Abbildung 30) kann dieser azeotrope Punkt umgangen werden. In Destillation 3 kann bei 0,2 atm (20,26 kPa) Ethanol mit 93% Reinheit über den Kopf abgezogen werden, Butanol und Wasser verbleiben im Sumpf. In Destillation 4 wird nach einer Druckerhöhung auf Atmosphärendruck der Ethanolgehalt des Kopfproduktes auf die geforderten 95% Reinheit erhöht. Es werden dabei, die nach Abzug der über den Abwasserstrom verlorenen 25 kg/h, verbleibenden 1.436 kg/h Ethanol produziert. Der restliche Ethanol wird über den Sumpf zu Destillation 3 zurückgeführt.

Durch Abtrennen des Ethanols in Destillation 3 wird im verbleibenden Butanol/Wasser-Gemisch die Mischungslücke erreicht. In einem Dekanter findet eine Phasentrennung in eine organische und eine wässrige Phase statt. Eine Abkühlung auf eine Temperatur von etwa 30°C begünstigt die Trennung. Aus organischer- und wässriger Phase wird getrennt Butanol abdestilliert. Bei der Destillation der organischen Phase muss eine Druckerhöhung auf 152 kPa erfolgen. [32] Butanol mit 98% Reinheit wird dabei als Sumpfprodukt produziert, während Wasser und Butanol mit azeotroper Zusammensetzung über den Kopf abgezogen werden. Da sich das Kopfprodukt nach wieder in zwei Phasen trennt, wird es in den Dekanter zurückgeleitet. Bei der Destillation der wässrigen Phase wird am Kopf ebenfalls ein azeotropes Gemisch produziert. Durch Einleitung in den, aus der organischen Phase abgetrennten Sumpfstrom, kann die Ausbeute um 141 kg/h gesteigert werden, wobei die Reinheit von 98% auf 97% abgesenkt wird. Neben Wasser finden sich auch Essigsäure und Buttersäure im produzierten Butanol. Eine komplette Massenbilanz der Auftrennung der Produkte ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Produktionsraten liegen bei 2.886 kg/h Aceton, 9.356 kg/h Butanol und 1.436 kg/h Ethanol. Die produzierte Menge an Ethanol ist geringer als der gesamte Verlust im Aufschlussprozess. Es ist daher naheliegend, dass der an dieser Stelle produzierte Ethanol für den Aufschluss verwendet wird. Die Verwendung des auf diesem Weg produzierten Ethanols als Kraftstoff entfällt dadurch. Der effektive Bedarf an frischem Ethanol des Organosolvprozesses wird für diesen Fall auf 102 kg/h herabgesetzt.

Tabelle 8: Massenbilanz der ABE-Separation

	Ferm. Lösung kg/h	Aceton kg/h	Butanol kg/h	Ethanol kg/h	Abwasser kg/h
H2	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0
Essigsäure	1899	0	36	0	1863
Buttersäure	796	0	61	0	735
Aceton	2886	2886	0	0	0
Butanol	9377	0	9356	0	21
Ethanol	1462	1	0	1436	25
Wasser	984260	3	108	76	984073
Zellulose	0	0	0	0	0
Lignin	0	0	0	0	0
Hemizellulose	851	0	0	0	851
Glucose	0	0	0	0	0
Xylose	4407	0	0	0	4407
Furfural	0	0	0	0	0
Asche	536	0	0	0	536
Summe	1006474	2890	9562	1512	992510
Summ Ein	1006474				
Summe Aus	1006474				

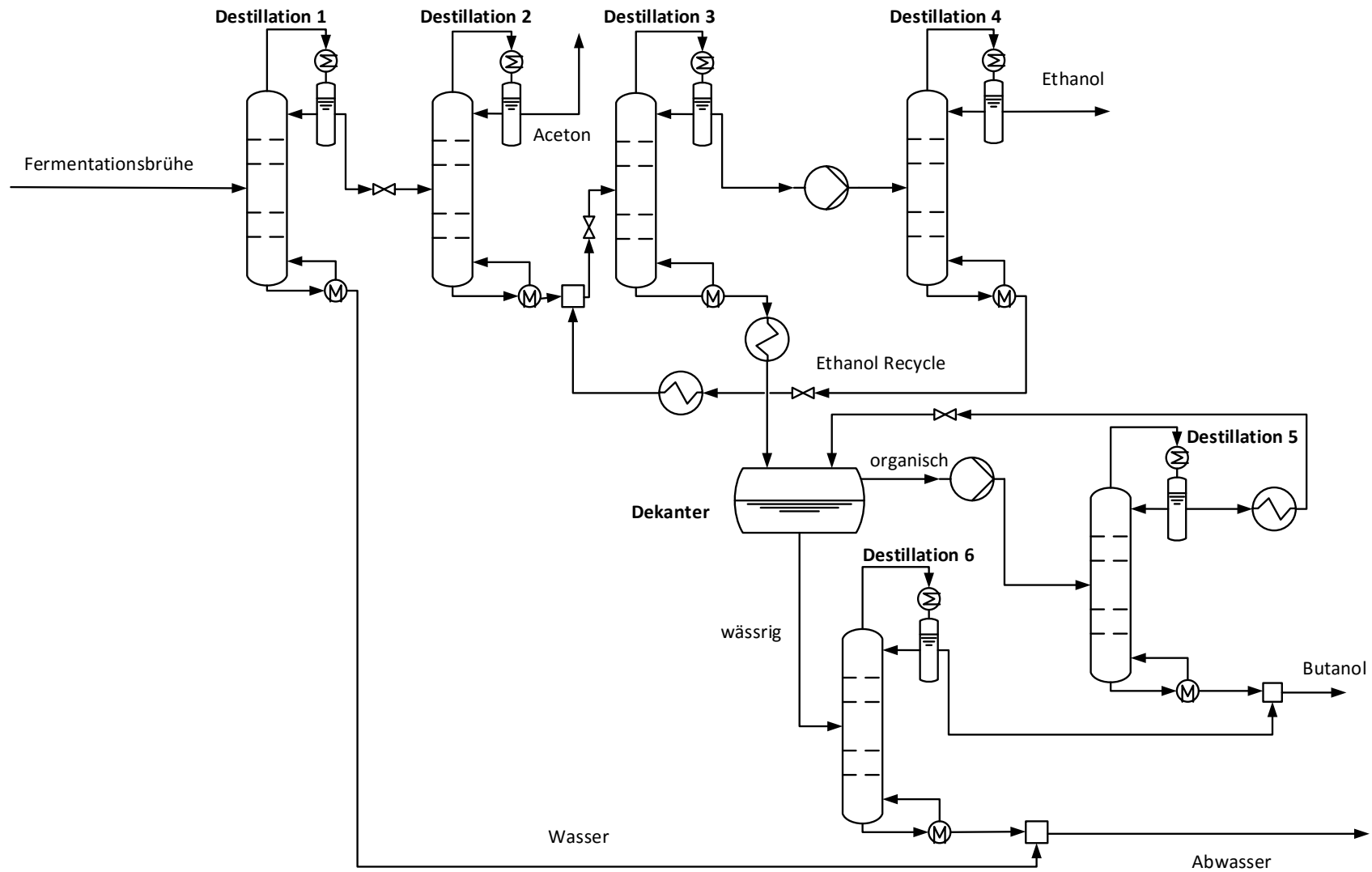
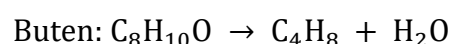
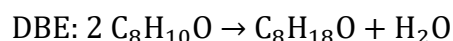


Abbildung 30: Produktseparation nach der ABE-Fermentation

5.6 Herstellung von Dibuthylether (DBE)

Dibutylether (DBE) kann durch Dehydratisierung von Butanol hergestellt werden. Die Reaktion kann über verschiedenen Katalysatoren durchgeführt werden. Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaktion in erster Linie Buten und Wasser.



Die Selektivität der Reaktionsprodukte ist, wie in Abbildung 31 gezeigt, stark abhängig vom Reaktionsumsatz. Für die Produktion wird ein Umsatz von 50% angenommen. Eine besonders hohe Selektivität für DBE bei diesem Umsatz zeigt sich bei Verwendung eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_4$ Katalysators. Demnach werden 71,1mol% des umgesetzten Butanols zu DBE und 27,9mol% zu Buten. [33]

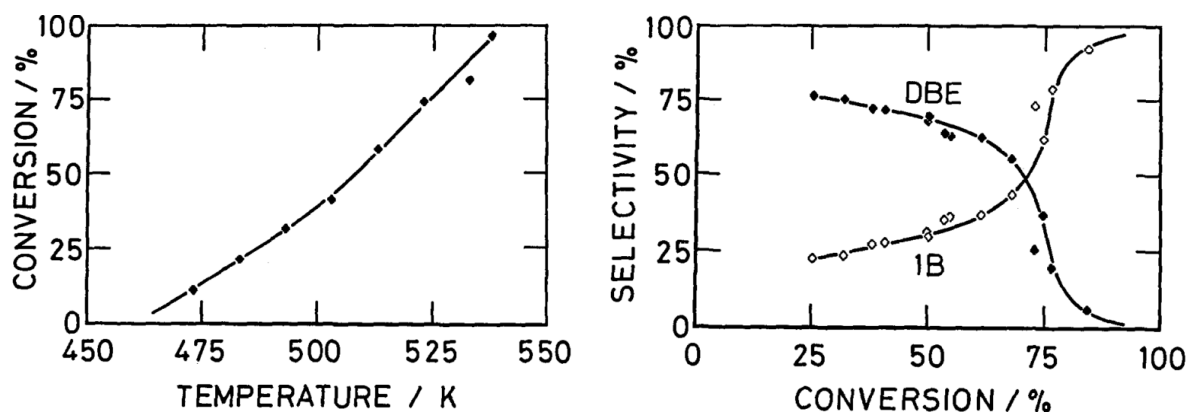


Abbildung 31: Zusammenhang von Selektivität und Umsatz bei der DBE-Herstellung [33]

Die Produktion von DBE aus Butanol konnte simuliert werden. Da der Umsatz bei 50% liegt, wird ein Butanolstrom in der Größe des Feedstromes im Kreis gefahren. Die Menge an umgesetztem Butanol entspricht daher dem mit dem Feed eingesetzten Butanol. Nach dem Reaktor werden die entstandenen Produkte isoliert. Dies kann mit dem in Abbildung 32 gezeigten Verfahren erreicht werden. Das produzierte Buten wird zur Energiegewinnung verwendet.

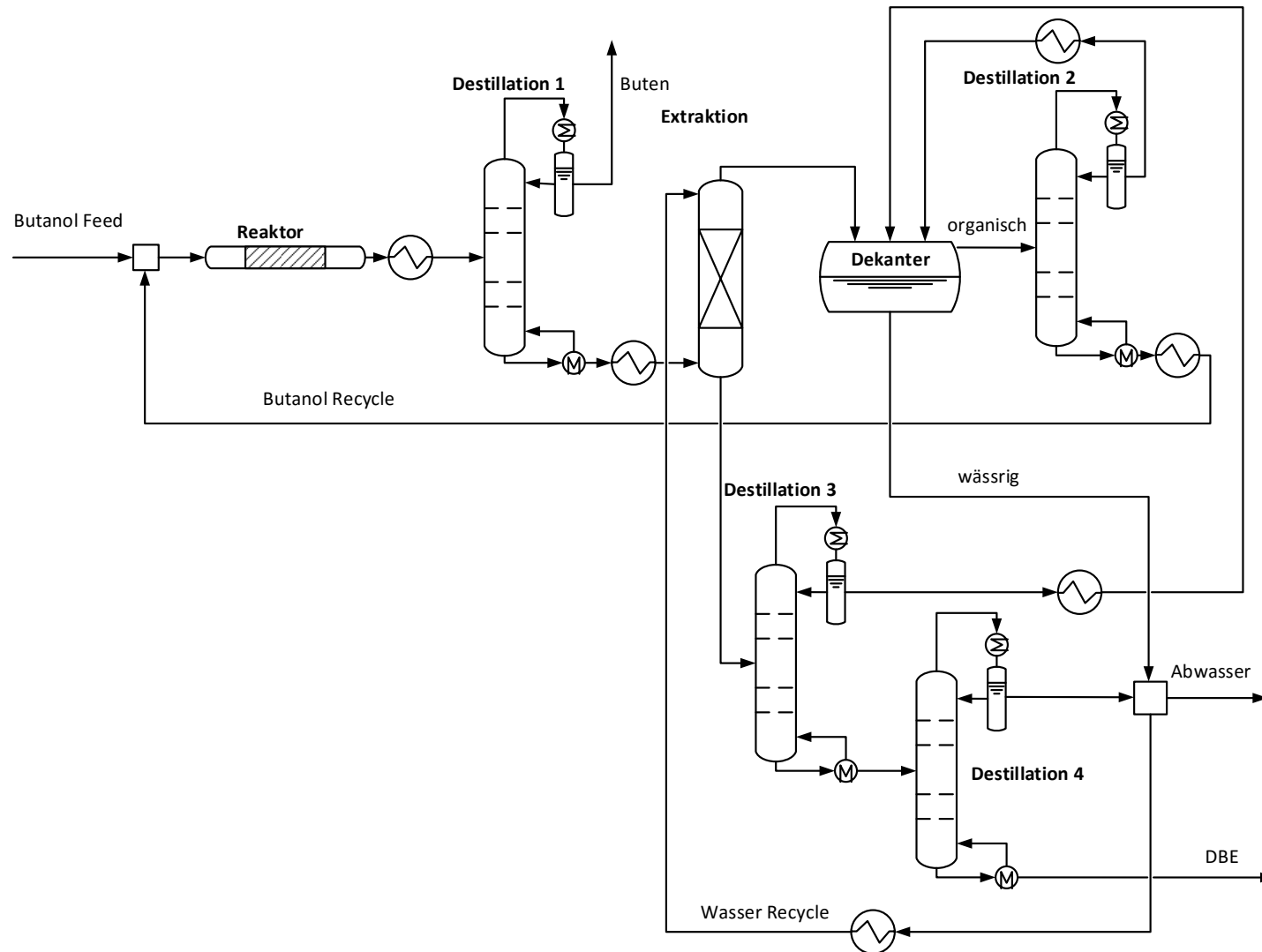


Abbildung 32: Produktion von DBE

Die Reaktion läuft bei 237°C ab. Dem Reaktor müssen 66,9 kW Heizleistung zugeführt werden um diese Temperatur zu halten. Nach der Reaktion werden die Produkte siedend in die erste Destillationskolonne geleitet. Im ersten Schritt wird Buten über den Kopf abgezogen. In einer anschließenden Extraktion (gekühlt auf 25°C) wird das überschüssige Butanol mit Wasser gewaschen. DBE geht dabei von der organischen Phase in das Wasser über. Das Wasser wird dann destillativ von Butanolresten gereinigt (Destillation 3). In Destillation 4 wird dann DBE vom restlichen Wasser abgetrennt. Der nach der Extraktion erhaltene Butanolstrom wird in einen Dekanter geleitet. Zusammen mit den aus Destillation 2 und 4 erhaltenen azeotropen Kopfprodukten wird eine nicht mischbare Zusammensetzung von Butanol und Wasser erreicht, sodass das Gemisch in zwei Phasen zerfällt. Aus der organischen Phase wird in Destillation 4 Butanol als Sumpfprodukt zurückgewonnen. Dieser wird als Recyclestrom zurückgeführt. Die wässrige Phase wird zusammen mit dem aus Destillation 4 abgetrennten Wasser zur Extraktion zurückgeführt. Das bei der Reaktion entstandene Wasser wird als Abwasser ausgeleitet.

Der Wassergehalt des simulierten Butanol-Feeds entspricht der Zusammensetzung nach der Produktion aus der ABE-Fermentation. Über das Verhalten von Essig- und Buttersäure unter den gegebenen Reaktorbedingungen liegt keine Information vor. Reste von Säuren im Produktstrom nach dem Reaktor würden den Trennaufwand der Produkte wesentlich erhöhen. Es wird daher angenommen, dass die Säuren vor dem Reaktor neutralisiert oder reaktiv entfernt werden können. Die Stromzusammensetzung ist in Tabelle 9 angegeben. Die Differenz in der Bilanz ergibt sich aus Konvergenzfehlern durch die mehrfache Verschaltung von Recycleströmen. Es können demnach 5.895 kg/h DBE produziert werden.

Tabelle 9: Massenbilanz der DBE Herstellung

	Butanol Feed kg/h	Buten kg/h	Abwasser kg/h	DBE kg/h
Butanol	9356	0	10	0
Wasser	108	0	1526	28
Buten	0	1994	0	0
DBE	0	0	0	5895
Summe	9464	1994	1536	5923
Summe Ein	9464			
Summe Aus	9453			
Differenz	11	0,1%		

5.7 Herstellung von Dimethylfuran (DMF)

2,5-Dimethylfuran (DMF) ist ein Furanderivat und besitzt ähnlich wie Butanol einige Vorteile gegenüber dem als Biokraftstoff etablierten Ethanol. Die Kraftstoffeigenschaften sind sehr ähnlich jenen von Benzin. Beispielsweise ist der Heizwert nur 10% niedriger als der von Benzin, aber 40% höher als jener von Ethanol. Eine entsprechende Gegenüberstellung zeigt sich in Abbildung 33. [1]

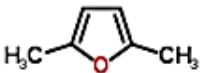

Name(s)	2,5 Dimethylfuran 2,5 Dimethyl-furan 2,5 Dimethylfurane 2,5 Dimethyloxole	Ethanol Ethyl Alcohol Ethyl Hydroxide EtOH	Gasoline Petrol
CAS Registry Number	625-86-5	64-17-5	8006-61-9 86290-81-5
Linear Structure Formula	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$	CH_3OCH_3	Variable
Molecular Formula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	C_2 to C_{14}
Molecule Schematic			Variable
M, Molecular Mass	96.1289g/mol ¹	46.069g/mol ¹	100 – 105g/mol ²
Type of Substance	Heterocyclic	Acyclic	Aliphatic Hydrocarbon Mixture
Appearance	Colorless Liquid	Colorless Liquid	Colorless to amber colored liquid
Aroma	Spicy, Smokey	Vinous	Petroleum odor
Safety	Flammable, Irritant	Flammable, Irritant, CNS effects	Highly Flammable, Irritant
Water Solubility ³	Insoluble <1mg/ml @73°F	Highly soluble >=100mg/ml @73°F	Insoluble
MP, Boiling Point (1atm)	-62.8°C ³	-130°C ⁴	-
BP, Boiling Point (1atm) ¹	93.0°C	77.3°C	96.3°C(FBP)
Enthalpy of Vaporization (20°C) ⁴	31.91kJ/mol	43.2496kJ/mol	-
Enthalpy of Formation ⁵	-97.9kJ/mol @298.15K	-234.963kJ/mol	-
Vapor Pressure	7.2 kPa (22°C) ⁶	7.869 kPa(25°C) ⁷	72.007 kPa ⁴ (25°C)
ρ , Density of Liquid	895.4kg/m ³ @20°C	793.63kg /m ³ @15°C	-

Abbildung 33: Gegenüberstellung von DMF, Ethanol und Benzin [1]

DMF kann aus Glucose hergestellt werden. Zwischenprodukt nach einer ersten Abspaltung von Wasser ist 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). Liegt gleichzeitig Xylose vor, wird diese zuerst zu Furfural dehydriert und während des zweiten Reaktionsschritts (Hydrogenolyse) zu 2-Methylfuran (MF) umgewandelt.

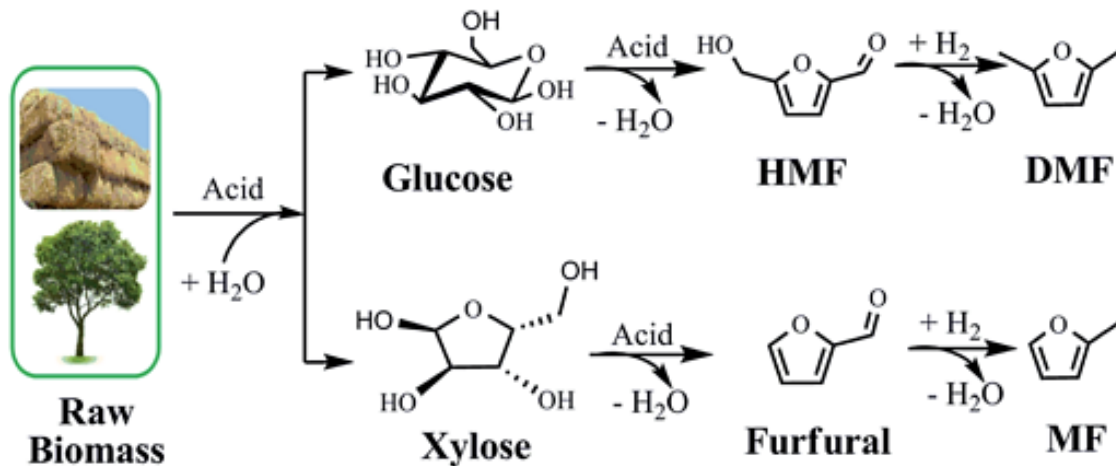


Abbildung 34: Bildung von DMF und MF aus Biomasse [3]

In der Arbeit von Wang et al. [3] wird die Produktion von DMF und MF aus lignozellulöser Biomasse untersucht. Die erste Reaktion wird mit einem zweiphasigen Gemisch aus Wasser und Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt. Die Zwischenprodukte HMF und Furfural reichern sich im THF an. Nach dem ersten Reaktionsschritt kann das THF abgezogen werden und in einem zweiten Reaktor werden HMF und Furfural zu DMF und MF umgewandelt.

Der erste Schritt findet unter Zugabe eines Sn-Mont Katalysators, NaCl zur Sättigung des Wassers um die Löslichkeit von THF noch weiter zu senken, sowie HCl zur Steigerung der Ausbeute statt. Die Zusatzstoffe werden über das im Dekanter abgetrennte Abwasser ausgeschieden. Der Verbrauch von NaCl kann mit 12,9 t/h und der Verbrauch von HCl mit 11,5 t/h abgeschätzt werden, was der Größenordnung bei der Herstellung von Furfural in Abschnitt 5.8 entspricht. Glucose und Xylose, aber auch Reste von unhydrolysierter Zellulose und Hemizellulose, werden dabei komplett umgesetzt. Für den Umsatz von Glucose zu HMF kann eine Selektivität von 71,4mol% angenommen werden und von Xylose zu Furfural

59,4mol%. Beim direkten Umsatz von Zellulose und Hemizellulose liegen die Selektivitäten hingegen bei 33,5mol% und 71,7mol% für HMF und Furfural. Die Reaktionstemperatur liegt bei 160°C und die Verweilzeit beträgt 120 Minuten. Eine Druckangabe für diesen Reaktionsschritt findet sich nicht. [3]

Im zweiten Reaktionsschritt wird das im THF gesammelte HMF und Furfural unter Zugabe von Wasserstoff wieder vollständig umgesetzt. Als Katalysator wird Ru/Co₃O₄ eingesetzt. Die Selektivität zu DMF und MF liegt dabei bei 90,8 bzw. 92,5mol%. Nicht näher spezifizierte Zwischenprodukte werden durch die Differenz in der Massenbilanz von eintretenden Strömen zu definierten Produkten erfasst und unter dem Sammelbegriff „Andere“ zusammengefasst. Die Reaktionsbedingungen bei diesem Schritt liegen bei 170°C, 10 bar und einer Verweilzeit von 24 h. Der stöchiometrische Wasserstoffverbrauch beträgt 1082 kg/h. Für die Prozesssimulation wird die 1,5-fache stöchiometrische Wasserstoffmenge angenommen. [3]

Ausgehend vom experimentellen Ablauf der Arbeit von Wang et al. lässt sich ein industrieller Prozess ableiten, welcher in Abbildung 35 dargestellt ist. Der Prozess kann mit dem Verfahren von Huber et al. [34] zur gezielten Herstellung von Furfural aus Hemizellulose, welcher in Abschnitt 5.8 besprochen wird, verglichen werden. Der Trennaufwand zur Produktisolierung ist aufgrund mehrerer Azeotrope und ähnlicher Siedepunkte weitaus größer. In der ersten Destillation wird der überschüssige Wasserstoff abgetrennt und in Reaktor 2 zurückgeführt. In Destillation 3 wird ein azeotropes Gemisch von MF, THF und Wasser über den Kopf abgezogen und im Folgenden mit einem Absorber und zwei weiteren Destillationsschritten aufgetrennt. In der Destillation 3 wird der Hauptteil an THF abgetrennt und dem Recyclestrom zugeführt. Im Sumpf verbleibt ein azeotropes Gemisch aus DMF und Resten von THF sowie Wasser. Durch Absorption, Ausnützung von Mischungslücken von DMF und Wasser und Verschaltung ähnlicher Ströme, kann das DMF abgetrennt und die Ausbeute an recyceltem THF gesteigert werden. Die im Recyclestrom enthaltenen Reststoffe werden bei erneutem Durchlauf nicht weiter verändert. Die Bilanzen der Reaktorstufen wurden in Excel berechnet und die Produktauftrennung unter Vernachlässigung der Bilanzposition „Andere“ simuliert (siehe Tabelle 12). Die Zwischenbilanzen des Produktionsverfahrens sind in Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengefasst.

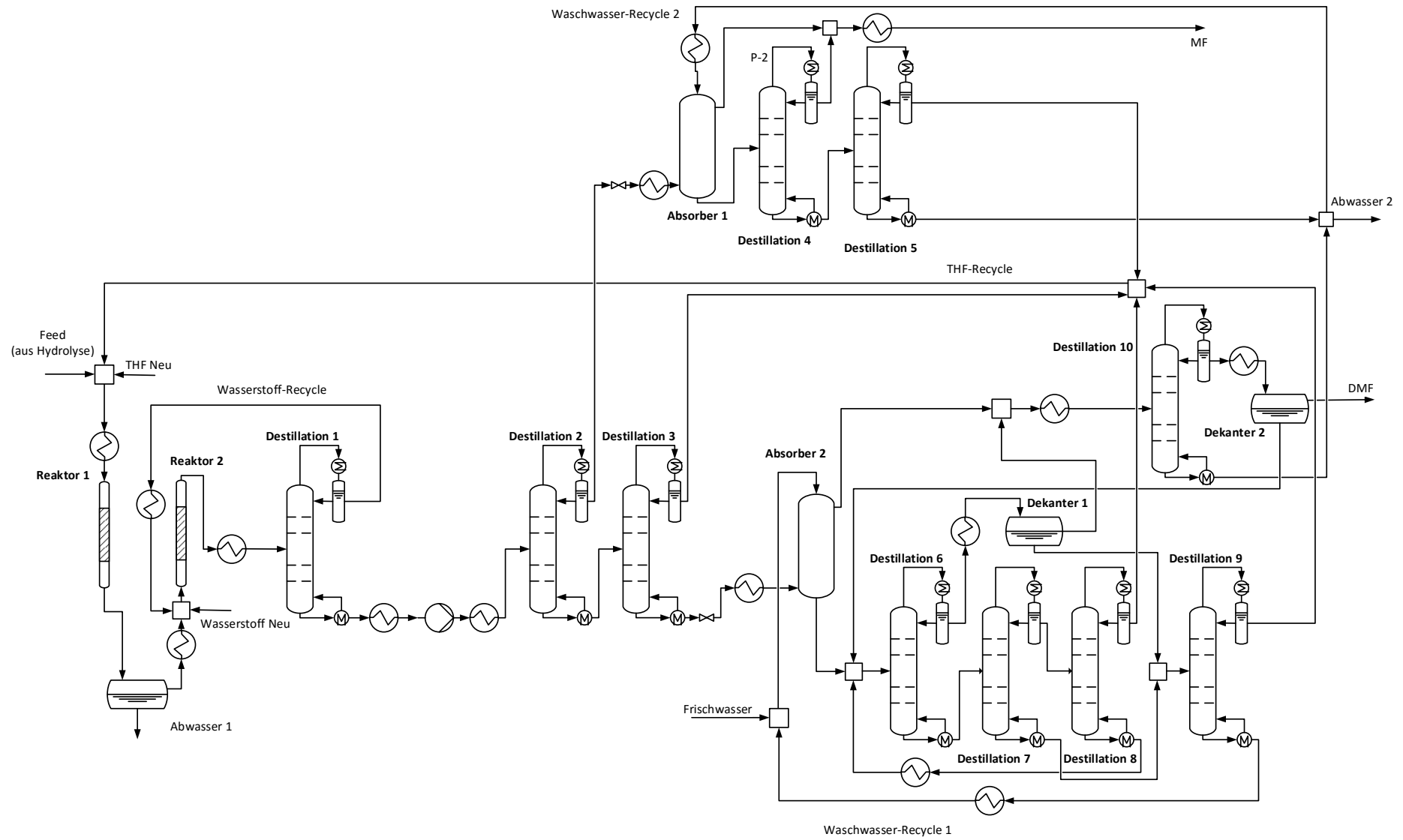


Abbildung 35: Produktion von DMF

Tabelle 10: Bilanz des ersten Reaktors

	Feed kg/h	THF Recycl kg/h	Chemikalien Neu kg/h	Feed Reaktor 1 kg/h	Reaktor 1 kg/h	Abwasser 1 kg/h
Ethanol	734	0	0	734	734	734
Wasser	221163	7452	0	228615	238413	238249
Zellulose	4070	0	0	4070	0	0
Lignin	0	0	0	0	0	0
Hemizellulose	851	0	0	851	0	0
Glucose	40698	0	0	40698	0	0
Xylose	4407	0	0	4407	0	0
NaCl	0	0	12943	0	0	12943
HCl	0	0	11487	0	0	11487
Furfural	0	0	0	0	2119	61
HMF	0	0	0	0	21401	613
Andere	536	0	0	536	17244	17244
THF	0	412334	1033	413367	413367	647
H	0	0	0	0	0	0
DMF	0	554	0	554	554	0
MF	0	11		11	11	0
Summe	272459	420350	254463	693842	693842	281976
R1 Summe Ein	718272					
R1 Summe Aus	718272					

Tabelle 11: Bilanz des zweiten Reaktors

	H ₂ Recycl kg/h	H ₂ Neu kg/h	Feed Reaktor 2 kg/h	Reaktor 2 kg/h
Ethanol	0	0	0	0
Wasser	0	0	165	6142
Zellulose	0	0	0	0
Lignin	0	0	0	0
Hemizellulose	0	0	0	0
Glucose	0	0	0	0
Xylose	0	0	0	0
Furfural	0	0	2059	0
HMF	0	0	20788	0
Andere	0	0	0	1936
THF	0	0	412720	412720
H	542	1082	1624	541
DMF	0	0	554	14942
MF	0	0	11	1638
Summe			437920	437920
R2 Summe Ein	437920			
R2 Summe Aus	437920			

Tabelle 12: Bilanz der Produktseparation der DBE-Produktion

	Feed Separation kg/h	Frischwasser kg/h	Abwasser 2 kg/h	MF kg/h	DMF kg/h
Ethanol	0	0	0	0	0
Wasser	6142	7136	5524	123	179
Zellulose	0	0	0	0	0
Lignin	0	0	0	0	0
Hemizellulose	0	0	0	0	0
Glucose	0	0	0	0	0
Xylose	0	0	0	0	0
Furfural	0	0	0	0	0
HMF	0	0	0	0	0
Andere	0	0	0	0	0
THF	412720	0	40	14	332
H	541	0	0	0	0
DMF	14942	0	0	0	14389
MF	1638	0	0	1627	0
Summe	435983	7136	5565	1764	14899
S Summe Ein	443119				
S Summe Aus	443119				

Forschungen haben gezeigt, dass 2-Methylfuran als Kraftstoff einsetzbar ist. Die Energiedichte ist vergleichbar mit DMF und Benzin. Speziell der niedrige Flammpunkt (-22°C) hat positive Auswirkungen auf das Zündverhalten bei Kaltstarts, was ein gängiges Problem bei der Verwendung von Biokraftstoffen ist. [35]

Obwohl MF im Rahmen des Projektes zuerst nicht als Zielkraftstoff definiert wurde, wird die produzierte Menge trotzdem in der späteren Bewertung des Prozesses berücksichtigt.

5.8 Herstellung von Methyltetrahydrofuran (MTHF)

2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) ist wie DMF ein Furanderivat mit vielversprechenden Kraftstoffeigenschaften. Eingesetzt wird es in sogenannten P-series fuels in einer Mischung aus MTHF, Ethanol, Butan und Pentan sowie langkettigen Alkanen. P-series fuels beinhalten bis zu 100% Biokraftstoffe. MTHF hat einen hohen Sauerstoffgehalt (20%) und eine ähnliche Oktanzahl verglichen mit Normalbenzin.

MTHF wird bei der katalytischen Hydrodeoxygenierung von Furfural hergestellt. Furfural ist ein heterozyklisches Aldehyd und ist nicht mischbar mit Benzin und Diesel und auch chemisch nicht stabil. Es ist eine wichtige Plattformchemikalie für die Synthese verschiedener Kraftstoffe und anderer Chemikalien. Furfural wird durch Dehydratisierung von Xylose aus Hemizellulose hergestellt (siehe Abbildung 36). [34][36]

Der gesamte Prozessweg der Herstellung von MTHF aus Hemizellulose ist in Abbildung 39 dargestellt.

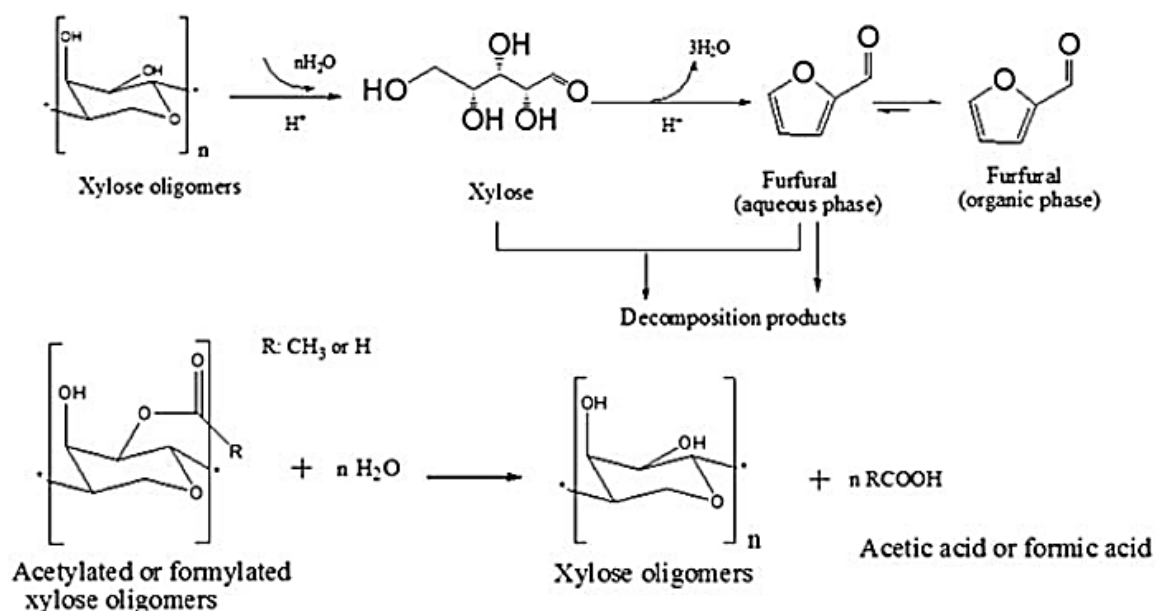


Abbildung 36: Gesamtreaktion der Furfuralherstellung aus Xylose [34]

In der Arbeit von G.W. Huber [34] wird ein Prozess zur Herstellung von Furfural aus Xylose entwickelt. In einem Zweizonen-Reaktor (Reaktor 1) findet zuerst die Hydrolyse von Xylose-Oligomeren (Xylan) statt und anschließend die Dehydratisierung zu Furfural und Nebenprodukten. Ein mit NaCl gesättigter Feedstrom mit Xylose wird dabei zusammen mit THF in den Reaktor geleitet, wobei sich die Produkte in der organischen Phase anreichern. HCl wird als Katalysator eingesetzt. Nach dem Reaktor werden die zwei Phasen in einem Dekanter getrennt. In drei Destillationsschritten werden aus der organischen Phase THF, Furfural und die Nebenprodukte Ameisensäure und Essigsäure abgetrennt. Entstehende Zersetzungsprodukte wie Humine sowie andere Nebenprodukte, die nicht spezifiziert werden können, werden über die Massenstromdifferenzen von bekannten Komponenten abgeschätzt. Die wässrige Phase wird als Abwasser abgeschieden. Es wird angenommen, dass die nicht näher spezifizierten Nebenprodukte und Humine sowie die Zusatzstoffe NaCl und HCl mit dem Abwasser ausgetragen werden.

Die Prozessdaten und Ausbeuten wurden auf den aus dem Organosolfaufschluss erhaltenen Hemizellulosestrom übertragen und so eine produzierbare Menge an Furfural abgeschätzt. Ebenso wurde der Verbrauch an Zusatzstoffen (HCL und NaCl) abgeschätzt. Im Anschluss an die Produktion von Furfural kann dieses zu 2-Methyltetrahydrofuran hydrodeoxygeniert werden. Ein möglicher Prozessweg wird in der Arbeit von Dong et al. [37] vorgestellt. In einem Zweizonen-Reaktor (Reaktor 2 in Abbildung 39) wird das Furfural umgesetzt, wobei geringe Mengen an 2-Methylfuran (MF) produziert werden (siehe Abbildung 37).

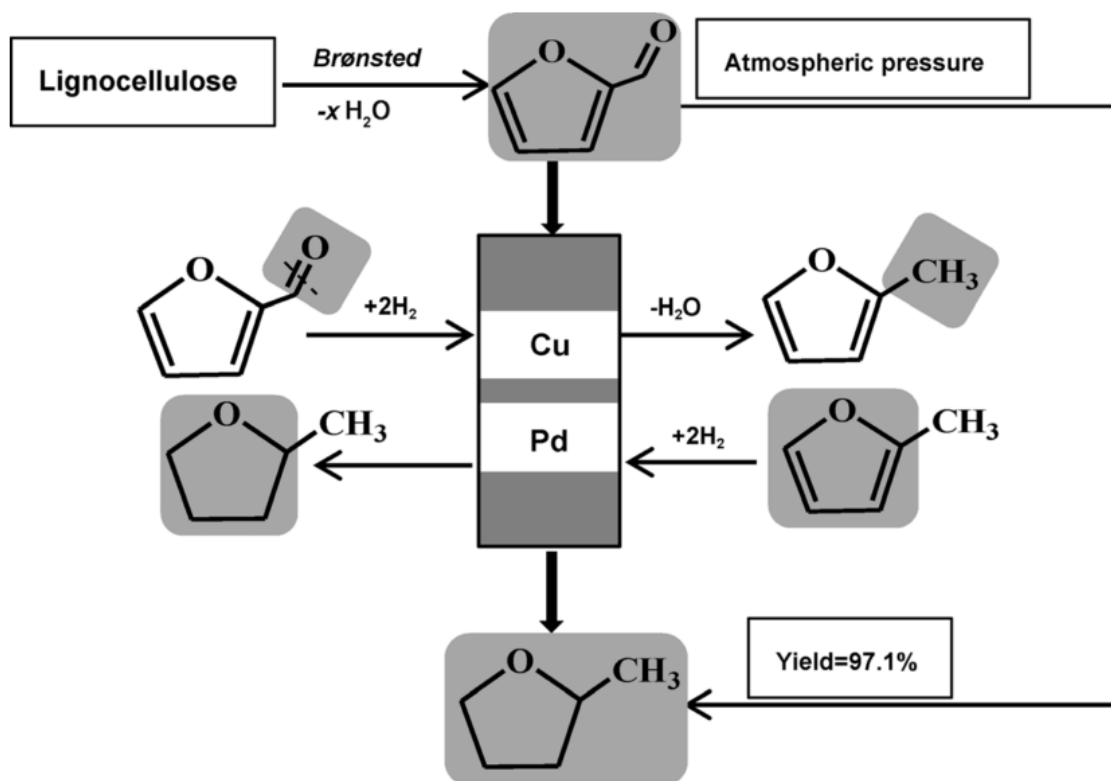


Abbildung 37: Ablauf der Umwandlung von Furfural zu 2-Methyltetrahydrofuran [37]

Die Reaktionsbedingungen für den höchsten Umsatz und die in Abbildung 38 gezeigte höchste Selektivität (97,1mol%) liegen bei 180°C und Atmosphärendruck. Die Selektivität von MF liegt bei 1,4mol%. Für die Simulation des Prozesses wurde die Bildung anderer Nebenprodukte vernachlässigt und die Selektivitäten von MTHF und MF zusammen auf 100% normiert. Die simulierte Selektivitäten liegen demnach bei 98,58mol% und 1,42mol% für MTHF und MF. Der stöchiometrische Wasserstoffverbrauch liegt bei etwa 808 kg/h. Der tatsächliche Wasserstoffeinsatz in den Reaktor wird mit 29 mol/mol_{Furfural} angegeben. Das entspricht 5.860 kg/h entspricht. Der verbleibende Überschuss wird in der Separation nach dem Reaktor zurückgewonnen und als Recyclestrom rückgeführt.

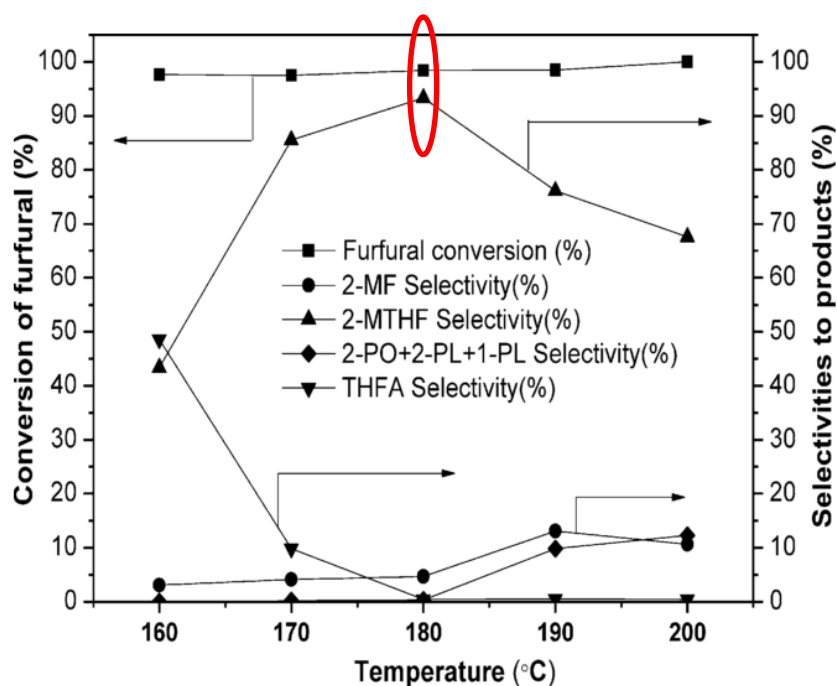


Abbildung 38: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität [37]

Der zweistufige Reaktor der Hydrodeoxygenierung ist mit unterschiedlichen Katalysatoren gefüllt. Die erste Stufe besteht aus $\text{Cu}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$, die zweite Stufe aus Pd/SiO_2 im Verhältnis von 1:2. Bei der späteren Auftrennung der Komponenten nach dem Reaktor stellt sich besonders der hohe Anteil an verbleibendem Wasserstoff als problematisch heraus. Um die Produkte aus dem Wasserstoff kondensieren zu können, muss eine Abkühlung auf -40°C vorgenommen werden. Nach einer Kondensation kann aus den flüssigen Komponenten in Destillation 4 das Reaktionswasser abgetrennt werden. Das als Nebenprodukt anfallende Methylfuran MF wird nicht weiter abgetrennt, da mit Destillation 4 bereits eine Produktreinheit von 97% erreicht wird. Die Bilanzen der zwei Prozessschritte sind in Tabelle 13 und Tabelle 14 zusammengefasst. Eine Umwandlung des im Furfuralstrom enthaltenen Restes von Essigsäure wurde vernachlässigt. Sowohl die Essigsäure, als auch die Abbauprodukte des Furfurals (vermutlich Humine) würden sich in Destillation 4 im Sumpf anreichern und den Produktstrom nicht beeinflussen.

Tabelle 13: Bilanz der Furfuralherstellung (Reaktor 1)

	Feed kg/h	Chemikalien Neu kg/h	Abwasser 1 kg/h	Furfural kg/h	Essigsäure kg/h	Ameisensäure kg/h
Ethanol	17603	0	17603	0	0	0
Wasser	163430	0	167183	0	0	0
Zellulose	0	0	0	0	0	0
Hemizellulose	13925	0	0	0	0	0
Glucose	2190	0	0	0	0	0
Xylose	7383	0	0	0	0	0
Furfural	561	0	284	9630	0	0
Andere	1374	0	3564	0	0	0
Essigsäure	0	0	501	58	4446	8
Ameisensäure	0	0	493	0	28	1029
Humine	0	0	1639	0	0	0
NaCl	0	9564	9564	0	0	0
HCl	0	8488	8488	0	0	0
THF	0	478	478	0	0	0
Summe	206467	18531	209799	9689	4474	1037
Summe Ein	224998					
Summe Aus	224998					

Tabelle 14: Bilanz der MTHF-Herstellung (Reaktor 2)

	Furfural kg/h	Wasserstoff Neu kg/h	MTHF kg/h	Abwasser 2 kg/h
Wasser	0	0	164	1643
Furfural	9630	0	0	0
Essigsäure	58	0	1	57
2-MTHF	0	0	8519	3
2-MF	0	0	110	0
H ₂	0	808	0	0
Summe	9689	808	8794	1702
Summe Ein	10497			
Summe Aus	10497			

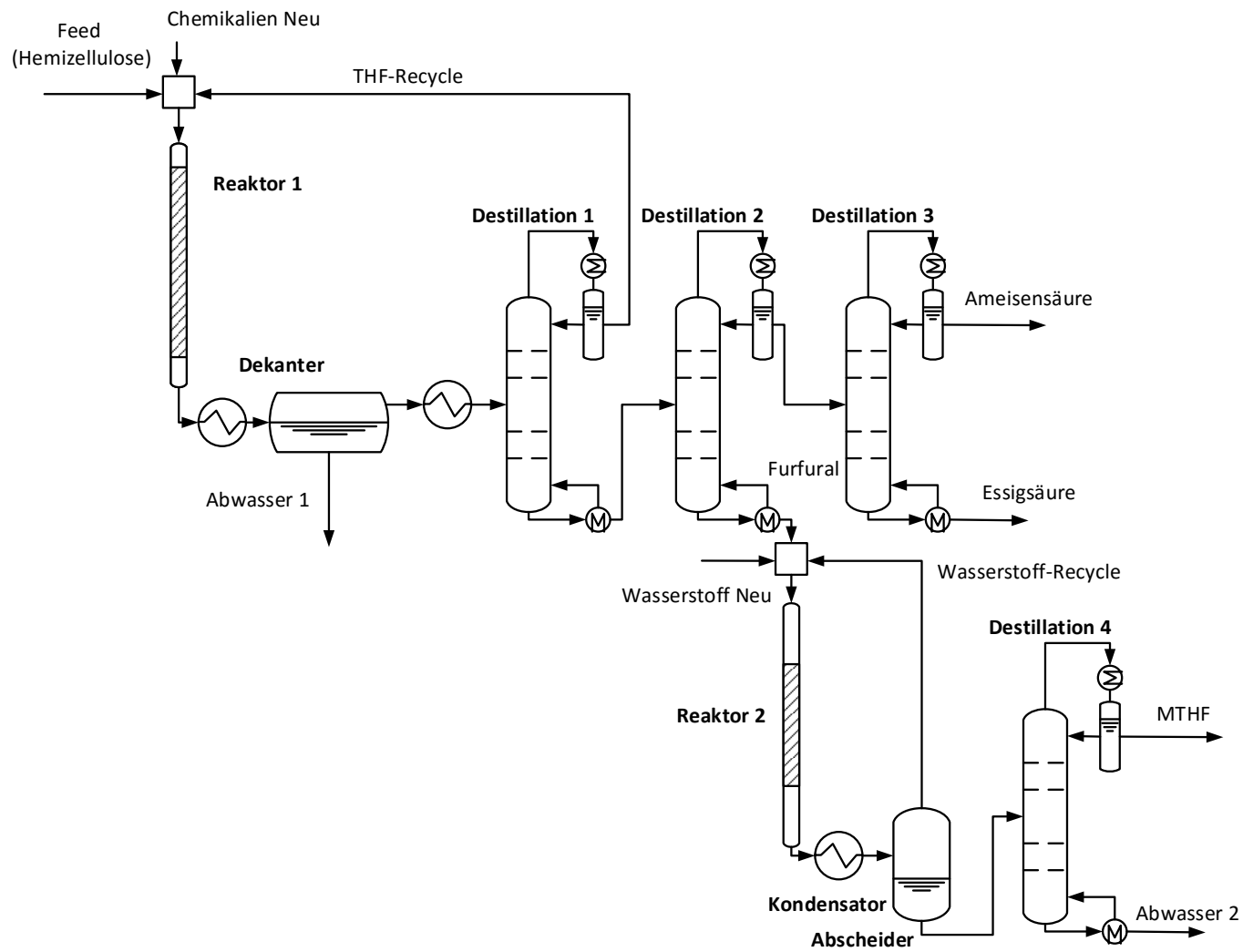


Abbildung 39: Produktion von 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) aus Hemizellulose

5.9 Herstellung von γ -Valerolacton (GVL)

γ -Valerolacton (GVL) ist ein vielversprechender Kraftstoffzusatz. Neueste Forschungen ermöglichen eine Produktion von GVL aus Kohlenhydraten oder direkt aus lignozellulöser Biomasse. [38]

Der gesamte Reaktionsweg von Biomasse zu GVL ist in Abbildung 40 dargestellt.

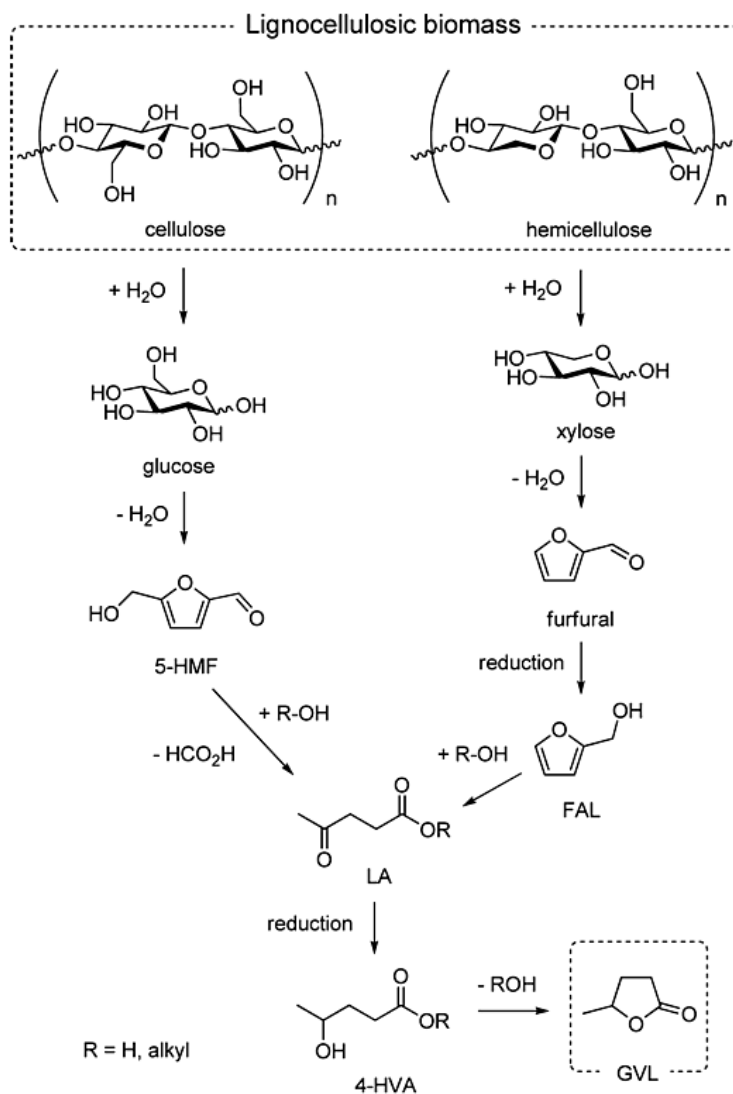


Abbildung 40: Reaktionsweg von Lignozellulose zu GVL [39]

Ein möglicher Produktionsweg wird in der Arbeit von Ding et al. [40] untersucht. Zellulose in wässriger Lösung wird als erstes zu Glucose hydrolysiert. Dies kann entweder durch saure Katalysatoren oder Enzymeinsatz geschehen. Die Glucose wird zu HMF dehydratisiert und dann äquimolar zu Levulinsäure LA, der Vorstufe von

GVL, und Ameisensäure umgesetzt. Für den Abbau von Zellulose bzw. bereits hydrolysiertes Glucose zu Levulinsäure wird ein saurer Katalysator verwendet. Hohe Reaktionstemperaturen bis 180°C und 8 bar Druck begünstigen die Ausbeute an Levulinsäure bei einem Zelluloseumsatz von über 95%. Für die Hydrierung zu GVL ist ein Ru/C Katalysator nötig. Um Levulinsäure mit großer Ausbeute zu GVL umsetzen zu können, ist ein Druck von mindestens 30 bar notwendig. Bei 50 bar geht der Restgehalt an Levulinsäure nach einer Reaktionszeit von 12 Stunden gegen 0. Die Ausbeute an GVL liegt mit 56,9% höher als die Ausbeute an Levulinsäure. Dieser Effekt ist auf Adsorptionsvorgänge von an der Katalysatoroberfläche zurückzuführen. [40]

Diese Prozessdaten können auf den aus der enzymatischen Hydrolyse in Abschnitt 5.4 erhaltenen Stoffstrom an Glucose übertragen werden. Es wird angenommen, dass Glucose und die bei der Hydrolyse verbliebene Zellulose, sowie Xylose und Reste von Hemizellulose gemäß Abbildung 40 gleichermaßen umgesetzt werden.

Im anschließenden Separationsprozess wird nach dem Abkühlen und Entspannen nach dem Reaktor zuerst die Wasserphase von der sich abscheidenden organischen Phase aus nahezu reinem γ -Valerolacton getrennt. Gleichzeitig wird der überschüssige Wasserstoff abgezogen und recycelt. Ameisensäure und Reststoffe verbleiben in der Wasserphase, zusammen mit einer nicht vernachlässigbaren Menge an GVL.

Das verbleibende GVL kann mit Mesitylen extraktiv entfernt werden. Mesitylen wird häufig in Extraktionsprozessen bei der Herstellung von biogenen Treibstoffen verwendet. Die Simulation des Trennprozesses hat ein gutes Extraktionsverhalten für die Abtrennung von GVL gezeigt. [41]

Eine anschließende Destillation trennt die organische Phase so auf, dass es sowohl im Destillat, als auch im Sumpfstrom nach einer Abkühlung erneut zu einer Phasentrennung kommt. Dabei scheidet sich nochmal Wasser ab. Die organischen Phasen werden wieder zusammengeführt und in Destillation 2 in das restliche γ -Valerolacton und Extraktionsmittel aufgetrennt. Das Extraktionsmittel wird auf diese Weise größtenteils recycelt. Die Bilanz des Prozesses ist in Tabelle 15 zusammengefasst.

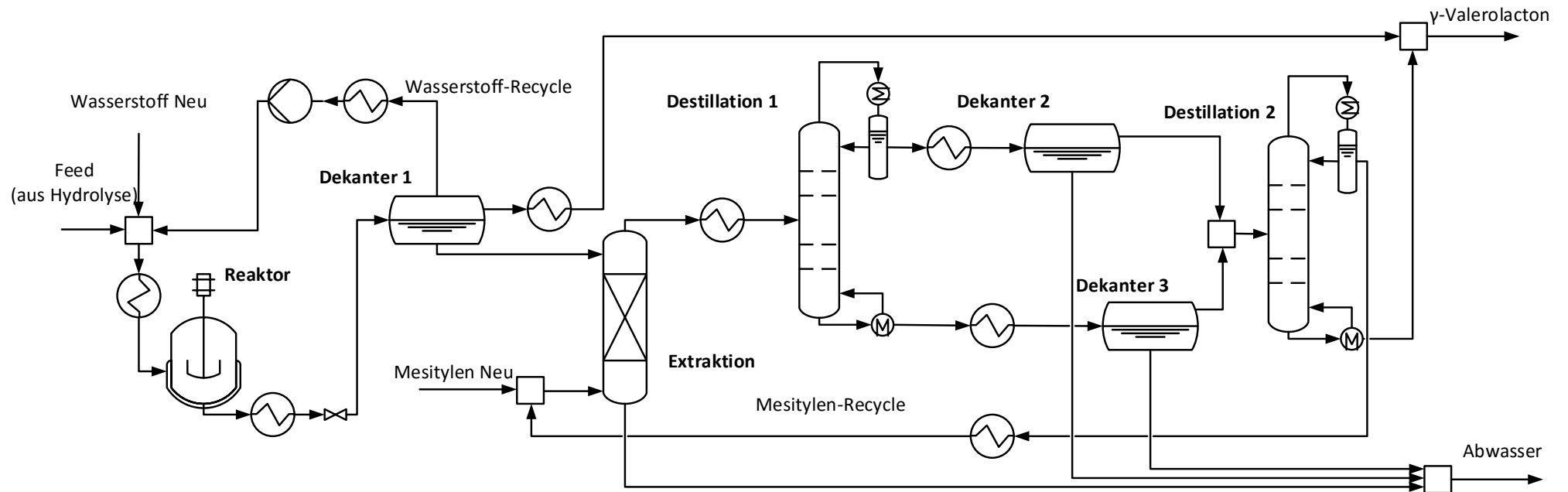


Abbildung 41: Produktion und Separation von γ -Valerolacton (GVL)

Tabelle 15: Bilanz der Herstellung von γ -Valerolacton (GLV)

	Feed kg/h	Wasserstoff Neu kg/h	Mesitylen Neu kg/h	γ -Valerolacton kg/h	Abwasser kg/h
Ethanol	734	0	0	0	734
Wasser	221163	0	0	216	229015
Zellulose	4070	0	0	0	203
Lignin	0	0	0	0	0
Hemizellulose	851	0	0	0	43
Glucose	40698	0	0	0	2035
Xylose	4407	0	0	0	220
Furfural	0	0	0	0	0
H ₂	0	354	0	0	3
Ameisensäure	0	0	0	15	7120
γ -Valerolacton	0	0	0	15456	63
Mesitylen	0	0	9	1	8
Andere	536	0	0	0	17681
Summe	272459	354	9	15688	257125
Summe Ein	272813				
Summe Aus	272813				

6 Bewertung

Die berechneten Massenbilanzen der im vorigen Kapitel beschriebenen Prozesse sind die Grundlage für die Bewertung der einzelnen Herstellungsverfahren. Die Bewertungspunkte sind:

- Energetische Kraftstoffeffizienz
- Prozessaufwand (Betriebskosten)
- Treibhausgaseinsparung
- Anlagenkosten

Im Vergleich zu anderen Arbeiten aus dem Projekt Oxy-Gen2 ([22][42][43]) ist es beim Komplettaufschluss der Biomasse und Aufteilung von Zellulose und Hemizellulose nicht möglich einen einzelnen Kraftstoff zu bewerten, da aus dem selben Aufschluss mehrere Kraftstoffe parallel produziert werden können und müssen. Es muss immer die Gesamtausbeute an Kraftstoffen, sowohl Stoffmenge als auch Energiemenge, als Summe der Produktion aus Zellulose und Hemizellulose betrachtet und in Folge dessen bewertet werden. Die einzige sinnvolle Möglichkeit einer Einzelbetrachtung ist die Bewertung aller zellulosebasierten Kraftstoffe bei gleichzeitiger thermischer Verwertung der Hemizellulosefraktion. Die bewertbaren Konstellationen sind in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Mögliche Gesamtprozesse als Bewertungskonstellationen

Gesamtprozess	Zellulose	Hemizellulose	NP für therm. Verw.
1	A, B	MTHF	H, FF, LG
2	A, DBE	MTHF	H, FF, LG, BU
3	DMF, MF	MTHF	FF, LG
4	GVL	MTHF	FF, LG
5	A, B	therm. Verw.	H, FF, LG
6	A, DBE	therm. Verw.	H, FF, LG, BU
7	DMF, MF	therm. Verw.	FF, LG
8	GVL	therm. Verw.	FF, LG

H, Wasserstoff, FF Furfural, LG Lignin, BU Buten

A Aceton, B Butanol, DBE Dibutylether, DMF 2,5-Dimethylfuran

MF 2-Methylfuran, GVL γ -Valerolacton, MTHF 2-Methyltetrahydrofuran

6.1 Energetischen Kraftstoffeffizienz

Die energetische Kraftstoffeffizienz beschreibt welche Energiemenge aus der eingesetzten Biomasse sich während den Prozessschritten in den Kraftstoff transferieren lässt.

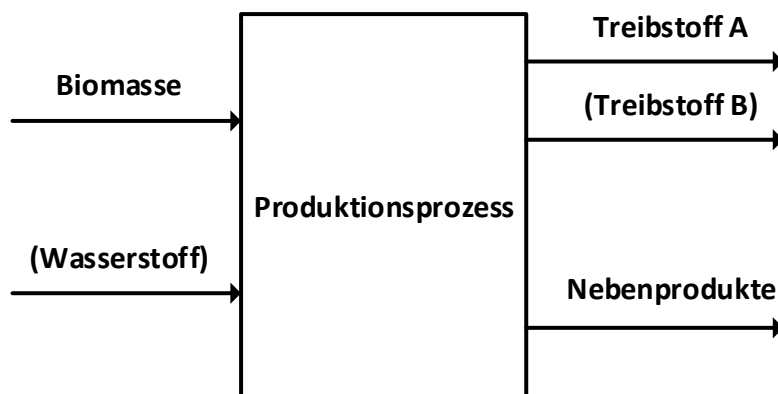


Abbildung 42: Blackboxmodell der Kraftstoffherstellung aus Biomasse

Abbildung 42 zeigt ein allgemeines Blackboxmodell der Kraftstoffherstellung. In die Bewertung eines Prozesses gehen dabei alle energetisch relevanten Ströme ein. Nebenprodukte, die prozessintern zur thermischen Verwertung genutzt werden, gehen nicht in die Berechnung ein, da diese Energie nicht real im Kraftstoff vorhanden ist. Organische Reste als Verunreinigungen in Abfallströmen werden vernachlässigt.

Tabelle 17: Relevante Heizwerte

Substanz	Heizwert MJ/kg
Miscanthus	17,6
Ethanol	26,8
Butanol	33,1
Aceton	28,6
Dibutylether	38,0
2-Methylfuran	31,2
2,5-Dimethylfuran	32,9
2-Methyltetrahydrofuran	32,0
γ -Valerolacton	27
Wasserstoff	120

Es lässt sich die energetische Kraftstoffeffizienz als Verhältnis des Energiegehaltes der eingetragenen Biomasse zum Energiegehalt der produzierten Kraftstoffe (abzüglich des Energiegehaltes von zugesetztem, nicht biogenen Wasserstoffes) berechnen. Die Energiemengen errechnen sich durch Multiplikation der eingesetzten bzw. produzierten Massenströmen mit den zugehörigen Heizwerten aus Tabelle 17.

$$\frac{m_{Biomasse} * HU_{Biomasse}}{m_A * HU_A + m_B * HU_B - m_{Wasserstoff} * HU_{Wasserstoff}} = \frac{MJ_{Biomasse}}{MJ_{Treibstoff}}$$

Formel 5: Energetische Kraftstoffeffizienz

Die Ergebnisse aus der Berechnung der energetischen Kraftstoffeffizienz sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass besonders bei Gesamtprozess 3 (DMF, MF, MTHF) die energetische Ausbeute aus der Biomasse am höchsten ist. Pro MJ Kraftstoff müssen 2,9 MJ aus Biomasse aufgewendet werden.

Die Gesamtprozesse 5 bis 8 weisen einen höheren Aufwand auf, da die in der Biomasse enthaltene Hemizellulose intern verwertet wird und diese Energie nicht in den Treibstoff transferiert wird.

Tabelle 18: Ergebnisse der energetischen Kraftstoffeffizienz

Gesamtprozess	energetische Kraftstoffeffizienz	
1	3,0	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
2	3,5	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
3	2,9	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
4	3,0	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
5	4,3	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
6	5,5	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
7	4,3	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}
8	4,5	MJ _{Miscanthus} /MJ _{Kraftstoff}

6.2 Prozessaufwand

Der Prozessaufwand und die damit verbundenen Betriebskosten setzen sich aus Rohstoffkosten, Energiekosten, Personalkosten und Wartungskosten zusammen und werden pro Tonne Kraftstoff berechnet.

6.2.1 Transport- und Rohstoffkosten

Im Zuge des Scale-Ups in Abschnitt 5.1 wurde die Anlagengröße so definiert, dass der Biomasseverbrauch 101,06 t/h (95,2 t_{atro}/h) beträgt. Für jedes Gesamtverfahren lässt sich ein spezifischer Verbrauch in Tonnen eingesetzter Biomasse (sowohl für trocken, als auch feucht) pro Tonne erzeugten Kraftstoffen definieren. Dieser Wert ist die Basis für die Berechnung der Transportkosten. Die Transportkosten werden mit den selben Annahmen wie in Abschnitt 6.3.3 ermittelt. 75% der Biomasse werden per LKW und 25% per Bahn auf einer mittleren Distanz von 93,75 km angeliefert. Der Preis für den LKW-Transport wird mit 0,24 €/($t_{\text{atro}} \cdot km$) angenommen und der Preis für den Transport per Bahn mit 0,04 €/($t \cdot km$). [22]

Damit lassen sich die Transportkosten der Biomasse auf die Menge an produzierten Kraftstoffen beziehen. Auch die Rohstoffkosten werden in Euro pro Tonne erzeugtem Kraftstoff umgerechnet. Tabelle 19 zeigt die der Berechnung zugrunde liegenden Rohstoffpreise. Die Preise aller Zusatzstoffe außer Miscanthus inkludieren bereits deren Transport.

Tabelle 19: Rohstoffpreise

Rohstoff	Rohstoffkosten €/t
Miscanthus	8
Wasserstoff	2500
Ethanol	743
THF	3115
Mesitylen	2670
HCl	191
NaCl	31

Je nach Mengenbedarf eines Prozesses lassen sich die Gesamtrohstoffkosten der Gesamtprozesse berechnen. Die Kosten für benötigte Rohstoffe und Biomassetransport sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Eine ausführliche Zusammenfassung aller benötigten Mengen findet sich im Anhang.

Tabelle 20: Berechnete Transportkosten und Rohstoffpreise

Gesamtprozess	Rohstoffkosten €/t_{Kraftstoff}	Transportkosten €/t_{Kraftstoff}
1	298,21	81,94
2	357,87	98,34
3	596,67	69,34
4	340,37	70,96
5	68,42	138,96
6	95,39	193,73
7	651,19	106,22
8	181,60	110,07

6.2.2 Energiekosten

In den Prozesssimulationen wurden die benötigten Energieströme ermittelt. Zur vereinfachten Abschätzung des Gesamtenergiebedarfs werden alle benötigten Energiemengen (z.B. Heizleistung) addiert. Alle anfallenden Abwärmeströme (beispielsweise aus Kondensatoren oder Kühlern) werden diesem Bedarf entgegengerechnet. Eine Wärmemenge die bei Kälteprozessen (Temperatur unter 25°C) abgeführt wird, wird allerdings als Aufwand gerechnet, da für die Abfuhr dieser Wärme Energie aufgewendet werden muss. Es wird angenommen, dass der Grad der internen Energieausnutzung 85% beträgt. [28]

Damit kann für jeden Prozess und jedes System der Nettobedarf an thermischer Energie berechnet werden. Für die Ermittlung der Brennstoffmenge bei Verbrennung von Steinkohle werden ein Kesselwirkungsgrad von 85% und ein Heizwert von 26,5 MJ/kg angenommen. [2][44] Der Kohlepreis wird mit 115 €/t inkl. Anlieferung angenommen. [45]

Der Energiegehalt von Nebenprodukten und Abfallströmen, die während des Prozesses anfallen und thermisch verwertet werden können, wird berücksichtigt, wodurch sich die energetisch äquivalente Menge an Kohle einsparen lässt. Aus dem errechneten effektiven Kohlebedarf lassen sich über den Kohlepreis die Kosten

errechnen. Diese werden auf die Gesamtmenge an produzierten Kraftstoffen bezogen, um den Energiepreis pro Tonne an Kraftstoffen zu erhalten. Nicht berücksichtigt ist die benötigte elektrische Energie. Die berechneten Kosten sind in der nachstehenden Tabelle dargestellt. Eine Auflistung der berücksichtigten Einzelenergieströme ist im Anhang beigelegt.

Tabelle 21: Ermittlung der Energiekosten je Tonne Kraftstoff

Gesamtprozess	Bedarf MW	Deckung_{intern} MW	Deckung_{intern} effektiv MW	Bedarf effektiv MW	Kohle effektiv kg/s	Energiekosten €/t_{Kraftstoff}
1	318	195	166	152	6,8	135
2	320	220	187	133	5,9	141
3	375	174	148	227	10,1	170
4	299	174	148	151	6,7	116
5	258	294	250	8	0,4	13
6	260	319	271	-11	0,0	0
7	315	274	233	83	3,7	95
8	240	274	233	7	0,3	8

Wie erwartet liegt der Verbrauch an Kohle bei den Gesamtprozessen mit Verbrennung von Hemizellulose (System 5-8) deutlich unter dem der Verfahren mit voller stofflicher Nutzung. Dies hat nicht nur Auswirkungen auf die Energiekosten, sondern später auch auf den CO₂ Ausstoß und damit auf die tatsächliche Einsparung an Treibhausgasemissionen. Außerdem ist anzumerken, dass laut vorliegenden Berechnungen der Energiebedarf in Gesamtprozess 6 (Aceton, Dibutylether) vollständig durch Verwertung vom Abfall- und Nebenprodukten, sowie der Hemizellulosefraktion gedeckt werden kann.

6.2.3 Personalkosten

Der Personalaufwand kann mit zwei Mitarbeitern je Unit Operation geschätzt werden. [22] Daraus ergeben sich folgende Mitarbeiteranzahlen für die aufgelisteten Prozesse:

Tabelle 22: Mitarbeiteranzahlen der Prozesse

Prozess	Arbeiter
Lager	2
Kocher	4
EtOH-Recovery	2
Wäscher	2
Hydrolyse	2
ABE-Fermentaion	2
ABE-Seperation	2
Dibutylether	2
Methyltetrahydrofuran	4
Dimethylfuran	2
γ -Valerolacton	2

Bei kontinuierlichem Fünfschichtbetrieb und einer Führungsperson ergeben sich für die einzelnen Gesamtverfahren die in Tabelle 24 gelisteten Anzahlen an Mitarbeitern. Laut Kollektivvertrag der chemischen Industrie (Stand 1.5. 2014) in Verwendungsgruppe IV gilt ein Monatsgehalt von 2909,24 € brutto in den ersten zwei Arbeitsjahren. Aufgrund von Lohnerhöhungen und Zulagen aus Schicht- und Durchfahrbetrieb kann ein durchschnittliches Monatsgehalt von 5000 € brutto veranschlagt werden. Die Personalkosten der chemischen Industrie gliedern sich wie in Tabelle 23 aufgeschlüsselt. Die jährlichen Personalkosten werden auf die Jahresproduktionsmenge bezogen, um die Kosten den Kraftstoffen direkt zurechnen zu können. [22]

Tabelle 23: Aufbau der Personalkosten

Personalkosten	
Pensionsversicherung	12,55 %
Unfallversicherung	1,3 %
Krankenversicherung	3,83 %
Arbeitslosenversicherung	3 %
Wohnbauförderung	0,5 %
Dienstgeberbeitrag	4,5 %
Mitarbeiter Vorsorgekasse	1,53 %
Zuschlag Dienstgeberbeitrag NÖ	0,4 %
Insolvenzentgeltsicherungszuschlag	0,45 %
Kommunalsteuer	3 %
2/12 Sonderzahlung	16,67 %
2/12 Sonderzahlung Lohnnebenkosten	5,09 %
Summe	52,82 %
Kollektivvertrag	2909,24 €
Mit Zulagen durchschnittlich	5000 €
Lohnnebenkosten	2641 €
Personalkosten/Jahr und Mitarbeiter	91692 €

Tabelle 24: Berechnung der kraftstoffspezifischen Personalkosten

Gesamtprozess	Arbeiter	Personalkosten €/a	Jahresproduktion t/a	€/t _{Kraftstoff}
1	101	9260892	166090	55,76
2	111	10177812	138402	73,54
3	91	8343972	196280	42,51
4	91	8343972	191802	43,50
5	81	7427052	97938	75,83
6	91	8343972	70250	118,78
7	71	6510132	128128	50,81
8	71	6510132	123650	52,65

6.2.4 Wartungskosten

Die jährlichen Wartungskosten für Chemie- und Raffinerieanlagen können mit 2-3% der Investitionskosten abgeschätzt werden. Diese Angabe wurde auf 2,5% gemittelt.

[22]

Die Aufschlüsselung der Anlagenkosten ist in Kapitel 6.4 erläutert. Die jährlichen Wartungskosten werden auf die Jahresproduktionsmenge bezogen, um die Kosten den Kraftstoffen zuweisen zu können.

Tabelle 25: Berechnete Wartungskosten

Gesamtprozess	Wartungskosten €/a	€/t_{Kraftstoff}
1	15645130	84
2	16585578	107
3	12442502	56
4	11721071	54
5	13658150	124
6	14598598	185
7	10455522	73
8	9734091	70

6.2.5 Endergebnis der Betriebskostenabschätzung

Die in den vorigen Abschnitten ermittelten Kosten pro Tonne Kraftstoff lassen sich zusammenfassen und ergeben gemeinsam die zu erwartenden Betriebskosten.

Tabelle 26: Berechnung der Betriebskosten

Gesamtprozess	Rohstoffe	Transport	Personal	Wartung	Energie	Summe €/t_{Kraftstoff}
1	298,21	81,94	55,76	83,83	134,78	654,53
2	357,87	98,34	73,54	106,65	140,93	777,33
3	596,67	69,34	42,51	56,42	169,79	934,72
4	340,37	70,96	43,50	54,39	115,71	624,93
5	68,42	138,96	75,83	124,12	12,62	419,96
6	95,39	193,73	118,78	184,95	0,00	592,85
7	651,19	106,22	50,81	72,63	95,03	975,87
8	181,60	110,07	52,65	70,06	8,43	422,81

Diese Betriebskosten berücksichtigen nicht die Kosten für Abwasserreinigung, Katalysatoren und elektrische Energie.

6.3 Treibhausgaseinsparung

Auf Basis der EU-Richtlinie zur Förderung erneuerbarer Energieträger (2009/28/EG) [46] kann eine Treibhausgaseinsparung berechnet werden. Es kann – wenn vorhanden – das Einsparungspotential gegenüber einem fossilen Kraftstoff aufgezeigt werden. Ziel ist es, ein CO₂-Äquivalent je Megajoule Biokraftstoff angeben zu können, welches sich mit dem CO₂-Äquivalent eines fossilen Kraftstoffes vergleichen lässt.

6.3.1 Berechnungsmethode nach EU Richtlinie (2009/28/EG)

Um einen Biokraftstoff bewerten zu können, müssen zunächst seine gesamten Treibhausgasemissionen als CO₂-Äquivalent erfasst werden. Die EU-Richtlinie sieht folgende Berechnung vor:

$$E = e_c + e_l + e_p + e_{td} + e_u + e_{sca} + e_{ccr} + e_{ee}$$

Formel 6: Gesamte Treibhausgasemission

E =	Gesamtemission bei Verwendung des Kraftstoffes
e _c =	Emission bei Gewinnung oder Anbau der Rohstoffe
e _l =	auf das Jahr umgerechnete Emission durch Kohlenstoffbestandsänderung infolge von Landnutzungsänderungen (land use change)
e _p =	Emission bei Verarbeitung
e _{td} =	Emission bei Transport und Vertrieb
e _u =	Emission bei Nutzung des Kraftstoffes
e _{sca} =	Emissionseinsparung durch Akkumulation von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung
e _{ccs} =	Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologischer Speicherung von Kohlendioxid
e _{ccr} =	Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid
e _{ee} =	Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung

Bei der Berechnung werden folgende Annahmen getroffen:

- Vernachlässigung der auf das Jahr umgerechnete Emission durch Kohlenstoffbestandsänderung infolge von Landnutzungsänderungen (land use change)
- Keine Emissionseinsparung durch Akkumulation von Kohlenstoff im Boden infolge besserer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung
- Keine Emissionseinsparung durch Abscheidung und geologischer Speicherung von Kohlendioxid
- Keine Emissionseinsparung durch Abscheidung und Ersetzung von Kohlendioxid
- Keine Emissionseinsparung durch überschüssige Elektrizität aus Kraft-Wärme-Kopplung
- Vernachlässigung der Emissionen „grauen Energie“ der Herstellung der Anlagen und Ausrüstung
- Umrechnung anderer Gase in CO₂-Äquivalent mit folgender Gewichtung:
CO₂: 1
N₂O: 296
CH₄: 23
- Die Einsparung an Treibhausgasen berechnet sich aus der Differenz der Emission bei Verwendung eines fossilen Kraftstoffs zur Emission bei Verwendung eines Biokraftstoffes

$$\text{Einsparung} = (E_F - E_B) / E_F$$

Formel 7: Berechnung der Treibhausgaseinsparung

E_B = Gesamtemission bei der Verwendung eines Biokraftstoffs oder flüssigen Biobrennstoffs

E_F = Gesamtemissionen des fossilen Vergleichskraftstoffs, der Vergleichswert beträgt 83,8 gCO_{2,eq}/MJ (entspricht Diesel nach Definition des EU-Projektes Biograce [44]) Für die Berechnung der Treibhausgasemissionen ergibt sich daher folgende vereinfachte Form:

$$E = e_c + e_p + e_{td} + e_u$$

Formel 8: Vereinfachte Berechnung der Gesamtemission

6.3.2 Emission bei Kultivierung und Ernte

Für Kraftstoffe aus Biomasse ist es wichtig, die CO₂-Emissionen während des Anbaus und der Ernte zu berücksichtigen. Lewandowski et al. geben in ihrer Arbeit [21] eine detaillierte Aufschlüsselung über anfallende Emissionen beim Anbau von Miscanthus an. Folgende Punkte wurden für die Abschätzung der Emission bei Anbau und Ernte übernommen:

Tabelle 27: Emission beim Anbau von Miscanthus

Arbeit	CO _{2,eq} /kg _{atro}
Vorbereitung des Feldes	0,4
Zucht und Vermehrung der Pflanzen	12,3
Transport der Pflanzen	0,3
Aussetzen der Pflanzen	0,5
Düngerproduktion	25,3
Transport des Düngers	4,3
Düngen	1,4
Kontrolle	0,4
Bewässerung	1,4
N ₂ O Emission des Bodens	22,5
Ernte	8,6
Räumung des Feldes	0,6
Summe	78,0

Es ergibt sich eine Summe von 78,0 Gramm CO_{2,eq} je kg Trockenmasse. Multipliziert mit der eingesetzten Menge an Trockenmasse (95.198,5 kg/h) ergibt sich die stündlich anfallende Menge an CO_{2,eq}. Diesen Wert kann man auf die stündlich an Kraftstoffen produzierte Energiemenge jedes Gesamtverfahrens beziehen, um die Emission je Megajoule Kraftstoff angeben zu können. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 28: Treibhausgasemission je Megajoule Kraftstoff durch Biomasseanbau und Ernte

Gesamtprozess	gCO _{2,eq} /MJ _{Kraftstoff}
1	15,2
2	12,8
3	9,3
4	10,8
5	18,9
6	24,2
7	14,2
8	17,8

6.3.3 Emission durch Transport

Für den Transport von Biomasse wurde für das FFG-Projekt Oxy-Gen2 eine Situationsannahme getroffen, um alle Arbeiten miteinander vergleichen zu können. Der Verteilungsschlüssel der Transportwege lautet wie folgt:

- 25% aus 25 km Entfernung
- 25% aus 50 km Entfernung
- 25% aus 100 km Entfernung
- 25% aus 200 km Entfernung

Dies entspricht einer gemittelten einfachen Transportdistanz von 93,75 km. Zu berücksichtigen sind auch die Leerfahrten, daher muss für die CO₂ Emission eine Distanz von 187,5 km angenommen werden. Außerdem wird angenommen, dass 25% die Biomasse mit der Bahn und 75% mit LKW transportiert werden. Der produzierte Kraftstoff soll 150 km per Tankcluster zu Füllstationen transportiert werden. [22]

Das CO₂-Äquivalent für den LKW-Transport liegt bei 87,64 g/MJ (Diesel) wobei der Energieaufwand mit 0,94 MJ/tkm angenommen wird. Für den Bahntransport gilt ein CO₂-Äquivalent von 127,65 g/MJ (Elektrizität Mittelspannung) und ein Energieaufwand von 0,21 MJ/tkm. Das CO₂-Äquivalent für den Kraftstofftransport per Tanklaster liegt bei 87,67 (Diesel), wobei ein Energieaufwand von 1,01 MJ/tkm angenommen wird. Alle Annahmen basieren auf der Datenbank des EU-Projektes Biograce. [44]

Es lässt sich für jeden Transport eine CO₂ Emission in g/tkm berechnen. Multipliziert mit der Transportdistanz und der zu transportierenden Masse (bei Bahn und LKW das Gewicht der Biomasse, bei Transport mit Tanklaster das Gewicht der produzierten Kraftstoffe) erhält man als Summe eine Gesamtemission, die sich wieder auf den Energiegehalt der produzierten Treibstoffe beziehen lässt. Die Ergebnisse nach Gewichtung von LKW und Bahntransport sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 29: Transportbedingte Emissionen der Biomasse und Produkte in gCO_{2,eq}/MJ_{Kraftstoff}

Gesamtprozess	LKW Zulieferung	Bahn Zulieferung	Tanklaster	Summe gCO _{2,eq} /MJ _{Kraftstoff}
1	2,4	0,3	0,6	3,22
2	2,0	0,2	0,4	2,64
3	1,5	0,2	0,4	2,04
4	1,7	0,2	0,5	2,34
5	3,0	0,3	0,4	3,72
6	3,8	0,4	0,4	4,62
7	2,2	0,2	0,4	2,88
8	2,8	0,3	0,5	3,60

In diesem Ergebnis sind die Emissionen durch den Transport anderer Roh- und Zusatzstoffe vernachlässigt.

6.3.4 Prozessbedingte Emissionen

Die prozessbedingten Emissionen können über den in Abschnitt 6.2.2 ermittelten Energiebedarf und über den Wasserstoffbedarf abgeschätzt werden.

Für die berechneten Mengen an Steinkohle wird in Biograce ein spezifisches CO₂-Äquivalent von 111,3 g/MJ bei einem Energiegehalt von 26,5 MJ/kg angenommen, was 2.948,9 gCO₂/kg_{Kohle} entspricht. Das CO₂-Äquivalent für Wasserstoff beträgt 87,3 g/MJ bei einem Energiegehalt von 120 MJ/kg. Damit entspricht das CO₂-Äquivalent für Wasserstoff 10.474,7 gCO₂/kg_{Wasserstoff}. Es wird nur der stöchiometrisch umgesetzte Wasserstoff berücksichtigt. Bei der ABE-Fermentation entstehende Mengen an CO₂ werden nicht berücksichtigt, da diese zu 100% biogenen Ursprunges sind und nicht aus fossilen Beständen freigesetzt werden.

Tabelle 30: CO₂ Emission der Prozesse

Gesamtprozess	gCO _{2,Kohle} /s	gCO _{2,Wasserstoff} /s	Produktion MJ _{Kraftstoff} /s	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}
1	19932,11	2352,38	135,92	163,95
2	17367,03	2352,38	160,83	122,61
3	29672,11	4170,54	221,28	152,94
4	19759,78	3373,67	191,65	120,71
5	1100,71	0,00	108,98	10,10
6	0,00	0,00	85,11	0,00
7	10840,70	3149,25	145,56	96,11
8	928,37	1021,28	115,92	16,82

In Gesamtprozess 6 (Herstellung von Aceton und DBE, Verbrennung der Hemizellulose) wird weder Wasserstoff benötigt, noch Kohle, da der Energiebedarf durch Verbrennung von Neben- und Abfallprodukten gedeckt wird. Nicht berücksichtigt ist der zusätzliche Kohlebedarf für Bereitstellung elektrischer Energie.

6.3.5 Endergebnis der Treibhausgaseinsparung

Die Emissionswerte aus Kultivierung und Ernte, Transport, und Prozess können zu einem Endergebnis zusammengefasst werden. Als Vergleichswert dient, wie in 6.3.1 erwähnt, das CO₂-Äquivalent bei der Verwendung von Diesel mit 87,64 gCO_{2,eq}/MJ.

Tabelle 31: Endergebnis der Abschätzung der Treibhausgaseinsparung

Gesamtprozess	Prozess	Kultivierung	Transport	Summe	Einsparung %
	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	
1	163,95	15,17	3,22	182,34	-108%
2	122,61	12,82	2,64	138,07	-58%
3	152,94	9,32	2,04	164,29	-87%
4	120,71	10,76	2,34	133,81	-53%
5	10,10	18,92	3,72	32,74	63%
6	0,00	24,23	4,62	28,84	67%
7	96,11	14,16	2,88	113,16	-29%
8	16,82	17,79	3,60	38,21	56%

Es zeigt sich, dass bei den Gesamtprozessen 5, 6 und 8 ein Einsparungspotential gegenüber der Verwendung von Diesel möglich ist. Das heißt, dass es aus umwelttechnischer Sicht sinnvoll ist, die Hemizellulose thermisch zu verwerten um den Energiebedarf der gezeigten Prozesse zu decken.

Ein detaillierter Vergleich am Beispiel von Gesamtprozess 1 und 5 ist in Tabelle 32 und Tabelle 33 gezeigt. Vorallem die thermische Verwertung der Hemizellulosefraktion ist ausschlaggebend für die Reduzierung der prozessbedingten CO₂-Emissionen. Allerdings wird dadurch die produzierte Energiemenge an Kraftstoffen von 135,6 auf 109 MJ/s herabgesetzt. Die Aufschlüsselungen für alle anderen Gesamtprozesse sind im Anhang beigefügt.

Tabelle 32: CO₂ Emission von Gesamtprozess 1

	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	197	10,3	30314		
ABE	23	1,2	3519		
MTHF	51	2,6	7788	0,2	2352
Nebenprodukte	166	7,4	21689		
Summe Energie	104,6	kW			
Summe Kohle	6,8	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,2	kg/s			
Summe CO₂ Prozess	22284,5	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	135,9	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO₂ Prozess	164,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	90%		
CO₂ Kultivierung	15,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	8%		
CO₂ Transport	3,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	2%		
Summe CO₂	182,3	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

Tabelle 33: CO₂ Emission von Gesamtprozess 5

	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
ABE	27	1,2	3519		
		0,0	0		
Nebenprodukte	250	11,1	32732		
Summe Energie	8,4	kW			
Summe Kohle	0,4	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,0	kg/s			
Summe CO₂ Prozess	1100,7	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	109,0	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO₂ Prozess	10,1	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO₂ Kultivierung	18,9	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO₂ Transport	3,7	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO₂	32,7	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

6.4 Abschätzung der Anlagenkosten

Die Abschätzung der Anlagenkosten stellt einen großen Teil dieser Arbeit dar. In den folgenden Abschnitten soll anhand von Beispielen gezeigt werden, wie Anlagenkosten bzw. deren Größenordnung für die komplexen Herstellungsprozesse abgeschätzt werden können. Für alle Umrechnungen zwischen Dollar und Euro wird ein Kurs von 0,89 €/€ angenommen. [22]

6.4.1 Methoden der Anlagenkostenberechnung

Zur Abschätzung der Anlagenkosten gibt es je nach Zugangsweise und vorliegender Daten verschiedene Möglichkeiten. Sind Anlagenkosten von vergleichbaren Betrieben bekannt, lassen sich die Kosten für eine Neuanlage in unterschiedlicher Kapazität unter Berücksichtigung von Preisdegressionen abschätzen.

Eine gängige Methode ist die Kostenabschätzung von Hauptpositionen, also den wichtigsten und größten Prozesselementen und Berücksichtigung von Nebenpositionen mit etwa 20% der der Hauptpositionen. Um den gesamten Kapitalbedarf zu erhalten, wird die Summe aus Haupt- und Nebenpositionen noch mit einem sogenannten Globalfaktor multipliziert. Der Globalfaktor berücksichtigt die Kosten für Stahlkonstruktion, Fundament, Montage, Rohrleitungen, elektrische Installationen, sowie Gebäude und Hilfsbetriebe. Der Globalfaktor für Chemieanlagen kann mit 4,5-4,74 angenommen werden. Da die gezeigten Prozesse zum Großteil destillative Trennprozesse sind, wird für die Berechnung der Anlagenkosten der Globalfaktor für Destillationsanlagen mit 2,8 angenommen. [47][22] Das entspricht der Größenordnung der Zuschlagsfaktoren in der NREL Studie „*Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol*“ von Humminbird et al. [26], in der anstatt eines Globalfaktors jedes Prozesselement einen eigenen Zuschlagsfaktor erhält.

Es wird ein gängiger Zuschlagssatz für Nebenpositionen von 15% für Wärmetauscher und 10% für Pumpen, basierend auf den Kosten der zentralen Prozesskomponenten, definiert. [22]

Zur Abschätzung der zentralen Prozesskomponenten gibt es mehrere Publikationen wie die Bücher *Chemical Engineering – Process Design and Economics* von P.T.

Vasudevan [27] oder *Fluidverfahrenstechnik* von R. Gödecke [29]. Hier werden für bestimmte Prozess- oder Apparatekomponenten Preiskorrelationen angegeben. Dabei werden die Kosten der Komponente über einer aussagekräftigen Kenngröße aufgetragen. Spezielle Ausführungen und verschiedene Materialien werden mit Zuschlagsfaktoren berücksichtigt. Gleiches gilt für verschiedene Temperatur- und/oder Druckniveaus. Die Ungenauigkeit solcher Schätzmethode liegt bei diesen ersten Abschätzungen zwischen +50 und -30%. [27]

Mit Hilfe des Chemical Plant Cost Index (CPI) lassen sich Daten aus unterschiedlichen Jahren anpassen. Der Index spiegelt sozusagen die wirtschaftliche Preissteigerung wieder. Der Verlauf des CPI ist in Abbildung 43 gezeigt. Als aktuellster frei zugänglicher Wert kann der CPI von 2014 mit 579,8 angegeben werden. Eine Kostenaktualisierung per CPI sieht wie folgt aus.

$$\text{Preis}_{\text{Jahr B}} = \text{Preis}_{\text{Jahr A}} * \frac{\text{CPI}_{\text{B}}}{\text{CPI}_{\text{A}}}$$

Formel 9: Kostenanpassung über den Chemical Plant Cost Index

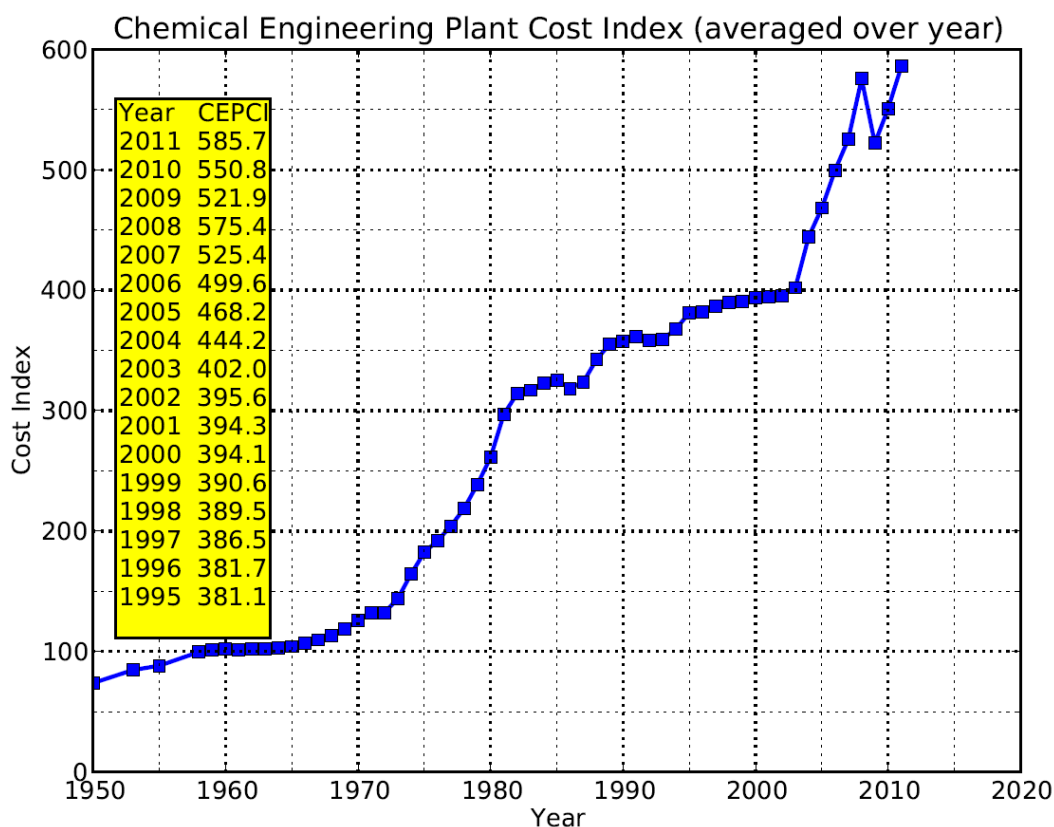


Abbildung 43: Verlauf des Chemical Plant Cost Index [48]

Aus der Literatur können Daten ergänzend zur Ermittlung der Kosten für Destillationskolonnen (inkl. Sumpfvverdampfer und Kondensator), Verdampfer, Wäscher und großer Prozessbehälter wie Kocher entnommen werden. In den folgenden Abschnitten soll der Berechnungsablauf dieser Hauptkomponenten demonstriert werden. Als Material wird für alle Komponenten die mit Säuren in Kontakt kommen können Edelstahl angenommen. Alle anderen Komponenten können als schwarzer Stahl angenommen werden. [32]

6.4.2 Kocher für Organosolvaufschluss

Zunächst wurde die Anzahl der benötigten Kocher bestimmt. Die Dichte von Miscanthus kann mit 110 kg/m^3 angenommen werden. [2] Zusammen mit den Lösungsmitteln ergibt sich ein eingehender Volumenstrom von etwa $1.437 \text{ m}^3/\text{h}$. Das Kochervolumen wird auf 350 m^3 festgelegt. Dies entspricht einer gängigen Größe für den Holzaufschluss in der Papier- und Zellstoffindustrie. Die Befülldauer mit Feststoff und Flüssigkeiten wird mit 85 Minuten angenommen. [49] Die Kochzeit beträgt 90 Minuten und um den Massenstrom aufrecht zu erhalten muss ein Kocher nach dem Kochvorgang in 14,6 Minuten abgepumpt werden. Die Gesamtdauer eines Kochereinsatzes beträgt demnach 189,6 Minuten. An einem Tag (1440 min) können mit einem Kocher 7,6 Einsätze gefahren werden. Um den angegebenen Volumenstrom aufnehmen zu können werden 4,1 Kocher pro Stunde benötigt, was etwa 98,6 Kochvorgängen am Tag entspricht. Es werden daher mindestens 13 Kocher benötigt. 350 m^3 entsprechen einem zylindrischen Behälter mit einem Durchmesser von 4 m bei einer Höhe von 27,9 m. Für Prozessbehälter können mit Abbildung 44 die Basiskosten abgeschätzt werden. Für einen Behälter mit den angegebenen Maßen betragen diese etwa 150.000 \$. Der Druckfaktor für einen Prozessdruck von 10 bar liegt bei 1,5. Der Materialfaktor für Edelstahl beträgt 4. Die Daten stammen aus dem Jahr 2004, ein CPI von 400 ist gegeben. Nach Berücksichtigung aller Zuschlagsfaktoren und der Anpassung durch den CPI für 2014 kann ein Einzelpreis pro Kocher mit 2.826.525 \$ abgeschätzt werden. Für 13 Kocher beträgt der geschätzte Komponentenpreis (ohne Globalfaktor) 36.744.825 \$ ohne Heizung.

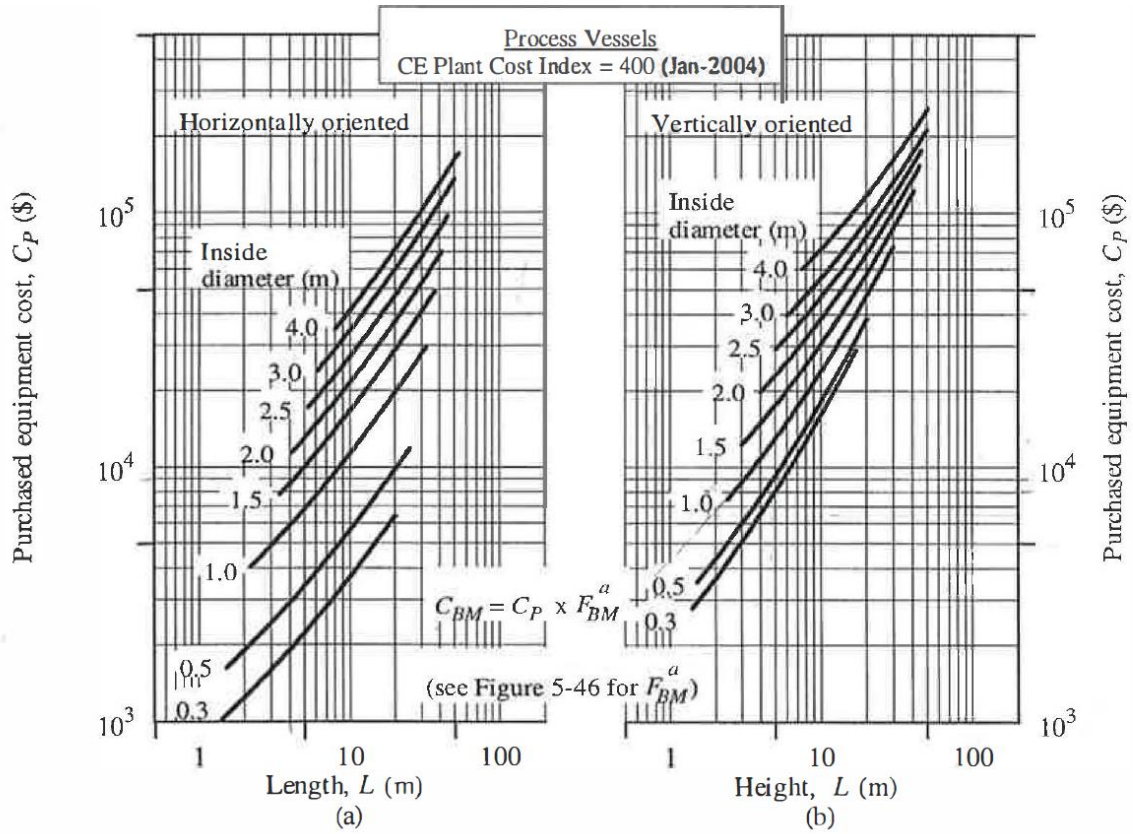


Abbildung 44: Kostenabschätzung für Prozessbehälter [27]

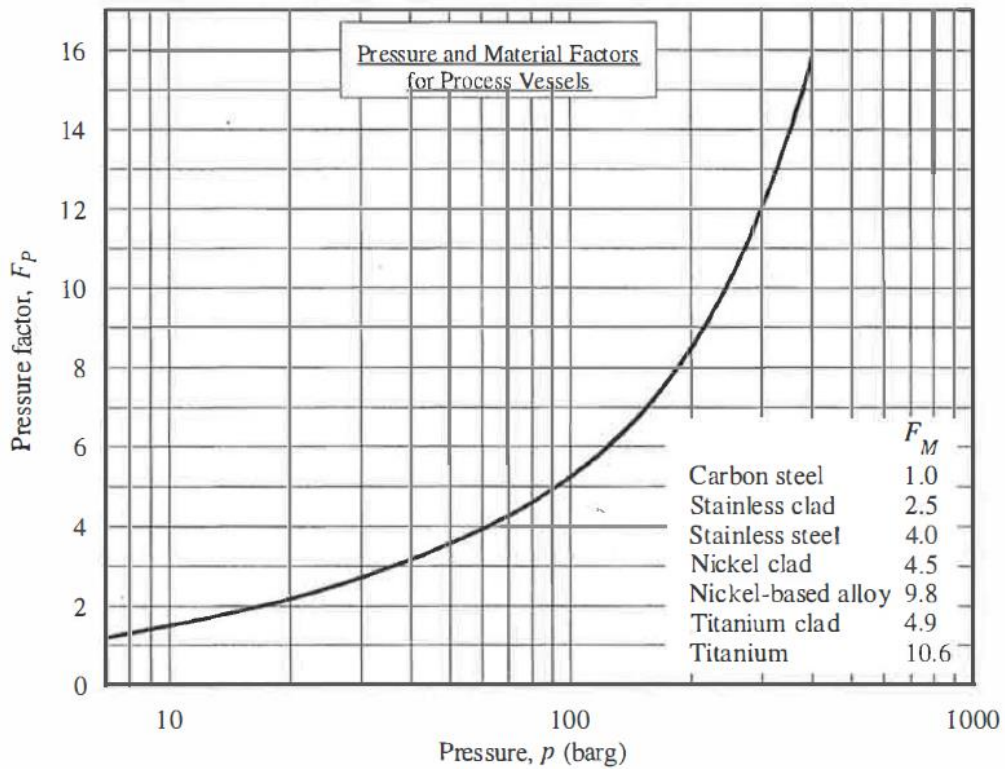


Abbildung 45: Zuschlagsfaktoren für Druck und Material [27]

6.4.3 Verdampfer im Organosolvprozess

Für die Kostenabschätzung von Verdampfern ist die Verdampferfläche die aussagekräftige Größe. Mit Hilfe des Short-Cut Equipment Designs wurde ein Steigfilmverdampfer als Bauart ausgewählt. Besonders die Eignung für hohe Durchsätze, als auch die Eignung für mehrstufige Anwendungen sprechen dafür. [27] Eine Eignung für die Eindampfung von Zuckerlösungen bzw. Ablaugen aus Aufschlüssen wird explizit erwähnt. [27][29] Die Basiskosten können über die Preiskorrelation in Abbildung 46 abgeschätzt werden.

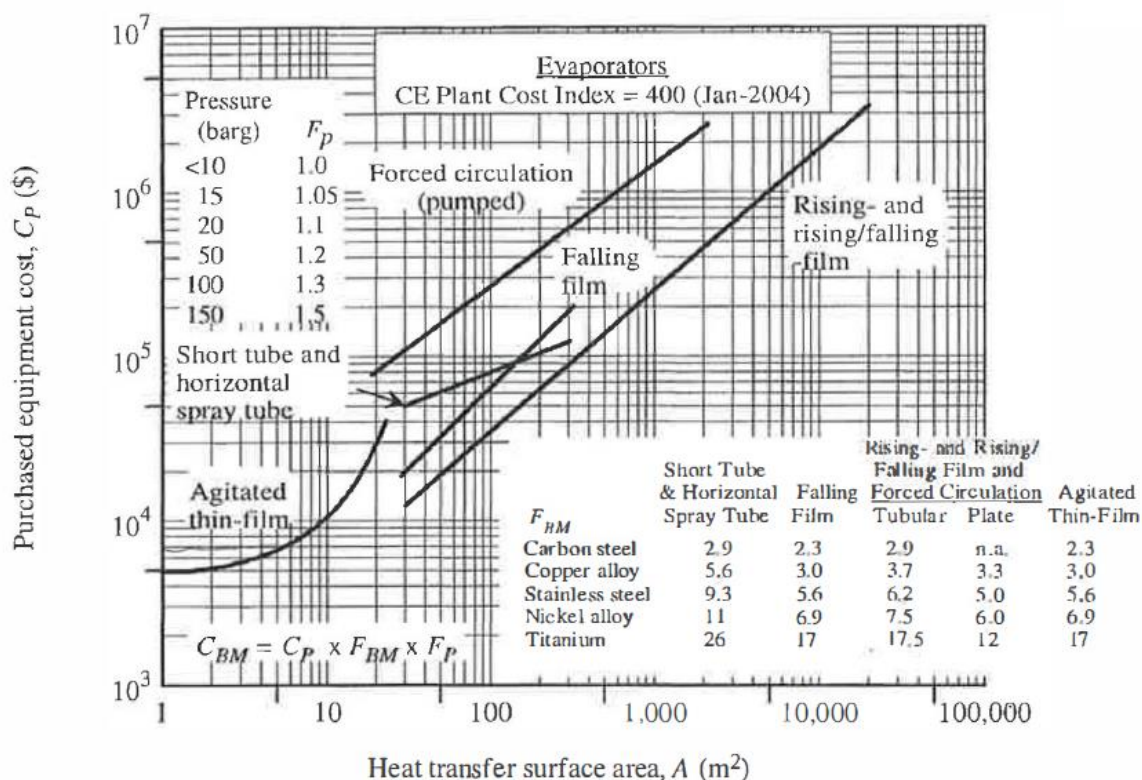


Abbildung 46: Kostenabschätzung für Verdampfer [27]

Um eine Abschätzung treffen zu können ist es notwendig, die Wärmeaustauschfläche zu ermitteln. Der benötigte Wärmestrom Q [W] eines Verdampfers kann aus den Prozesssimulationen entnommen werden. Über die Wärmestromdichte q [W/m²] kann die benötigte Fläche berechnet werden.

Es gilt:

$$A = \frac{\dot{Q}}{q} \text{ mit } q = k \cdot \Delta T$$

Formel 10: Berechnung der Wärmeübertragungsfläche

Der Wärmedurchgangskoeffizient k [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$] wird in der Literatur für Fallfilmverdampfer mit bis zu $3000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ angegeben. [27][50] Als Mittelwert kann k mit $1500 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ angenommen werden und ergibt bei einer angenommenen mittleren Temperaturdifferenz von 10 K eine Wärmestromdichte von $15 \text{ kW}/\text{m}^2$. Für eine erste einschätzende Berechnung soll laut dem Buch Fluidverfahrenstechnik q ebenfalls mit $15 \text{ kW}/\text{m}^2$ angenommen werden. [29] Als Material wurde Edelstahl gewählt. Die ermittelten Komponentenpreise für Verdampfer werden in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Abgeschätzte Kosten für Verdampfer

Name	Position	Fläche m^2	Basiskosten \$	Komponentenpreis \$
Verdampfer 1	Organosolv EtOH-Recover	4222	900000	3849603
Verdampfer 2	Organosolv EtOH-Recover	2721	600000	2566402
Verdampfer 3	Organosolv EtOH-Recover	1503	350000	1497068
Verdampfer 4	Organosolv EtOH-Recover	6389	1200000	5132804
Verdampfer 2	Aufreinigung Filtrat 2	4492	900000	3849603

6.4.4 Zellulosewäscher

Bei der Wäsche von Zellulose werden häufig Trommelwäscher eingesetzt. [51] Ein Stoffauflauf bringt die Zellulose auf eine Trommel, wo diese mit Waschflüssigkeit durchspült wird. Das Filtrat wird nach innen abgezogen. Die gewaschene Zellulose wird von der Trommel abgehoben und im Repulper wieder mit Flüssigkeit vermischt (siehe Abbildung 47).

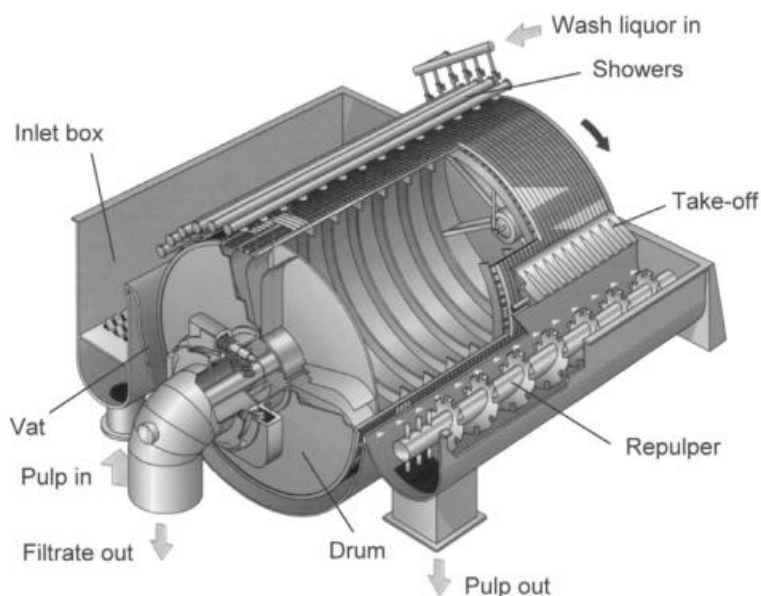


Abbildung 47: Trommelwäscher [9]

Da speziell für Trommelwäscher keine Kostenkorrelationen verfügbar sind, wurden die Wäscher über die Kosten von bauähnlichen Trommelfiltern abgeschätzt. Große Trommelfilter können bis zu $0,2 \text{ kg/m}^2$ an Feststoff (Trockenmasse) bearbeiten und haben eine Filterfläche von bis zu 20 m^2 . [27]

Die Trockenmasse in der Feststofffraktion nach dem Aufschluss beträgt etwa $15,5 \text{ kg/s}$. Es ist daher eine GesamtfILTERfläche von $77,6 \text{ m}^2$ notwendig. Da sich zwischen Waschstufe 1 und 2 der Feststoffgehalt nur minimal ändert, wird diese Gesamtfläche auch für die zweite Waschstufe angenommen. Pro Stufe werden fünf parallele Wäscher angenommen. Die effektive Filterfläche beträgt damit $15,5 \text{ m}^2$, was auch der Maximalfläche in der Kostenkorrelation entspricht.

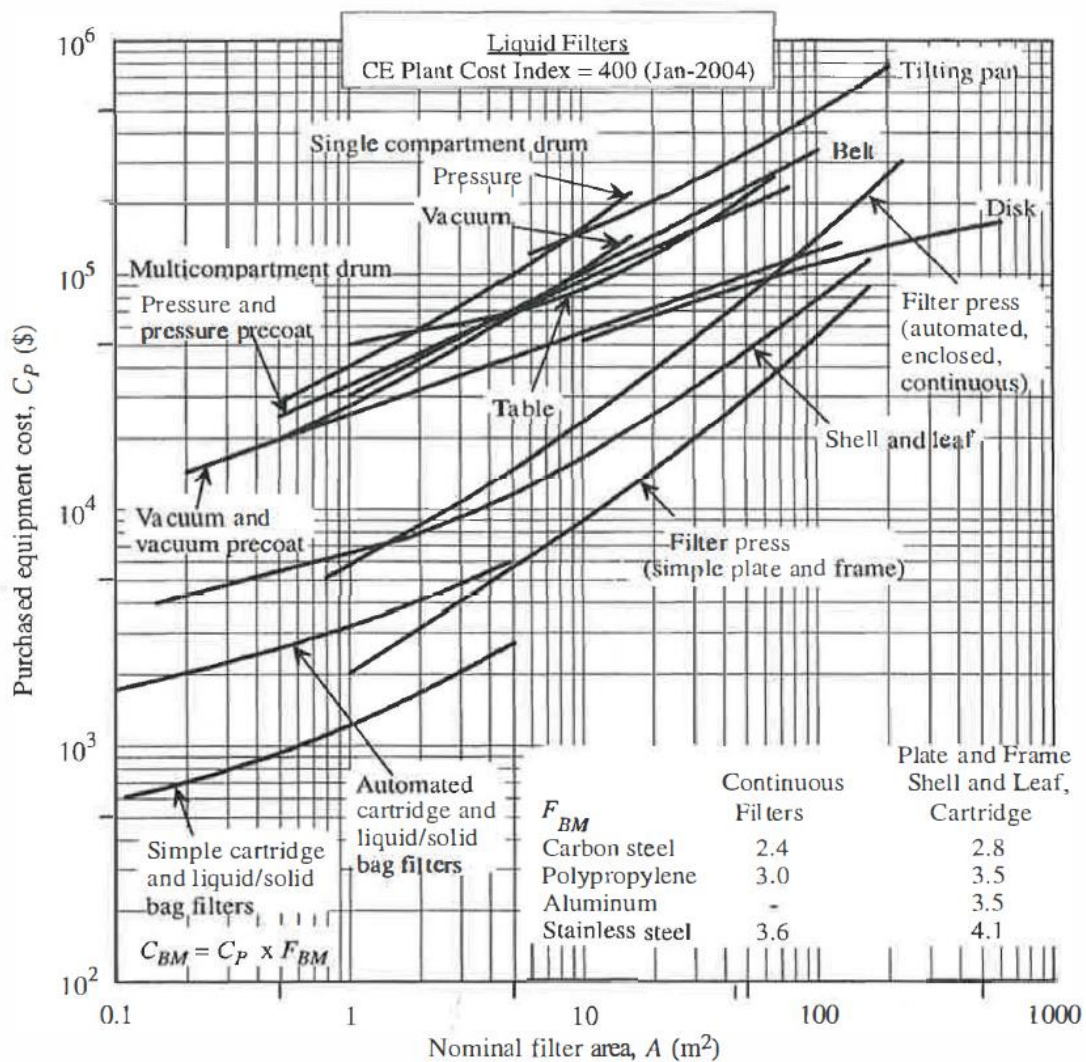


Abbildung 48: Ersatzkostenabschätzung von Wäschern über Filterkosten [27]

Abbildung 48 zeigt die Kostenabschätzung für den gewählten Filtertyp (single compartment drum vacuum). Bei einer Filterfläche von 15,5 m² betragen die Basiskosten 150.000 \$. Nach Berücksichtigung des Materialfaktors und CPI für 2014 ergeben sich Einzelkosten von 782.730 \$. Für insgesamt zehn Stück (beide Waschstufen zusammen) betragen die geschätzten Komponentenkosten demnach 7.827.300 \$.

6.4.5 Kosten für Hydrolyse und Fermentation

Wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, wird die enzymatische Hydrolyse zweistufig ausgeführt. Die kontinuierliche Stufe kann als Turm ausgeführt werden. Der aus der zweiten Waschstufe austretende Zellulosestrom hat ein Volumen von etwa 300 m³/h. Bei einer Verweilzeit von 24 Stunden ergibt das Gesamtvolumen von 7.195 m³. Ausgeführt werden die Hydrolysetürme als Behälter mit 5,7 m (19') Durchmesser und 36,6 m (120') Höhe, was ein Gesamtvolumen von 950 m³ ergibt. [26] Daraus ergibt sich eine benötigte Behälterzahl von 8 Stück. Das entspricht der Anzahl in der NREL-Studie (bei etwa gleicher Menge an eingesetzter Biomasse), aus der die in Abschnitt 5.4 verwendeten Prozessparameter entnommen wurden.

Die diskontinuierliche Stufe mit einer Verweilzeit von 60 Stunden kann mit parallelen Großtanks ausgeführt werden, in denen nach der Hydrolyse gegebenen Falls direkt die Fermentation durchgeführt werden kann. Das Tankvolumen wird mit 3.600 m³ angenommen. Für die alleinige Hydrolyse werden 5 solcher Tanks benötigt. Erfolgt in den Tanks noch die ABE-Fermentation mit einer Verweilzeit von 30 Stunden, muss die Anzahl um 9 Stück erhöht werden. Die verhältnismäßig größere Anzahl resultiert aus der, für die ABE-Fermentation notwendige Verdünnung mit Wasser. Die Gesamtanzahl von 14 Stück ist deswegen auch höher als bei der Fermentation zu Ethanol, da diese mit höheren Zuckerkonzentrationen betrieben wird. [26]

Die Kosten für beide Stufen konnten ebenfalls aus der Studie (Jahr 2012) übernommen werden. Die Einzelkosten wurden ermittelt und über den CPI für das 2014 umgerechnet.

Tabelle 35: Equipmentkosten der Hydrolyse und Fermentation

	Behälteranzahl	Einzelkosten \$	Gesamtkosten \$
Hydrolyse kontinuierlich	8	533252	4266013
Hydrolyse diskontinuierlich	5	1415883	7079416
ABE-Fermentation	9	1415883	12742948

6.4.6 Destillationskolonnen

Als Kolonnentyp wurden Siebbodenkolonnen ausgewählt. Alle Kolonnen die in Kontakt mit Säuren kommen werden in Edelstahl ausgeführt. Die Kosten für Destillationskolonnen setzen sich aus den Kosten folgender Teile zusammen:

- Kolonnenmantel
- Kolonneneinbauten (Böden, Tropfenabscheider/Demister)
- Sumpfverdampfer
- Kopfkondensator

Zuerst müssen die Kolonnen dimensioniert werden. Aus den Prozesssimulationen kann die benötigte Stufenanzahl jeder Kolonne entnommen werden. Die Höhe zwischen zwei Böden kann bei großen Kolonnen mit folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$H_N = 0,5 * D^{0,3}$$

Formel 11: Berechnung der Stufenhöhe

Für Kolonnen mit einem Durchmesser von weniger als einem Meter kann eine Stufenhöhe von 0,5 m angenommen werden. Die Gesamthöhe der Kolonne ergibt sich aus Multiplikation der Stufenhöhe mit der Stufenanzahl. [27]

Der Kolonnendurchmesser wird durch die Gasbelastung bestimmt. Eine Abschätzung kann mit der folgenden Gleichung gemacht werden:

$$D = \sqrt{\frac{4 * m_G}{F * \pi * \sqrt{\rho_G}}}$$

Formel 12: Abschätzung des Kolonnendurchmessers

F stellt den Gasbelastungsfaktor dar und kann mit einem Wert von $2 \text{ Pa}^{0,5}$ angenommen werden. [29] Der Gasstrom m_G und die Gasdichte ρ_G können aus den Prozesssimulationen entnommen werden. Mit diesen Beziehungen können Höhe und Durchmesser festgelegt werden. Dies ermöglicht eine Abschätzung der Kosten für den Kolonnenmantel als Prozessbehälter mit der bereits gezeigten Korrelation in Abbildung 44. Für sehr große Kolonnen mit einer Höhe von über 50 m kann die folgende Korrelation in Abbildung 49 ergänzend verwendet werden. Die Anzahl an parallelen Kolonnen eines Verfahrensschrittes kann bestimmt werden, in dem ein minimales Verhältnis von Höhe zu Durchmesser definiert wird. Wird dieses Verhältnis unterschritten, muss die Anzahl erhöht werden. Das bringt eine Verringerung des jeweiligen Durchmessers mit sich. Das minimale H/D Verhältnis wird mit 5 angegeben. [27]

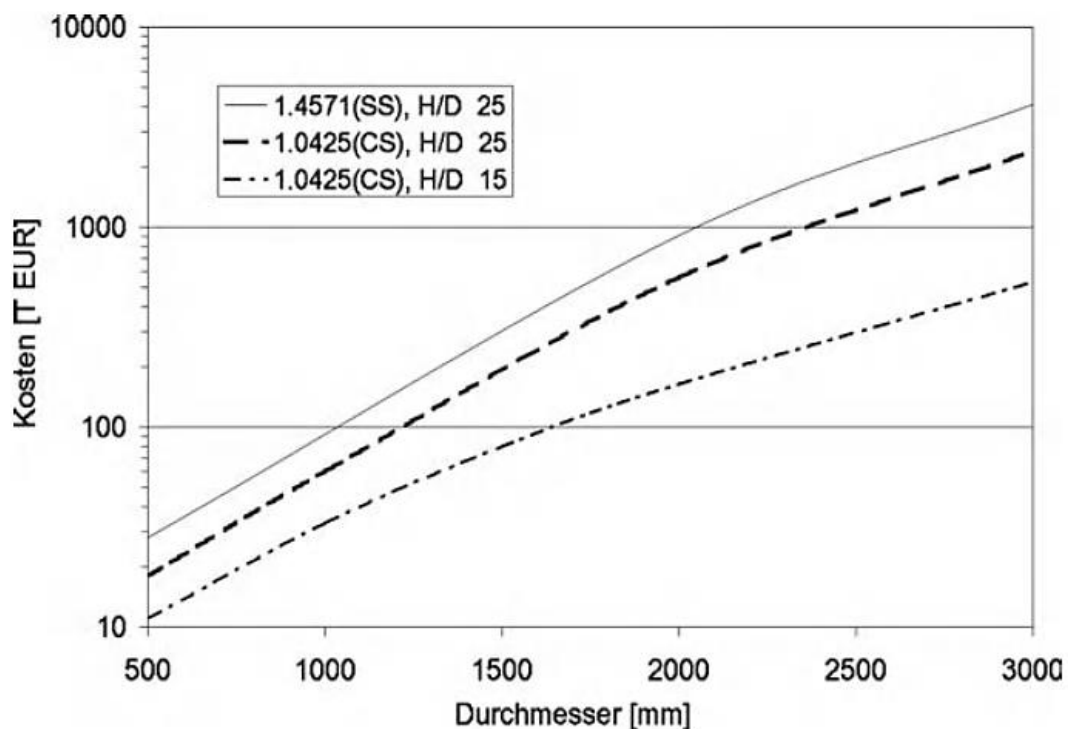


Abbildung 49: Alternative Korrelation zur Kostenabschätzung von Kolonnenmänteln [29]

Über den Durchmesser lassen sich die Kosten der Siebböden und der Demister ermitteln. Die entsprechende Korrelation ist in Abbildung 50 gezeigt. Neben dem

Materialfaktor muss für Siebböden noch ein von der Stufenanzahl abhängiger Quantitätsfaktor berücksichtigt werden.

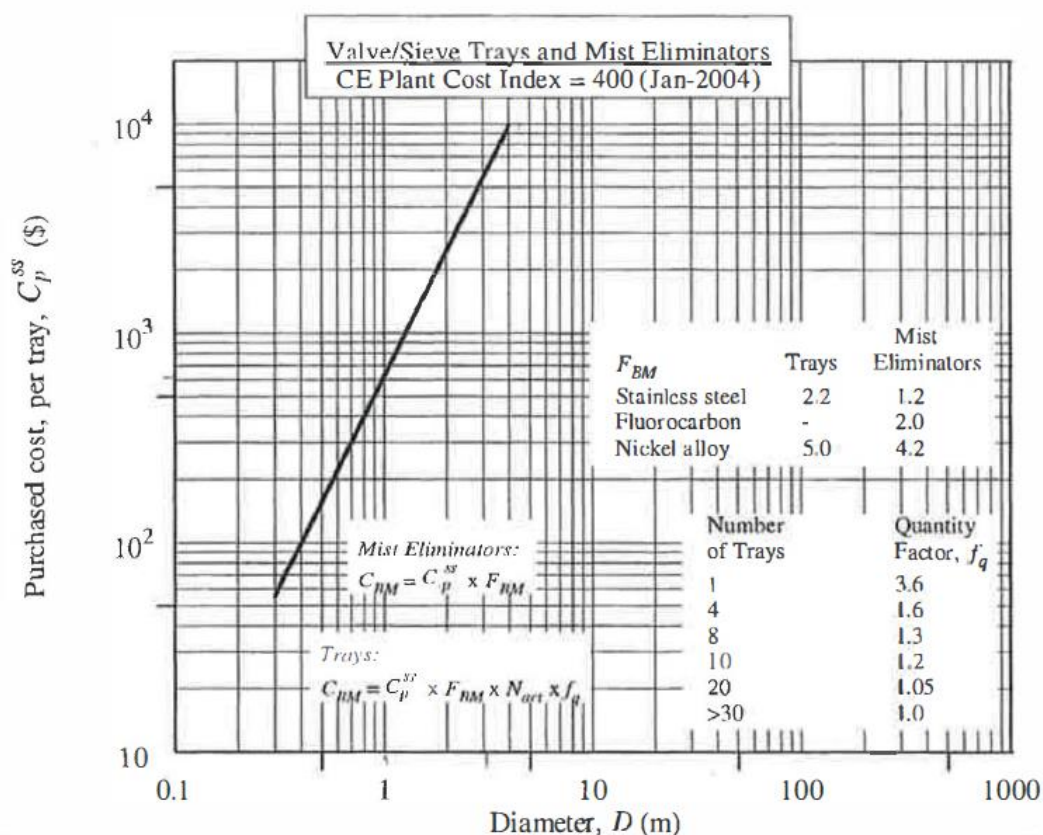


Abbildung 50: Kostenkorrelation für Siebböden und Demister [27]

Für die Kostenabschätzung von Sumpfvverdampfer und Kondensatoren muss wieder die entsprechende Wärmeübertragungsfläche ermittelt werden. Aus der Prozesssimulation können für jede Kolonne die jeweiligen Wärmeströme angegeben werden. Über die selben Annahmen wie in Abschnitt 6.4.3 kann die benötigte Wärmeübertragungsfläche bestimmt werden.

Für Sumpfvverdampfer wird eine Ausführung als Steigfilmverdampfer angenommen, für die Kondensatoren eine Ausführung als Plattenkondensator. Die Kostenkorrelation für Verdampfer wurde bereits in Abbildung 46 gezeigt. Die Korrelation für Plattenkondensatoren ist in Abbildung 51 gezeigt.

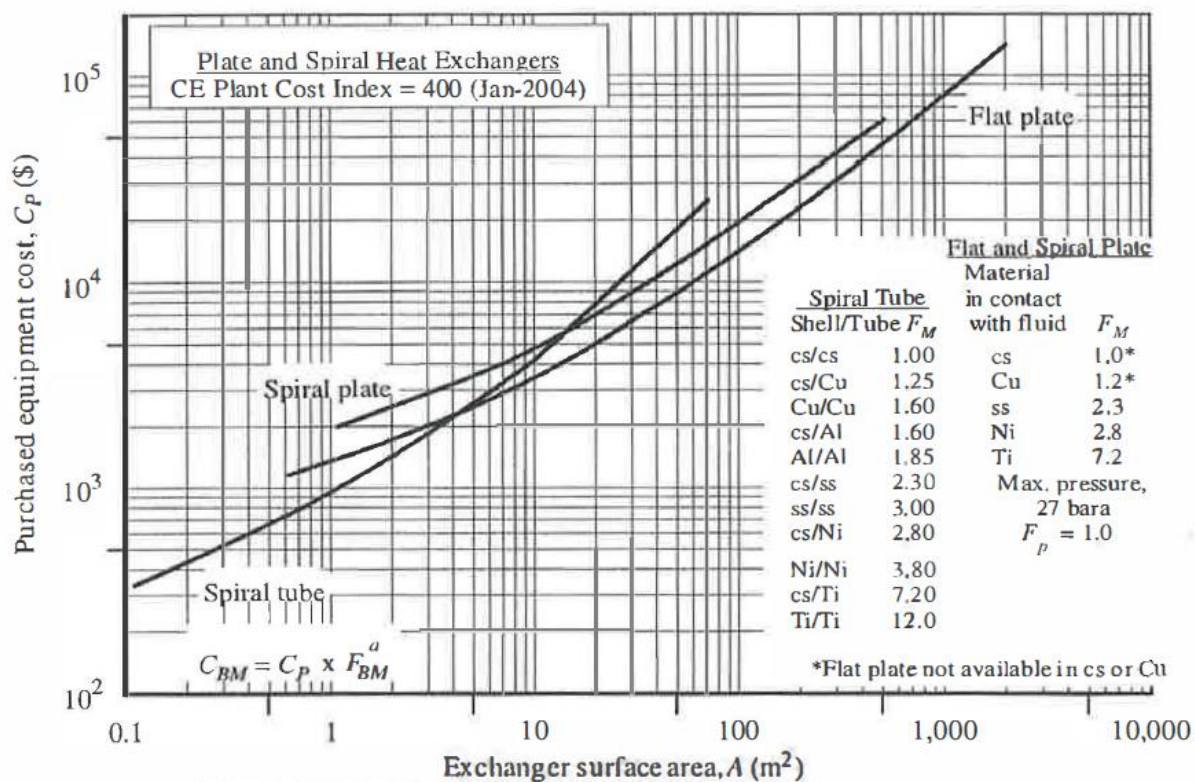


Abbildung 51: Kostenkorrelation für (Platten-)kondensatoren [27]

Alle Basiskosten der Komponenten wurden aus diesen Korrelationen ermittelt und mit den entsprechenden Faktoren beaufschlagt. Die Ergebnisse der Kostenabschätzung für Destillationskolonnen sind im Anhang ersichtlich.

6.4.7 Absorber, Extraktionskolonnen, Dekanter

Die Größe und damit die Kosten von Absorbern wurden nach den gleichen Kriterien wie Destillationskolonnen abgeschätzt. Die Auslegung von Verdampfern und Kondensatoren entfällt dabei. Für Extraktionskolonnen und Dekanter kann eine Dimensionierung mit den vorliegenden Daten nicht sinnvoll durchgeführt werden, da sich z.B. das Absetzverhalten in den komplexen Stoffsystemen nicht ohne weitere Daten abschätzen lässt.

6.4.8 Reaktoren

Aus den Publikationen waren nicht alle, für ein Scale-Up der Reaktoren notwendigen, Daten abzuleiten. Bei den meisten Versuchen handelt es sich um stark idealisierte Experimente (z.B. Massenverhältnis Katalysator - Edukt 1:1). Vielfach fehlen essentielle Daten (z.B. Schüttdichte des Katalysators), um eine Reaktorgröße im Industriemaßstab festlegen zu können. Auf eine Auslegung der in Reaktoren wurde daher verzichtet.

6.4.9 Endergebnis der Anlagenkostenabschätzung

Nach Berücksichtigung von CPI, Zuschlag für Nebenpositionen und des Globalfaktor für Destillationsanlagen (siehe Abschnitt 6.4.1) konnten für sämtliche Prozesse die folgenden Anlagenkosten (Tabelle 36) abgeschätzt werden.

Tabelle 36: Geschätzte Anlagenkosten

Prozess	prozessspezifische Anlagenkosten	
Organosolvaufschluss	€	366.186.944
ABE-Fermentation & Separation	€	147.493.510
DBE Produktion	€	33.479.960
DMF/MF Produktion	€	163.050.570
Furfural Produktion	€	68.772.118
MTHF Produktion	€	1.964.381
γ-Valerolacton Produktion	€	7.797.009

Abhängig von den produzierten Kraftstoffen ergeben sich für die einzelnen Gesamtprozesse folgende Anlagenkosten in Tabelle 37. Aus diesen Anlagenkosten wurden auch die Wartungskosten in Abschnitt 6.2.4 berechnet.

Tabelle 37: Anlagenkosten der einzelnen Gesamtprozesse

Gesamtprozess	Gesamtanlagenkosten	
1	€	584.416.953
2	€	617.896.913
3	€	470.403.403
4	€	444.720.452
5	€	513.680.454
6	€	547.160.414
7	€	399.666.904
8	€	373.983.953

Als Vergleichswert können die Anlagenkosten für den säurekatalysierten Aufschluss mit anschließender Ethanolfermentation der bereits erwähnten NREL-Studie [26] herangezogen werden. Die Anlagenkosten hierfür werden mit 376 Millionen Euro angegeben.

7 Zusammenfassung

Auf Basis von Literaturdaten und Prozesssimulationen konnte die Massenbilanz für den Aufschluss von Miscanthus als lignozellulose Biomasse durch einen Organosolvprozess berechnet werden. Dabei wurde ausgehend von einem Grundprozess ein erweiterter Prozess entwickelt und bilanziert. Die nach der Trennung von Zellulose und Hemizellulose erhaltenen Produktströme waren die Grundlage für die Auslegung der Herstellungsprozesse von verschiedenen Biotreibstoffen. Es wurde die Herstellung von Aceton, Butanol und Ethanol durch Fermentation und die Herstellung von Dibutylether (DBE), 2,5-Dimethylfuran (DMF), γ -Valerolacton (GVL), 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) sowie 2-Methylfuran (MF) durch reaktive Verfahrensschritte bilanziert. Prozessführungen zur Abtrennung der Zielkomponenten von Nebenprodukten konnten simuliert werden. Eine Zusammenfassung der möglichen Produktionsmengen ist in Tabelle 38 angeführt.

Tabelle 38: Zusammenfassung der Produktionsmengen bei einem Biomasseeinsatz von 101,06 t/h

Gesamtprozess	Aceton kg/h	Butanol kg/h	DBE kg/h	DMF kg/h	MF kg/h	GVL kg/h	MTHF kg/h
1	2886	9356	0	0	0	0	8519
2	2886	0	5895	0	0	0	8519
3	0	0	0	14389	1627	0	8519
4	0	0	0	0	0	15456	8519
5	2886	0	0	0	0	0	0
6	2886	0	5895	0	0	0	0
7	0	0	0	14389	1627	0	0
8	0	0	0	0	0	15456	0

Aufbauend auf die Massenbilanzen konnte eine Bewertung hinsichtlich energetischer Kraftstoffeffizienz, Prozessaufwand, möglicher Treibhausgaseinsparung und Anlagenkosten durchgeführt werden. Dabei wurden verschiedene Konstellationen für die getrennte parallele Herstellung von Kraftstoffen aus Zellulose und Hemizellulose sowie für die ausschließliche Herstellung aus Zellulose bei gleichzeitiger thermischer Verwertung der Hemizellulose betrachtet.

Für die Prozesskosten konnten die Rohstoff- und Transportkosten, Energiekosten, Personalkosten und Wartungskosten der Anlagen abgeschätzt werden. Die

Treibhausgaseinsparung wurde nach EU-Richtlinie berechnet, wobei die Emissionen von Transport und Kultivierung der Biomasse sowie prozessbedingte Emissionen ermittelt und als Summe auf ein Megajoule an produzierten Treibstoffen bezogen wurden. Dadurch konnte ein Vergleich mit dem Einsatz von Kraftstoffen fossilen Ursprungs (Diesel) gemacht werden. Es hat sich gezeigt, dass nur Gesamtprozesse mit interner thermischer Nutzung der Hemizellulosefraktion - und selbst da nur teilweise - eine Treibhausgaseinsparung aufweisen.

Die Anlagenkosten konnten über Schätzmethoden basierend auf Kostenkorrelationen abgeschätzt werden. Dabei war es notwendig, ausgehend von den Massenbilanzen bestimmte Apparate- und Equipmentgrößen abzuschätzen und die für die Kosten ausschlaggebende Kenngröße zu ermitteln. In Tabelle 39 sind die wichtigsten Ergebnisse der Bewertung zusammengefasst.

Tabelle 39: Zusammenfassung der Prozessbewertung

Gesamtprozess	Prozesskosten €/t_{Treibstoff}	Anlagenkosten €	CO₂ Einsparung %
1	573,96	584.416.952,66	-108,05%
2	680,65	617.896.912,90	-57,54%
3	866,55	470.403.402,89	-87,46%
4	555,16	444.720.451,96	-52,68%
5	283,32	513.680.453,95	62,64%
6	402,36	547.160.414,19	67,09%
7	871,42	399.666.904,19	-29,12%
8	314,59	373.983.953,25	56,40%

8 Verzeichnisse

8.1 Literaturverzeichnis

- [1] M. A. dos Santos Bernardes, *Biofuel Production - Recent Developments and Prospects*. 2011.
- [2] B. Widmann, M. Kaltschmitt, E. W. Münch, F. Müller-Langer, E. Remmele, and K. Thuncke, *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Springer Heidelberg, 2009.
- [3] J. Wang, X. Liu, B. Hu, G. Lu, and Y. Wang, "Efficient catalytic conversion of lignocellulosic biomass into renewable liquid biofuels via furan derivatives," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 59, p. 31101, 2014.
- [4] M. Zichy, C. Dürnberger, B. Formowitz, and A. Uhl, *Energie aus Biomasse – ein ethisches Diskussionsmodell*, 2nd ed. 2011.
- [5] C. Cardona, O. J. Sanchez, and L. F. Gutierrez, *Process Synthesis for Fuel Ethanol Production*, vol. 2010. Taylor & Francis Group, 2010.
- [6] N. Schwaiger, "Recycling." Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2015.
- [7] N. Schwaiger, "Lignocellulose basierte sauerstoffhaltige Dieseleratzkraftstoffe," Technische Universität Graz, 2015.
- [8] R. Rowell, *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. 2005.
- [9] H. Sixta, *Handbook of Pulp*. 2006.
- [10] C. Vila, V. Santos, and J. C. Parajo, "Simulation of an organosolv pulping process: Generalized material balances and design calculations," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 2, pp. 349–356, 2003.
- [11] T. N. Kleinert, "Organosolv Pulping and Recovery Process," 1971.
- [12] O. Peter, W. Höglinger, "Herstellung von Kunstfaserzellstoff dem Organosolv-Aufschlußverfahren nach," *Lenziger Berichte*, no. 61, pp. 12–16, 1986.
- [13] M. Q. Zhu, J. L. Wen, Y. Q. Su, Q. Wei, and R. C. Sun, "Effect of structural changes of lignin during the autohydrolysis and organosolv pretreatment on *Eucommia ulmoides* Oliver for an effective enzymatic hydrolysis," *Bioresour. Technol.*, vol. 185, pp. 378–385, 2015.
- [14] J. Michels, "Lignocellulose-Bioraffinerie Aufschluss lignocellulosehaltiger Rohstoffe und vollständige stoffliche Nutzung der Komponenten," 2014.

- [15] X. Pan, N. Gilkes, J. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg, K. Ehara, D. Xie, D. Lam, and J. Saddler, "Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process: Optimization of process yields," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 94, no. 5, pp. 851–861, 2006.
- [16] X. Pan, C. Arato, N. Gilkes, D. Gregg, W. Mabee, K. Pye, Z. Xiao, X. Zhang, and J. Saddler, "Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 90, pp. 473–481, 2005.
- [17] E. Muurinen, *Organosolv pulping. A review and distillation study related to peroxyacid pulping*. 2000.
- [18] M. G. Alriols, a. García, R. Llano-ponte, and J. Labidi, "Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process," *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 1, pp. 113–120, 2010.
- [19] F. Lembacher, H. Schally, and J. Springer, "Kulturanleitung Chinaschilf," 2015.
- [20] "Biomasseverband Oberösterreich," 2015. [Online]. Available: <http://www.biomasseverband-ooe.at/fachinfo-links/brennstoff-holz/miscanthus-kurzumtriebsflaechen.html>. [Accessed: 23-May-2016].
- [21] I. Lewandowski, a Kicherer, and P. Vonier, "CO₂-balance for the cultivation and combustion of *Miscanthus*," *Biomass and Bioenergy*, vol. 8, no. 2, pp. 81–90, 1995.
- [22] J. Drack, "Bewertung der Herstellung von sauerstoffhaltigen Dieseleratzkraftstoffen durch indirekte Biomasseverflüssigung," Technische Universität Graz, 2015.
- [23] N. Brosse, P. Sannigrahi, and A. Ragauskas, "Pretreatment of miscanthus x giganteus using the ethanol organosolv process for ethanol production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 18, pp. 8328–8334, 2009.
- [24] J. Q. Bond, A. a. Upadhye, H. Olcay, G. a. Tompsett, J. Jae, R. Xing, D. M. Alonso, D. Wang, T. Zhang, R. Kumar, A. Foster, S. M. Sen, C. T. Maravelias, R. Malina, S. R. H. Barrett, R. Lobo, C. E. Wyman, J. a. Dumesic, and G. W. Huber, "Production of renewable jet fuel range alkanes and commodity chemicals from integrated catalytic processing of biomass," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1500–1523, 2014.
- [25] J. Kautto, M. J. Realff, and A. J. Ragauskas, "Design and simulation of an organosolv process for bioethanol production," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 3, no. 3, pp. 199–212, 2013.
- [26] D. Humbird, R. Davis, L. Tao, C. Kinchin, D. Hsu, and A. Aden, "Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol," *Renew. Energy*, vol. 303, no. May, p. 147, 2011.

- [27] T. Ulrich G.D., Vasudevan P, *Chemical engineering process design and economics, a practical guide*, Second. Process Publishing, 2004.
- [28] M. Siebenhofer, "Persönliche Mitteilung."
- [29] R. Goedecke, *Fluidverfahrenstechnik*. 2011.
- [30] H. Paul, "Enzymatic digestion of polysaccharides. Part II: Optimization of polymer digestion and glucose production in microplates," *Biofuel Res.*, pp. 1–5, 2013.
- [31] D. T. Jones and D. R. Woods, "Acetone-butanol fermentation revisited.," *Microbiol. Rev.*, vol. 50, no. 4, pp. 484–524, 1986.
- [32] S. Roffler, H. Blanch, and C. Wilke, "Extractive fermentation of acetone and butanol: process design and economic evaluation," *Biotechnol. Prog.*, vol. 3, pp. 131–140, 1987.
- [33] P. Berteau and B. Delmon, "Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD," *Catal. Today*, vol. 5, no. 2, pp. 121–137, 1989.
- [34] R. Xing, W. Qi, and G. W. Huber, "Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 6, p. 2193, 2011.
- [35] C. Wang, H. Xu, R. Daniel, A. Ghafourian, J. M. Herreros, S. Shuai, and X. Ma, "Combustion characteristics and emissions of 2-methylfuran compared to 2,5-dimethylfuran, gasoline and ethanol in a DISI engine," *Fuel*, vol. 103, pp. 200–211, 2013.
- [36] A. Malinowski and D. Wardzińska, "Catalytic conversion of furfural towards fuel biocomponents," *Chemik*, vol. 66, no. 9, pp. 987–990, 2012.
- [37] F. Dong, Y. Zhu, G. Ding, J. Cui, X. Li, and Y. Li, "One-step Conversion of Furfural into 2-Methyltetrahydrofuran under Mild Conditions," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 9, pp. 1534–1537, 2015.
- [38] Á. Bereczky, K. Lukács, M. Farkas, and S. Dóbbé, "Study of γ -Valerolactone as a Diesel Blend : Engine Performance and Emission Characteristics," no. Avl 7030, pp. 1–6, 2013.
- [39] F. Liguori, C. Moreno-Marrodan, and P. Barbaro, "Environmentally friendly synthesis of γ -valerolactone by direct catalytic conversion of renewable sources," *ACS Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 1882–1894, 2015.
- [40] D. Ding, J. Wang, J. Xi, X. Liu, G. Lu, and Y. Wang, "High-yield production of levulinic acid from cellulose and its upgrading to γ -valerolactone," *Green Chem.*, pp. 3846–3853, 2014.

- [41] K. Kraemer, A. Harwardt, R. Bronneberg, and W. Marquardt, "Separation of butanol from acetone–butanol–ethanol fermentation by a hybrid extraction–distillation process," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 5, pp. 949–963, 2011.
- [42] J. Drack, "Ökonomische und ökologische Bewertung der Hydrierung von Pflanzenölen," Technische Universität Graz, 2015.
- [43] M. Tandi, "Ökonomische und ökologische Bewertung konventioneller Herstellung von Biodiesel aus Rapsöl," Technische Universität Graz, 2015.
- [44] "BioGrace - Harmonised Calculations of Biofuel Greenhouse Gas Emissions in Europe." [Online]. Available: www.biograce.net/. [Accessed: 13-Apr-2015].
- [45] M. Pichler, "Persönliche Mitteilung," 2016.
- [46] Eu, "Richtlinie 2009/28/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG," *Amtsblatt der Eur. Gemeinschaften*, vol. L, no. 140, pp. 16–62, 2009.
- [47] H. Kölbl and J. Schulze, *Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie*. 1960.
- [48] "Norwegian University of Science and Technology - Process Design." [Online]. Available: <http://www.nt.ntnu.no/users/magnehi/>. [Accessed: 23-May-2016].
- [49] F. Fleck, "Persönliche Mitteilung," Gradkorn, 2016.
- [50] W. Roetzel and B. Spang, "Berechnung von Wärmeübertragern," *VDI Wärmeatlas*, no. 1, p. Ca 1 – Ca 34, 2006.
- [51] C. J. Biermann, *Handbook of Pulping and Papermaking*, 2nd ed. Corvallis: Academic Press, 1996.

8.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Der Aufbau von Biomasse [6]	3
Abbildung 2: Elementare Zusammensetzung pflanzlicher Biomasse [2]	4
Abbildung 3: Struktur des Zellulosepolymers [2].....	5
Abbildung 4: Komponenten der Hemizellulose [6]	6
Abbildung 5: Grundbausteine des Lignins [6]	7
Abbildung 6: Exemplarische Struktur von Lignin [2]	8
Abbildung 7: Prozessschritte der Biomassevergasung zur Herstellung von Biokraftstoffen und Erzeugung von Strom und Wärme [2].....	9
Abbildung 8: Einteilung und Unterscheidung der Aufschlussverfahren von lignozelluloser Biomasse [7]	11
Abbildung 9: Von Lenzing untersuchte Prozessführung zur Zellstoffproduktion durch einen Organosolvaufschluss, 1986 [12].....	13
Abbildung 10: Chemikalienrückgewinnung des Lenzinger Organosolvprozesses [12]	13
Abbildung 11: Flächenspezifischer Energiegehalt von Miscanthus und Rohstoffen für 1st Generation Biofuels [2]	15
Abbildung 12: Konzept der Kraftstoffherstellung.....	17
Abbildung 13: Organosolvprozess nach Alriol et al. (Grundprozess) [18].....	18
Abbildung 14: Erweiterter Aufschlussprozess.....	19
Abbildung 15: Schrittweise Umwandlung von Xylan zu Furfural [24].....	20
Abbildung 16: Bilanzgebiet Kocher	21
Abbildung 17: Ströme im Waschvorgang [9].....	22
Abbildung 18: Bilanzgebiet Wäscher	23
Abbildung 19: Bilanzgebiet Lignin- und Hemizelluloseabtrennung	26
Abbildung 20: Bilanzgebiet Destillation 1	27
Abbildung 21: Fünfstufige Destillation zur Rückgewinnung von Ethanol	28
Abbildung 22: Alternativprozess zur Trennung von gelöstem Lignin und Hemizellulose	31
Abbildung 23: Prinzip der einstufigen Destillation [29].....	32
Abbildung 24: Darstellung der Verdampfungsschritte im McCabe-Thiele Diagramm ...	33
Abbildung 25: Enzymatische Hydrolyse von Zellulose und Hemizellulose [30]	35
Abbildung 26: Prozessführung der Hydrolyse [26].....	36

Abbildung 27: Gesamtdarstellung aller Abläufe bei der ABE-Fermentation [1]	38
Abbildung 28: Reaktionsverlauf der ABE-Fermentation [14]	39
Abbildung 29: Mischungslücke und Azeotrope des Stoffsystems Ethanol-Butanol- Wasser	41
Abbildung 30: Produktseparation nach der ABE-Fermentation	44
Abbildung 31: Zusammenhang von Selektivität und Umsatz bei der DBE-Herstellung [33]	45
Abbildung 32: Produktion von DBE	46
Abbildung 33: Gegenüberstellung von DMF, Ethanol und Benzin [1]	48
Abbildung 34: Bildung von DMF und MF aus Biomasse [3]	49
Abbildung 35: Produktion von DMF	51
Abbildung 36: Gesamtreaktion der Furfuralherstellung aus Xylose [34]	54
Abbildung 37: Ablauf der Hydrogenierung von Furfural zu 2-Methyltetrahydrofuran [37]	56
Abbildung 38: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität [37]....	57
Abbildung 39: Produktion von 2-Methyltetrahydrofuran (MTHF) aus Hemizellulose ..	59
Abbildung 40: Reaktionsweg von Lignozellulose zu GVL [39]	60
Abbildung 41: Produktion und Separation von γ -Valerolacton (GVL)	62
Abbildung 42: Blackboxmodell der Kraftstoffherstellung aus Biomasse	65
Abbildung 43: Verlauf des Chemical Plant Cost Index [46]	83
Abbildung 44: Kostenabschätzung für Prozessbehälter [27]	85
Abbildung 45: Zuschlagsfaktoren für Druck und Material [27]	85
Abbildung 46: Kostenabschätzung für Verdampfer [27]	86
Abbildung 47: Trommelwäscher [9]	88
Abbildung 48: Ersatzkostenabschätzung von Wäschern über Filterkosten [27]	89
Abbildung 49: Alternative Korrelation zur Kostenabschätzung von Kolonnenmänteln [29]	92
Abbildung 50: Kostenkorrelation für Siebböden und Demister [27]	93
Abbildung 51: Kostenkorrelation für (Platten-)kondensatoren [27]	94

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bilanz des Kochvorganges	21
Tabelle 2: Bilanz der ersten Waschstufe mit Ethanol-Wasser	24
Tabelle 3: Bilanz der zweiten Waschstufe mit Wasser	25
Tabelle 4: Massenbilanz der Lignin- und Hemizelluloseabtrennung.....	26
Tabelle 5: Bilanz um die Destillation.....	28
Tabelle 6: Massenbilanz der Hydrolyse	37
Tabelle 7: Produktionsraten der ABE-Fermentation	40
Tabelle 8: Massenbilanz der ABE-Separation	43
Tabelle 9: Massenbilanz der DBE Herstellung	47
Tabelle 10: Bilanz des ersten Reaktors	52
Tabelle 11: Bilanz des zweiten Reaktors.....	52
Tabelle 12: Bilanz der Produktseparation der DBE-Produktion	53
Tabelle 13: Bilanz der Furfuralherstellung (Reaktor 1)	58
Tabelle 14: Bilanz der MTHF-Herstellung (Reaktor 2).....	58
Tabelle 15: Bilanz der Herstellung von γ -Valerolacton (GLV).....	63
Tabelle 16: Mögliche Gesamtprozesse als Bewertungskonstellationen	64
Tabelle 17: Relevante Heizwerte	65
Tabelle 18: Ergebnisse der energetischen Kraftstoffeffizienz	66
Tabelle 19: Rohstoffpreise.....	67
Tabelle 20: Berechnete Transportkosten und Rohstoffpreise.....	68
Tabelle 21: Ermittlung der Energiekosten je Tonne Kraftstoff.....	69
Tabelle 22: Mitarbeiteranzahlen der Prozeese	70
Tabelle 23: Aufbau der Personalkosten.....	71
Tabelle 24: Berechnung der kraftstoffspezifischen Personalkosten	71
Tabelle 25: Berechnete Wartungskosten.....	72
Tabelle 26: Berechnung der Betriebskosten.....	73
Tabelle 27: Emission beim Anbau von Miscanthus	76
Tabelle 28: Treibhausgasemission je Megajoule Kraftstoff durch Biomasseanbau und Ernte	77
Tabelle 29: Transportbedingte Emissionen der Biomasse und Produkte in $\text{gCO}_{2,\text{eq}}/\text{MJ}_{\text{Kraftstoff}}$	78
Tabelle 30: CO_2 Emission der Prozesse.....	79

Tabelle 31: Endergebnis der Abschätzung der Treibhausgaseinsparung	80
Tabelle 32: Abgeschätzte Kosten für Verdampfer	87
Tabelle 33: Equipmentkosten der Hydrolyse und Fermentation	90
Tabelle 34: Geschätzte Anlagenkosten	95
Tabelle 35: Anlagenkosten der einzelnen Gesamtprozesse	96

8.4 Formelverzeichnis

Formel 1: Verdünnungsfaktor [9]	22
Formel 2: Umformung zur Berechnung der benötigten Menge an Waschflüssigkeit	22
Formel 3: Berechnung der Flüssigkeitsmenge aus der Discharge Capacity [9]	23
Formel 4: Umformung auf Discharge Capacity bei bekannter Flüssigkeitsmenge	23
Formel 5: Energetische Kraftstoffeffizienz	66
Formel 6: Gesamte Treibhausgasemission	74
Formel 7: Berechnung der Treibhausgaseinsparung	76
Formel 8: Vereinfachte Berechnung der Gesamtemission	76
Formel 9: Kostenanpassung über den Chemical Plant Cost Index	83
Formel 10: Berechnung der Wärmeübertragungsfläche	87
Formel 11: Berechnung der Stufenhöhe	91
Formel 12: Abschätzung des Kolonnendurchmessers	91

9 Anhang

9.1 Energieströme

Organosolv

	kj/h pro tonne	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Q1	6508730	657797131	182721	5262377			
Q2		227966041	63324	1823728			
Q3		-92082361	-25578	-736659			
Q4		-80750926	-22431	-646007			
Q5		-80003165	-22223	-640025			
Q6		-305066	-85	-2441			
Q7		345000000	95833	2760000			
Q8		-326586361	-90718	-2612691			
Q9		8216289	2282	65730			
Q10		-393094490	-109193	-3144756			
Q11		402945912	111929	3223567			
Q12	-2203267	-222670558	-61853	-1781364			
Q13	3170247	320397282	88999	2563178			
Q14	-1584423	-160127881	-44480	-1281023			
Q15	1584513	160136903	44482	1281095			
Q16	2400000	242553191	67376	1940426			
Q17	-2976814	-300848260	-83569	-2406786			
			196818	5668349	188944982	24	7

ABE Separation

	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Q1	-138549752	-38486	-1108398			
Q2	220585377	61274	1764683			
Q3	-8885594	-2468	-71085			
Q4	8692308	2415	69538			
Q5	-69998292	-19444	-559986			
Q6	66507141	18474	532057			
Q7	-4129828	-1147	-33039			
Q8	6324130	1757	50593			
Q9	-500925	-139	-4007			
Q10	-1262016	-351	-10096			
Q11	-7145494	-1985	-57164			
Q12	-109784457	-30496	-878276			
Q13	119415499	33171	955324			
Q14	879056	244	7032			
Q15	-1049060	-291	-8392			
Q16	1153480	320	9228			
		22848	658013	21933753	3	1

DBE

	kj/h Sim.	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Q0	1018891	9170018	2547	73360			
Q1	26759	240828	67	1927			
Q2	-2327656	-20948902	-5819	-167591			
Q3	259892	2339024	650	18712			
Q4	649984	5849855	1625	46799			
Q5	-400167	-3601500	-1000	-28812			
Q6	0	0	0	0			
Q7	-10250200	-92251801	-25626	-738014			
Q8	11024605	99221445	27562	793772			
Q9	-586938	-5282438	-1467	-42260			
Q10	-2413556	-21722002	-6034	-173776			
Q11	3053339	27480048	7633	219840			
Q12	872645	7853803	2182	62830			
Q13	-8468513	-76216614	-21171	-609733			
Q14	8520534	76684808	21301	613478			
Q15	-385126	-3466130	-963	-27729			
			1486	42804	1426785	0,178	0,050

DMF

	kj/h Sim.	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Qkondensatoren	-10800139	-1091462002	-303184	-8731696			
Qbottom	12238494	1236822194	343562	9894578			
Q1	0	124529496,2	34592	996236			
Q2		0	0	0			
Q5	0	0	0	0			
Q6	2,95E-08	2,978E-06	0	0			
Q9	17628,0726	1781493,017	495	14252			
Q12	-33211,97229	-3356401,92	-932	-26851			
Q13	-12389,76741	-1252109,894	-348	-10017			
Q14	269988,063	27284993,64	7579	218280			
Q17	-217239,3354	-21954207,23	-6098	-175634			
Q20	-4146,275245	-419022,5763	-116	-3352			
Q30	-132100,7784	-13350104,67	-3708	-106801			
Q31	-19535,42062	-1974249,608	-548	-15794			
			71292	2053201	68440021	8,555	2,376

 γ - Valerolacton

	kj/h Sim.	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Q0		149466023,1	41518	1195728			
Q1_1	-1574923						
Q1	188710	19071039,47	5298	152568			
Q2	96203,54747	9722330,507	2701	77779			
Q3	-97881,30068	-9891884,247	-2748	-79135			
Q4	156362,6063	15802005	4389	126416			
Q5	-58074,03788	-5868962,268	-1630	-46952			
Q6	-75728,0504	-7653076,774	-2126	-61225			
Q7	-392716,0437	-39687883,37	-11024	-317503			
Q8	444370,0598	44908038,25	12474	359264			
Q9	702,2714077	70971,54847	20	568			
Q10	-14921,83965	-1508001,115	-419	-12064			
			0	0			
			0	0			
			0	0			
			6935	199717	6657221	0,832	0,231

2-MTHF

	kj/h Sim.	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Q0	63960	6463800,422	1796	51710			
Q1	-81099	-8195834,634	-2277	-65567			
Q2	-187541,8044	-18952974,75	-5265	-151624			
Q3	-156048,7154	-15770283,18	-4381	-126162			
Q4	116060,6165	11729085,9	3258	93833			
Q5	157008,2894	15867257,73	4408	126938			
Q6	26439,00184	2671925,526	742	21375			
Q7	-67152,25607	-6786406,998	-1885	-54291			
Q8	100888,6139	10195803,32	2832	81566			
Q9	-5394,044886	-545122,1762	-151	-4361			
			0	0			
			0	0			
			0	0			
			0	0			
			0	0			
			-923	-26582	-886066	-0,111	-0,031

Furfural

	MM BTU/h	kj/h Scale up	KW	GJ/a	Kohle kg/a	Kohle t/h	Kohle kg/s
Externe Aufwände	118,39	124908062,1	34697	999264			
	23,72	25025924,76	6952	200207			
	9,51	10033581,13	2787	80269			
	24,06	25384643,75	7051	203077			
			51487	1482818	49427256	6,178	1,716

9.2 CO₂-Emissionen

Gesamtprozess 1	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
ABE	27	1,2	3519		
MTHF	59	2,6	7788	0,2	2352
Nebenprodukte	166	7,4	21689		

Summe Energie	152,2	kW		
Summe Kohle	6,8	kg/s		
Summe Wasserstoff	0,2	kg/s		
Summe CO ₂ Prozess	22284,5	gCO ₂ /s		

Produzierter Kraftstoff 135,9 MJ_{Kraftstoff} /s

Summe CO ₂ Prozess	164,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	90%
CO ₂ Kultivierung	15,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	8%
CO ₂ Transport	3,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	2%
Summe CO ₂	182,3	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	

Gesamtprozess 2	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
ABE	27	1,2	3519		
DBE	2	0,1	229		
MTHF	59	2,6	7788	0,2	2352
Nebenprodukte	187	8,3	24483		

Summe Energie	132,7	kW		
Summe Kohle	5,9	kg/s		
Summe Wasserstoff	0,2	kg/s		
Summe CO ₂ Prozess	19719,4	gCO ₂ /s		

Produzierter Kraftstoff 160,8 MJ_{Kraftstoff} /s

Summe CO ₂ Prozess	122,6	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%
CO ₂ Kultivierung	12,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%
CO ₂ Transport	2,6	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%
Summe CO ₂	138,1	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	

Gesamtprozess 3	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
DMF, MF	84	3,7	10980	0,1	1021
		0,0	0		
MTHF	59	2,6	7788	0,2	2352
Nebenprodukte	148	6,6	19410		

Summe Energie	226,6	kW			
Summe Kohle	10,1	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,4	kg/s			
Summe CO ₂ Prozess	33842,6	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	221,3	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO ₂ Prozess	152,9	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO ₂ Kultivierung	9,3	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO ₂ Transport	2,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO ₂	164,3	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

Gesamtprozess 4	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
GVL	8	0,4	1068	0,0975	1021
		0,0	0		
MTHF	59	2,6	7788	0,2	2352
Nebenprodukte	148	6,6	19410		

Summe Energie	150,9	kW			
Summe Kohle	6,7	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,3	kg/s			
Summe CO ₂ Prozess	23133,4	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	191,6	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO ₂ Prozess	120,7	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO ₂ Kultivierung	10,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO ₂ Transport	2,3	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO ₂	133,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

Gesamtprozess 5	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
ABE	27	1,2	3519		
		0,0	0		
Nebenprodukte	250	11,1	32732		
Summe Energie	8,4	kW			
Summe Kohle	0,4	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,0	kg/s			
Summe CO₂ Prozess	1100,7	g/s			
Produzierter Kraftstoff	109,0	MW/s			
Summe CO₂ Prozess	10,1	g/MJ	31%		
CO₂ Kultivierung	18,9	g/MJ	58%		
CO₂ Transport	3,7	g/MJ	11%		
Summe CO₂	32,7	g/MJ			

Gesamtprozess 6	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
ABE	27	1,2	3519		
DBE	2	0,1	229		
Nebenprodukte	271	12,0	35526		
Summe Energie	-11,2	kW			
Summe Kohle	-0,5	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,0	kg/s			
Summe CO₂ Prozess	0,0	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	85,1	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO₂ Prozess	0,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO₂ Kultivierung	24,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO₂ Transport	4,6	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO₂	28,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

Gesamtprozess 7	Energie kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
DMF, MF	84	3,7	10980	0,3	3149
Nebenprodukte	233	10,3	30454		

Summe Energie	82,8	kW			
Summe Kohle	3,7	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,0	kg/s			
Summe CO ₂ Prozess	13990,0	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	145,6	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO ₂ Prozess	96,1	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO ₂ Kultivierung	0,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO ₂ Transport	0,0	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO ₂	96,1	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

Gesamtprozess 8	Energi kW	Kohle kg/s	CO ₂ Kohle g/s	Wasserstoff kg/s	CO ₂ Wasserstoff g/s
Aufschluss	232	10,3	30314		
GVL	8	0,4	1068	0,0975	1021
Nebenprodukte	233	10,3	30454		

Summe Energie	7,1	kW			
Summe Kohle	0,3	kg/s			
Summe Wasserstoff	0,1	kg/s			
Summe CO ₂ Prozess	1949,7	gCO ₂ /s			
Produzierter Kraftstoff	115,9	MJ _{Kraftstoff} /s			
Summe CO ₂ Prozess	16,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	31%		
CO ₂ Kultivierung	17,8	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	58%		
CO ₂ Transport	3,6	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}	11%		
Summe CO ₂	38,2	gCO ₂ /MJ _{Kraftstoff}			

9.3 Rohstoffverbrauch

Gesamtprozess	Miscanthus t/s	H2 t/s	Ethanol t/s	Ethanol optimiert t/s	THF t/s	Mesitylen t/s	HCl t/s	NaCl t/s
1	0,026	0,0002	0,0047	0,0000	0,0001	0,00000000	0,0024	0,0027
2	0,026	0,0002	0,0047	0,0000	0,0001	0,00000000	0,0024	0,0027
3	0,026	0,0004	0,0047	0,0004	0,0004	0,00000000	0,0055	0,0063
4	0,026	0,0003	0,0047	0,0004	0,0001	0,00000253	0,0024	0,0027
5	0,026	0,0000	0,0047	0,0000	0,0000	0,00000000	0,0000	0,0000
6	0,026	0,0000	0,0047	0,0000	0,0000	0,00000000	0,0000	0,0000
7	0,026	0,0003	0,0047	0,0004	0,0003	0,00000000	0,0032	0,0036
8	0,026	0,0001	0,0047	0,0004	0,0000	0,00000253	0,0000	0,0000

9.4 Destillationskolonnen

Kolonne	Nth	m_g [kg/h] Simulation	v_g Simulation	Qbottom Simulation [kJ/h]	Qcond Simulation [kJ/h]	Anzahl Kolonnen	F
EtOH Rec optimal	30			402945912	393094490	4	2
Wäscher2 Desti 1	20	2399	484	3170247	2203267	2	2
Wäscher 2 Desti 2	20	750	352	1584513	1584423	2	2
ABE1	90			220585377	138549752	2	2
ABE2	60			8692308	8885594	1	2
ABE3	37			66507141	69998292	2	2
ABE4	30			6324130	4129828	1	2
ABE5	40			119415499	109784457	1	2
ABE6	25			1153480	1049060	1	2
DBE1	20	665	259	649984	259892	1	2
DBE2	25	7470	7335	11023667	10250205	1	2
DBE3	30	1500	1752	3052506	2415976	1	2
DBE4	30	3753	6379	8521004	8468510	1	2
DMF1	20	391	215	827725	255922	2	2
DMF2	50	350	30	1065051	145098	1	2
DMF3	27	21201	1924	7925159	7934191	12	2
DMF4 ABSORBER	20	16	7			1	2
DMF5	10	5	2	5410	2571	1	2
DMF6	30	114	64	75435	75980	1	2
DMF7 ABSORBER	20	193	165			1	2
DMF8	18	136	61	2402	72314	1	2
DMF9	30	486	216	269152	264527	1	2
DMF10	25	1720	678	754963	736291	2	2
DMF11	20	900	347	370159	370012	2	2
DMF12	20	750	739	943038	943232	2	2
			Summe	12238494	10800139	1	2
2MTHF	23	247,5440059	92,23862397	100888,6139	67152,25607	1	2
GammaValero1	20	94,36250695	108,4391362	156362,6063	97881,30068	1	2
GammaValero2	20	787,9003446	247,5690377	444370,0598	392716,0437	2	2

Kolonne	m_g [kg/h] Real	_g [m³/h] Re	rho_g	m_g [kg/s] effektiv	v_g effektiv	q [kw/m²]
EtOH Rec optimal	397946	289008	1,38	27,6	72252	16
Wäscher2 Desti 1	242337	48896	4,96	33,7	24448	15
Wäscher 2 Desti 2	75750	35508	2,13	10,5	17754	15
ABE1	110000	99010	1,11	15,3	49505	15
ABE2	17340	11193	1,55	4,8	11193	15
ABE3	70195	216409	0,32	9,7	108205	15
ABE4	4536	3061	1,48	1,3	3061	15
ABE5	84000	54684	1,54	23,3	54684	15
ABE6	750	3196	0,23	0,2	3196	15
DBE1	5981	2334	2,56	1,7	2334	16
DBE2	67233	66011	1,02	18,7	66011	16
DBE3	13500	15770	0,86	3,7	15770	16
DBE4	33777	57408	0,59	9,4	57408	16
DMF1	39487	21706	1,82	5,5	10853	16
DMF2	35371	3012	11,75	9,8	3012	16
DMF3	2142563	194451	11,02	49,6	16204	16
DMF4 ABSORBER	1607	685	2,35	0,4	685	16
DMF5	455	181	2,51	0,1	181	16
DMF6	11523	6480	1,78	3,2	6480	16
DMF7 ABSORBER	19547	16671	1,17	5,4	16671	16
DMF8	13751	6163	2,23	3,8	6163	16
DMF9	49115	21784	2,25	13,6	21784	16
DMF10	173826	68556	2,54	24,1	34278	16
DMF11	90912	35058	2,59	12,6	17529	16
DMF12	75795	74664	1,02	10,5	37332	16
2MTHF	25017	9322	2,68	6,9	9322	16
GammaValero1	9536	10959	0,87	2,6	10959	16
GammaValero2	79625	25019	3,18	11,1	12510	16

Kolonne	D	Höhe	A_Bottom [m ²]	A_Cond [m ²]	CPI1	CPI2	CP	Fp
EtOH Rec optimal	4	23	1748,9	1706	400	579,8	110000	1
Wäscher2 Desti 1	3	14	2966,5	2062	400	579,8	71000	1
Wäscher 2 Desti 2	2	13	1482,7	1483	400	579,8	44000	1
ABE1	3	63	2042,5	1283	499,6	579,8		
ABE2	2	34	161	165	400	579,8	90000	1
ABE3	3	26	615,8	648	400	579,8	120000	1
ABE4	1	14	117,1	76	400	579,8	30000	1
ABE5	3	29	2211,4	2033	400	579,8	130000	1
ABE6	1	10	21,4	19	400	579,8	14000	1
DBE1	1	9	101,6	41	400	579,8	21000	1
DBE2	3	18	1722,4	1602	400	579,8	84000	1
DBE3	2	17	477	377	400	579,8	54000	1
DBE4	3	20	1331,4	1323	400	579,8	80000	1
DMF1	2	12	726,1	225	400	579,8	40000	1
DMF2	1	27	1868,6	255	400	579,8	80000	1
DMF3	3	19	1158,7	1160	400	579,8	93000	1
DMF4 ABSORBER	0	8	0	0	400	579,8	14000	1
DMF5	0	3	9,5	5	400	579,8	3000	1
DMF6	1	16	132,4	133	400	579,8	44000	1
DMF7 ABSORBER	2	12	0	0	400	579,8	41000	1
DMF8	1	10	4,2	127	400	579,8	25000	1
DMF9	2	20	472,2	464	400	579,8	80000	1
DMF10	3	18	662,3	646	400	579,8	84000	1
DMF11	2	13	324,7	325	400	579,8	50000	1
DMF12	3	13	827,3	827	400	579,8	60000	1
2MTHF	2	13	177	118	400	579,8	40000	1
GammaValero1	1	11	274,3	172	400	579,8	26000	1
GammaValero2	2	12	389,8	345	400	579,8	44000	1

Kolonne	Fm	FP*FM	CPI1	CPI2	CBM	IK_V	Process Vessel \$
EtOH Rec optimal	4	4	400	580	1034000	1498783	5995132
Wäscher2 Desti 1	4	4	400	580	667400	967396,3	1934792,6
Wäscher 2 Desti 2	4	4	400	580	413600	599513,2	1199026,4
ABE1					3000000	3481585,3	6963170,536
ABE2	4	4			846000	1226277	1226277
ABE3	4	4			1128000	1635036	3270072
ABE4	1	1			129000	186985,5	186985,5
ABE5	4	4			1222000	1771289	1771289
ABE6	4	4			131600	190754,2	190754,2
DBE1	1	1			90300	130889,85	130889,85
DBE2	1	1			361200	523559,4	523559,4
DBE3	1	1			232200	336573,9	336573,9
DBE4	1	1			344000	498628	498628
DMF1	1	1			172000	249314	498628
DMF2	1	1			344000	498628	498628
DMF3	1	1			399900	579655,05	6955860,6
DMF4 ABSORBER	1	1			60200	87259,9	87259,9
DMF5	1	1			12900	18698,55	18698,55
DMF6	1	1			189200	274245,4	274245,4
DMF7 ABSORBER	1	1			176300	255546,85	255546,85
DMF8	1	1			107500	155821,25	155821,25
DMF9	1	1			344000	498628	498628
DMF10	1	1			361200	523559,4	1047118,8
DMF11	1	1			215000	311642,5	623285
DMF12	1	1			258000	373971	747942
2MTHF	1	1			172000	249314	249314
GammaValero1	1	1			111800	162054,1	162054,1
GammaValero2	1	1			189200	274245,4	548490,8

Kolonne	CP Tray	CBM Trays	IK_Trays	Böden \$	IK Mist	Demister \$
EtOH Rec optimal	9049	577335	836846,9343	3347387,737	15740,06773	62960,271
Wäscher2 Desti 1	5824	255611	370508	741016	10130	20260
Wäscher 2 Desti 2	2787	122300	177273	354547	4847	9694
ABE1	5585	1043800	1211360	2422719	7778	15555
ABE2	1502	186136	269804	269804	2613	2613
ABE3	6589	498163	722087	1444175	11462	22923
ABE4	405	24655	35738	35738	704	704
ABE5	7243	593210	859858	859858	12599	12599
ABE6	169	8946	12967	12967	294	294
DBE1	406	17007	24652	24652	706	706
DBE2	7120	376804	546177	546177	12385	12385
DBE3	1573	95797	138858	138858	2736	2736
DBE4	4718	287301	416443	416443	8206	8206
DMF1	1578	66115	95833	191667	2745	5490
DMF2	1115	120459	174605	174605	1939	1939
DMF3	5756	329989	478319	5739825	10012	120143
DMF4 ABSORBER	115	4809	6971	6971	200	200
DMF5	32	628	910	910	55	55
DMF6	934	56903	82481	82481	1625	1625
DMF7 ABSORBER	1944	81435	118040	118040	3381	3381
DMF8	995	37302	54069	54069	1731	1731
DMF9	3510	213774	309865	309865	6106	6106
DMF10	5840	309073	448001	896002	10159	20318
DMF11	3032	127015	184109	368217	5273	10547
DMF12	4033	168974	244928	489856	7015	14031
2MTHF	1646	79843	115732	115732	2863	2863
GammaValero1	1104	46267	67064	67064	1921	1921
GammaValero2	2400	100554	145753	291506	4175	8350

Kolonne	Cp Verdampfer	Fp	FBM	CBM	IK_V	Verdampfer \$
EtOH Rec optimal	397090	1	6,2	2461957,767	3568607,784	14274431,13
Wäscher2 Desti 1	625328	1	6	3877032	5619758	11239517
Wäscher 2 Desti 2	344555	1	6	2136242	3096482	6192965
ABE1	453735	1	6	2813160	3264752	6529504
ABE2	51113	1	6	316900	459347	459347
ABE3	161922	1	6	1003917	1455177	2910354
ABE4	38888	1	3	112776	163469	163469
ABE5	485807	1	6	3012005	4365902	4365902
ABE6	9010	1	6	55863	80973	80973
DBE1	34406	1	3	99778	144628	144628
DBE2	391923	1	3	1136578	1647470	1647470
DBE3	129999	1	3	376997	546457	546457
DBE4	314116	1	3	910936	1320402	1320402
DMF1	186557	1	3	541015	784202	1568404
DMF2	420347	1	3	1219006	1766949	1766949
DMF3	278769	1	3	808431	1171820	14061841
DMF4 ABSORBER	0	1	3	0	0	0
DMF5	4487	1	3	13013	18862	18862
DMF6	43199	1	3	125277	181589	181589
DMF7 ABSORBER	0	1	3	0	0	0
DMF8	2233	1	3	6476	9387	9387
DMF9	128892	1	3	373787	541804	541804
DMF10	172373	1	3	499883	724580	1449160
DMF11	93423	1	3	270926	392708	785415
DMF12	208685	1	3	605186	877217	1754434
2MTHF	55461	1	3	160837	233133	233133
GammaValero1	80821	1	3	234380	339735	339735
GammaValero2	109308	1	3	316993	459482	918964

Kolonne	Cp	FBM	CBM	IK_K	Kondensatoren \$	GESAMT
EtOH Rec optimal	118780	2	273194,085	395994,8261	1583979,304	25263890,45
Wäscher2 Desti 1	140873	2	324007	469648	939296	14874881
Wäscher 2 Desti 2	104619	2	240623	348783	697567	8453799
ABE1	91787	2	211110	245000	489999	16420949
ABE2	16849	2	38753	56173	56173	2014213
ABE3	49898	2	114766	166354	332708	7980232
ABE4	10725	2	16087	23318	23318	410214
ABE5	139113	2	319959	463780	463780	7473428
ABE6	6740	2	15501	22469	22469	307457
DBE1	8221	2	12331	17874	17874	318750
DBE2	112183	2	168274	243914	243914	2973505
DBE3	31524	2	47285	68540	68540	1093165
DBE4	94392	2	141588	205232	205232	2448911
DMF1	21000	2	31501	45660	91320	2355508
DMF2	23076	2	34615	50174	50174	2492295
DMF3	83814	2	125721	182233	2186796	29064466
DMF4 ABSORBER		2	0	0	0	94431
DMF5	5696	2	8543	12384	12384	50909
DMF6	14680	2	22020	31919	31919	571859
DMF7 ABSORBER		2	0	0	0	376968
DMF8	14233	2	21350	30947	30947	251955
DMF9	37438	2	56157	81400	81400	1437803
DMF10	49749	2	74624	108167	216335	3628933
DMF11	27896	2	41844	60653	121305	1908770
DMF12	61904	2	92856	134595	269191	3275454
2MTHF	13604	2	20405	29578	29578	630620
GammaValero1	17347	2	26021	37718	37718	608491
GammaValero2	29263	2	43895	63625	127251	1894561

9.5 Gesamtanlagenkosten

Organosolv

Kocher	36744825
Verdampfer	13045877,89
Wäscher 1	3913650
Wäscher 2	3913650
Destillation	48592570,15
Hydrolyse	11345428,23
Summe	117556001,3
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
Gesamt	<u>411446004</u>

ABE

Fermentation	12742948,05
Separation	34606493,36
Summe	47349441,41
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
Gesamt	<u>165723045</u>

DBE

Reaktor	
Separation	6834330,817
Katalysator	
Summe	10747980,82
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
Gesamt	<u>37617933</u>

DMF

Reaktor	
Separation	52343682,25
Katalysator	
Summe	52343682,25
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
	<u>183202888</u>

2-MTHF

Reaktor	
Separation	630619,9108
Katalysator	
Summe	630619,9108
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
	<u>2207170</u>

Furfural

Total installed Eq	19873000
Total installed Eq	22077726,38
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
	<u>77272042</u>

 γ -Valero.

Reaktor	
Separation	2503052,749
Katalysator	
Summe	2503052,749
Zuschlag Pumpen	0,1
Zuschlag Wärmetauscher	0,15
Globalfaktor Chemie	4,5
Globalfaktor Destillation	2,8
	<u>8760685</u>