

## Schlussbericht

Zuwendungsempfänger: Fraunhofer IKTS BFC Trading GmbH	Förderkennzeichen: 03EI54444C 03EI54444A
Assoziierter Partner: beroplan GmbH	
Vorhabenbezeichnung: Gewinnung und Aufbereitung von Bioethanol-Kraftstoff aus Abwässern der Herstellung von alkoholfreiem Bier und aus Reststoffen des Brauprozesses - Bieranol	
Laufzeit des Vorhabens: 01.05.2022 – 30.04.2024 (verlängert bis 31.10.24)	
Berichtszeitraum: 01.05.2022 – 31.10.2024	

Dresden, 30.04.2025

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Klimaschutz

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren (Zuwendungsempfänger)

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Voraussetzungen</b>	<b>5</b>
	2.1 Förderpolitische Voraussetzungen	5
	2.2 Kompetenzen und Ausstattung	6
	2.2.1 Fraunhofer IKTS	6
	2.2.2 BFC Trading GmbH	7
	2.2.3 beroplan GmbH (assoziierter Partner)	9
<b>3</b>	<b>Planung und Ablauf des Vorhabens</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn</b>	<b>11</b>
	4.1 Mengenpotenziale in Deutschland	11
	4.2 Herstellung von Bier und alkoholfreiem Bier	11
	4.3 Aufreinigung von Wasser/Ethanol-Gemischen	12
	4.4 Vorteile gegenüber bereits bekannten Verfahren zur Reststoffverwertung	13
<b>5</b>	<b>Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>18</b>
	6.1 Verfahrenstechnische Schnittstellen und Potenziale	18
	6.1.1 Potenzial alkoholhaltige Abwasserströme	18
	6.1.2 Potenzial für Ethanol aus Trebern und Trestern	20
	6.1.3 Kennzeichnungspflichten und Genehmigungsfragen	22
	6.2 Ethanolaufbereitung aus Abwasserströmen	25
	6.2.1 Beprobung und Analytik Abwässer	25
	6.2.2 Untersuchungen zur Vorreinigung und Aufkonzentrierung von dünnen Medien	27
	6.2.3 Zeolith-Membranen für die effektive Trennung von Wasser und Ethanol im hochprozentigen Bereich	33
	6.3 Ethanolproduktion durch Nachfermentation von Reststoffströmen	38
	6.3.1 Beprobung und Analytik Reststoffströme	38
	6.3.2 Labortechnische Versuche zur Maximierung der Zuckerfreisetzung aus Biertreber	41
	6.3.3 Labortechnische Versuche zur Produktion von Ethanol (Hefefermentation)	69
	6.4 Kleintechnische Versuchsanlage zur Ethanolaufbereitung	80
	6.4.1 Konzeption und Aufbau der mobilen Versuchsanlage	80
	6.4.2 Betrieb und Bewertung der mobilen Aufbereitungsanlage	87

6.4.3	Analytische Prüfung der Konformität und Gesamtverfahrenskonzept	92
6.5	Wirtschaftlichkeit und ökologische Auswirkungen	92
6.5.1	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung	92
6.5.2	Ökologische Auswirkungen	95
6.6	Zusammenfassung	98
<b>7</b>	<b>Zahlenmäßiger Nachweis</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit</b>	<b>100</b>
<b>9</b>	<b>Nutzbarkeit der Ergebnisse</b>	<b>101</b>
<b>10</b>	<b>Fortschritte bei anderen Stellen</b>	<b>102</b>
<b>11</b>	<b>Erfolge und geplante Veröffentlichungen</b>	<b>103</b>
<b>12</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>104</b>
<b>13</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>14</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>108</b>
<b>15</b>	<b>Literatur</b>	<b>109</b>
	<b>Anhang</b>	<b>112</b>

# 1 Aufgabenstellung

Während im Stromsektor bzgl. der Senkung der THG-Emissionen in Deutschland in den letzten Jahren bereits Fortschritte erzielt wurden, so muss für den Verkehrssektor festgehalten werden, dass bisher keine signifikanten Reduzierungen erreicht wurden (UBA 2019). Aufgrund der durch die EU festgelegten Quoten zur Minderung der THG-Freisetzung aus Kraftstoffen (RED II) ist bzw. war zu Beginn der Projektkonzeption der Handlungsdruck für die Mineralölwirtschaft groß. Eine Einhaltung der Quoten und damit die Vermeidung von Strafzahlungen von 470 EUR/t CO<sub>2</sub> (ab 2022 600 EUR/t CO<sub>2</sub>) waren für die einzelnen Mineralölunternehmen nur erreichbar, wenn ausreichend alternative Kraftstoffe mit einer nachweislich besseren CO<sub>2</sub>-Bilanz zur Verfügung stehen (beispielsweise Bioethanol). Diese können dann direkt als Kraftstoff oder als Beimischung eingesetzt werden (RAUH 2020). Gleichzeitig stellen Biokraftstoffe eine wichtige „Brücke“ im Verkehrssektor dar, so lange Batteriekapazitäten, Ladeinfrastruktur und regenerativer Strom nicht in der Lage sind, den Bedarf insbesondere für höhere Reichweiten und Antriebskraft (Schwerlastverkehr) zu befriedigen.

Auf der anderen Seite existieren in Deutschland noch unerschlossene Potenziale an Reststoffen, welche für eine Kraftstofferzeugung in Frage kommen. Im Projektansatz Bieranol werden gezielt zwei Reststoffströme in den Fokus genommen, welche insbesondere bei der Herstellung von Bier, aber auch Sekt und Wein anfallen. Zum einen geht es um Abwässer aus der Entalkoholisierung (Herstellung alkoholfreier Sorten), welche insbesondere in kleineren Betrieben häufig entsorgt werden. Die aktuell darin enthaltenen Anteile an Alkohol bzw. Ethanol, allein bei der Brauereibranche, würden ausreichen, um bis zu 400 Mio. PKW-Kilometer zurücklegen zu können. Der zunehmende Trend der Verbraucher hin zu alkoholfreiem Bier führt dazu, dass aktuell bereits 7%, zukünftig eher 10% der gebrauten Biere vom Alkohol befreit werden. Potenziell kommen noch ähnliche Abwässer aus dem Bereich alkoholfreie Weine und Sekt dazu. Zum anderen enthalten die Reststoffe aus der Bierherstellung (z.B. Treber) noch erhebliche Mengen an chemischer Energie, da während des Brauprozesses die Eingangsstoffe nicht komplett in Alkohol umgesetzt werden. Eine Reihe von Forschungs- und Demoprojekten haben sich mit der Biogasgewinnung aus diesen Reststoffen beschäftigt (vgl. Abschnitt 2). Im Gegensatz dazu verfolgte das Projekt Bieranol die Gewinnung von zusätzlichem Bioethanol-Kraftstoff aus diesen großen Reststoffmengen. Geht man von einer zusätzlichen Ethanolgewinnung von 10% aus den Reststoffen aus, so ergibt sich eine theoretische Kraftstoffmenge für weitere 600 Mio. PKW-Kilometer.

Die Gesamtziele des Projektes Bieranol waren daher zum einen die Erschließung von Abwässern aus der Herstellung von alkoholfreiem Bier (sowie perspektivisch von alkoholfreiem Wein und Sekt) für die Erzeugung von Bioethanol in Kraftstoffqualität. Zum anderen sollten zusätzliche Potenziale

zur Erzeugung von Bioethanol-Kraftstoff aus den Reststoffen bei der Bierherstellung erschlossen werden (z.B. Treber, Filtrate, Trubstoffe) indem diese Stoffe aufgeschlossen und erneut fermentiert werden. Insgesamt sollen damit bisher nicht genutzte Ressourcen für die Bereitstellung von regenerativem Kraftstoff einen Beitrag zur Senkung der THG-Emissionen im Verkehrssektor leisten. Abbildung 1 zeigt die im Projekt Bieranol geplante Ergänzung zum Herstellungsprozess von vergorenen alkoholischen und alkoholfreien Getränken.

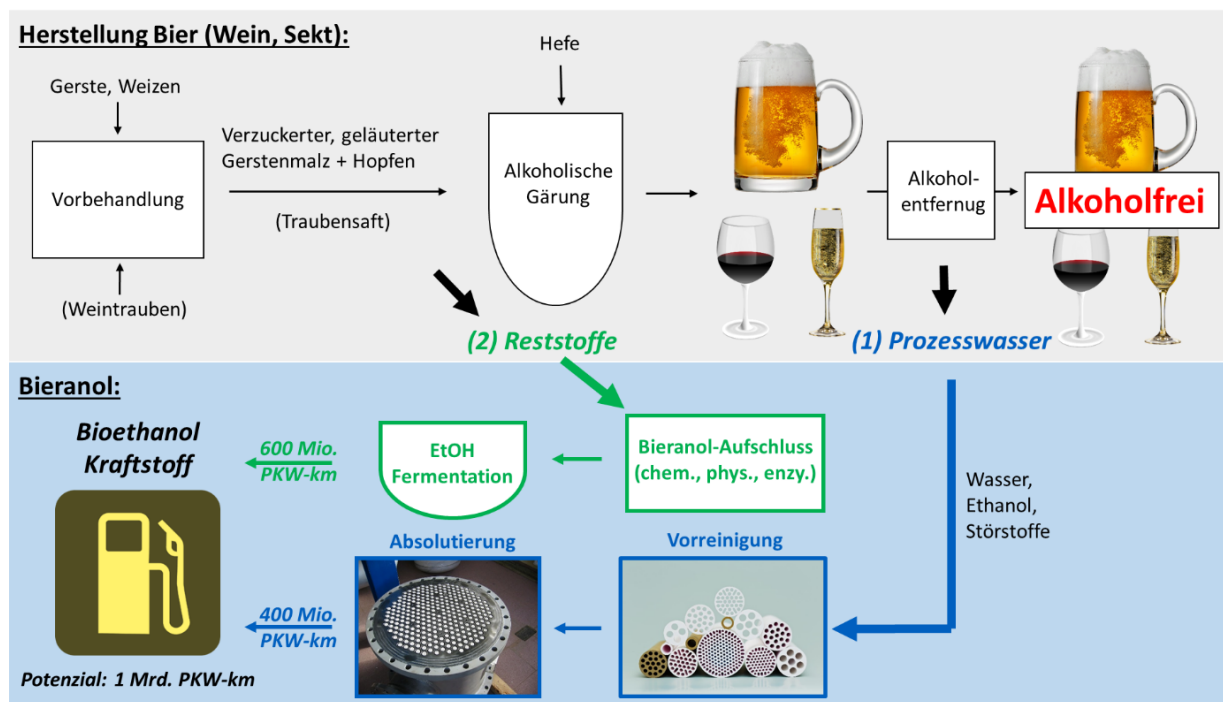


Abbildung 1: Verfahrensschema Projekt Bieranol

Für kleine Betriebe lohnt sich die eigene Entwicklung einer Ethanolaufbereitungsanlage nicht, aber durch das Vernetzungs- und Logistikkonzept des Partners BFC sollen auch kleinere Anfallmengen erschlossen und genutzt werden.

## 2 Voraussetzungen

### 2.1 Förderpolitische Voraussetzungen

Das 7. Energieforschungsprogramm der Bundesregierung ist eines der strategischen Elemente der Energiepolitik. Es soll unmittelbar dazu beitragen, dass die Ziele des Klimaschutzplanes (u.a. Verminderung des Ausstoßes von Treibhausgasen um 80% bis 2050) erreicht werden. Es soll u.a. durch finanzielle Unterstützung die Einsatzfähigkeit von Energietechnologien beschleunigt werden. Das Projekt Bieranol ordnete sich im Förderschwerpunkt II (Energiebereitstellung) bei der Bioenergie (Abschnitt 3.7) ein.

Zum einen wurde die Zielstellung des Abschnittes 3.7.1 („Erschließung biogener Rest- und Abfallstoffe“) adressiert, da bisher ungenutzte Stoffströme für die Erzeugung von Energieträgern genutzt werden sollen.

Zum anderen wurde die Zielstellung des Abschnittes 3.7.5 („Produktion nachhaltig erzeugter flüssiger und gasförmiger Biokraftstoffe“) erfüllt, indem gezielt Bioethanol sowohl aus Abwasserströmen als auch aus Reststoffen des Brauprozesses produziert, extrahiert und konform zu den Anforderungen als Kraftstoff aufbereitet werden sollte.

Das Projekt bezog sich auch auf die strategischen Ziele der Energieforschungspolitik:

- „Energiewende voranbringen“ → Energetische Nutzung von Reststoffen
- Industriestandort stärken → Erhöhung der Wertschöpfung durch Nutzung von Reststoffen → Sicherung/Schaffung von Arbeitsplätzen in der Brauereiwirtschaft sowie im Bereich Anlagenbau und Dienstleistung (Stoffstrommanagement)
- Gesamtgesellschaftliche Risikovorsorge → Beitrag zur dezentralen Energieversorgung

In der Erneuerbare-Energien-Richtlinie (EU) 2018/2001 (RED II) wurden Mitgliedstaaten wie Deutschland dazu verpflichtet, den erneuerbaren Anteil im Verkehrssektor bis 2030 auf mindestens 14 % zu erhöhen. Diese Richtlinie musste bis Ende Juni 2021 in nationales Recht umgesetzt werden. Am 19./20.05.2021 wurde vom Umweltausschuss der Bundesregierung ein Gesetzentwurf zur Weiterentwicklung der Treibhausgasminderungsquote beschlossen und vom Bundestag angenommen.

Ein Urteil des Bundesverfassungsgerichtes führte zur Änderung des Bundes-Klimaschutzgesetzes (veröffentlicht am 18.08.21). Der verschärfte Zielpfad für die Minderung der Treibhausgasemissionen gegenüber 1990 ist dort wie folgt festgelegt: bis 2030 um mindestens 65 %, bis 2040 um

mindestens 88 %, bis 2045 Erreichung von Netto-Treibhausgasneutralität und nach 2050 sollen negative Treibhausgasemissionen erreicht werden. Die Sektorziele für die Jahre 2020 bis 2030 wurden entsprechend angepasst. Demnach wurden bei Nichteinhaltung der vorgegebenen Kraftstoffquoten ab 2022 600 EUR/t CO<sub>2</sub> (statt bisher 470 EUR) als Strafzahlungen fällig, was den Druck zur Dekarbonisierung in diesem Bereich deutlich erhöhte. Die THG-Einsparungen im Verkehrssektor müssen in Deutschland von 6 % in 2021 auf 25 % in 2030 nachgewiesen werden.

In der 2022er Version einer Potenzialstudie zu alternativen Inputrohstoffen für die Produktion von fortschrittlichen Biokraftstoffen für die EU werden Reststoffe und Abwässer aus der Destillerie und Brauereien explizit als Rohstoffquelle mit einem Potenzial von 180 bis 450 Mio. t Ethanol (global) sowie weitere 51 Mio. t an Biertreber empfohlen. Wenn Ende 2021 der Anhang IX Teil A der Richtlinie (EU) 2018/2001 neu gefasst worden wäre, hätten auch diese Stoffe einen deutlichen Anstieg in der Bedeutung für den Kraftstoffmarkt erfahren (vgl. auch Abschnitt 5). Hier wäre das beantragte Projekt Bieranol praktisch zur richtigen Zeit in Kraft und würde europäische und deutsche Zielstellungen maßgeblich unterstützen.

Referenzsysteme zur Herstellung von Ethanol (Fermentation aus Getreide oder Zuckerrüben (oder Zuckerrohr)) werden aufgrund der verwendeten Anbaubiomasse immer einen größeren ökologischen Fußabdruck aufweisen als der Bieranol-Ansatz mit der Aufbereitung von Reststoffen.

## **2.2 Kompetenzen und Ausstattung**

### **2.2.1 Fraunhofer IKTS**

Das Fraunhofer IKTS (Institut für Keramische Technologien und Systeme) ist seit vielen Jahren auf den Gebieten der Umweltverfahrens- und Energietechnik tätig. Am Projekt waren Arbeitsgruppen aus den Institutsteilen Dresden und Hermsdorf beteiligt. In Dresden (Abteilung Biomassetechnologien und Membranverfahrenstechnik) gehören die Verfahrens- und Systementwicklung auf den Gebieten Trinkwasseraufbereitung, Abwasser- und Klärschlammbehandlung sowie der regenerativen Energieerzeugung durch Fermentationsprozesse zur Kernkompetenz. Im Team arbeiten Verfahrenstechniker, Siedlungswasserwirtschaftler, Bioverfahrenstechniker und Umwelttechniker interdisziplinär zusammen, um die innovativen Entwicklungen bis zur Anwendungsreife zu führen. Insbesondere im Bereich der Vergärung von alternativen Reststoffen (v.a. Getreidestroh) hat sich das IKTS in den letzten 10 Jahren innerhalb mehrerer Verbundprojekte ein unikales Knowhow erworben, welches auf Fachveranstaltungen und in Fachzeitschriften mehrfach publiziert wurde (z.B. FRIEDRICH (2010) , SCHWARZ (2012) , SCHWARZ (2016) ). Im Projekt Bieranol wird das **IKTS Dresden** vor allem das analytische und verfahrenstechnische Knowhow sowie die zugehörigen Labor-

und Versuchstechnologien (Aufschlussverfahren (mechanisch, thermisch, chemisch und biologisch), Ethanolfermentation, Destillation, Verdampfung und Vorreinigung) einbringen.

Der **Institutsteil Hermsdorf** des Fraunhofer IKTS mit seiner beteiligten Abteilung Nanoporöse Membranen hat seit mehr als 20 Jahren Erfahrung in der Entwicklung, Herstellung und Anwendung keramischer Membranen. So wurde hier die weltweit erste und bis heute einzigartige keramische Nanofiltrationsmembran entwickelt. Diese und weitere keramische Membranen für die Flüssigfiltration werden jetzt von der Fa. Rauschert industriell hergestellt und weltweit eingesetzt (RICHTER et al. 1997, 2003a). Durch Synthese von Zeolithen als dünne Schichten auf keramischen Trägern konnten verschiedene Zeolithmembranen entwickelt werden. Für die hydrophilen Zeolithmembranen (NaA) wurde eine Fertigung für Muster im industriellen Maßstab aufgebaut und eine erste Pilotanlage zur industriellen Trocknung von Bioethanol ausgestattet. Für diese Membranentwicklung erhielten das IKTS und die beteiligten Wissenschaftler den Innovationspreis Mitteldeutschland im Cluster Energie und Umwelt 2008 sowie den Innovationspreis Energie 2009 der Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien e.V. Durch Synthesen mit hydrophoben Zeolithen (MFI) konnten erste, jedoch sehr kostenintensive Membranen zur Abtrennung von Ethanol aus Wasser entwickelt und getestet werden (RICHTER et al. 2003b; WEYD et al. 2006, 2008). Preiswerte hydrophobe Membranen konnten durch Einbindung von MFI in eine polymere Matrix (PDMS) als sogenannte Mixed-Matrix-Membranen synthetisiert werden (TRÖBER et al. 2012). Diese Membranklasse wurde im Verbundprojekt SeNaMeB erfolgreich für die Abtrennung von Butanol aus wässrigen Lösungen qualifiziert, deren Synthesemaßstab auf einen halbtechnischen Maßstab skaliert sowie ein Pervaporationsmodul mit ca. 1 m<sup>2</sup> Membranfläche entwickelt und getestet (BMBF). Basierend auf dieser Technologie sollten Membranen für die Ethanolabtrennung im skizzierten Projekt entwickelt und getestet werden.

### **2.2.2 BFC Trading GmbH**

Die BFC Trading GmbH wurde am 04.01.2019 gegründet. Der Gegenstand des Unternehmens ist der Handel und der Vertrieb von Biomasse, Düngemitteln und Chemikalien sowie Entsorgungsdienstleistungen. Die BFC Trading GmbH ist eingebettet in ein Netzwerk von Firmen, welche sich vor allem mit der energetischen Nutzung von Biomasse beschäftigen (Abbildung 3).

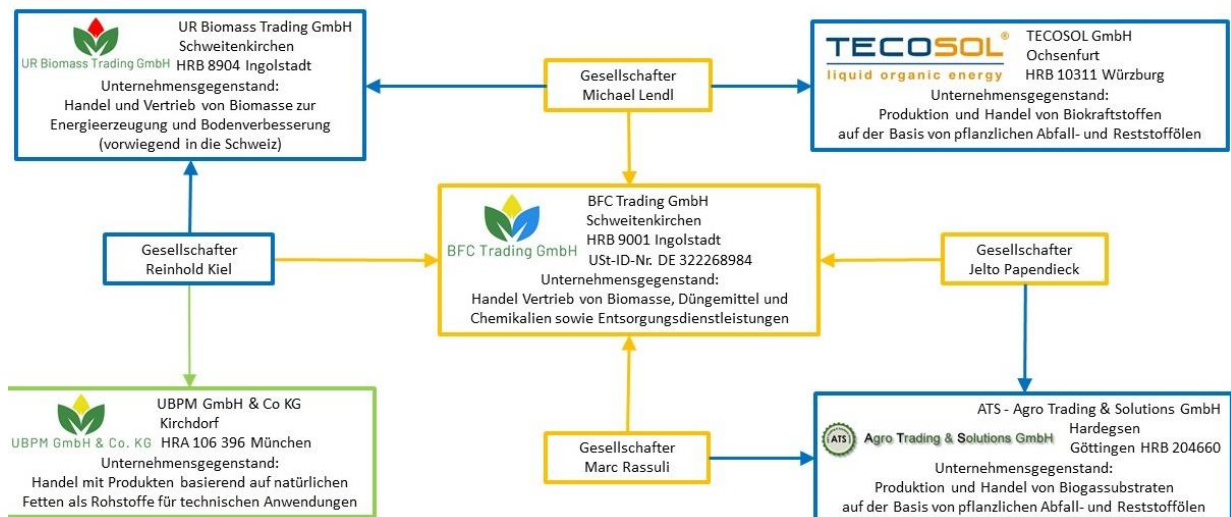


Abbildung 2: Netzwerk um den Projektpartner BFC

Im Fokus sind alle Arten von Pflanzen für die Herstellung von Biodiesel und Bioethanol. Ebenso gehören pflanzliche Rest- und Abfallstoffe wie z.B. Altspeiseöle und Fette aus Restaurants und Kantinen, pflanzliche Fettsäuren aus Ölmühlen oder Raffinationsanlagen zum Portfolio. Überlagerte Lebensmittel, Reststoffe aus Getreidemühlen, Reststoffe und Abfälle aus der Lebensmittelproduktion, die nicht mehr in den Bereich Futtermittel oder Lebensmittel gebracht werden sollen, stellen für die BFC GmbH eine interessante Rohstoffquelle dar.

Die BFC Trading GmbH hat sich zum Ziel gesetzt, Stoffströme aus dem übergeordneten Bereich der Biofuel-Produktion sinnvollen Verwertungswegen in den Bereichen Bioenergie, Industrie und Landwirtschaft zuzuführen. Somit sollen Stoffkreisläufe im Sinne der ökonomischen und ökologischen Nachhaltigkeit geschlossen werden. Durch die Kombination des Knowhows der maßgeblich handelnden Personen kann somit ein breiter Aufgaben- und Anwendungsbereich bewältigt werden. Hieraus sollte die Schnittstelle zwischen kleintechnischen Laborversuchen und der Anwendung in der Praxis maßgeblich geschlossen werden.

Im Projekt Bieranol hat BFC vor allem Ideen, Kompetenzen und Technologien zum Sammeln, zur Aufbereitung und zur Vermarktung von Reststoffen aus der Brauerei-Industrie eingebracht. Im Bereich Biodiesel, welcher für das Netzwerk von BFC ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, konnte der Anteil aus Rest- und Abfallstoffen in den letzten Jahren kontinuierlich auf 1 Mio. t/a erhöht werden. Dies stellte ein Vorbild für das Projekt im Bereich Bioethanol dar.

Die MitarbeiterInnen des Projektpartners BFC setzen sich aus IngenieurInnen und TechnikerInnen zusammen, welche eine langjährige Expertise aus den Bereichen nachwachsende Rohstoffe sowie Biokraftstoffe aus Abfall- und Reststoffen in das Projekt einbringen. Die Konzeption, Planung, technische Optimierung und der Betrieb von Anlagen zur Aufbereitung, Umwandlung und Verwertung von biogenen Stoffströmen in Biokraftstoffe gehört seit Jahren zu den Arbeitsaufgaben.

Im Projekt Bieranol wurde die Versuchsanlage zur Aufbereitung ethanolhaltiger Abwässer durch die IngenieurInnen der Fa. BFC geplant und auf Basis der Zuarbeiten von IKTS ausgelegt sowie durch die eigenen TechnikerInnen installiert. Letzteres umfasst die Verrohrung aller Komponenten sowie die Einbindung in einen Container.

### **2.2.3 beroplan GmbH (assoziierter Partner)**

Die beroplan GmbH mit Sitz in St. Ingbert / Saar entwickelt, plant und baut seit 1999 im industriellen Maßstab schlüsselfertige, kundenspezifische Membrantrennanlagen mit den Trennungsschwerpunkten Pervaporation / Dampfpermeation, Mikro-, Ultra-, Nanofiltration und Umkehrosiose für Chemie, Pharma, und artverwandte Industrien. Die eigene Modulentwicklung und -fertigung gewährleistet eine optimale Anpassung der Anlagen an den individuellen Anwendungsfall. Zum Service gehört auch die membrantechnische Untersuchung kundenspezifischer Gemische in selbst entwickelten Labor- und Pilotanlagen sowie die anschließende computergestützte Auslegung und Simulation der Membrantrennanlagen einschließlich der erforderlichen Membranmodule.

### 3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Tabelle 1 zeigt die geplanten Arbeitspakete und Bearbeitungszeiten inklusive der Verschiebung durch kostenneutrale Verlängerung des Projektes.

Tabelle 1: Arbeits- und Zeitplan des Projektes Bieranol

Arbeitspakete Projekt		2022			2023			2024				
		2. Q	3. QT	4. QT	1. QT	2. QT	3. QT	4. QT	1. QT	2. QT	3. QT	
1.1	Vertiefende Potenzialstudie zu alkoholhaltigen Abwasserströmen bei der Herstellung von alkoholfreien Getränken (Bier, Wein, Sekt) inkl. Zukunftsprognose, Anfallstellen im Prozess und aktueller Entsorgung	BFC	IKTS DD									
1.2	Erhebung von Art, Menge und Ethanolpotenzial von festen Reststoffströmen im Prozess der Herstellung von Bier, Wein und Sekt und aktuellen Verwertungswegen	BFC	IKTS DD									
1.3	Abklärung von Kennzeichnungspflichten, Genehmigungsfragen (Steuer- und Zollrecht), Ableitung von Schnittstellen in den Herstellungsprozessen für das Bieranol-Verfahren	BFC	IKTS DD									
2	<b>Ethanolaufbereitung aus Abwasserströmen</b>											
2.1	Systematische Beprobung verschiedener Abwässer aus der Alkoholfremdung von Bier, Wein und Sekt sowie analytische Charakterisierung (z.B. Gehalt an Alkohol und Störstoffen)	IKTS DD	BFC									
2.2	Labortechnische Untersuchungen zur Vorreinigung (z.B. Membranfiltration) und zur Aufkonzentration von verdünnten Medien	IKTS DD/HD										
2.3	Synthese neuartiger Zeolith-Membranen für die effektive Trennung von Wasser und Ethanol im hochprozentigen Bereich (bis Absolutierung) sowie Test und Charakterisierung im Labormaßstab	IKTS HD										
3	<b>Ethanolproduktion durch Nachfermentation von Reststoffströmen</b>											
3.1	Systematische Beprobung von verschiedenen Reststoffströmen aus der Herstellung von Bier, Wein und Sekt sowie analytische Charakterisierung (z.B. oTR, CSB, Zucker, Biopolymere, Nährstoffe)	IKTS DD	BFC									
3.2	Labortechnische Versuche zur Maximierung der Zuckerfreisetzung inkl. chemischer, thermischer und enzymatischer Aufschlussverfahren	IKTS DD										
3.3	Labortechnische Versuche zur Produktion von Ethanol (alkoholische Fermentation) aus den Reststoffen von AP 3.1 und 3.2 inkl. Vorreinigung der entstehenden Fermentationsprodukte	IKTS DD										
4	<b>Kleintechnische Versuchsanlage zur Ethanolaufbereitung</b>											
4.1	Konzeption und Aufbau einer mobilen Versuchsanlage für die Aufbereitung typischer Abwässer aus AP 2 inkl. aller Komponenten und Membranen	BFC	IKTS DD/HD (beroplan)									
4.2	Betrieb und Bewertung der mobilen Aufbereitungsanlage an 2 verschiedenen Standorten bzw. mit 2 verschiedenen Prozesswässern	BFC	IKTS DD/HD									
4.3	Analytischer Nachweis der Konformität als Kraftstoff und Grundlagen für die Zertifizierung und Fixierung eines Gesamtverfahrenskonzeptes (inkl. Logistik und Lagerung der Stoffströme)	BFC	IKTS									
5	<b>Wirtschaftlichkeit und ökologische Auswirkungen</b>	BFC	IKTS DD/HD									
6	<b>Veröffentlichungen, Berichte, Projekttreffen</b>	BFC	IKTS DD/HD									

## 4 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Projektbeginn

### 4.1 Mengenpotenziale in Deutschland

In Deutschland werden jährlich etwa 1,2 Mio. t Bioethanol verbraucht, vorrangig als Beimischung im Ottokraftstoff. Etwa 600.000 t davon werden in Deutschland aus Weizen, Roggen oder Zuckerrüben produziert (FNR 2019). Laut Deutschem Brauerei-Bund e.V. betrug allein 2018 die Bierproduktion in Deutschland etwa 9,3 Mio. m<sup>3</sup>, was einer Alkoholerzeugung von mehr als 350.000 t pro Jahr entspricht. Aktuell werden bereits über 22.000 t Alkohol aus etwa 620.000 m<sup>3</sup> alkoholfreiem Bier entzogen, aber nicht für eine Biokraftstoffproduktion genutzt, sondern häufig entsorgt. Allein mit dieser Menge an Alkohol bzw. Ethanol könnten theoretisch ca. 400 Mio. PKW-Kilometer zurückgelegt werden. Laut NAGEL (2020) liegt alkoholfreies Bier im Trend und wird binnen weniger Jahre bei über 10% Anteil an der Gesamtproduktion von Bier liegen. Zusätzlich fallen bei der Herstellung von alkoholfreiem Wein und Sekt ähnliche Stoffströme an, welche potenziell für eine Aufbereitung und energetische Nutzung zur Verfügung stehen. Eine abschließende Statistik zu diesen Stoffströmen existiert aktuell nicht. Weitere ungenutzte Bioethanolpotenziale stecken in Reststoffen. Allein an Biertreber fallen im Jahr etwa 2 Mio. t an (DEMOTREBER 2015). Würde man daraus weitere 10% an Ethanol gewinnen, wären das potenziell 35.000 t pro Jahr oder weitere 600 Mio. PKW-Kilometer. Dies zeigt die Relevanz des Bieranol-Ansatzes.

### 4.2 Herstellung von Bier und alkoholfreiem Bier

Die Herstellungsprozesse für Bier und für Bioethanol sind vergleichbar. Bei beiden Prozessen werden vorrangig Getreidekörner (Gerste → Bier; Weizen → Bioethanol) vorbehandelt (insbesondere vermahlen) und biochemisch verzuckert (Wasser, Temperatur, Enzyme). Die in der Maische enthaltenen Zucker werden anschließend durch Hefepilze in einem Fermentationsschritt zu Ethanol/Alkohol umgewandelt. Während bei der Bioethanolgewinnung anschließend destilliert und konzentriert wird, wird bei der Bierherstellung nur noch die Hefe abgetrennt und ggf. filtriert. Der Großteil der Feststoffe wird beim Brauen bereits vor der eigentlichen alkoholischen Gärung nach der Verzuckerung abgetrennt (Läutern → Biertreber).

Für die Erzeugung von alkoholfreiem Bier werden folgende Verfahren verwendet:

- Unterdrückung/Abbruch der Vergärung bei Erreichen eines Alkoholgehaltes von 0,5%
  - Nachteil: weniger Aromen im Bier
- Abtrennung von Alkohol nach erfolgter Vergärung
  - Destillationsverfahren

- Bei Normaldruckrektifikation werden durch Erhitzen z.T. wichtige Aromen zerstört
- Bei Vakuumrektifikation → hoher Energieeinsatz, da hoher Anteil von Wasser verdampft wird
- Membranverfahren (Umkehrosmose)
  - Häufigste Methode
  - Nahezu vollständige Trennung von Wasser und Ethanol von aromahaltigen Würzmischungen
  - Es entstehen Wasser/Ethanolgemische als Abprodukt → Ansatz Bieranol – Projekt

### 4.3 Aufreinigung von Wasser/Ethanol-Gemischen

Bei der Aufkonzentrierung von Alkohol bzw. Ethanol in wässrigen Mischungen wird bis zu einem bestimmten Konzentrationsgrad die reine Destillation oder Rektifikation genutzt, bei welcher Ethanol aufgrund des geringeren Siedepunktes vom Wasser abgetrennt wird. Oberhalb von 85% wird das Gemisch zunehmend azeotrop, so dass praktisch keine Unterschiede in der Siedetemperatur bestehen. Um eine weitere Aufkonzentrierung zu erreichen, wird nach dem Stand der Technik häufig eine Schlepplmittelrektifikation eingesetzt. Dabei wird bevorzugt Cyclohexan und Toluol als Schlepplmittel eingesetzt. Eine weitere konventionelle Methode für die Entwässerung/Absolutierung ist die Druckwechseladsorption. Neben erheblichen Investitionskosten und aufwändiger Steuer- und Regelungstechnik ist der Energiebedarf dieser Prozesse hoch.

Eine Alternative zu diesen Verfahren stellen die Dampfpermeation oder Pervaporation mit Membranen dar, was auch die Basis für das Bieranolprojekt darstellt. Bei Verwendung hydrophober Membranen kann dabei aus einer niedrig konzentrierten Mischung bereits höher konzentrierter Alkohol gewonnen werden. Erste organophile Polymer- und Zeolithmembranen wurden bereits vor geraumer Zeit entwickelt und im Labormaßstab getestet (MORI und INABA 1990, STRATHMANN und GUDERNATSCH 1991, IKEGAMI et al. 1997, NEGISHI et al. 2006). Vom Projektpartner IKTS konnte bereits vor 10 Jahren gezeigt werden, dass durch eine intelligente Kombination aus Fermentation, Destillation, Rektifikation und Membranprozess der Energiebedarf für die Ethanolkonzentrierung und -entwässerung um bis zu 80% gesenkt werden kann (WEYD et al. 2010). Im Projekt Bieranol geht das IKTS nun einen Schritt weiter. Es werden neuartige Mixed-Matrix-Membranen erstmals für eine besonders effektive Ethanolaufkonzentrierung entwickelt, angepasst und getestet.

In Neuseeland wurde bereits 2015 das prinzipielle Potenzial der Bioethanolerzeugung aus Brauereireststoffen erkannt. Die Brauerei DB Export ließ 70 m<sup>3</sup> Hefeschlamm in einer Raffinerie bearbeiten und vorhandenes Restethanol extrahieren, welches fossilem Treibstoff untergemischt wurde. Im

Gegensatz zum Projektansatz von Bieranol wurde in Neuseeland keine weitere Fermentation durchgeführt, sondern lediglich die noch im Hefeschlamm (nicht im Treber) vorhandenen Ethanoreste genutzt. Eine Bearbeitung von Abwässern aus der Entalkoholisierung wurde nicht durchgeführt.

Im Vereinigten Königreich wurden 2016 Biertreber erfolgreich mit unterschiedlichen Pilzen behandelt, um die Restorganik für eine Ethanolproduktion aufzuschließen (WILKINSON et al. 2017). In der Regel führt jedoch eine Vorbehandlung mit Pilzen zu einem Verlust an Organik, da die Pilze die freigesetzte Organik zum Teil selbst verwerten und zum anderen zu einer Verunreinigung, welche den nachgeschalteten Hefen schaden könnte. Aus diesem Grund spielt eine Pilzbehandlung im Projekt Bieranol keine Rolle. Der Prinzipielle Weg des weitergehenden Substrataufschlusses wurde aber verfolgt.

2008 wurden in Schottland Biertreber mittels Salpetersäure bei 121 °C aufgeschlossen und anschließend mit Cellulasen und Hemicellulasen verzuckert. Aus diesem Hydrolysat konnte Ethanol fermentiert werden (WHITE et al. 2008). Diese Kombination aus chemischen, thermischen und enzymatischen Aufschlussverfahren wäre eine ähnliche Variante, wie sie im Projekt Bieranol untersucht worden ist und zeigt das prinzipielle Potenzial.

#### **4.4 Vorteile gegenüber bereits bekannten Verfahren zur Reststoffverwertung**

##### Thermische Verwertung:

Generell stellt die thermische Verwertung von biogenen Rohstoffen eine ungünstige Option dar, welche zum einen vor allem Wärme (als wenig flexible Energieform) produziert und zum anderen die Schließung wichtiger Nährstoffkreisläufe verhindert. Bei der Verbrennung gehen Humusproduktionspotenzial (Kohlenstoffverbindungen) und wichtige Nährstoffe (insbesondere Stickstoff) verloren. Daher sollte die Verbrennung eher dort eingesetzt werden, wo auch Krankheitspotenziale oder umweltschädliche Verbindungen thermisch zerstört werden müssen (z.B. Abfall-, Klärschlammbehandlung).

Bei der thermischen Verwertung von Biertreber erweist sich der hohe Wassergehalt und die Proteinfraction als problematisch. Eine thermische Trocknung ist aus energetischer Sicht nicht rentabel, der Proteingehalt verursacht bei der Verbrennung zudem hohe NO<sub>x</sub>-Emissionen. Bei einer Monoverbrennung sind aufwändige Entstickungs- und Entschwefelungsmaßnahmen notwendig. Dadurch kann der getrocknete Biertreber nur in Beimischung zu Holzhackschnitzeln z.B. in einer Vorschubrostfeuerung thermisch verwertet werden.

Im Gegensatz dazu ermöglicht eine fermentative Verwertung von Biertreber (z.B. die Produktion von Biogas oder Bioethanol) einen Erhalt der Nährstoffe und Humusbildner, welche anschließend

dem landwirtschaftlichen Kreislauf wieder zugeführt werden können. Dies stellt eine deutlich nachhaltigere Verwertungsmethode dar als die Verbrennung. Nach Kreislaufwirtschaftsgesetz § 7 und 8 kann eine Verwertung nur dann als hochwertig eingeschätzt werden, wenn u.a. eine regionale Kaskadennutzung (energetisch (Bieranol: Bioethanol) und stofflich (Bieranol: Nährstoffe und Humusbildner)) erfolgt.

#### Biogaserzeugung:

Durch die Nutzung des Trebers in Biogasanlagen wird als Energieträger ein Gas (Methan) gewonnen, welches zwar flexibel zur Erzeugung von Strom und Wärme bei der Verbrennung im BHKW genutzt werden kann, welches aber für den Einsatz als Kraftstoff vergleichsweise wenig nachgefragt ist. Während im Jahr 2019 Biomethan mit einem Energiegehalt von etwa 660 GWh im Verkehrssektor verbraucht wurde, so lag dieser Wert für Bioethanol bei 8375 GWh. Der Großteil des deutschen Fuhrparks ist derzeit nicht in der Lage, Biomethan zu nutzen. Eine signifikante Umstellung der Technologien (Tank, Motoren, Tankstellen) hin zu Biomethan ist aktuell auch nicht in Sicht. Außerdem sind Infrastruktur und Kompetenzen im Umfeld der Brauereiwirtschaft nicht auf Biogas, sondern Alkohol- bzw. Ethanol-Fermentation ausgerichtet, da es die Kerntechnologie bei der Bierherstellung darstellt.

#### Vorteile des Bieranol-Technologiepfades:

Das Projekt zielte insgesamt darauf ab, das energetische Potenzial aus Reststoffen und Abwässern der Brauereiindustrie speziell für den Kraftstoffsektor zu erschließen, da der Handlungsdruck mit schnell wirksamen Maßnahmen zur Dekarbonisierung des Verkehrs größer war denn je.

Der große Vorteil von einer Erzeugung von Bioethanol aus Reststoffen ist die direkte Einsetzbarkeit dieses Kraftstoffes im Verkehrssektor. Die Verträglichkeit von E10 ist bis auf wenige ältere PKW-Modelle bei allen Autoherstellern garantiert und heute schon möglich. Technisch wäre auch ein höherer Anteil (z.B. E20) relativ einfach darstellbar. Diese Möglichkeit wird aber gegenwärtig nicht ausgeschöpft, da der Anteil im deutschen Otto-Kraftstoff (Super plus, Super (E5) und Super E10) im Mittel bei ca. 6 % Ethanol stagniert. Doch selbst diese Mengen können nicht aus eigener Produktion gedeckt werden, sondern nur mit Hilfe von Importen. Daher ist es anzustreben, die vorhandenen Ressourcen in Deutschland voll auszuschöpfen, weshalb das Projektziel in der Gewinnung von Ethanol bestand.

Ein zusätzlicher Vorteil der Fokussierung auf die Bioethanolherstellung aus Biertreber ergibt sich aus der Zusammenschau der gesamten Projektaufgaben. Da im Projekt Bieranol die Aufbereitung etha-

Umweltfreundlicher Abwässer einen wichtigen Schwerpunkt der Arbeiten darstellte, können die dabei gewonnenen Erkenntnisse synergetisch auch für die Aufbereitung der Wässer aus der weitergehenden Ethanolproduktion aus Trebern genutzt werden. Eine technologische Verknüpfung dieser beiden Schritte im entsprechenden dezentralen oder mobilen Maßstab ist deutlich einfacher möglich als die Verknüpfung mit der Biogastechnologie.

#### Abgrenzung zu und Synergien mit laufenden Vorhaben und Vorarbeiten

Auf dem Gebiet der Ethanolherzeugung aus Reststoffen (z.B. Lignocellulose) wurden in den letzten beiden Dekaden F&E-Arbeiten insbesondere zum Substrataufschluss und zum Einsatz von speziellen Hefen für die Ethanolherstellung aus 5-fach-Zuckern durchgeführt. Allerdings bleibt der Anteil von Bioethanol, welcher aus Reststoffen hergestellt wird sehr klein. Neben 85% aus Getreide und 15% aus Zuckerrüben produziertem Ethanol wird der geringe Anteil aus Reststoffen seitens der Bundesanstalt für Ernährung und Landwirtschaft (BLE) nicht genau quantifiziert (BDBE). Dies zeigt, dass in diesem Bereich noch keine ausreichenden Fortschritte hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit gemacht werden konnten. Bestrebungen seitens Clariant, Bioethanol in großem Maßstab aus Stroh zu gewinnen werden aus wirtschaftlicher Sicht eher kritisch gesehen (NEUMANN 2018).

Jedoch existieren Vorarbeiten, auf welche Bieranol aufsetzen kann. Zum Beispiel wurden 2009 Versuche abgeschlossen, um Ethanol aus Roggenstroh zu gewinnen (POPPER et al. 2009). Dabei wurden verschiedene Aufschlusskombinationen und Enzymsorten eingesetzt. Außerdem gelang es mit Hilfe von Pentose-fermentierenden Hefen auch aus Xylose (Monomer der Hemicellulose) Ethanol zu gewinnen. Eine Übertragung auf Biertreber war nicht direkt möglich.

Das EU-Projekt OptiSpec (2019 – 2021 FKZ: 880138) entwickelte ein Sensorik- und Monitoring Tool zur Echtzeitüberwachung von Zuckerkonzentration und anderen Zwischenprodukten während der Bierherstellung oder der Bioethanolherzeugung. Da beide Prozesse ähnlich ablaufen, kann diese Entwicklung auch in beiden Prozessen genutzt werden und führt zu Produktivitätssteigerungen von bis zu 15%. Diese Ergebnisse bzw. Technologien bieten sich als Ergänzung der Bieranol-Aktivitäten an, um auch hier weitere Potenziale erschließen zu können.

Das EU-Projekt HYPE (2008 – 2012 FKZ: 213139) widmete sich dem Teilaspekt der verbesserten Ethanol-Erzeugung aus Stroh. Neben einer Dampfbehandlung wurden verschiedene Enzyme und Hefestämme getestet. Anschlussziel war die simultane Hydrolyse/Ethanolgewinnung mit Hilfe eines speziellen Organismus. Für die Aufbereitung der Prozesswässer und die Separierung des Ethanols wurde ein neues Destillationsverfahren genutzt: die Mechanische Brüdenverdichtung. An diese Erkenntnisse und Vorarbeiten konnte Bieranol anknüpfen.

Partizipieren konnte das beantragte Projekt Bieranol auch von Voruntersuchungen im EU-Projekt „2G BIOPIC“ (2015 – 2018 FZK: 657867). Dort wurde basierend auf dem Organosolv-Verfahren eine möglichst saubere Trennung der Biopolymere von Lignocellulose angestrebt. Neben der Umsetzung von C5 und C6 Zuckern wurde auch Lignin in einer Form extrahiert, welche eine Nachnutzung und damit eine weitere Wertschöpfung ermöglicht. Dies steht bei Bieranol nicht im Fokus, könnte aber ein Ansatz für weitere Entwicklungen darstellen.

Im Bereich des Membraneinsatzes zur Abtrennung von Ethanol bzw. dessen Aufkonzentrierung wurde bereits im Jahr 1990 ein EU-Projekt (BM.-00044-86) durchgeführt, bei welchem spezielle Polyvinylalkohol-Membranen eingesetzt wurden. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass eine fortschreitende Verblockung der Membranen mit Verunreinigungen und Nebenprodukten wie Methanol zu einer deutlichen Reduzierung der Membranleistung führte. Bieranol beschäftigt sich u.a. mit der Vorreinigung der Prozesswässer, um eine Verblockung der bei der eigentlichen Membrandestillation zu verhindern.

Der Einsatz von verschiedenen Membranen im Prozess der Bioethanolherstellung zur Reduktion der Verfahrenskosten wurde in einer Reihe von Projekten verfolgt (z.B. BIO-ETOH, 2004 – 2007 FKZ: 503068). Im Bereich der Zeolithmembranen besitzt der Antragsteller Know-how und Herstellungs-kompetenzen mit Alleinstellungsmerkmal, weshalb hier keine relevanten Synergien mit anderen F&E-Vorhaben zu heben sind.

## 5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Projekts „Bieranol“ stand die BFC Trading GmbH in Kontakt mit verschiedenen Stellen, um die Einordnung des Rohstoffs, des Herstellungsprozesses sowie des Endprodukts Bioethanol im Sinne der Nachhaltigkeitsverordnung zu klären.

Ein erster Austausch zu diesem Thema fand auf dem Kongress „Kraftstoffe der Zukunft“ im Januar 2023 mit einem Vertreter der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) statt. In diesem Gespräch wurde diskutiert, ob alkoholhaltiges Abwasser aus Brauereien als besonders förderwürdiger Rohstoff für die Herstellung von Biokraftstoffen gelten kann. Die BLE ist als zuständige Institution für die endgültige Einordnung des Rohstoffeinsatzes und der Herstellungsprozesse in die Nachhaltigkeitsverordnung verantwortlich. Dazu müssen sowohl der Rohstoffeingang (das alkoholhaltige Abwasser), der Herstellungsprozess als auch der Status des Endprodukts Bioethanol bewertet und entsprechend eingestuft werden. Diese Differenzierung ist entscheidend, da Rohstoffe für

die Biokraftstoffproduktion in konventionell und besonders förderwürdig unterteilt werden, was sowohl den Preis als auch mengenmäßige Förderobergrenzen beeinflusst.

Im Juni 2023 reichte die BFC Trading GmbH den entsprechenden Antrag bei der BLE ein. Ein Jahr später wurde informiert, dass die weitere Bearbeitung über die in Deutschland anerkannten Zertifizierungssysteme ISCC (International Sustainability & Carbon Certification) oder REDcert erfolgen muss. Diese Zertifizierungssysteme sind essenziell, da Biokraftstoffe nur dann in das Nachhaltigkeitsnachweissystem NABISY integriert werden können, wenn sie nach einem dieser Standards zertifiziert sind. Im November 2024 wurde der Antrag erneut über diese Systeme eingereicht, bislang jedoch ohne abschließende Rückmeldung (Stand März 2025).

Parallel dazu fand eine enge Abstimmung mit den zuständigen Zollbehörden statt, um die steuerrechtliche Einordnung des Rohstoffs (alkoholhaltiges Abwasser) im Hinblick auf die Branntweinsteuer sowie die Klassifizierung des Endprodukts Bioethanol im Kontext der Energiesteuer zu klären. Diese Fragestellungen waren zentral für die wirtschaftliche Bewertung des Projekts und die zukünftige Umsetzung in einem marktfähigen Rahmen. Eine ausführliche Darstellung der steuerrechtlichen Aspekte und der dabei erfolgten Kommunikation mit dem Zoll erfolgt im Abschnitt 6.1.3 dieses Berichts.

Die Zusammenarbeit mit der BLE, den Zertifizierungsstellen REDcert und ISCC sowie der Anbindung an das NABISY-System ist von zentraler Bedeutung für die regulatorische Anerkennung des im Projekt entwickelten Biokraftstoffs. Der fortlaufende Dialog mit den genannten Stellen ist notwendig, um die Nachhaltigkeitsanforderungen der BioKraftNachV (Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung) und der Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RED II) zu erfüllen.

## 6 Ergebnisse

### 6.1 Verfahrenstechnische Schnittstellen und Potenziale

#### 6.1.1 Potenzial alkoholhaltige Abwasserströme

Für die konkrete Ermittlung der Mengenpotenziale sowohl an alkoholhaltigen Abwässern als auch an anderen Reststoffen in Brauereien und Kellereien wurde ein online-Fragebogen entwickelt, welcher die wichtigsten Zahlen direkt mit Hilfe der Hersteller erfassen sollte. Dazu wurden etwa 900 Kontaktadressen von Brauereien und Kellereien ermittelt sowie ein Mailing organisiert. Leider blieb der Rücklauf an ausgefüllten Fragebögen äußerst gering. Ursachen hierfür waren die starke Belastung der Branche mit Themen der Rohstoff- und Energiepreise, weshalb keine Kapazitäten in zusätzliche Aufgaben gesteckt werden konnten. Die angebotene Unterstützung eines Vertriebspartners der Firma BFC blieb nach mehreren Anläufen auch erfolglos, was die Akquise von Datensätzen anbelangte. Insgesamt wurden 10 Datensätze akquiriert. Darunter ein Weinhersteller und ein Sekthersteller mit alkoholfreien Produktvarianten. Während bei der Herstellung von alkoholfreiem Sekt beim konkreten Unternehmen kein Abwasser anfiel, so wurden beim befragten Weinhersteller etwa 10 m<sup>3</sup> Abwasser pro Monat mit einem mittleren Alkoholgehalt von 4 Vol.-% in der Kanalisation entsorgt. Für die befragten Brauereien konnten die in Tabelle 2 angegebenen Werte ermittelt werden.

Tabelle 2: Kennzahlen der befragten Brauereien

	Jahresproduktion (Hektoliter)	Abwasser mit Alkoholanteilen			
		alkoholfreie Varianten?	Abwässer mit Alk?	Mengen Abwasser (m <sup>3</sup> pro Monat)	Alkoholanteil (Vol.-%)
1	840.000	Ja	Ja	65,5	30
2	450.000	Ja	Ja	25,8	77
3	100.000	Ja	Ja	6,2	70
4	75.000	Nein	0	0	0
5	2.000	Nein	0	0	0
6	1.000	Ja	Nein	0	0
7	400	Nein	0	0	0
8	150	Nein	0	0	0

Es zeigte sich, dass eher mittlere und größere Brauereien auf die Entfernung von Alkohol aus Bier bei der Herstellung von alkoholfreien Varianten setzen und dort Abwässer mit unterschiedlicher Konzentration zur Verfügung stehen. Während kleinere Abwasserchargen mit geringen Alkoholgehalten (z. B. < 10 Vol.-%) eher mit dem allgemeinen Abwasser entsorgt werden, so werden in größeren Brauereien bereits Verfahren eingesetzt, um Alkohol bzw. Ethanol aus dem Abwasser zu

extrahieren und aufzukonzentrieren. Dabei werden unterschiedliche Endgehalte an Ethanol erhalten. Insbesondere Prozesswässer mit höherem Ethanolgehalt werden dabei nicht als Abwasser, sondern bereits als Wertstoff angesehen und vermarktet.

Insgesamt ist die Entwicklung auf dem anvisierten Marktsegment als positiv zu beurteilen:

**Veränderungen im Konsumverhalten:** In den letzten Jahren haben sich die Konsumgewohnheiten vieler Verbraucher verändert. Eine steigende Anzahl von Menschen entscheidet sich für eine gesündere Lebensweise und reduziert ihren Alkoholkonsum. Dies hat zu einer erhöhten Nachfrage nach alkoholfreien Getränken, einschließlich alkoholfreiem Bier, geführt und das, trotz eines Rückganges des Bierkonsums insgesamt (Abbildung 3).

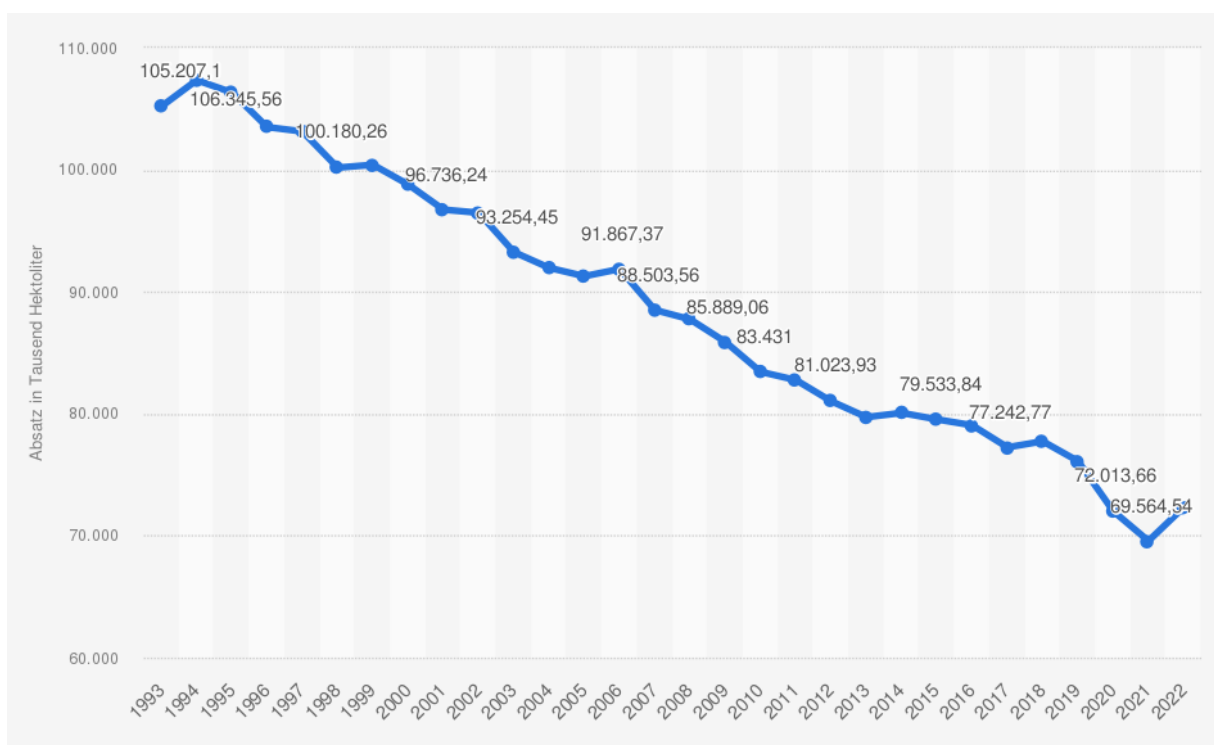


Abbildung 3: Bierabsatz in Deutschland in 1.000 Hektoliter (Statista 2023)

**Gesundheitsbewusstsein:** Immer mehr Verbraucher suchen nach Getränken, die weniger Kalorien enthalten und zu einer gesünderen Lebensweise passen. Alkoholfreie Getränke wie alkoholfreies Bier bieten eine Alternative zu traditionellen alkoholischen Getränken und Soft-Drinks.

**Nachhaltigkeitsbewusstsein:** Die heutigen Verbraucher legen großen Wert auf umweltfreundliche und nachhaltige Produkte. Unternehmen, die zeigen können, dass sie Abfall minimieren und Ressourcen effizient nutzen, können eine treue Kundenbasis aufbauen. Die Verbindung zwischen dem Genuss eines alkoholfreien Biers und der Unterstützung nachhaltiger Produktionspraktiken könnte eine starke Anziehungskraft auf umweltbewusste Verbraucher haben.

**Marktexpansion:** Der Markt für alkoholfreie Getränke, einschließlich alkoholfreiem Bier, hat in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen. Dieser Trend wird voraussichtlich anhalten, da immer mehr Unternehmen in die Entwicklung innovativer und geschmacklich ansprechender alkoholfreier Optionen investieren. Das Marktpotenzial für Produkte, die sowohl den gesundheitlichen als auch den nachhaltigen Ansprüchen der Verbraucher gerecht werden, ist somit vielversprechend. Laut statistischem Bundesamt haben die deutschen Brauereien in der ersten Hälfte des Jahres 2023 wieder weniger Bier abgesetzt als zuvor. 4,2 Milliarden Liter bedeuteten einen Rückgang um 2,9 Prozent gegenüber dem Vorjahreszeitraum. Damit setzt sich der langfristige Abwärtstrend fort. Der Inlandsverbrauch ging in der ersten Jahreshälfte stärker zurück als der Export. Gründe für den langfristigen Rückgang sind das immer höhere Durchschnittsalter der Bevölkerung sowie der Trend zu einer gesünderen Ernährung.

Davon profitierten auch die alkoholfreien Biersorten, über die das Bundesamt abseits der Steuerstatistik berichtete. Von ihnen wurden im gesamten vergangenen Jahr 474 Millionen Liter im Wert von 396 Millionen Euro produziert. Damit hat sich die Menge alkoholfreien Biers innerhalb von zehn Jahren nahezu verdoppelt (Abbildung 1).

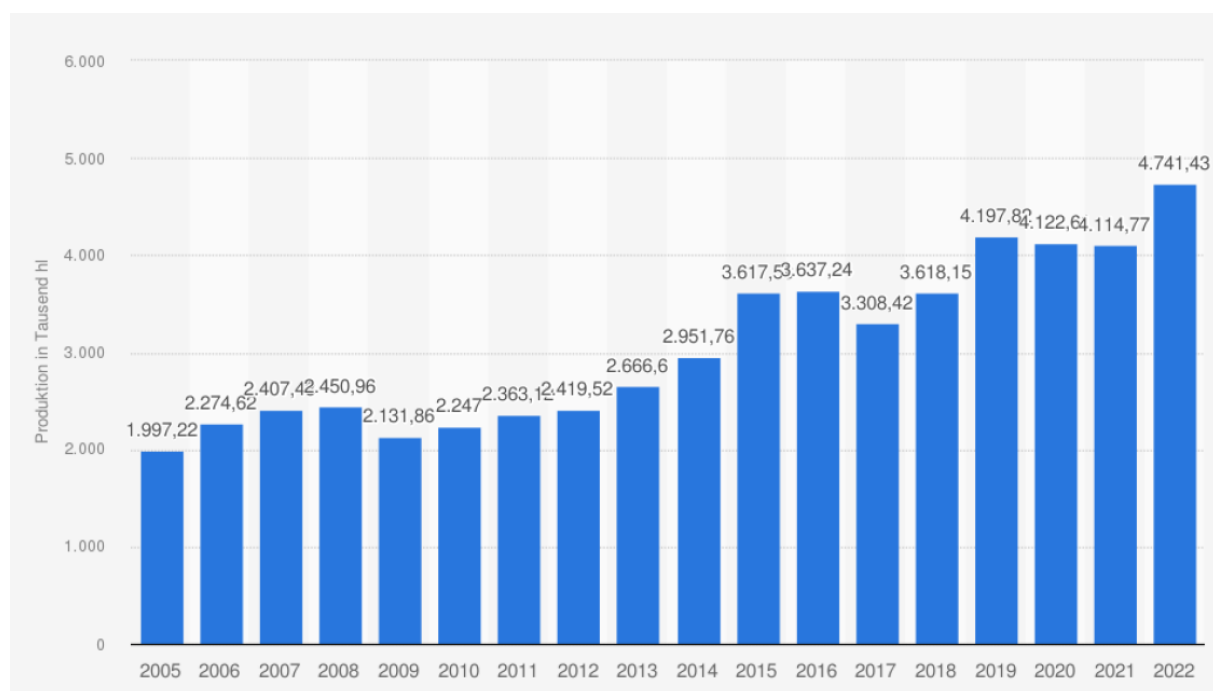


Abbildung 4: Produktion von alkoholfreiem Bier in Deutschland (Statista 2023)

### 6.1.2 Potenzial für Ethanol aus Trebern und Trestern

Wie bereits unter 6.1.1 beschrieben wurde ein Online-Fragebogen mit 19 Fragen zu Abwasser- und Reststoffströmen erstellt. Dazu passend wurde ein Mailing-Design erstellt und die ca. 900 Kontakte implementiert. Im Anhang A1 ist das Anschreiben mit Link zur Online-Umfrage dargestellt. Für die

Erhebung der Reststoffdaten gilt die gleiche Einschätzung, wie bei den Abwasserströmen. Der Rücklauf war äußerst gering. Tabelle 3 gibt ausgewählte antworten der Befragung wieder.

Tabelle 3: ausgewählte Antworten aus der Befragung zum Thema Reststoffe (außer Abwasser)

	Branche	Reststoff 1	Reststoff 2	Reststoff 3	Entsorgung/Verwertung?
A	Weinherstellung	Hefetrub; 0,2t/d 4% TS; hoher Alkoholgehalt: 12%	Traubentrester; nur in der Weinlesekampagne: 2t/d; ca. 6 Wochen lang; ca. 30% TS; Hoher Zucker- und Alkoholgehalt, besonders bei Rotweintrester!		Verwertet als Dünger auf dem Acker
B	Sektherst.	Hefetrub			Entsorgung über Dienstleister
4	Brauereibetrieb	Futterhefe; Menge ca. 50 to.; Wassergehalt ca. 90 %	Biertreber; Menge ca. 1000 to.; Wassergehalt ca. 80 %		Verkauf als Einzelfuttermittel an einen Futtermittelhändler (Biertreber) und Direktverkauf an einen Schweinemäster (Futterhefe)
5	Brauereibetrieb	Biertreber / 30 t / 80 % H2O			Rinderfutter
6	Brauereibetrieb	Geläger-Hefe 2,5t/a ca. 95% Feuchte	Heißtrub 2,8 t/a, ca. 96% Feuchte	Treber 24t/a mit	Abholung durch Landwirt, oder Gully
7	Brauereibetrieb	Hefe	Treber		An Bauer für Tierfutter
8	Brauereibetrieb	Biertreber ca 3,5-5 Tonnen/a			Viehfutter

Es zeigt sich, dass die Reststoffe bereits als Futtermittel verwertet werden. Relevante Mengen stehen vor allem in Form von Biertreber zur Verfügung (Abbildung 5).

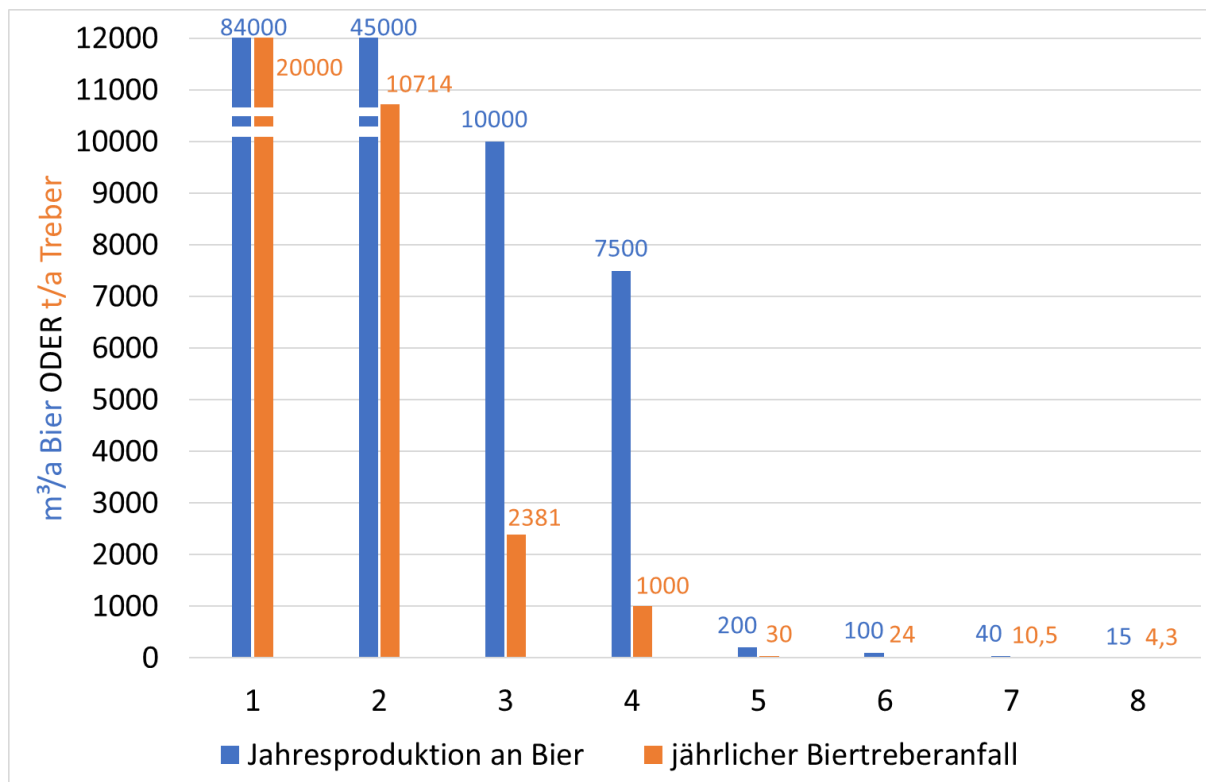


Abbildung 5: Trebermengen und Jahresproduktion an Bier

Die Verwertung von Biertreber in der Landwirtschaft könnte aber zukünftig durch sinkende Viehbestände und höhere Anforderungen an die Hygiene sinken, weshalb möglicherweise wieder anderen Verwertungsmöglichkeiten in den Fokus rücken. Kleinere Mengen an alkoholhaltigem Heferub wären eine mögliche Ergänzung für die Ethanolgewinnung.

### **6.1.3 Kennzeichnungspflichten und Genehmigungsfragen**

Die Alkoholsteuer (ehemals Branntweinsteuer) wurde in Deutschland zum 31. Dezember 2017 abgeschafft und durch ein neues Besteuerungssystem für Alkohol ersetzt. Der aktuelle Regelsteuersatz für Alkohol beträgt 1.303 Euro pro Hektoliter reinen Alkohols, was umgerechnet 13,03 Euro pro Liter reinem Alkohol entspricht. Diese Steuer gilt für alle Produkte, die als „genussfähiger Alkohol“ eingestuft werden, unabhängig davon, ob sie tatsächlich als Genussmittel konsumiert werden oder als Nebenprodukt in industriellen Prozessen anfallen.

Im Gegensatz dazu unterliegt Bioethanol, sobald es als Kraftstoff genutzt wird, der Energiesteuer. Der aktuelle Energiesteuersatz für unverbleites Benzin beträgt 654,50 Euro pro 1.000 Liter, was einem Steuersatz von 0,6545 Euro pro Liter entspricht. Diese erhebliche Differenz in der Besteuerung stellt ein zentrales Problem dar: Sollte das aus Brauereiabwasser gewonnene Bioethanol weiterhin unter die Alkoholsteuer fallen, wäre eine wirtschaftliche Nutzung als Biokraftstoff nahezu unmöglich. Die enormen steuerlichen Mehrkosten würden jegliche Marktchancen zunichtemachen und eine Vermarktung als nachhaltigen Kraftstoff verhindern.

Daher stellte sich die essenzielle Frage: Wie kann eine Umstellung von der Alkoholsteuer auf die Energiesteuer erfolgen, sodass das Bioethanol als Kraftstoff vermarktet werden kann? Eine naheliegende Möglichkeit wäre, dass dieser Übergang innerhalb der Produktionsanlage durch einen gezielten Verarbeitungsschritt erfolgt, sodass der Rohstoff „alkoholhaltiges Abwasser“ in das steuerlich neu bewertete Endprodukt „Bioethanol als Kraftstoff“ überführt wird.

Allerdings bringt diese Lösung eine weitere Herausforderung mit sich: Wie kann der Zoll diesen Prozess nachvollziehbar überwachen? Eine eindeutige Trennung der steuerlichen Zuständigkeiten zwischen der Rohstoffphase und der Endproduktphase muss gewährleistet sein, um Missbrauch oder steuerliche Unklarheiten zu vermeiden. Dies erfordert eine präzise Dokumentation aller Produktionsschritte sowie eine engmaschige Abstimmung mit den zuständigen Zollbehörden, da es bisher keine standardisierte Vorgehensweise für diesen speziellen Fall gibt. Die Klärung dieser Fragen ist entscheidend für die wirtschaftliche Realisierbarkeit und regulatorische Akzeptanz des Projekts.

Die angefragten Zollämter hatten Schwierigkeiten eine Produktionsanlage zu beurteilen bei der ein alkoholhaltiges Abwasser mit Brandweinsteuer als Rohstoff in eine Anlage eingeht und als Produkt

Bioethanol mit Energiesteuer als Kraftstoff wieder verlässt. Aus diesem Grund wurde die Anfrage durch verschiedene Ämter weitergeleitet. Einer Sondergenehmigung für einen Versuch mit 1.000 Liter Rohstoff wurde nicht stattgegeben. Stattdessen musste der Projektpartner BFC aufgrund einer (anonymen) Anzeige für ca. 50 Liter Abwasser aus den Voruntersuchungen im Projekt Bieranol ca. 600 EUR Steuer nachzahlen. Anhand dieser hohen Summen wird die Tragweite der Steuerregelungen deutlich. Bei einem Zolllager besteht sogar die Gefahr, dass der Zoll schon eine Hinterlegung für die gesamte Steuer will (also für die zu erwartenden Mengen an Alkohol, welche behandelt werden sollen). Das sind zu hohe Summen für KMU.

Prinzipiell standen zollrechtlich folgende Varianten zur Diskussion:

#### A. Steueraussetzung

Beantragung eines Steuerlagers für Alkoholerzeugnisse und Bezug des Ethanol/Wassergemisches von den abgebenden Brauereien unter Steueraussetzung mit EMCS (Excise Movement and Control System) ([https://www.zoll.de/DE/Fachthemen/Steuern/Verbrauchssteuern/EMCS/emcs\\_node.html](https://www.zoll.de/DE/Fachthemen/Steuern/Verbrauchssteuern/EMCS/emcs_node.html)), Verarbeitung (aufkonzentrieren) unter Steueraussetzung im Steuerlager und Abgabe des Ethanols unter Steueraussetzung mit EMCS an die Kraftstoffindustrie. Jede Raffinerie, die Bioethanol zu Kraftstoff verarbeitet verfügt eigentlich auch über ein Steuerlager und damit die Möglichkeit, Alkohol mit EMCS unter Steueraussetzung zu beziehen. Der Alkohol könnte dann sogar unvergällt bezogen, verarbeitet und abgegeben werden.

Diese Vorgehensweise würde sich vor allem in Hinblick auf eine spätere Regelproduktion, der Vermeidung von Kosten für Vergällungsmittel und unter dem Aspekt empfehlen, dass es verboten ist, vergällten Alkoholerzeugnissen das Vergällungsmittel ganz oder teilweise zu entziehen (§ 55 (1) Nr. 1 AlkStV).

Im Hinblick auf die Anrechnung auf die Biokraftstoffquote ist den Raffinerien die Verarbeitung von vergälltem Alkohol zu Kraftstoff nicht ohne weiteres möglich.

#### B. Steuerfreie Verwendung teilweise vergällten Alkohols

Das Aufkonzentrieren von Alkohol könnte zwar als nicht der Herstellung von Waren dienender Zweck nach § 27 (1) Nr. 4 AlkStG angesehen werden. Allerdings wird der aufkonzentrierte Alkohol an andere Verwender (nämlich zur Herstellung von Kraftstoffen) abgeben, was nach § 62 AlkStV grundsätzlich nur Steuerlagern erlaubt ist.

Daher gibt es keine Möglichkeit, das Vorhaben mit teilweise vergällten Alkohol umsetzen zu können, sei es ein allgemein zugelassenes Vergällungsmittel nach § 54 (1) AlkStV (z.B. das in § 54 (1)

Nr. 1 Buchstabe a) AlkStV genannte MEK-Gemisch oder der in § 54 (1) Nr. 5 AlkStV genannte Kraftstoff), sei es ein Sondervergällungsmittel nach § 54 (2) AlkStV (z.B. MEK in Reinform)!

Zusätzlich würde das Verbot, vergällten Alkoholerzeugnissen das Vergällungsmittel ganz oder teilweise zu entziehen dem Vorhaben entgegen stehen, wenn mit dem Aufkonzentrieren ein (Teil)Entzug des Vergällungsmittel verbunden sein sollte.

### C. Steuerfreie Verwendung vollständig vergällten Alkohols

Wenn die abgebenden Brauereien bereits sind, das Ethanol/Wassergemisch vor der Abgabe mit

- 1,0 Liter Isopropylalkohol und
- 1,0 Liter Methylethylketon und
- 1,0 Gramm Denatoniumbenzoat

je Hektoliter absoluten Ethanols vollständig zu vergällen, bedürfte der Bezug und die Abgabe an die Raffinerien keine Erlaubnis. Hierfür sind aber keine anderen Mittel zugelassen.

Außerdem bräuchte es dann doch eine Erlaubnis, wenn mit dem Aufkonzentrieren ein (Teil)Entzug des Vergällungsmittel verbunden sein sollte. Dies kann nur unter Steueraussetzung in einem Steuerlager erfolgen.

Schwierig könnte hier zudem sein, dass es Brauereien möglicherweise aus lebensmittelrechtlichen Gründen verboten oder zumindest erheblich erschwert ist, mit Vergällungsmittel umzugehen.

Im weiteren Verlauf des Projekts fand ein erneutes Gespräch mit dem zuständigen Zollamt in Gießen statt. Dabei konnten die steuerrechtlichen Herausforderungen deutlich detaillierter erörtert werden. Ein vielversprechender Lösungsansatz wurde entwickelt, der eine praktikable Möglichkeit aufzeigt, um eine Belastung durch die Alkoholsteuer zu vermeiden und stattdessen die Energiesteuer anzuwenden.

Der Lösungsweg sieht vor, dass die Brauereien das alkoholhaltige Abwasser zunächst in einem Steuerlager aufbewahren. Da dieses Steuerlager unter der direkten zollrechtlichen Überwachung steht, kann der Transport von einem Steuerlager zum nächsten unter Steueraussetzung erfolgen. Das bedeutet, dass die Alkoholsteuer in Höhe von 13,03 € pro Liter reinem Alkohol für diesen Rohstoff vorerst nicht fällig wird, da sich die Ware weiterhin in einem steuerrechtlich kontrollierten Umfeld befindet.

Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, dass auch die Produktionsanlage für die Bioethanol-Herstellung als Steuerlager betrieben wird. Nur so kann sichergestellt werden, dass die steuerliche Aussetzung durchgehend bestehen bleibt und die Branntweinsteuer nicht erhoben werden muss. Entscheidend ist, dass die gesamte Produktionsanlage offiziell als Steuerlager angemeldet und entsprechend betrieben wird. Erst wenn das Endprodukt (das normgerechte, zertifizierte Bioethanol) fertig aufbereitet und in den Verladetank überführt wurde, endet die Steueraussetzung, und die Besteuerung muss final geklärt werden.

In diesem letzten Schritt bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Transport unter Steueraussetzung:

Das Bioethanol kann weiterhin steuerfrei unter Steueraussetzung an einen autorisierten Inverkehrbringer wie eine Raffinerie, einen Mineralölhändler oder eine Tankstelle geliefert werden. In diesem Fall geht die steuerliche Verantwortung auf den Abnehmer über, der die entsprechende Besteuerung gemäß den geltenden Vorschriften übernehmen muss.

2. Direktes Inverkehrbringen mit Besteuerung

Alternativ kann das Bioethanol bereits an der Produktionsanlage mit Steuer in den Markt gebracht werden. In diesem Fall ist jedoch nicht mehr die Alkoholsteuer maßgeblich, sondern die Energiesteuer für Kraftstoffe. Da das Bioethanol als Benzinkomponente für den Einsatz in Kraftfahrzeugen vorgesehen ist, wird es mit der derzeit geltenden Energiesteuer von 0,6545 € pro Liter versteuert.

Maßgeblich für die steuerliche Einstufung bleibt die tatsächliche Verwendung des Bioethanols. Da das Produkt als Kraftstoff genutzt werden soll, wird es entsprechend der Besteuerung für Benzin-Kraftstoffe behandelt. Diese Vorgehensweise stellt sicher, dass das Biokraftstoffprodukt wirtschaftlich in den Markt gebracht werden kann, ohne durch die hohe Alkoholsteuer unrentabel zu werden.

## **6.2 Ethanolaufbereitung aus Abwasserströmen**

### **6.2.1 Beprobung und Analytik Abwässer**

Die Akquise von Abwasserproben mit Alkoholanteilen zeigte sich, wie bereits die Befragung von Brauereien, als schwierig. Hinzu kam noch die Unsicherheit bezüglich der zollrechtlichen Behandlung der Proben (vgl. Abschnitt 6.1.3). Dem Projektpartner BFC ist es schließlich gelungen, 4 verschiedenen Brauereien für eine weitergehende Analyse und Aufbereitung zu beproben. Dabei handelte es sich um folgende Abwässer aus der Alkoholentfernung:

1. Hoch konzentriertes Alkohol-Abwasser (Oberbayern) (ca. 77 Vol.-%)
2. Hoch konzentriertes Alkohol-Abwasser (Niederbayern) (ca. 82 Vol.-%)
3. Schwach konzentriertes Alkohol-Abwasser (Sauerland) (ca. 2 Vol.-%)
4. Mittel konzentriertes Alkohol-Abwasser (Schwarzwald) (ca. 30 Vol.-%)

Durch die Fa. BFC erfolgte eine Beauftragung zur Analyse beim Speziallabor Haase-Aschoff für eine erste Einschätzung (vgl. Anlage A2). Teilmengen der Proben im Mengenbereich 10 bis 40 Liter wurden zum IKTS in Hermsdorf für Versuche zur Aufkonzentrierung angeliefert. Kleinere Teilmengen wurden zur Analyse zum IKTS Dresden versendet.

Anhand der Ethanolgehalte und der enthaltenen Stoffe wie höhere Alkohole (1-Propanol, Butanole; gesamt: ca. 1,7 g/l), Säuregehalt (10-80 mg/l) sowie der pH-Werte wurde im IKTS Hermsdorf die Einsetzbarkeit der Membrantechnik (Zeolith-, Mixed-Matrix-Membranen) bewertet.

Insbesondere der pH-Wert ist eine wesentliche Kenngröße, da ein saurer pH-Wert (<5,5) zur Zerstörung der hydrophilen LTA Zeolithmembranen führt. Mittels Biegeschwinger wurde der EtOH-Gehalt der 70 %igen Lösungen überprüft. Im Ergebnis der Auswertung wurde die hochprozentigen Abwässer für eine Absolutierung mittels Zeolithmembranen als geeignet angesehen.

Mixed-Matrix-Membranen können zur Aufkonzentration sowohl der ca. 2%igen als auch der 30 %-igen wässrigen Ethanollösung eingesetzt werden.

Die im IKTS-DD durchgeführten Analysen sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 4: Basis-Analysen für die beprobten Abwässer

	Ethanol		CSBges	CSBgel	Milch- säure	Ameisen- säure
	g/l	Vol.-%	g/l	g/l	mg/l	mg/l
Oberbayern	608,0	77,1	1239,8		0	0
Niederbayern	648,3	82,2			0	0
Sauerland	12,9	1,6	26,8	27,2	65,5	53,9
Schwarzwald	214,5	27,2			0	0

Die mittels HPLC gemessenen Konzentrationen an Ethanol stimmen sehr gut mit den Vergleichsanalysen in Hermsdorf sowie den Angaben der Lieferanten überein. Außerdem konnten über die Messung des chemischen Sauerstoffbedarfes über das stöchiometrische Verhältnis von 1 g Ethanol = 2,08 CSB die mittels HPLC gemessenen Ethanolkonzentrationen zu 98 bis 99,9 % dem gemessenen CSB zugeordnet werden. D.h. zum einen, dass die Ethanolmessung sehr zuverlässig funktioniert und zum anderen nur sehr geringe Restanteile (gemessen als CSB) für potenzielle Stör- und Fremdstoffe im Wasser stehen. Anteile von organischen Säuren (Milchsäure, Ameisensäure, und Acetat)

zeigen für die Wässer mit niedrigeren Konzentrationen an Alkohol bereits leichte Verunreinigungen durch mikrobiologischen Ethanolabbau. Die höher konzentrierten Proben unterdrücken durch den Alkoholgehalt die biologische Aktivität. Dies ist eine wichtige Erkenntnis, welche dazu führen sollte, dass niedrig konzentrierte Wässer zügig aufkonzentriert werden sollen, um eine bessere Lagerung und einen besseren Transport gewährleisten zu können. Vorzugsweise sollten diese Wässer bereits dezentral am Ort des Anfalls (z.B. mit mobilen Anlagen) vorkonzentriert werden. In allen Proben sind nur sehr geringe Spuren anderer Ionen nachweisbar, welche durch eine Evaporation nicht in den Kraftstoff gelangen sollten.

Tabelle 5: IC-Analyse für die beprobten Abwässer

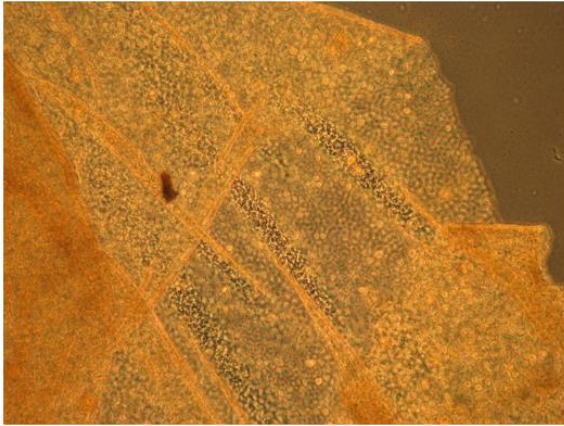
	Acetat (mg/l)	Chlorid (mg/l)	Nitrite (mg/l)	Phosphat (mg/l)	Sulfat (mg/l)	Natrium (mg/l)	Ammonium (mg/l)	Kalium (mg/l)	Magnesium (mg/l)	Calcium (mg/l)
Niederbayern	2,84	3,41			1,71	0,69				
Sauerland	5,33	82,45	2,59	52,43	9,61	6,10	12,30	145,24	3,18	1,68
Schwarzwald	17,7	0,148		0,295	2,33	0,20			0,03	

Weitere Parameter wurden von einem externen Labor ermittelt und sind dem Anhang A2 zu entnehmen.

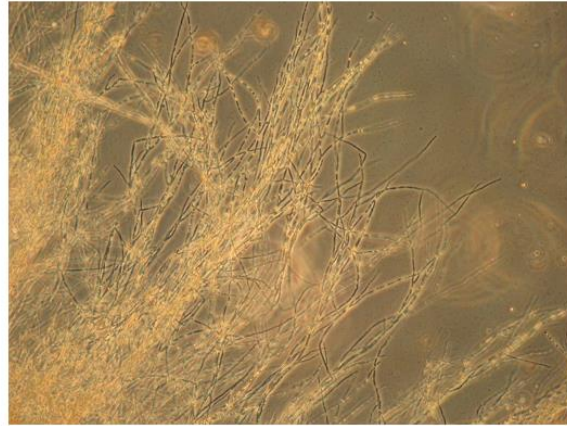
### 6.2.2 Untersuchungen zur Vorreinigung und Aufkonzentrierung von dünnen Medien

Eine Begutachtung der Proben im IKTS-DD ergab, dass für die 3 höher konzentrierten Proben (30 bis 70 Vol.-%) keine Vorreinigung notwendig war, da es sich um Partikelfreie, hoch reine Wasser-Alkohol-Gemische handelte, welche problemlos mit den speziellen Membranen aus IKTS-HD behandelt werden konnten.

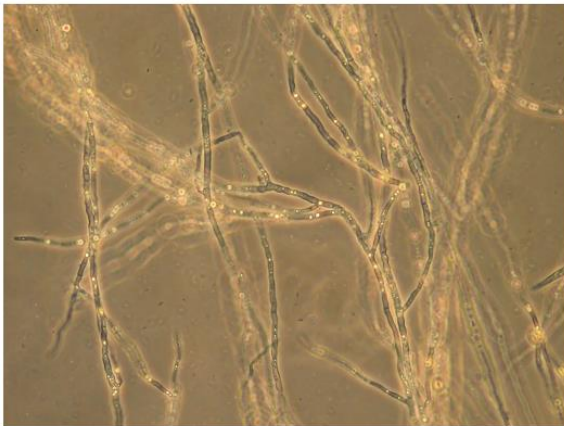
Die eine stark verdünnte Probe (ca. 2 Vol.-%) zeigte jedoch eine optisch sichtbare Verunreinigung durch Flocken, welche offensichtlich bakteriologischen Ursprungs waren. Eine mikroskopische Untersuchung im Labor des IKTS-DD ergab die in Abbildung 6 gezeigten Befunde. Es ist möglich, dass unter Sauerstoffkontakt durch Acetobacter eine Umwandlung des Ethanols zu organischen Säuren erfolgt. Dies zeigen auch geringe Konzentrationen an Milch- und Ameisensäure in der Analyse (vgl. Tabelle 4).



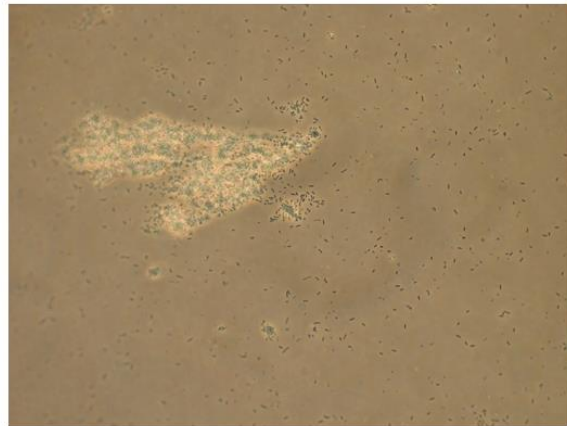
Schleimfahne, höchstwahrschnl. Biofilm, flächig, 100 x, Phasenkontrast, lebend



Schleim, Randgebiet, Verästelung, keine Flächenstruktur, 100 x, Phasenkontrast, lebend



Schleim, Verästelung, 400 x, Phasenkontrast, lebend



Flüssigkeit mit Bakterien, Stäbchen, evtl. *Acetobacter* oder *Zymomonas mobilis*, 400 x, Phasenkontrast, lebend

Abbildung 6: Bilder aus der mikroskopischen Untersuchung im 2 %igen Abwasser

Für diese Probe wäre eine Mikrofiltration als Vorreinigungsstufe vorzusehen, um nachfolgende Behandlungstufen zu schützen. Außerdem sollte hier die Strategie eine schnellen Aufkonzentrierung eingeführt werden, um ein Bakterienwachstum frühzeitig zu verhindern. Dies würde wahrscheinlich auch Ethanolverluste durch Umbau zu organischen Säuren vermindern.

Für die Untersuchungen mit Mixed-Matrix-Membranen zur Aufkonzentration verdünnter ethanolischer Lösungen wurden im IKTS-HD unterschiedliche PDMS-basierte Zeolith-Membranen mittels Rakel-Technik generiert. Dazu wurden aus katalytisch vernetzenden Silikonpräpolymeren (Abbildung 7) und Zeolithpulvern mittels Vakuum-Speedmixer stabile, blasenfreie Suspensionen hergestellt und diese mittels Folienziehmaschine mit Rakeltechnik im ersten Schritt zu Membranen auf einer Trägerfolie verarbeitet (Abbildung 8).

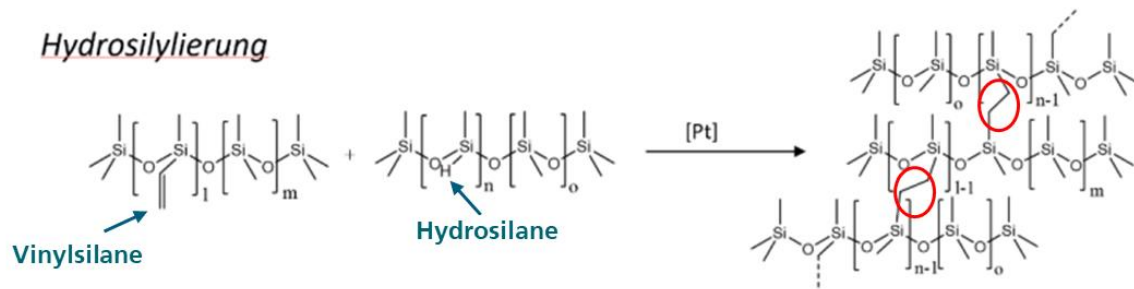


Abbildung 7: Schematische Darstellung der platinkatalysierten Vernetzung von Vinyl- und Hydrosilanpräpolymeren zu einer stabilen PDMS-Matrix

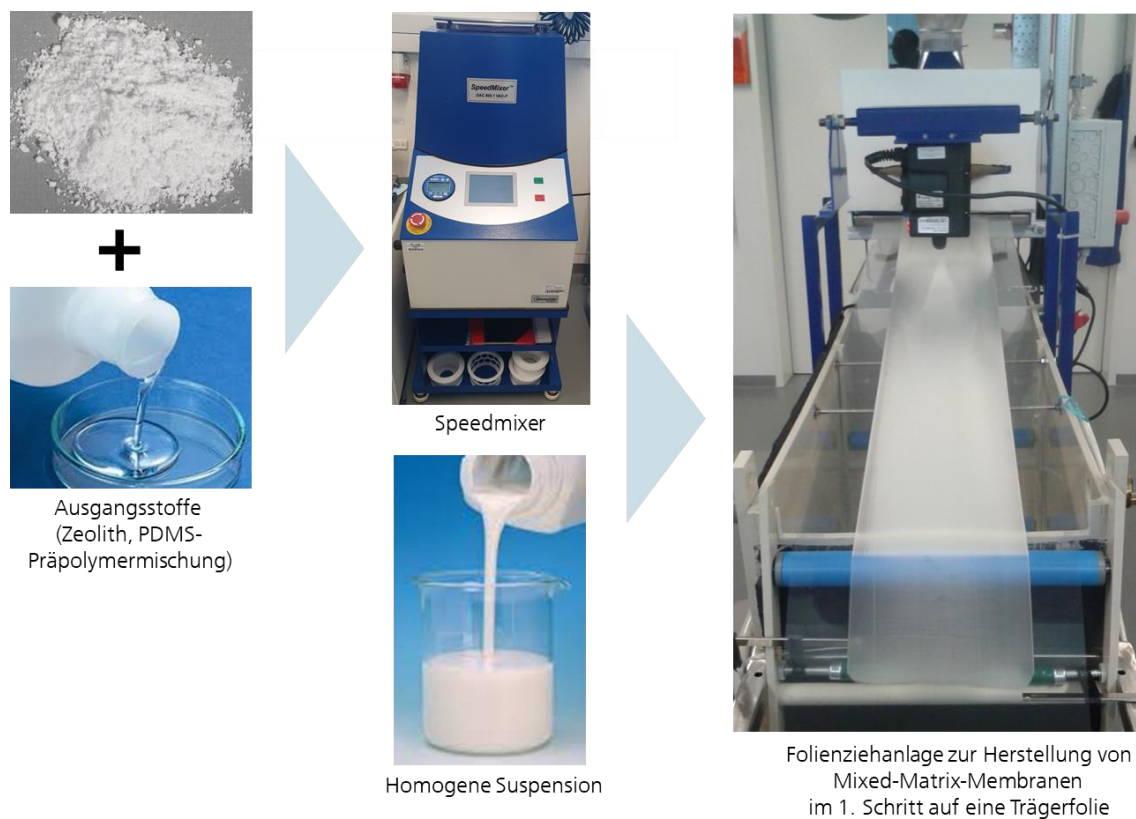


Abbildung 8: Generierung der Mixed-Matrix-Membranen aus den gemischten Komponenten mittels Folienziehmaschine

Sowohl die Präpolymerverhältnisse, Verdünner, der Zeolithgehalt als auch die Membrandicke wurden variiert. In weiteren Prozessschritten wird die Membran auf ein mit einer porösen Zwischenschicht beschichtetes Polymerträgervlies übertragen. Dabei muss die Membran fest und blasenfrei auf dem Trägervlies haften. Abbildung 9 zeigt das Bild einer Membran und eines Membranquerschnitts aus einer rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung.

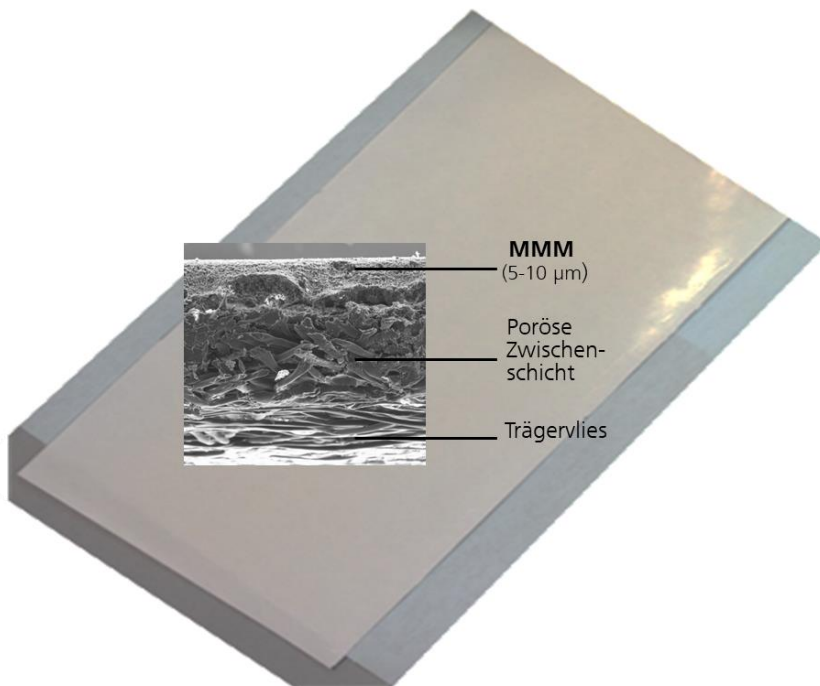


Abbildung 9: Mixed-Matrix-Membran (MMM) mit rasterelektronenmikroskopischer Darstellung eines MMM-Querschnitts

Das Trennverhalten (Selektivität, Fluss) der erhaltenen Membranen wurde mittels einer 10 Ma.-%igen Ethanol-Wasser-Lösung evaluiert. Geeignete Membranen, die in der Pervaporationstestanlage (PV) bis zu einer Aufkonzentration von 70 Ma.-% führten, wurden für die Prozessierung sowohl der ca. 2 Vol.-%igen als auch der 22,3 Ma.-%igen wässrigen Ethanollösung ausgewählt.

Für die Pervaporationsversuche musste die bereitgestellte 2 Vol.-%ige Lösung vor der Verwendung filtriert werden. Die in der Lösung enthaltenen Flocken (vgl. Abbildung 6) könnten die Membran zusetzen und den Trennprozess stören.

508 g der filtrierten 2 Vol.-%igen Lösung wurden für den Versuch eingesetzt und unter den Prozessbedingungen: 40 °C und ca. 2,3-4,6 mbar (Permeatseite) getestet. Aufgrund stark schwankender Feedkonzentrationen (u. U. durch enthaltene oder sich bildende Flocken) ist eine graphische Auswertung nicht möglich. Es konnte jedoch zu Beginn des Versuchs Ethanol mit einer Konzentration von bis zu 16,8 Ma.-% als Permeat erhalten werden. Mit sinkendem EtOH-Gehalt im Feed nahm auch die Konzentration im Permeat ab. Der Fluss verringerte sich erwartungsgemäß mit der Abnahme der EtOH-Konzentration im Feed und stieg dann aber wieder leicht an. Tabelle 6 enthält ausgewählte Messwerte des Versuchs. Die EtOH-Werte im Feed sind jedoch stark fehlerbehaftet, da neben EtOH und Wasser eine Reihe anderer Bestandteile enthalten sind, die bei der Biegeschwingermessung zu Ungenauigkeiten führen.

Tabelle 6: Ausgewählte ermittelte Versuchsdaten (Behandlung des 2%igen Abwassers)

Temperatur [°C]	EtOH im Feed [Ma.-%]	EtOH im Permeat [Ma.-%]	Permeatfluss [kg/m²h]	Versuchsdauer [min]
43,2	1,50	16,79	0,199	120
40,1	1,54	13,95	0,138	240
39,6	1,77	10,80	0,142	360
38,6	0,95	9,87	0,240	480
39,6	0,13	7,44	0,222	600
39,5	1,00	5,92	0,230	720
41,1	0,89	4,66	0,242	840
41,2	0,38	3,16	0,240	964
39,8	0,32	1,70	0,220	1084

Beim Ausbau der Membran aus dem Modul zeigte sich ein schleimiger Belag, der auf Biofouling zurückzuführen ist. Dies hatte aber im Versuch keinen merklichen Effekt auf die Trennung ausgeübt.

In einem 2. Versuch wurde die 22,3 Ma.-%ige EtOH-Lösung (30 Vol.-%) untersucht. Dazu wurden 504 g ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt und bei den Prozessbedingungen: 40 °C und 2,1-4,8 mbar (Permeatseite) untersucht. Es konnte zu Beginn des Versuchs Ethanol mit einer Konzentration von bis zu 74 Ma.-% als Permeat erhalten werden. Mit sinkendem EtOH-Gehalt im Feed nahm auch die Konzentration im Permeat ab. Der Fluss verringerte sich erwartungsgemäß mit der Abnahme der EtOH-Konzentration im Feed. Tabelle 7 enthält ausgewählte Messwerte des Versuchs.

Tabelle 7: Ermittelte Versuchsdaten der Pervaporationsuntersuchungen mit einer 22,3 Ma.-%igen EtOH-Lösung

Temperatur [°C]	Reaktordruck [bar]	Permeatdruck [mbar]	EtOH im Feed [Ma%]	EtOH im Permeat [Ma%]	H <sub>2</sub> O im Permeat [Ma%]	Permeatfluss [kg/m²h]	Trennfaktor $\alpha$	t [min]
40,1	1	4,8	20,61	74,17	25,83	0,456	11,06	120
39,0	1	3,6	18,40	73,32	26,68	0,421	12,19	240
41,0	1	2,9	16,26	72,00	28,00	0,412	13,24	360
41,5	1	4,6	13,57	71,03	28,97	0,417	15,62	480
40,6	1	3,9	11,20	66,83	33,17	0,385	15,97	604
39,9	1	3,6	8,89	61,79	38,21	0,342	16,57	724
40,7	1	2,3	6,60	52,98	47,02	0,330	15,95	844
39,8	1	2,4	4,89	42,36	57,64	0,291	14,29	964
39,8	1	2,1	3,47	32,72	67,28	0,271	13,53	1084
39,8	1	3,1	2,27	21,11	78,89	0,272	11,52	1204
41,7	1	2,6	1,65	11,96	88,04	0,263	8,10	1324
38,8	1	2,7	1,13	8,64	91,36	0,234	8,27	1444
38,9	1	3,6	0,74	5,62	94,38	0,287	7,99	1564
41,4	1	4,2	0,51	2,99	97,01	0,283	6,01	1684
40,2	1	3,6	0,31	0,46	99,54	0,273	1,49	1804

Abbildung 10 bildet die Ergebnisse graphisch ab. Die EtOH-Werte im Feed sind u. U. fehlerbehaftet, da neben EtOH und Wasser weitere Bestandteile enthalten sein können, die die Biegeschwingermessung beeinflussen.

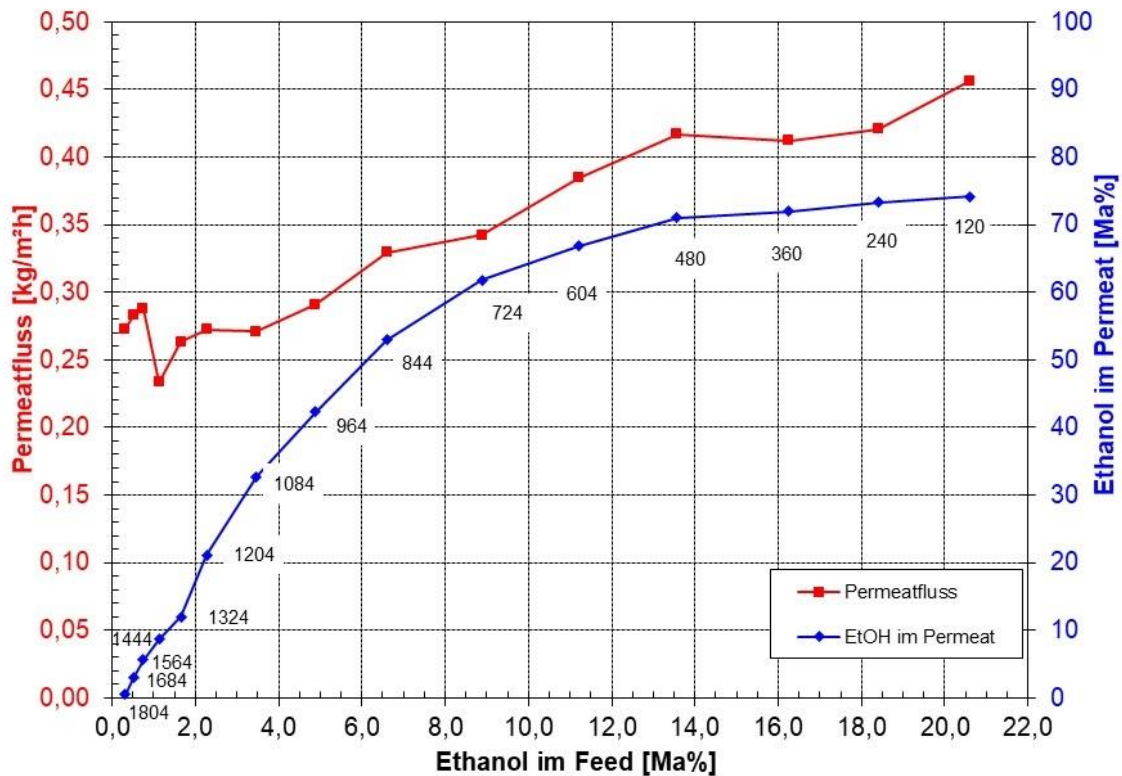


Abbildung 10: Testung der Pervaporation mittels Mixed-Matrix-Membran zur Aufkonzentration einer 22,3 Ma.-%igen EtOH-Lösung

Im Projekt wurden anschließend weitere Mixed-Matrix-Membranen hergestellt, bei denen die Parameter zur Membrangenerierung angepasst wurden, wie die Verweilzeit des Komposits im Speedmixer, die Rakelgenauigkeit sowie die Temperierzeit zur Vernetzung der Silankomponenten. Zusätzlich wurden für eine bessere Haftung der Membran auf dem Vliesträger die Trägermaterialien mit verdünnten PDMS-Komponenten mittels Airbrush-Verfahren besprüht. Auch hat sich eine Konditionierung der Membran vor den Trennversuchen im Feed als günstig erwiesen. Mit den unter angepassten Bedingungen hergestellten Membranen wurden Pervaporationsuntersuchungen durchgeführt. Da die Konditionierung mit 10 Ma.-%iger EtOH-Lösung erfolgte, wurden auch 10%ige Feedlösungen als synthetisches Ethanol-Wassergemisch in den Versuchen eingesetzt. Tabelle 8 sowie Abbildung 11 zeigen exemplarisch ermittelte Versuchsergebnisse der Pervaporationsuntersuchungen mit einer 10 Ma.-%igen EtOH-Lösung. Es konnte bei 5 Ma.-% EtOH im Feed mindestens ein Trennfaktor von 20 erreicht werden (bei 4,5 Ma.-%  $\alpha=19,8$ ), wodurch der angestrebte Meilenstein für Mixed-Matrix-Membranen erfüllt werden konnte.

Tabelle 8: Versuchsdaten der Pervaporation mit einer 10 Ma.-%igen EtOH-Lösung

Temperatur [°C]	Reaktordruck [bar]	Permeatdruck [mbar]	EtOH im Feed [Ma%]	EtOH im Permeat [Ma%]	H <sub>2</sub> O im Permeat [Ma%]	Permeatfluss [kg/m²h]	Trennfaktor $\alpha$
61,2	1	4,90	7,51	62,65	37,35	0,846	20,66
59,6	1	4,70	4,48	48,16	51,84	0,709	19,81
60,7	1	5,10	2,36	31,01	68,99	0,649	18,60
60,7	1	5,50	1,28	14,58	85,42	0,651	13,16
61,5	1	4,70	0,72	7,43	92,57	0,627	11,07
Feedende:	0,51Ma% EtOH						

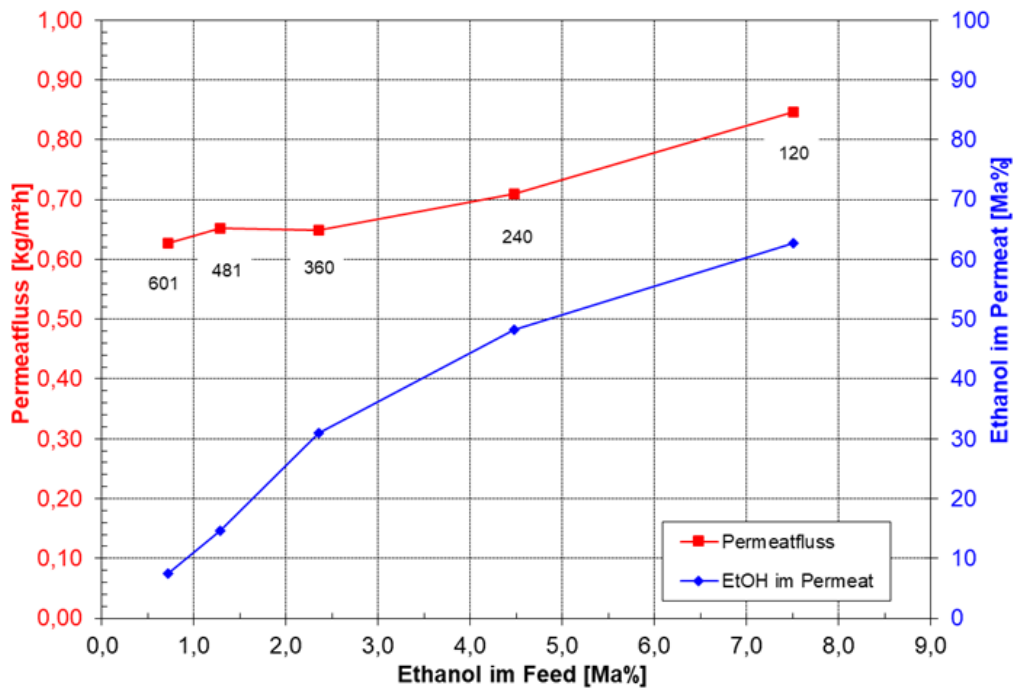


Abbildung 11: Pervaporation mit verbesserten Mixed-Matrix-Membran

### 6.2.3 Zeolith-Membranen für die effektive Trennung von Wasser und Ethanol im hochprozentigen Bereich

250 mm lange Keramikrohre wurden innen durch hydrothermale Synthese mit einer hydrophilen Zeolith-Trennschicht versehen. Im Ergebnis wurde eine trennaktive Schicht von ca. 10 µm bis 20 µm erhalten. Abbildung 12 zeigt ein verwendetes keramisches Einkanal-Trägerrohr sowie eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der darauf erzeugten  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NAS}/\text{Zeolith}$ -Membranschicht.

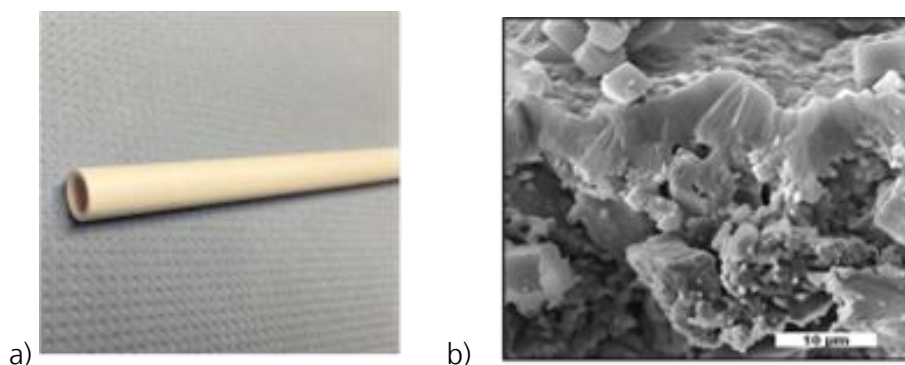


Abbildung 12: a) Keramikrohr, b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der erzeugten Membran

Mit einem geeigneten Modul wurden die Membranen in einer Pervaporationsanlage unter geeigneten Prozessbedingungen (Volumenstrom 180 l/h,  $T = 100\text{ °C}$ ) mittels 3-Punktversuch hinsichtlich

Fluss und Selektivität bewertet. Zwei geeignete Membranen wurden für die Absolutierung ausgewählt. Etwa 2,6 l einer 61,6 Ma.-%igen EtOH-Lösung (Brauerei aus Oberbayern) wurden pro Membranuntersuchung eingesetzt. Die Testung erfolgte bei einem Kreislaufvolumenstrom von 180 l/h bei einer Temperatur von 120 °C.

Über 1040 Minuten wurden in regelmäßigen Abständen 15 Retentat- und Permeatproben entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt. Im Retentat (bzw. Feed) konnte mittels Biegeschwinger ein EtOH-Gehalt von 99,4 bzw. 99,5 Ma.-% ermittelt werden (Abbildung 13 und Abbildung 14).

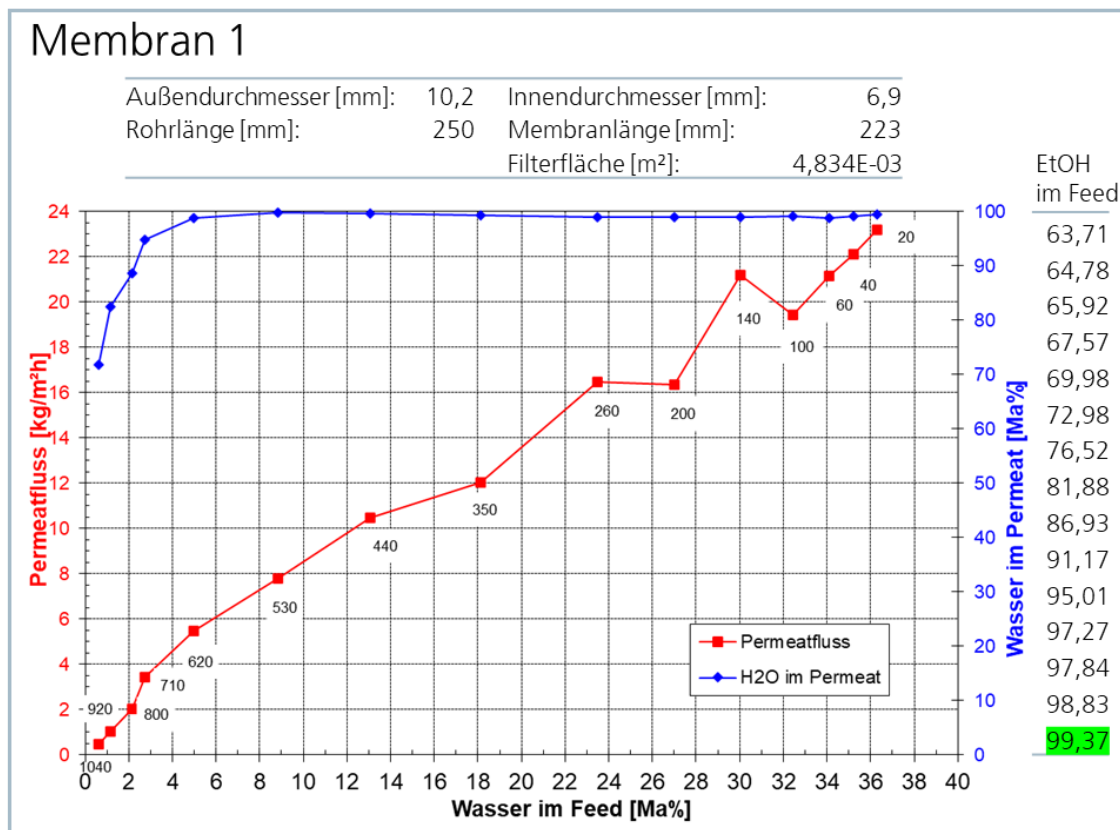


Abbildung 13: Testung der Pervaporation zur Absolutierung von Ethanol (Membran 1)

## Membran 2

Außendurchmesser [mm]:	10,1	Innendurchmesser [mm]:	6,9
Rohrlänge [mm]:	250	Membranlänge [mm]:	225
		Filterfläche [m <sup>2</sup> ):	4,877E-03

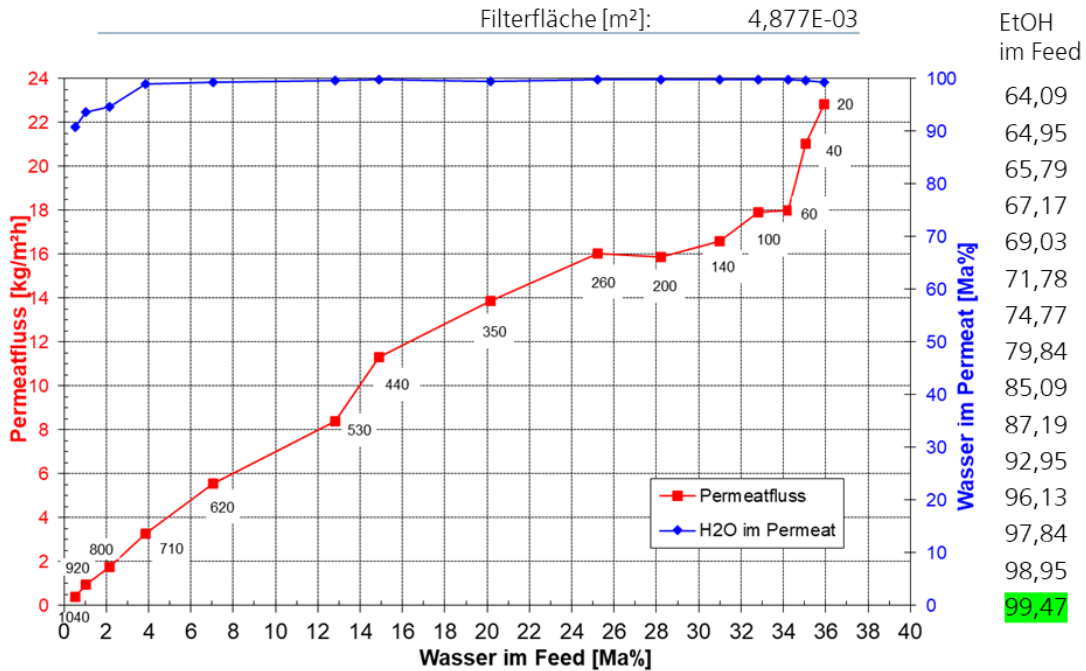


Abbildung 14: Testung der Pervaporation zur Absolutierung von Ethanol (Membran 2)

Die Ergebnisse spiegeln sowohl eine gute Reproduzierbarkeit bei der Membranherstellung als auch bei der Membrantestung wider. Es konnte eine EtOH-Aufkonzentration von 62 Ma.-% (eigene Biegeschwinger-Messung), was ca. 70 Vol.-% entspricht, auf durchschnittlich 99,4 Ma.-% erreicht werden.

Zur Untersuchung der Stabilität und Wiederholbarkeit der Trennprozesse zur Absolutierung mit hydrophilen Zeolith-Membranen wurden weitere Trennversuche durchgeführt. Dazu wurden im vorhandenen Modul die Membranen in einer Pervaporationstestanlage unter den als günstig ermittelten Prozessbedingungen (Volumenstrom von 180 l/h, Temperatur von 120 °C) der Pervaporation unterworfen. Dabei wurden 2 kg einer 67,6 Ma.-%igen EtOH-Lösung (Brauerei in Niederbayern) als Feedgemisch eingesetzt.

Über etwa 18 Stunden wurden 15 Retentat- und Permeatproben entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt. Im Feed konnte zum Versuchsende mittels Biegeschwinger ein Ethanol-Gehalt von 99,6 Ma.-% ermittelt werden (Abbildung 15). Tabelle 9 enthält die dazugehörigen Messdaten.



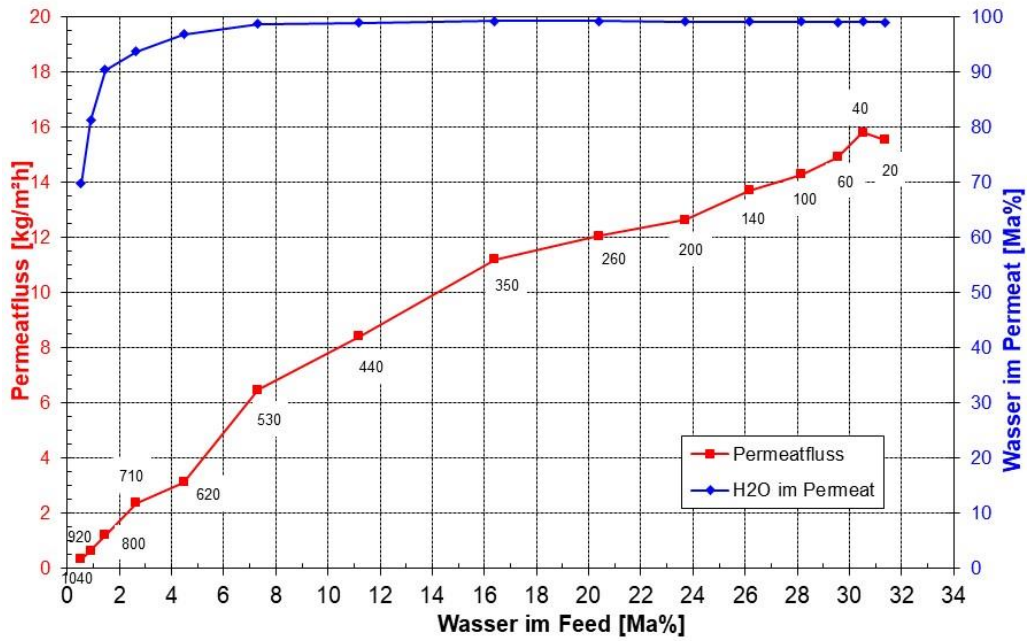


Abbildung 16: Testung der Pervaporation an einer weiteren Membran (1. Wiederholung)

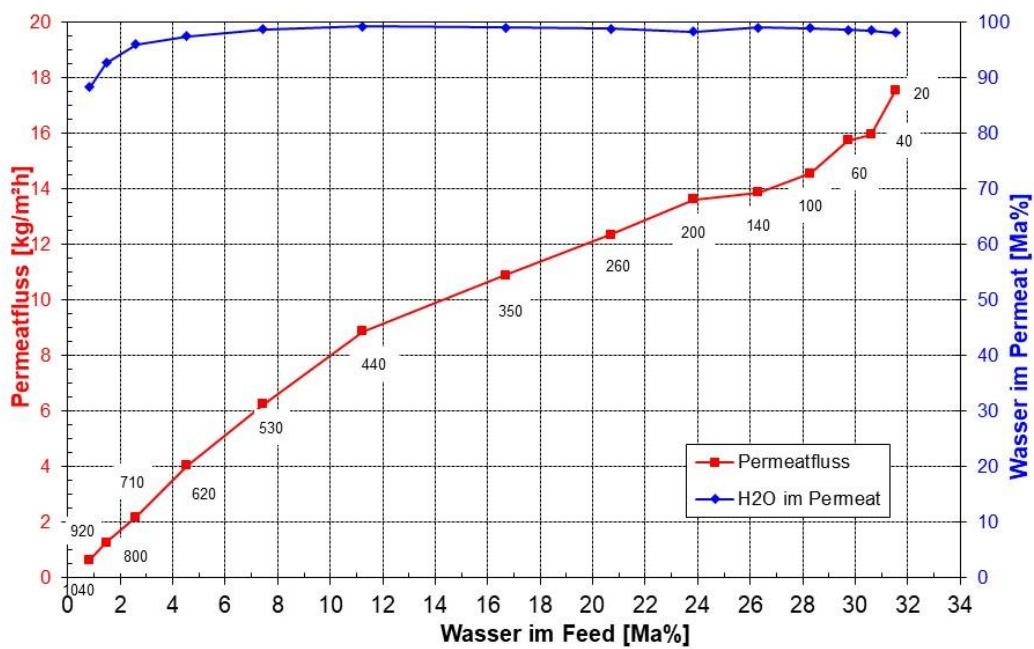


Abbildung 17: Testung der Pervaporation an einer weiteren Membran (2. Wiederholung)

## 6.3 Ethanolproduktion durch Nachfermentation von Reststoffströmen

### 6.3.1 Beprobung und Analytik Reststoffströme

Sowohl der Projektpartner BFC als auch IKTS DD und HD haben unterschiedliche Reststoffe aus dem Bereich der Bier- und Weinerzeugung, aber auch aus der Herstellung von Apfelsaft beprobt und für die Analyse im IKTS-DD zur Verfügung gestellt. Die folgenden Abbildungen zeigen die Rohstoffe exemplarisch.



Abbildung 18: Weintrester (links) und Wein-Hefetrub



Abbildung 19: Biertreber, Biertreberpresssaft und Bier-Hefetrub (von links)

In Tabelle 10 sind wichtige Parameter für ausgewählte Stoffströme aufgelistet. Treber und Trester weisen erwartungsgemäß höhere Feststoffgehalte auf, welche noch größere Anteile an nicht umgesetzten Biopolymeren enthalten sollten. Die Hefetrube sind Flüssigkeiten mit relevanten Anteilen an Alkoholen, welche möglicherweise in eine Aufbereitungsstufe für Abwässer zur Ethanolabtrennung integriert werden könnten. Im Hefetrub sind keine relevanten Zuckermengen zu erwarten, da der hohe Gehalt an Hefen alle Zucker sofort umsetzt.

Der ebenfalls beprobte Apfeltrester mit sehr hohen Anteilen an gelösten organischen Substanzen (CSB) lässt hohe Konzentrationen an Fruchtzucker erwarten und wäre daher prinzipiell ein weitere interessanter Reststoff für die Ethanolgewinnung.

Tabelle 10: Analysen ausgewählter Reststoffe

	TR	oTR	pH	LF	CSB	Ethanol	
	%	%		mS/cm	g/l (g/kg)	g/l o. g/kg	Vol-%
Biertreber 1	22,2	95,8	4,9	2,18	7,63	0,0	0,0
Biertreber 2	17,3	95,6	4,38	5,06	31,3		
Biertreberpresssaft	5,7	92,6	3,66	2,42	15,1	0,064	0,008
Wein-Trester	46,9	93,9	3,81	1,41		9,9	1,3
Weißweintrester	31,9	86,8					
Weintrester Rot	44,7	91,2	3,36	1,67			
Weintrester weiß	31,3	89,1					
Wein-Hefetrub (rot)	2,0	86,5	3,53	2,51	58,7	65,2	8,3
Wein-Hefetrub (braun)	9,1	79,7	3,59	2,20	58,9	63,1	8,0
Sekt-Hefetrub abgepresst	71,9	63,8					
Bier-Hefetrub	8,6	94,6	5,75	3,21			
Apfeltrester	22,5	98,3	5,53	4,10	109,9		
Apfeltrester	19,4	97,6	3,3	4,23	131,4		

Von ausgewählten Proben wurden zusätzliche Analysen zur Zusammensetzung extern beauftragt. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse grafisch dargestellt. Wie erwartet zeigt der Apfeltrester als Produkt der reinen Saftgewinnung höhere Anteile an Zucker und Stärke, wodurch eine Ethanolherstellung gut möglich wäre. Allerdings steht Apfeltrester im Projekt Bieranol nicht im Fokus.

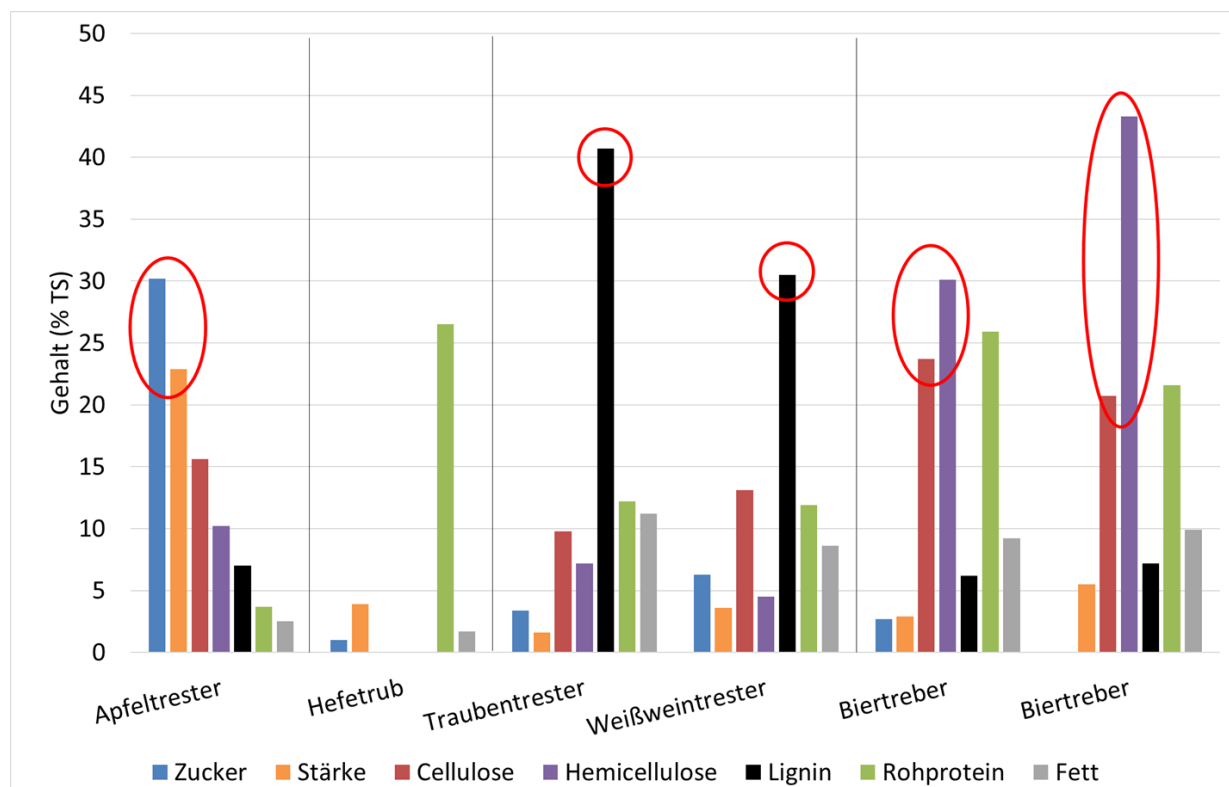


Abbildung 20: Gehalte an Biopolymeren im Feststoff für ausgewählte Proben

Hefetrub enthält vor allem Hefezellen und daher hauptsächlich Rohproteine, welche sich nicht in Ethanol, aber in Biogas umwandeln lassen. Hefetrub könnte auch eine potenzielle Quelle für benötigte Hefen darstellen um die Ethanolfermentation durchzuführen. Die Traubentrester beinhalten größere Mengen an Kernen und z.T. kleinen Ästen. Aus diesem Grund ist der Ligningehalt sehr hoch. Dieser Umstand sowie die geringen Gehalte an Cellulose führen dazu, dass dieser Stoffstrom im Projekt nicht für eine Ethanolherzeugung genutzt werden sollte. Die analysierten Biertreber weisen vergleichsweise hohe Gehalte an Cellulose und Hemicellulose auf. Dies sind die Biopolymere, welche im Projekt Bieranol im Fokus stehen sollten. Aus diesem Grund wurde im Projekt der Fokus der Aufschlussuntersuchungen auf Biertreber gelegt.

Aus diesem Grund wurden weitere Biertreberproben vom Projektpartner BFC organisiert und extern hinsichtlich des Gehaltes an Biopolymeren analysiert. In Abbildung 21 sind die Analysenwerte dieser beiden Proben (23) den Werten von Treberproben aus dem Jahr 2022 gegenübergestellt. Die Qualitäten sind für alle 4 Proben relativ konstant übereinstimmend. Der Feinheitsgrad durch vorhergehende mechanische Beanspruchung hat erwartungsgemäß keinen Einfluss auf die Ergebnisse.

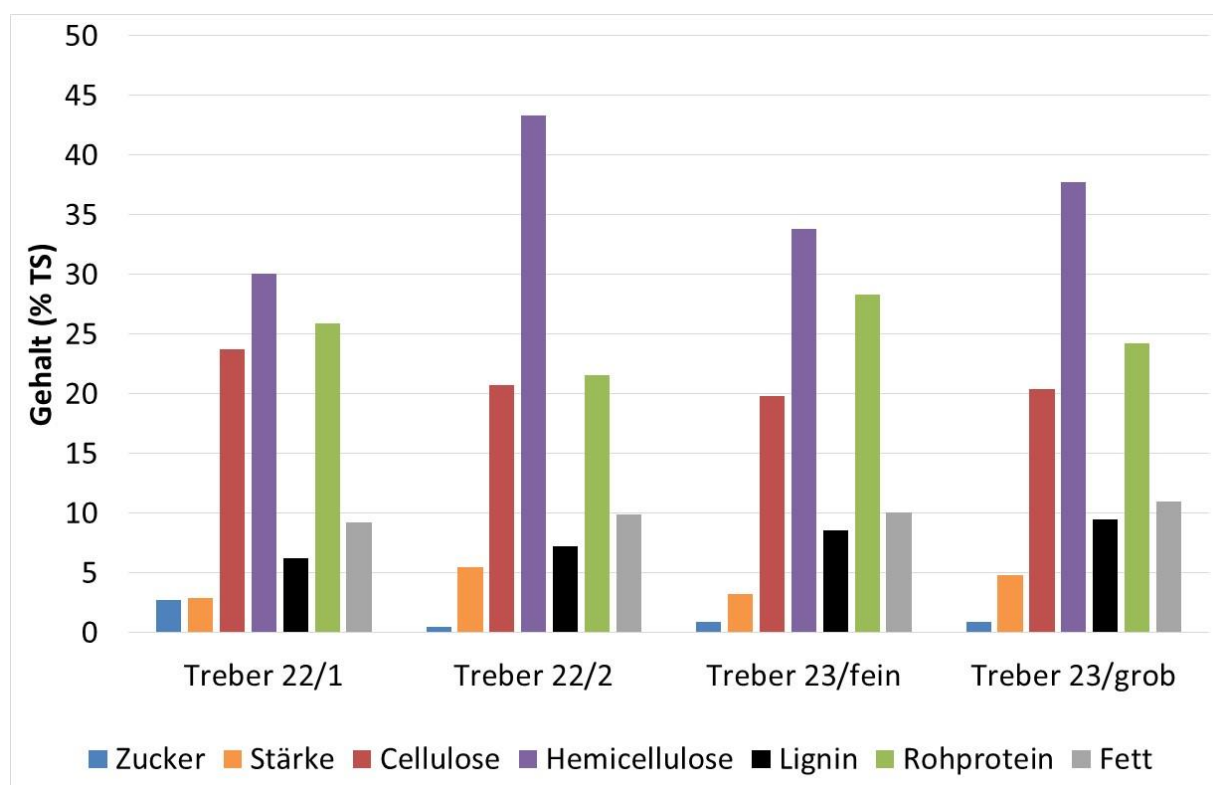


Abbildung 21: Gehalt an Biopolymeren neuer Biertreber (2023) im Vergleich zu Trebern 2022

Der grobe Treber von 2023 wurde auf ca. 50 Stück kleinere Einheiten aufgeteilt und eingefroren, um für die Untersuchungen zum Aufschluss und zur Ethanolproduktion in AP 3.2 stets dieselbe Ausgangsprobe nutzen zu können.

### 6.3.2 Labortechnische Versuche zur Maximierung der Zuckerfreisetzung aus Biertreber

Für die Erzeugung von Ethanol aus lignocellulosehaltigen Reststoffen ist zunächst ein Aufschluss der Substratstruktur sowie eine Auflösung der Cellulose-Ketten notwendig. Letztere erfolgt in der Regel mittels Enzymmischungen, während der Aufschluss durch verschiedene physikalisch-chemische Methoden erfolgen kann.

#### Recherche Methodik und Reagenzien

Für den Aufschluss von Lignocellulose wurde eine Literaturrecherche durchgeführt. Im Ergebnis werden Methoden mit anorganischen Säuren, Laugen und die Anwendung von Temperatur bevorzugt. Ebenfalls als interessant gelten Oganosolv-Verfahren mit dem Einsatz von Ethanol, welches beim Bieranolprozess ohnehin entsteht.

Laut Literatur sind prinzipiell zwei verschiedene Wege des Aufschlusses möglich. In der ersten Variante wird der lignocellulosehaltige Rohstoff nach einer optionalen mechanischen Zerkleinerung **chemisch** bis in seine Monosaccharide aufgeschlossen. Diese Verfahren wurden zum Teil schon industriell eingesetzt. Für die Aufschlüsse sind jedoch sehr harsche Versuchsbedingungen notwendig, welche mit einem erheblichen Ressourcenaufwand verbunden sind.

Die zweite Variante ist eine mindestens **zweistufige Vorbehandlung** bei milderer Reaktionsbedingungen. Im ersten Schritt erfolgt eine biologische, chemische, mechanische thermische Vorbehandlung oder eine Kombination aus diesen Methoden. Durch die Vorbehandlung soll die Hemicellulose und zum Teil auch das Lignin aus dem Komplex entfernt werden. Anschließend werden die Bruchstücke der Hemicellulose sowie die festen Bindungen der Cellulose **enzymatisch** in Monosaccharide und Disaccharide überführt.

Der Fokus des Projektes Bieranol lag auf der zweistufigen Variante mit vergleichsweise milden Versuchsbedingungen. Abbildung 22 zeigt mögliche Vorbehandlungsverfahren vor einer enzymatischen Verzuckerung nach ROBAK und BALCEREK (2018).

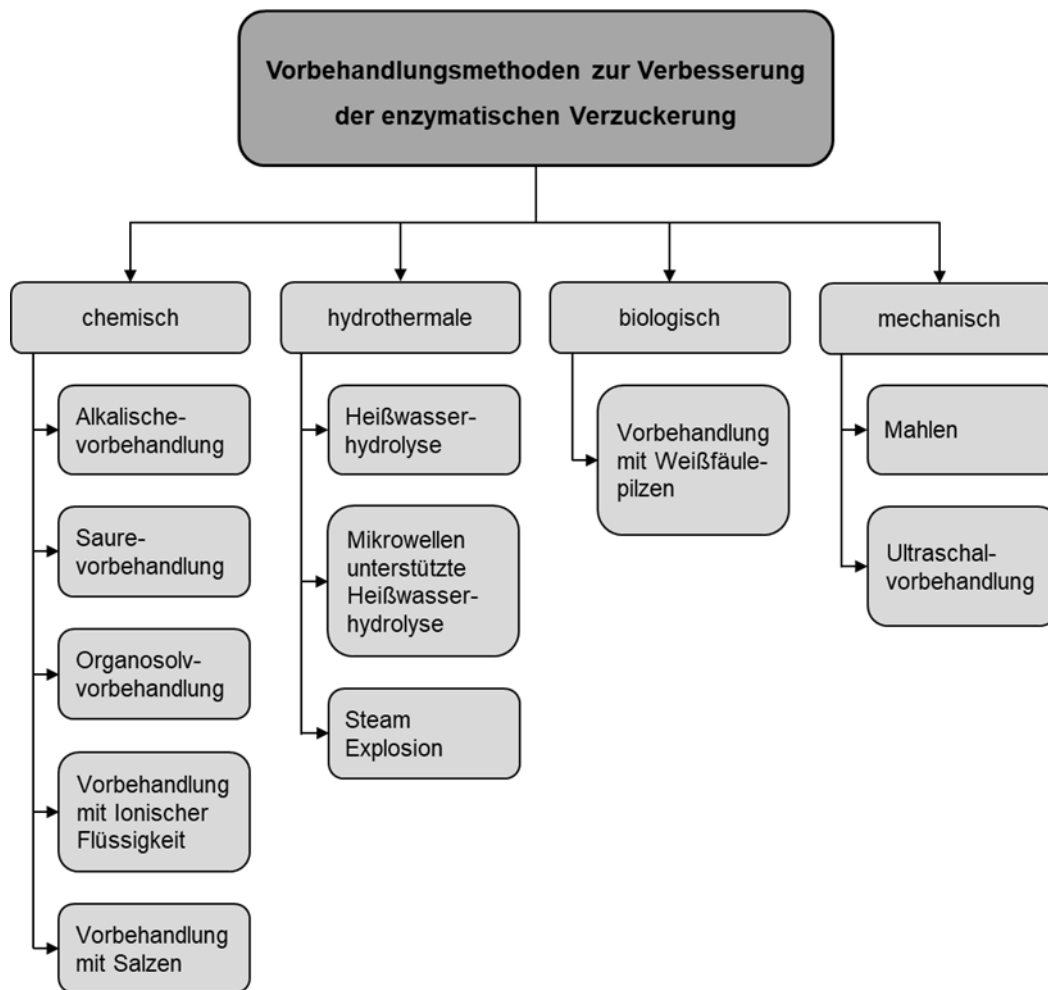


Abbildung 22: potenzielle Vorbehandlungsverfahren vor der enzymatischen Verzuckerung (ROBAK und BALCEREK 2018)

Durch die milderen Reaktionsbedingungen sinkt das Risiko der Bildung von Giftstoffen wie z. B. Furfural und Hydroxymethylfurfural (HMF).

Eigene Erfahrungen aus dem Bereich der Biogaserzeugung zeigen, dass mechanische Verfahren im Bereich der molokularen Ebene klar an Grenzen stoßen bzw. in Bereiche mit hohem Energiebedarf. Biologische Vorbehandlungsverfahren (z. B. mit Pilzen) führen häufig zu unerwünschtem Abbau von werthaltigen Inhaltsstoffen. Daher wurden die alkalische und saure Vorbehandlung sowie die Heißwasserhydrolyse als vielversprechende Verfahren ausgewählt.

Während der **alkalischen Vorbehandlung** wird hauptsächlich Lignin aus den Zellwänden entfernt. Im Gegensatz zu den hydrothermalen- sowie sauren Vorbehandlungen unterliegt die Hemicellulose nur einem geringfügigen Abbau. Infolgedessen verbleibt die Cellulose und auch zum größten Teil die Hemicellulose im Feststoff. Im Vergleich zur sauren Vorbehandlung ist die alkalische Vorbehandlung schonender. Da die Aufschlüsse weniger aggressiv sind können günstigerer Materialien für die Reaktoren genutzt werden (JØRGENSEN et al. 2007)

Neben Verfahren der Nassoxidation und der Ammonia Fibre Explosion zählt vor allem die direkte Laugenbehandlung mittels NaOH oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu den alkalischen Vorbehandlungsverfahren. Der genutzte Temperaturbereich erstreckt sich dabei von 25 °C bis hin zu 190 °C. Der genutzte Konzentrationsbereich variiert zwischen 1 – 10 % (w/w). Nach der Vorbehandlung ist eine Neutralisation notwendig. Je nach Temperatur und Konzentration ergeben sich Vorbehandlungszeiten von 30 min bis hin zu mehreren Tagen. Die entfernten Lignin Bestandteile sollen dabei in der Flüssigkeit gelöst werden (RAMIREZ et al. 2013).

Der Einsatz von Natronlauge ist dabei aus der Papierindustrie schon seit vielen Jahren bekannt. Calciumhydroxid bzw. Calciumcarbonat ist im Vergleich deutlich günstiger, was sich positiv auf die Betriebskosten auswirkt. Des Weiteren ist es leicht zu gewinnen, sicher zu handhaben und mit Oxidationsmitteln kompatibel. Den größten Nachteil stellt die geringe Löslichkeit dar, wodurch es zu Ablagerungen auf der Biomasse kommen kann, welche den weiteren Abbau behindern.

Durch Spaltung der Etherbindungen im Ligninkomplex können verschiedene Abbauprodukte entstehen. An dieser Stelle soll auf die einzelnen Reaktionen nicht weiter eingegangen werden. Während des Abbaus der Ligninstruktur entstehen reaktive Zwischenprodukte, wodurch es zu unerwünschten Kondensationsreaktionen kommen kann. Des Weiteren können unter alkalischen Bedingungen Esterbindungen zwischen den Polysacchariden und Lignin am effektivsten aufgebrochen werden.

Untersuchungen von WILKINSON et al. (2014) zeigten, dass Natriumhydroxid sehr gut geeignet ist, um Birtreber für eine enzymatische Verzuckerung vorzubereiten. Sie erreichten nach enzymatischer Verzuckerung der festen Bestandteile des Aufschlusses eine Glukoseausbeute von über 90 %, bezogen auf die im festen Rückstand enthaltene Glukose. Für den Aufschluss wurden moderater Temperatur von gerade einmal 50 °C, einer Natriumhydroxidkonzentration von 5 % (w/v) sowie eine Aufschlussdauer von 12 h genutzt. Des Weiteren zeigten sie das mit zunehmendem Gehalt an Birtreber während der Vorbehandlung die Effektivität der Vorbehandlung sinkt. Durch Reduktion der Natriumhydroxidkonzentration von 5 auf 1 % (w/v) kam es zu einer drastischen Abnahme der Ausbeute. Die Aufschlusszeit hingegen hat nur geringfügigen Einfluss auf die erreichten Ausbeuten.

Der Stand bei **säurekatalysierten Verfahren** ist derzeit am weitesten fortgeschritten. Die Ergebnisse sind sehr vielversprechend, dass sie in den industriellen Maßstab überführt werden können. Prinzipiell sind die Wirkmechanismen vergleichbar mit denen der hydrothermalen Vorbehandlung, da auch hier vor allem die Hydroniumionen als Katalysatoren fungieren. Durch die Zugabe von Säure ist jedoch eine gezielte Erhöhung der Hydroniumionenkonzentration möglich. Der Übergang zwischen hydrothermalen Vorbehandlungen hin zu Vorbehandlungen mit verdünnter Säure ist dabei fließend.

Die am häufigsten verwendete Säure ist Schwefelsäure, typischerweise liegt die Konzentration zwischen nahezu 0 und 5 % (w/w). Die Temperatur variiert in Abhängigkeit der Verweilzeit, Konzentration und Art der Biomasse in der Regel zwischen 120 und 215 °C. Die Verweilzeit kann je nach Härte der Aufschlussbedingungen zwischen einigen Sekunden und ca. 2 h variieren. In der Regel gilt: Je höher die Konzentration der Säure ist, desto geringer ist die benötigte Temperatur während der Aufschlüsse. In neueren Berichten werden in der Regel Temperaturen oberhalb von 100 °C genutzt, damit möglichst wenig Säure eingesetzt werden muss (SOLARTE-TORO et al. 2019, SANNIGRAHI et al. 2011). Für das Projekt Bieranol interessierte jedoch der Säureeinsatz unterhalb 100 °C, um bzgl. Sicherheitsvorkehrungen Einsparungen zu erzielen und um einen direkten Vergleich zu den Laugenversuchen (ebenfalls unter 100 °C) zu ermöglichen.

Neben dem Einsatz von Lauge oder Säure in milden Umgebungen (< 100 °C) sollte noch der Aufschluss ohne Chemikalien, aber bei Temperaturen > 100 °C getestet werden. Auch hier stand im Vordergrund, eine möglichst nachhaltige Methode zu nutzen (Temperatur statt Chemikalien).

Diese **hydrothermalen Verfahren** haben gemeinsam, dass als Reaktionsmedium ausschließlich unterkritisches Wasser verwendet wird. Durch den Verzicht auf Chemikalien kann im Anschluss auf ein Recyclingverfahren verzichtet werden, was sich positiv auf die Betriebskosten sowie Umweltverträglichkeit auswirkt (MOSIER 2013).

Typischerweise werden je nach Verfahren und genutzter Biomasse Temperaturen zwischen 150 °C und 230 °C genutzt. Unter diesen Bedingungen wird hauptsächlich Hemicellulose in lösliche Oligosaccharide überführt und aus dem Lignocellulosekomplex entfernt. Bei Temperaturen unter 100 °C findet keine hydrolytische Spaltung des Lignocellulosekomplexes statt. Wird die Betriebstemperatur über 220 °C erhöht, ist mit einem zunehmenden Abbau der Cellulose zu rechnen. Ab einer Temperatur von ca. 240 – 250 °C kommt es anschließend vermehrt zu Pyrolysereaktionen. Die Reaktionszeit ist dabei stark von der genutzten Temperatur sowie der Art der Biomasse abhängig und variiert von Sekunden bis hin zu Stunden (CARVALHEIRO et al. 2008).

Die ebenfalls durchgeführte **Recherche nach geeigneten Enzymen** zur Verzuckerung der Lignocelluloseaufschlüsse führte zur Bestellung folgender Enzympräparate:

- Fa. Biogas Additive, Produkt: ZymaXX 4U Ethanol
- Fa. DSM Biogas, Produkt MethaPlus
- Fa. Biopract, Cellulasen-Mix
- Fa. Novozymes, Produkt Cellic Ctec2 (angefragt)

Es handelt sich dabei um verschieden zusammengesetzte Mischungen aus Cellulose und Hemicellulose spaltenden Enzymen, welche folgende Eigenschaften besitzen:

Cellulose spaltende Enzyme: Endoglucanase, Exoglucanase,  $\beta$ -Glucosidase → Enzyme arbeiten synergetisch zusammen, um im besten Fall hauptsächlich Glukose zu erhalten; jedoch, Cellobiose und Cello-Oligosaccharide werden auch erzeugt, aber im Weiteren auch zu Glucose umgesetzt.

Hemicellulose spaltende Enzyme: Xylanase,  $\beta$ -Xylosidase, Glucuronidase, Acetylerase, Galaktomannanase und Glucomannanase. erfordert mehr Enzymaktivität aufgrund ihrer heterogenen und verzweigten Natur. Xylose ist das wichtigste gewonnene Monosaccharid, aber auch andere Zucker und Säuren, wie Arabinose und Essigsäure, werden freigesetzt

### **Voruntersuchungen zum Enzymeinsatz**

Basierend auf den Ergebnissen der Recherche und der Verfügbarkeit der Enzyme wurde bewusst entschieden, im Projekt auf handelsübliche Mischprodukte aus dem Bereich der Biogaserzeugung zu setzen. Damit sollte zum einen das Breitbandspektrum der enthaltenen Enzyme für den Aufschluss des Reststoffes Biertreber gezielt genutzt werden und zum anderen Kosten gegenüber hoch spezialisierten Reinprodukten eingespart werden. Für die Verzuckerung der Aufschlüsse wurden daher die folgenden beiden Enzympräparate eingesetzt:

- E1: Fa. Biogas Additive, Produkt: ZymaXX 4U Ethanol
- E2: Fa. Biopract, Cellulasen-Mix

Die prinzipielle Cellulasenaktivität der ausgewählten Präparate wurde anhand der Zuckerfreisetzung aus 1 g mikrokristalliner Cellulose bewertet. Die **Dosierempfehlung** der Hersteller beim Einsatz in Biogasanlagen liegt bei etwa **0,1 kg Enzymlösung pro t oTR**. Für die durchgeführten Versuche wurden 10- bis 10.000-fach höhere Einsatzmengen genutzt, um zu prüfen, ob Limitierungen auftreten. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt erwartungsgemäß mit Erhöhung der Zugabemenge an Enzym (Abbildung 8). Jedoch wird eine Steigerung der Umsetzungsrate nur mit sehr großen Überschüssen an Enzymen erreicht.

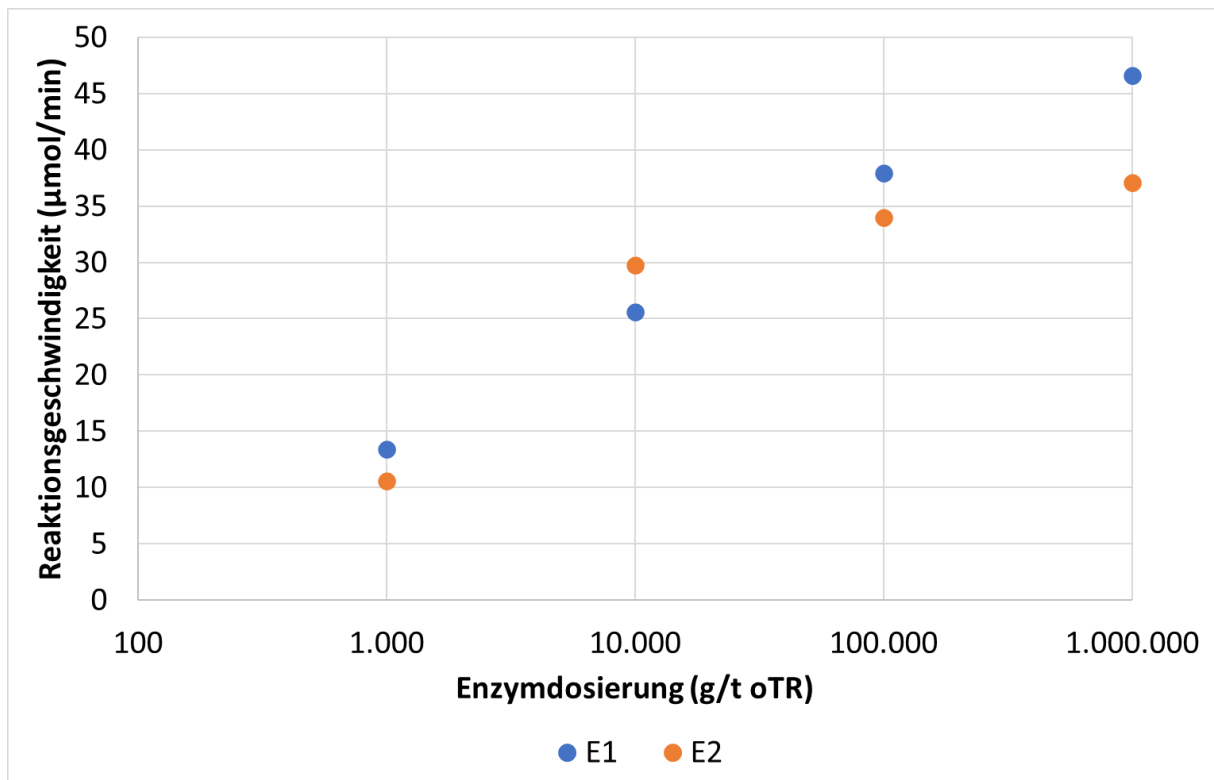


Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeit (Zuckerfreisetzung aus Cellulose) in Abh. von der Enzymdosierung

Für die Ermittlung der notwendigen Enzymdosierung und Reaktionsdauer für das Realsubstrat Biertreber bzw. Aufschlüsse aus Biertreber wurde zunächst folgender Versuch durchgeführt:

- Verwendung von Treber nach NaOH-Aufschluss
- Ansatz 50 ml in Schott-Flaschen bei 45 °C und 300 rpm im Probenschüttler --> 2,5 g oTR pro Ansatz
- Zugabe Enzymlösungen E1 oder E2
  - Verdünnungen 1:100 und 1:1000; jeweils 250 µL
  - Entspricht 1.000 oder 100 g Enzym pro t oTR
- Probenahme nach verschiedenen Reaktionszeiten: jeweils ca. 6 ml --> Zentrifugation 10.000 rpm, 4 °C, 10 min; Anschließend Frost bis zur HPLC Bestimmung

Innerhalb der 24 h Versuchsdauer erfolgte eine stetige und lineare Freisetzung von Glucose und Xylose durch die katalytische Wirkung der eingesetzten Enzyme (Abbildung 24 und Abbildung 25). Da noch kein Plateau erreicht wurde, wurde für Folgeversuche eine weitere Steigerung der Reaktionszeit angestrebt.

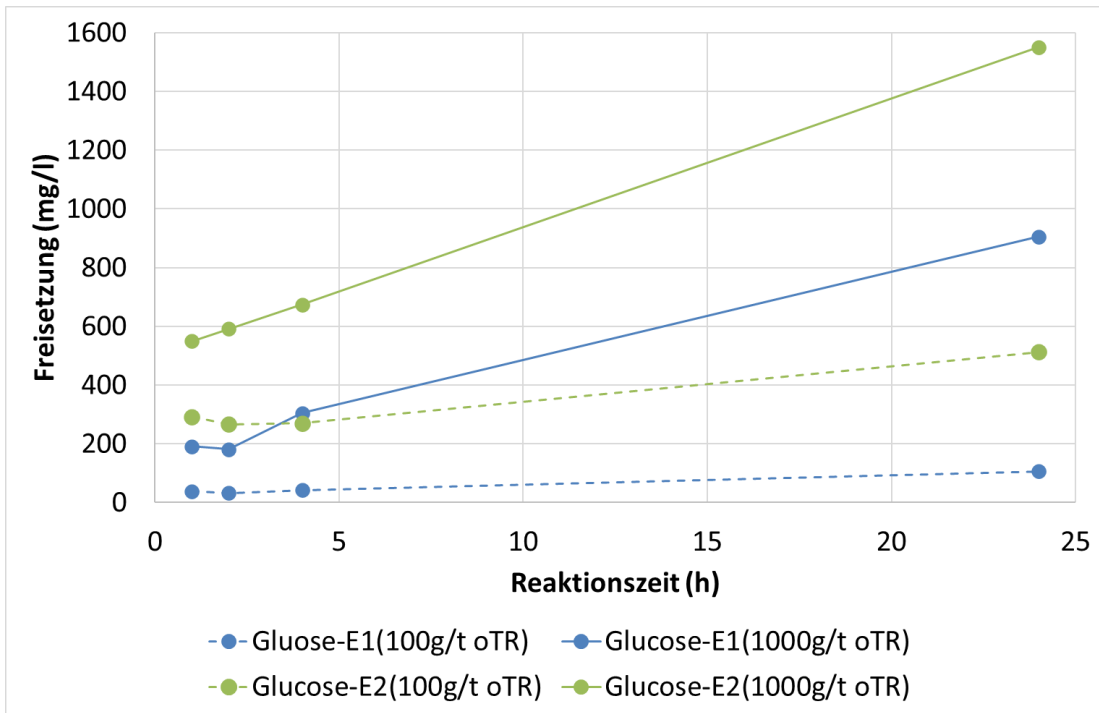


Abbildung 24: Glucosefreisetzung in Abhängigkeit von Enzymprodukt und Versuchsdauer (bis 24 h)

Die Freisetzung von Glucose wird gegenüber der Freisetzung von Xylose offensichtlich bevorzugt, was zum einen an der Spezifikation der Enzymmischung (hohe Cellulasenaktivität) und zum anderen am Aufschlussgrad des Biertreibers liegen kann. Da in der anschließenden Ethanol-Fermentation der Fokus auf eine Glucoseumsetzung mit herkömmlichen Bäckerhefen gesetzt werden sollte, wurden die Enzymmischungen für geeignet eingeschätzt.

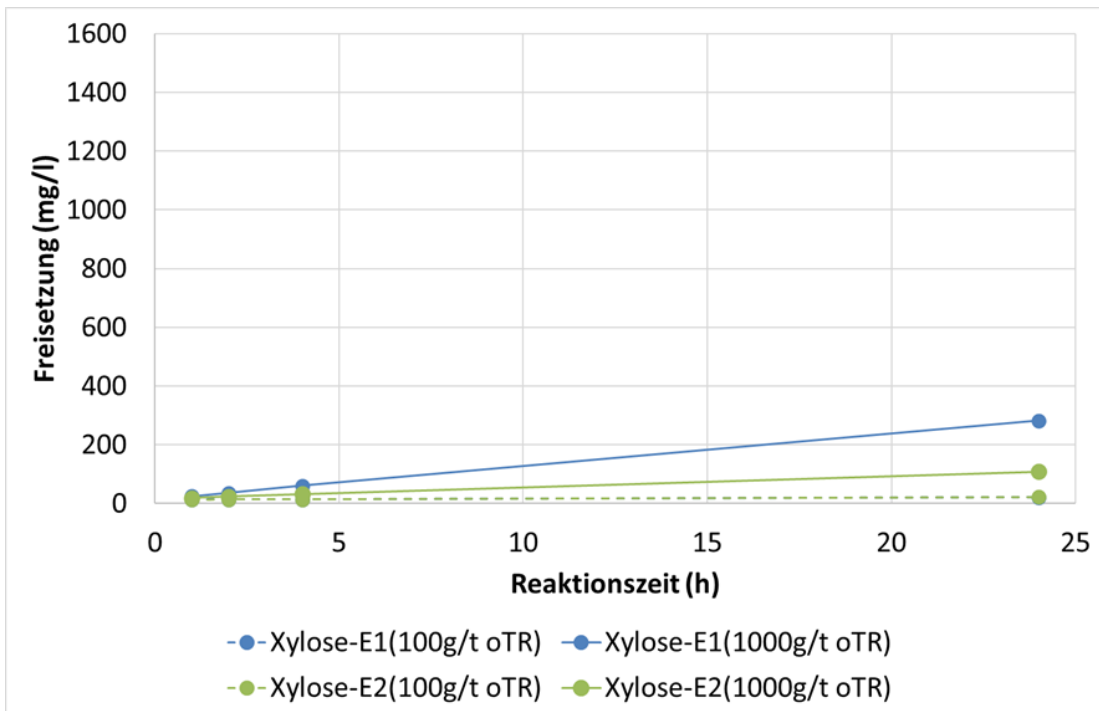


Abbildung 25: Xylosetreisetzung in Abhängigkeit von Enzymprodukt und Versuchsdauer (bis 24 h)

Eine 10 fache Überdosierung (1000 g/t oTR) des Enzymes gegenüber der Herstellerempfehlung führte bereits zu einer deutlich besseren Freisetzung von gelösten Zuckern. Um eine Balance zwischen potenziellen Kosten bzgl. des Enzymeinsatzes und der Wirksamkeit herzustellen, wurde für die systematischen Aufschlussversuche eine **60 fache Überdosierung mit 6 kg Enzymlösung pro Tonne oTR festgelegt (Entspricht 1,2 kg Enzymlösung pro t Biertreber)**.

Außerdem war die Wirksamkeit der beiden getesteten Enzymprodukte für Cellulose (Glucose) und Hemicellulose (Xylose) unterschiedlich. Aus diesem Grund wurde für alle weiteren Versuche auch mit der Kombination beider Enzyme gearbeitet (50 % Einsatzmenge je Enzymprodukt)).

Neben diesen Festlegungen zu Enzymkombination und Dosiermenge ergaben sich zusätzlich die Fragestellungen nach dem optimalen pH-Wert und der Dauer der Reaktion. Die Literaturrecherche hatte ergeben, dass die hydrolytisch wirksamen Enzyme eher saure pH-Werte bevorzugen. In Abbildung 26 sind die Ergebnisse für weitere Versuche zur Klärung dieser Fragestellungen dargestellt. Dabei wurden ein weiterer Biertreber nach NaOH-Aufschluss genutzt und die Enzyme einzeln oder in Kombination 40-fach überdosiert. Die verschiedenen pH-Werte wurden durch Zugabe von Schwefelsäure eingestellt.

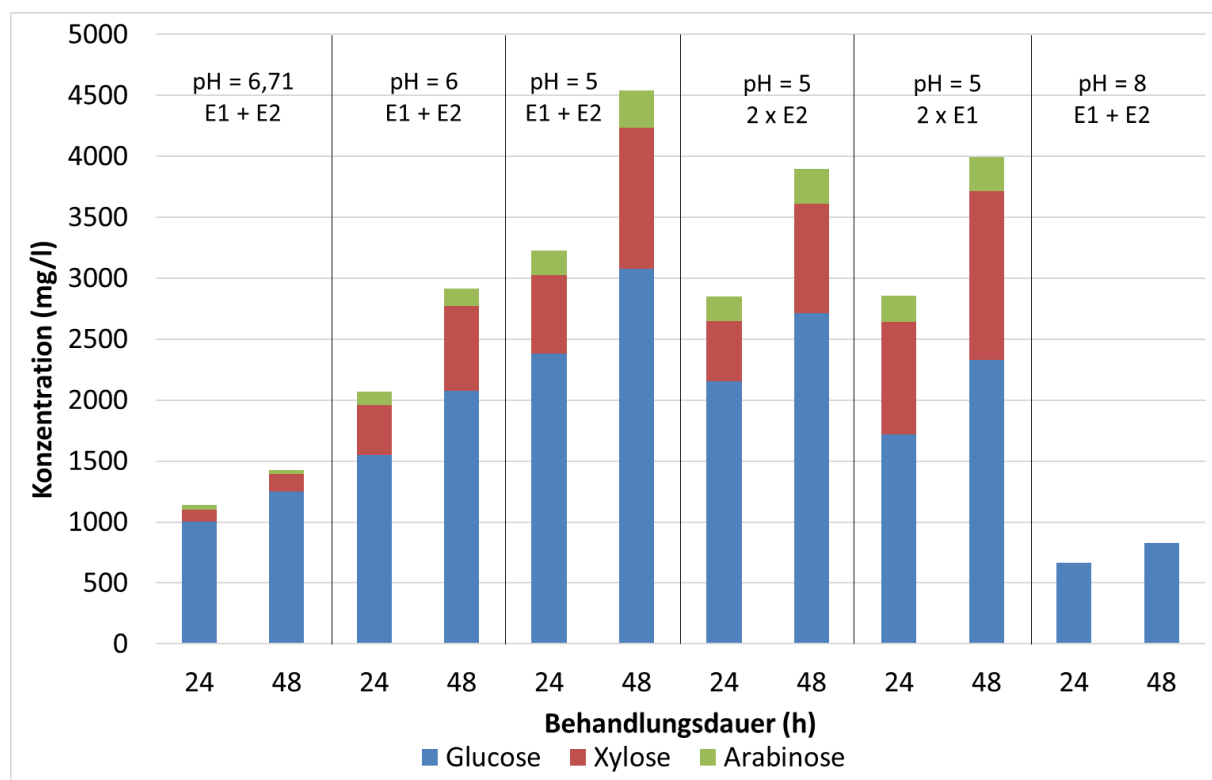


Abbildung 26: Freisetzung von Glucose, Xylose und Arabinose in Abh. von Versuchszeit, pH-Wert und Enzymmischung

Trotz der Herstellerangabe, dass die Enzyme in einem breiten pH-Spektrum von 4 bis 9 die maximale Aktivität aufweisen, zeigte sich für pH-Werte von über 6 eine zum Teil sehr geringe Freisetzung von Zucker. Möglicherweise gilt die Herstellerangabe für den Durchschnitt aller enthaltenen Enzyme

während die hier genutzten Cellulasen und Hemicellulasen ein Optimum eher im leicht sauren Bereich aufweisen. Für alle weiteren Aufschlussversuche wurde festgelegt, bei einem **pH-Wert von 5** zu arbeiten.

Mit steigender Reaktionstemperatur kann die Umsatzgeschwindigkeit ebenfalls erhöht werden. Es ist bekannt und wird vom Hersteller auch so bestätigt, dass bis etwa 50 °C die Reaktivität erhöht wird und eine Inaktivierung der Enzyme ab etwa 60 °C beginnt. Für die enzymatische Verzuckerung im Projekt wurden die Proben in Schottflaschen **bei 45 °C über 48 h** im Probenschüttler inkubiert (Abbildung 27). Die verlängerte Reaktionszeit war ebenfalls Ergebnis der durchgeführten Vorversuche (vgl. auch Abbildung 26).



Abbildung 27: Enzymatische Verzuckerung im temperierten Probenschüttler

Ein effektiver Aufschluss der Biomasse vor der Verzuckerung ist jedoch essenziell, wie Abbildung 28 zeigt. Aus originalem Biertreber kann durch alleinige Enzymbehandlung bei 45 °C innerhalb von 48 h nur sehr wenig Zucker freigesetzt werden. Erst durch die Freilegung und Auflösung von Cellulose- und Hemicellulosestrukturen können die Enzyme wirksam werden bzw. die Monomere effektiv freisetzen.

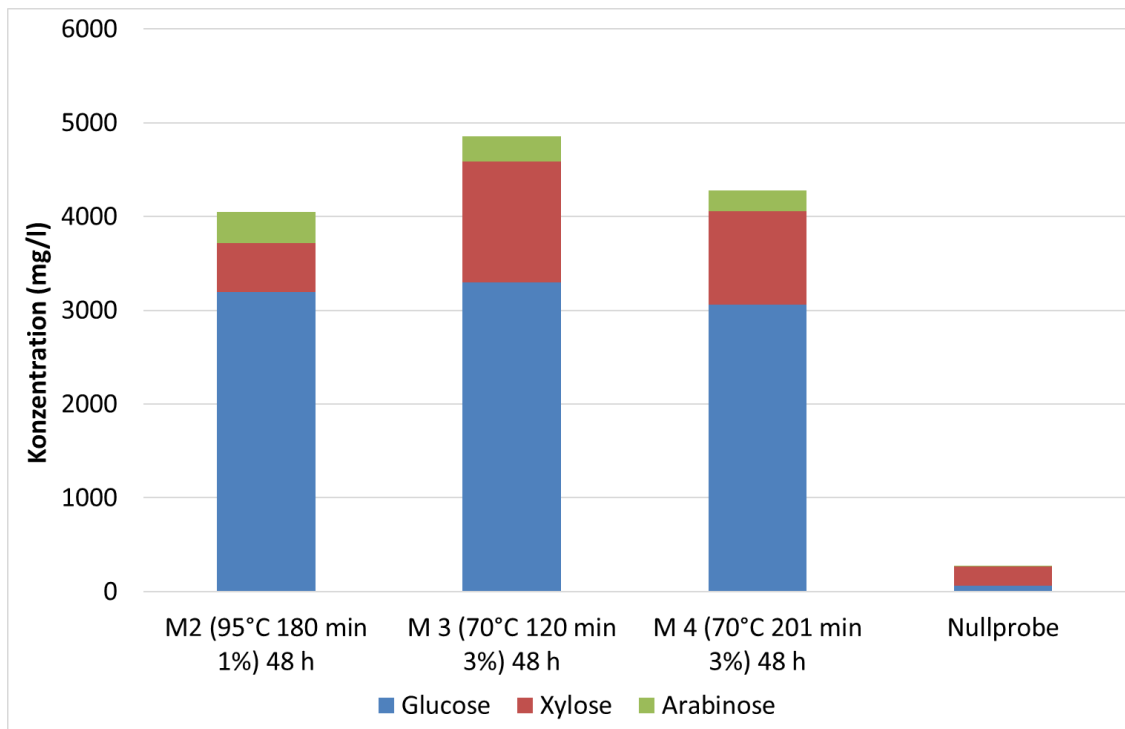


Abbildung 28: Zuckerfreisetzung aus Biertreberaufschlüssen mit und ohne Aufschluss (Nullprobe)

Auf diesen Aufschlusseffekt sollte im Projekt das Hauptaugenmerk gelegt werden, so dass mit möglichst preiswerten Enzymmischungen die Verzuckerung realisiert werden kann.

## Aufschlussversuche

Unter anderem im Rahmen einer Masterarbeit (NÖTZOLD 2023) wurden systematische Versuche zum Aufschlussverhalten von Biertrebern mit anschließender Verzuckerung und Ethanolfermentation durchgeführt.

Der verwendete Biertreber wurde vom Projektpartner BFC zur Verfügung gestellt. Für die Lagerung wurden repräsentative Teilmengen der Probe in Gefrierbeutel abgefüllt und im Gefrierschrank bei  $-30\text{ °C}$  bis zur Nutzung gelagert. Pro Gefrierbeutel wurde rund 1 kg Biertreber abgefüllt. Dieser war für die Versuche einer Woche ausreichend. Für die Versuche wurde der Biertreber aufgetaut und anschließend bis zu den jeweiligen Aufschlüssen im Kühlschrank bei  $5\text{ °C}$  gelagert. In Tabelle 11 sind die stofflichen Eigenschaften des verwendeten Biertreibers aufgelistet.

Tabelle 11: Zusammensetzung des unbehandelten Biertreibers

Parameter	Gehalt
Trockensubstanzgehalt [%]	20,6
Cellulose [% TS]	20,4 ± 5,4
Hemicellulose [% TS]	37,7 ± 9,8
Säureunlösliches Lignin [% TS]	9,5 ± 2,4
Asche [% TS]	4,5 ± 0,2
Protein [% TS]	24,2 ± 1,5
Rohfaser [% TS]	19,4 ± 1,9
Fett [% TS]	11,0 ± 1,9
Stärke [% TS]	4,8 ± 0,2
Zucker [% TS]	0,9 ± 0,1

Für die Optimierung der Aufschlüsse wurde neben der Variation der Aufschlusschemikalie ausschließlich der Einfluss der Temperatur, Verweilzeit sowie Konzentration untersucht. Auf Grundlage der Literaturrecherche sowie eigener Vorversuche wurden die folgenden Bereiche für die genauere Untersuchung der Biertreberaufschlüsse ausgewählt.

Tabelle 12: Alkalische Aufschlüsse mit NaOH (17 Versuche)

	Minimum	Maximum
Konzentration Natriumhydroxid [% (w/v)]	1	5
Temperatur [°C]	45	95
Zeit [min]	60	180

Tabelle 13: Saure Aufschlüsse mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (17 Versuche)

	Minimum	Maximum
Konzentration Schwefelsäure [% (w/v)]	2,5	5,5
Temperatur [°C]	65	95
Zeit [min]	60	180

Tabelle 14: Hydrothermale Aufschlüsse ohne Chemikalien (5 Versuche)

	Minimum	Maximum
OHNE Aufschlusschemikalie		
Temperatur [°C]	140	200
Zeit [min]	5	15

Die Versuche im Temperaturbereich < 100 °C fanden in einem 1000 ml Becherglas statt (Abbildung 29). Eine Heizplatte sorgte für die Erwärmung und ein Rührer für die Durchmischung. Durchschnittlich wurden für die alkalischen Aufschlüsse rund 215 g und für die sauren Aufschlüsse rund 190 g frischer Biertreber eingewogen. Dazu wurden jeweils 500 ml der entsprechenden Lösung (ver-

dünnte Lauge oder Säure) dem frischen Biertreber zugegeben. Der Gehalt an Feststoff war innerhalb einer Versuchsreihe konstant und war so bemessen, dass die Durchmischung gerade noch gut funktionierte. Die Konzentration der zugegebenen Chemikalie wurde so eingestellt, dass mit der Zugabemenge von 500 ml genau die gewählte Menge an 100%iger Chemikalie pro Biertreber realisiert wurde.



Abbildung 29: Versuchsaufbau für Aufschlüsse < 100 °C

Für die Untersuchung der Wirkung der drei Einflussgrößen auf die Aufschlüsse wurde ein statistischer Versuchsplan verwendet. Der Vorteil der statistischen Versuchsplanung im Vergleich zur schrittweisen Untersuchung (One-factor-at-a-time), bei der jeweils die Einflussgrößen einzeln durch Veränderung untersucht werden, besteht darin, dass zur Bestimmung der Effekte immer alle Versuchspunkte genutzt werden können. Durch die Mehrfachnutzung der Versuchspunkte bei der Auswertung kann bei gleicher Genauigkeit die Anzahl der Versuche deutlich reduziert werden.

Für Versuchspläne mit drei Faktoren kann der Versuchsraum dreidimensional dargestellt werden. Abbildung 30 zeigt die Anordnung der Einzelversuche für einen vollständigen faktoriellen Versuchsplan („Würfel“), dem ein „Stern“ und ein „Zentrum“ hinzugefügt wurden. Jeder Punkt entspricht einem Versuch. Durch die Lage im Raum werden die verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt.

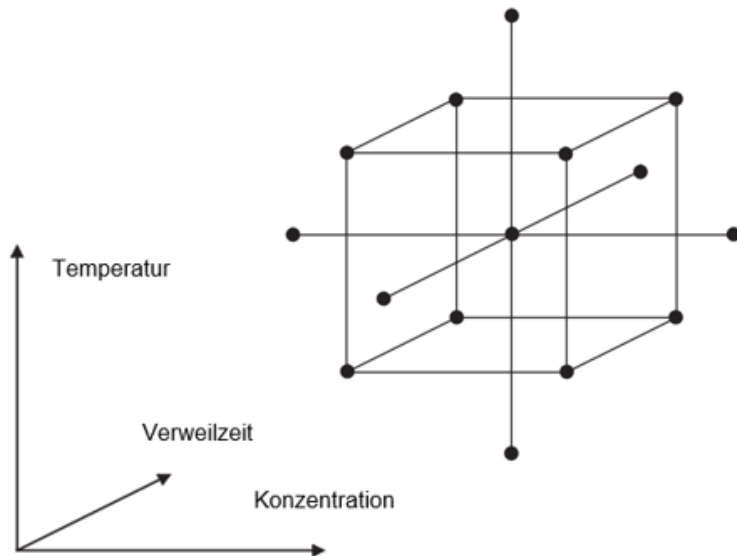


Abbildung 30: Darstellung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans für 3 Faktoren. Die Lage der Punkt im Raum zeigt dabei die verschiedenen Versuchsbedingungen der jeweiligen Versuche (KLEPPMANN 2020)

Aus mathematischer Sicht sollten für die statistische Auswertung die Versuchspunkte des „Sterns“ nicht direkt auf den Flächen des Würfels liegen. Die genaue Lage der Versuchspunkte ist für jeden Versuchsplan in Abhängigkeit der Anzahl der Versuche zu berechnen. Eine derartig genaue Einstellung der Versuchsbedingungen war jedoch aus technischen Gründen schwer zu realisieren, weshalb ein flächenzentrierter Versuchsplan, wie in Abbildung 16 gezeigt, genutzt wurde. Durch die Positionierung der Punkte des „Sterns“ in den Flächen des Würfels ist darauf zu achten, dass es zur Korrelation der quadratischen Effekte kommt. (KLEPPMANN 2020)

Für die statistische Auswertung werden nicht die realen Werte der Faktorstufen verwendet, sondern die normierten Werte. Dafür werden die Grenzen des zu untersuchenden Bereichs der Faktoren auf 1 (obere Grenze) und -1 (untere Grenze) normiert. Die zusätzlichen Stufen können anschließend linear daraus berechnet werden. In Abbildung 16 ist die Verteilung der normierten Versuchspunkte für den flächenzentrierten Versuchsplan grafisch dargestellt.

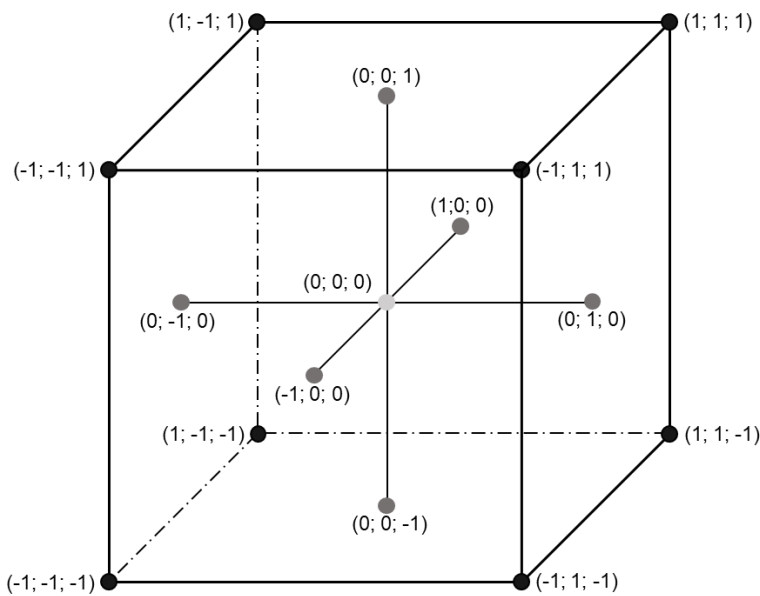


Abbildung 31: flächenzentrierter Versuchsplan mit normierten Versuchspunkten

In den Tabellen in Anhang A3 sind die aus der Versuchsplanung resultierenden Versuchspunkte der alkalischen und sauren Versuchsreihe aufgelistet.

Für die alkalischen Aufschlüsse ergaben sich je nach Zieltemperatur die folgenden mittleren Aufheizzeiten:

- Für 45 °C rund 18 min
- Für 70 °C rund 24 min
- Für 95 °C rund 36 min

Im Rahmen der sauren Aufschlüsse stellten sich die folgenden mittleren Aufheizzeiten in Abhängigkeit der Temperatur ein:

- Für 65 °C rund 22 min
- Für 80 °C rund 30 min
- Für 95 °C rund 38 min

#### Alkalische Aufschlüsse mit NaOH (17 Versuche)

Optisch konnten deutliche Veränderungen durch die alkalischen Aufschlüsse beobachtet werden. In Abbildung 32 wird die Verfärbung durch die Aufschlüsse exemplarisch an Versuch 3 gezeigt. Je nach Härte der Versuchsbedingungen färbte sich die Lösung während der Aufschlüsse dunkelrotbraun bis nahezu schwarz. Ursache hierfür war eine Auflösung der Ligninstrukturen. Durch Neutralisation der aufgeschlossenen Proben wurde die Farbe der Aufschlüsse wieder etwas heller.

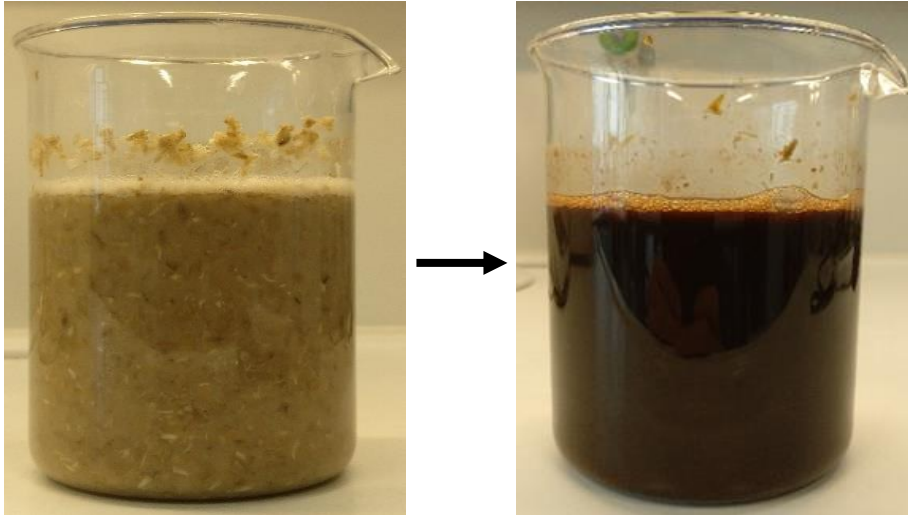


Abbildung 32: Links Probe ohne Aufschluss nach kurzem Einrühren; rechts Versuch 3 nach Aufschluss (bei 45 °C, 120 min und einer Natronlaugenkonzentration von 3 % (w/v))

Auch anhand der Fasern waren nach den Aufschlüssen makroskopisch deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der Versuchsbedingungen zu erkennen. In Abbildung 33 ist der Biertreber ohne Vorbehandlung und nach Aufschluss bei 45, 70 und 95 °C sowie einer Natronlaugenkonzentration von jeweils 3 % (w/v) und einer Versuchszeit von 120 min gezeigt.

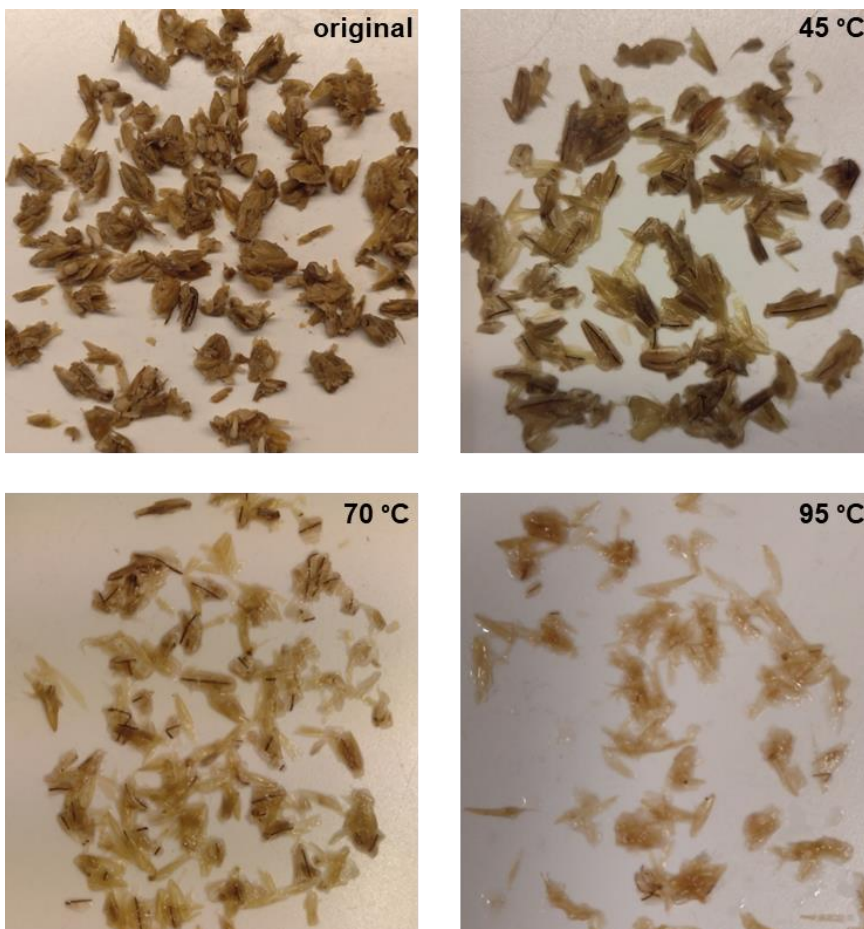


Abbildung 33: Makroskopische Aufnahmen des unbehandelten Biertrebers und von gewaschenem Biertreber nach alkalischem Aufschluss bei 45, 70 und 95 °C sowie identischer Natronlaugenkonzentration (3 % (w/v)) und Versuchszeit (120 min) (Versuch 3, 10 und 15)

Während bei 45 °C vergleichsweise geringe Veränderungen hinsichtlich der Faserstruktur zu beobachten waren, so wurden die Fasern bei 70 °C und insbesondere bei 95 °C stark aufgelöst und entfärbt. Ursache hierfür war die bereits erwähnte Auflösung der Ligninstrukturen. Dadurch wurden Cellulose und Hemicellulose freigelegt, aber erwartungsgemäß nahezu keine monomeren (gelösten Zucker). Trotz dieser guten Freilegung von Cellulose konnten auch mit Hilfe der nachgeschalteten enzymatischen Verzuckerung nur begrenzt gelöste Zucker freigesetzt werden. Außerdem waren die Trends der Freisetzung in Abhängigkeit der Einflussgrößen nicht eindeutig bestimmbar. Wie in Abbildung 34 dargestellt, zeigt die Glucosefreisetzung nur im Bereich der niedrigsten Laugendosierung (1 % (w/v)) teilweise signifikant niedrigere Ausbeuten. Aber auch dies gilt nur für die Versuche 2, 6 und 13. Für alle anderen Versuche ist für keinen der Einflussparameter ein Trend ableitbar. Zum Teil ergaben sich sogar widersprüchliche Entwicklungen.

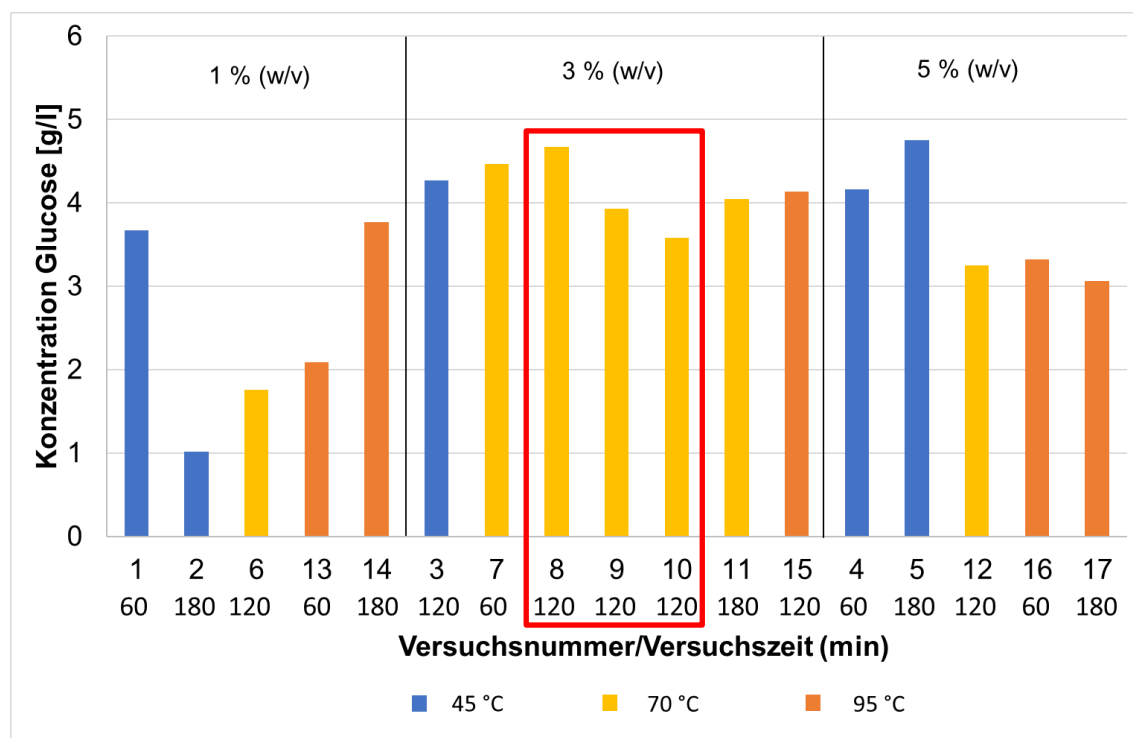


Abbildung 34: Glucosekonzentration nach alkalischem Aufschluss und Verzuckerung für alle Versuche (Nr. 1 bis 17), rot markiert der zentrale Versuchspunkt der statistischen Versuchsplanung

Der Vergleich der Ergebnisse des zentralen Versuchspunkts (Versuch 8, 9, 10) zeigte außerdem, dass die Glucosekonzentration einer starken Schwankung unterlag. Infolgedessen war eine sichere Interpretation der Trends anhand der Ergebnisse nicht möglich. Auch mit Hilfe der Software Statistica konnte kein sinnvolles Modell, welches die Freisetzung der Glucose beschrieb, entwickelt werden.

Qualitativ konnten daher nur folgende allgemeinen Aussagen abgeleitet werden:

➔ Glucosefreisetzung durch Aufschluss + Enzym = maximal 28,8 % v. Cellulose im Biertreber

→ Mindest-Einsatz von NaOH sollte bei 3 % (w/v) liegen

Die Freisetzung von Xylose und Arabinose (Abbildung 35) als Hauptbestandteile der Hemicellulose zeigte ein sehr ähnliches Bild.

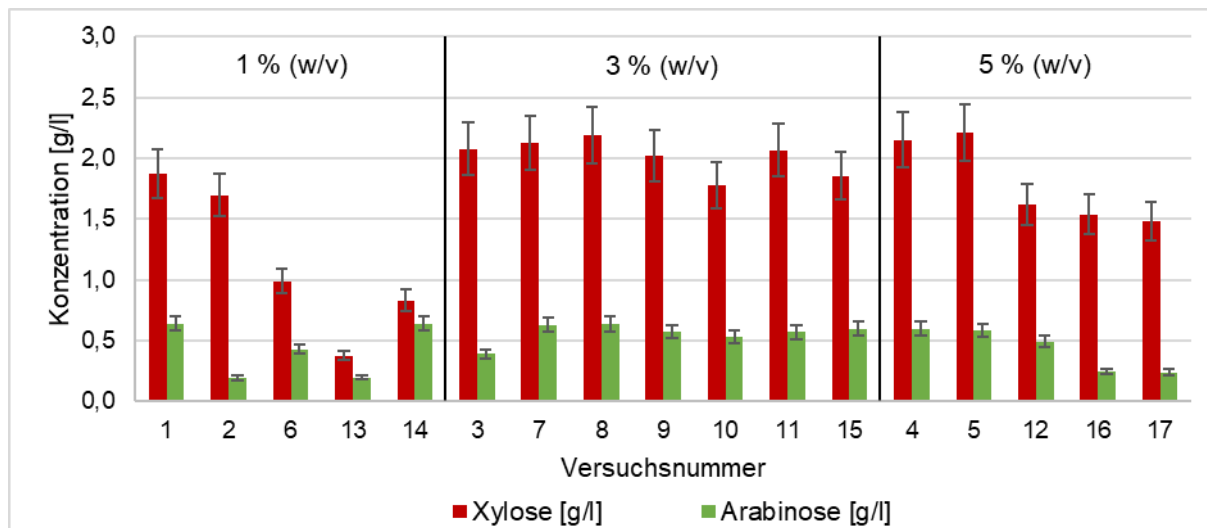


Abbildung 35: Massenkonzentrationen der freigesetzten Xylose und Arabinose nach enzymatischer Verzuckerung (nach alkalischem Aufschluss)

Die berechnete Ausbeute an Monosacchariden aus der Hemicellulose schwankte in den meisten Versuchen um einen Wert von 6,5 %. Dieses Ergebnis ist nicht zufriedenstellend. Die Auswertung der berechneten Ausbeuten an Monosacchariden der Hemicellulose mit der Software Statistica ergab (wie schon bei der Glucosefreisetzung), dass durch eine Vorbehandlung mit einer Natriumhydroxidkonzentration von ca. 3 % (w/v) der Biertreber am effektivsten für die Enzyme aufgeschlossen werden konnte. Die Temperatur und Versuchszeit hatten dabei keinen deutlichen Einfluss auf die Ausbeute.

#### Saure Aufschlüsse mit $H_2SO_4$ (17 Versuche)

Makroskopisch war nach den sauren Aufschlüssen im Vergleich zu den alkalischen nur eine geringfügige Veränderung des Biertrebers zu beobachten. Die Farbe der Aufschlüsse war bei allen Versuchen beige-milchig. Abbildung 36 zeigt die verschiedenen Ergebnisse in Abhängigkeit der Temperatur. Bei Aufschlüssen unter 65 °C waren optisch nahezu keine Veränderungen im Vergleich zum unbehandelten Biertreber zu erkennen. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 80 bzw. 95 °C waren optisch bessere Aufschlussresultate zu erkennen. Zwischen beiden Temperaturen konnte optisch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Auch zwischen verschiedenen Versuchszeiten sowie Schwefelsäurekonzentrationen waren keine deutlichen Unterschiede zu sehen. Bei 80 und 95 °C wurde der Verbund der Schale teilweise voneinander getrennt, wodurch viele kleine Faserbruchstücke zu erkennen waren. Die Reste des Keimlings, welche bei 65 °C noch deutlich sichtbar waren, lösten sich unter diesen Bedingungen auf.

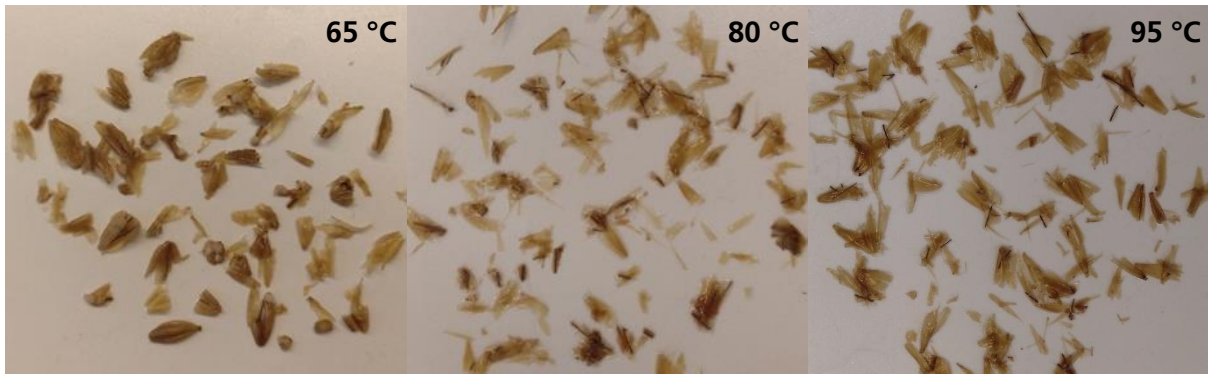


Abbildung 36: Makroskopische Aufnahmen des Biertreibers direkt nach saurem Aufschluss, von links nach rechts: steigende Temperatur (65, 80, 95 °C) bei identischer Schwefelsäure-konzentration (4 % (w/v)) und Versuchszeit (120 min)

Insbesondere die Hemicellulose wurde bereits durch die saure Behandlung mit Schwefelsäure (auch ohne Enzymeinsatz) aufgelöst (Abbildung 37). Insbesondere bei 95 °C sind bereits höhere Freisetzungsraten von 55 % gemessen an der Ausgangsfracht an Hemicellulose zu verzeichnen.

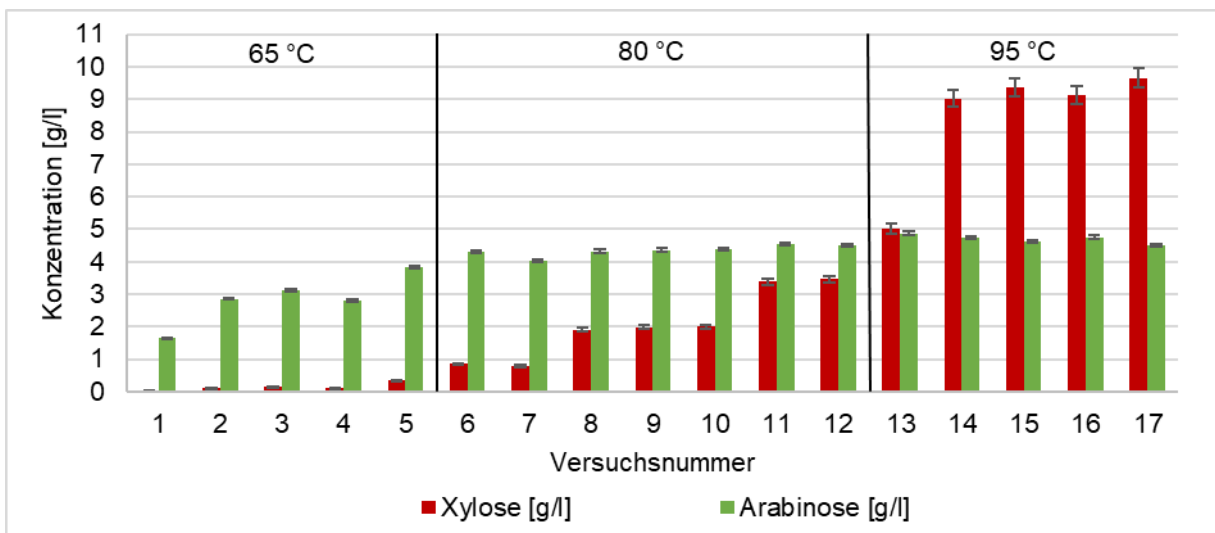


Abbildung 37: Massenkonzentrationen der freigesetzten Xylose und Arabinose durch Aufschluss mit verdünnter Schwefelsäure (vor Enzymbehandlung) sortiert nach Temperatur, Konzentration und Zeit der Aufschlüsse

Glucose wurde durch die alleinige saure Behandlung bei 95 °C bis maximal 2,2 g/l freigesetzt, was einer Ausbeute von ca. 14 % entspricht. Für die Versuche 1 bis 13 wurde Glucose kaum freigesetzt (< 0,4 g/l). Erst durch die nachgeschaltete Verzuckerung mit Enzymen konnte für alle Versuche Glucose zwischen 3,2 und 5,8 g/l freigesetzt werden (Abbildung 38). Die gute Reproduzierbarkeit des zentralen Versuchspunktes sowie klarere Trends in Abhängigkeit der Einflussparameter waren die Voraussetzung für die Modellbildung in Statistica.

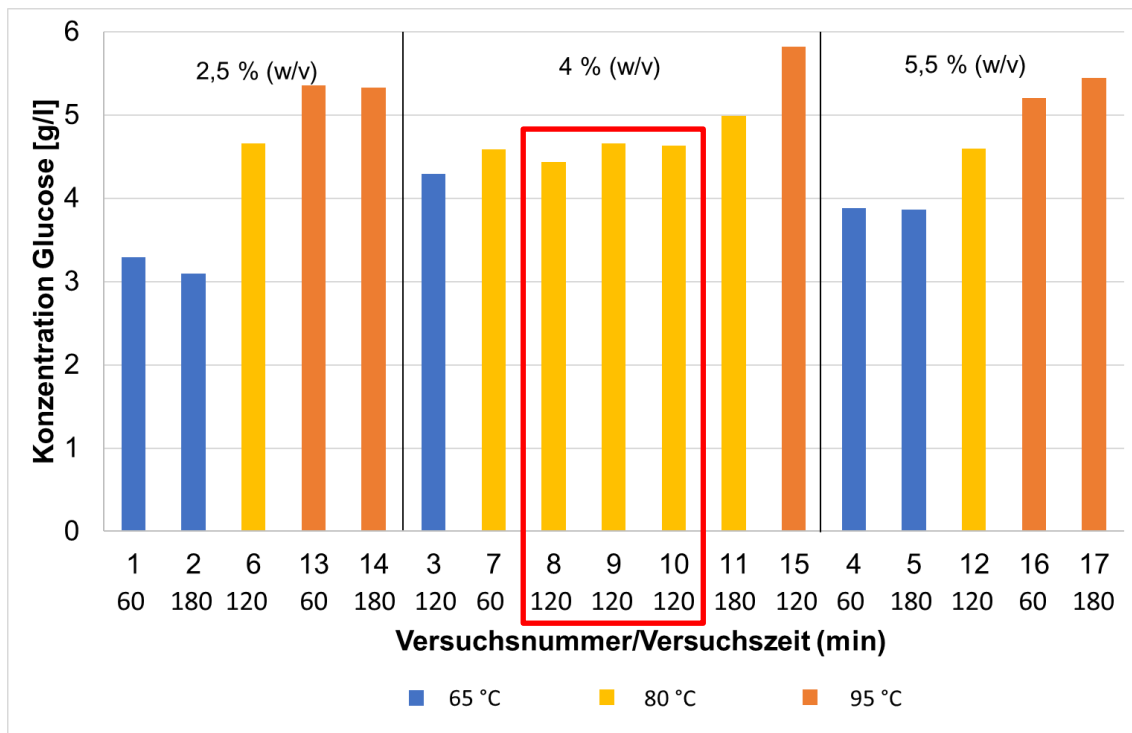


Abbildung 38: Glucosekonzentration nach saurem Aufschluss und Verzuckerung für alle Versuche (Nr. 1 bis 17), rot markiert der zentrale Versuchspunkt der statistischen Versuchsplanung

Versuch 3 wurde bei der Auswertung der Ergebnisse in Statistica nicht mitberücksichtigt, da nur bei diesem Versuch die berechnete Glucoseausbeute aus den Messwerten nicht durch das Modell sicher vorhergesagt werden konnte. Das Bestimmtheitsmaß ohne Versuch 3 betrug  $R^2 = 0,9546$ . Die Analyse zeigte, dass die Glucoseausbeute nach der enzymatischen Verzuckerung nicht signifikant von der Versuchszeit während der Aufschlüsse abhing. In Abbildung 39 ist der zu erwartende Verlauf der Glucoseausbeute nach der enzymatischen Verzuckerung in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration während der Aufschlüsse grafisch dargestellt. Es ist ein eindeutiger Trend zu erkennen. Je höher die Temperatur während der Aufschlüsse war, desto mehr Glucose war nach der Verzuckerung in Lösung. Der Einfluss der Schwefelsäurekonzentration während der Aufschlüsse auf die erzielte Glucoseausbeute ist dabei deutlich kleiner als der der Temperatur.

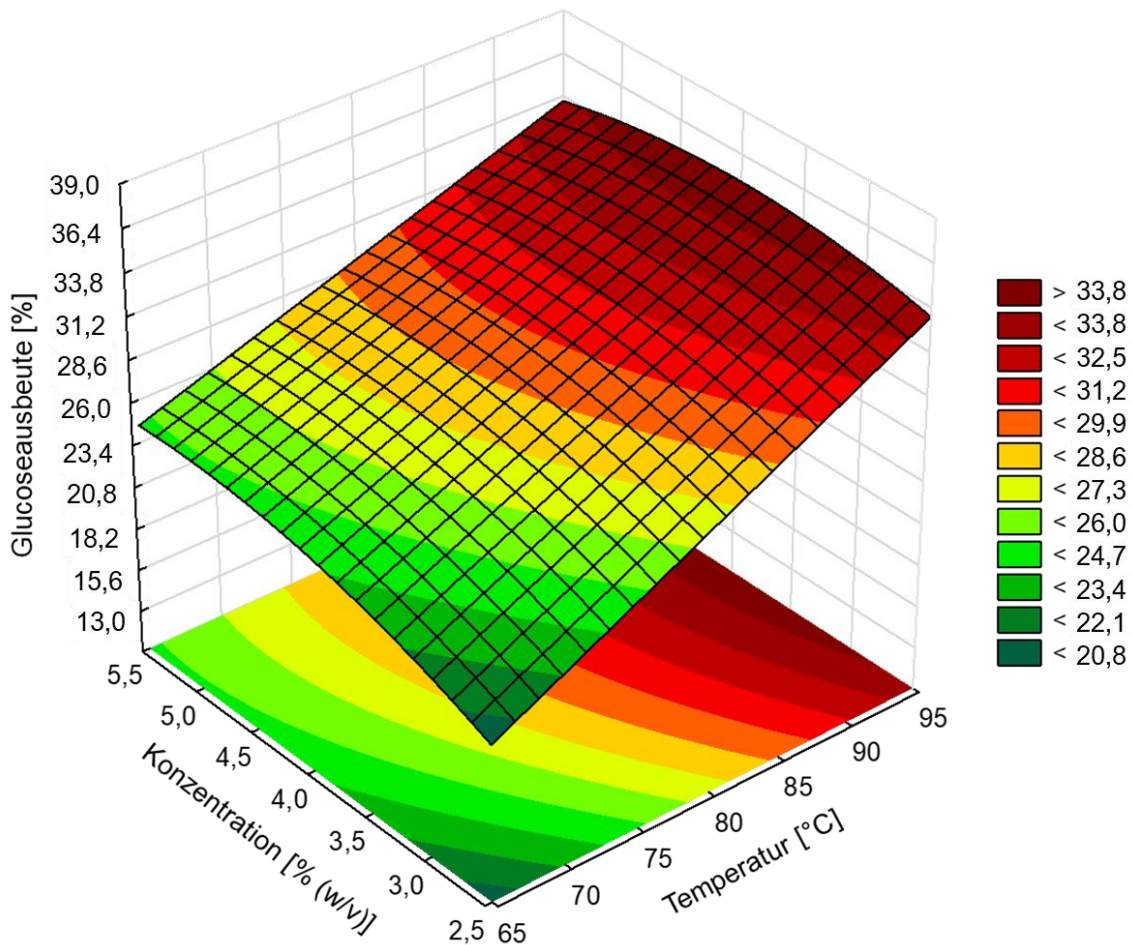


Abbildung 39: Abhängigkeit der Glucoseausbeute von der Konzentration sowie Temperatur nach saurem Aufschluss und nach der enzymatischen Verzuckerung

Unter den gewählten Versuchsbedingungen konnten folgende Ableitungen getroffen werden

- ➔ Glucosefreisetzung durch Aufschluss + Enzym = maximal 35,7 % der Cellulose
- ➔ Eine Maximierung der Ausbeuten ist mit steigenden Behandlungstemperaturen und Säuremengen zu erreichen
- ➔ Die Temperatur ist der wichtigste Faktor und deutet darauf hin, dass mit weiterer Steigerung über 100 °C auch weitere Verbesserungen zu erwarten sind

#### Hydrothermale Aufschlüsse ohne Chemikalien (5 Versuche)

Neben den Versuchen mit Aufschlusschemikalien bei vergleichsweise milden Bedingungen (< 100 °C) wurden auch Aufschlüsse ohne Chemikalien bei Temperaturen > 100 °C durchgeführt (Tabelle 15). Hierbei sollte geprüft werden, ob Temperatur und Druck statt Chemikalien einen alternativen Weg darstellen. Für jeden Versuchspunkt wurden 8 kleinere Gefäße mit jeweils ca. 20 g Biertreber und 40 g Wasser befüllt. Anschließend wurden diese Ansätze in einem Druckreaktor thermisch

behandelt und anschließend als Gesamtprobe vereint, enzymatisch verzuckert und zu Ethanol fermentiert.

Tabelle 15: Versuchsbedingungen der hydrothermalen Aufschlüsse

	T (°C)	t (min)	Aufheizzeit (min)	Abkühlzeit (min)
Versuch 1	140	5	15	30
Versuch 2	170	5	15	45
Versuch 3	200	5	20	60
Versuch 4	140	15	15	37
Versuch 5	170	15	20	55

Mit zunehmender Verweilzeit und Temperatur kann die Freisetzung von Glucose auch ohne Chemikalien etwas gesteigert werden (Abbildung 40). Jedoch liegen die Freisetzungsraten mit maximal 5 bis 6 % gemessen am Cellulosepotenzial deutlich niedriger als bei den Vergleichsversuchen mit Aufschlusschemikalien und Temperaturen < 100 °C

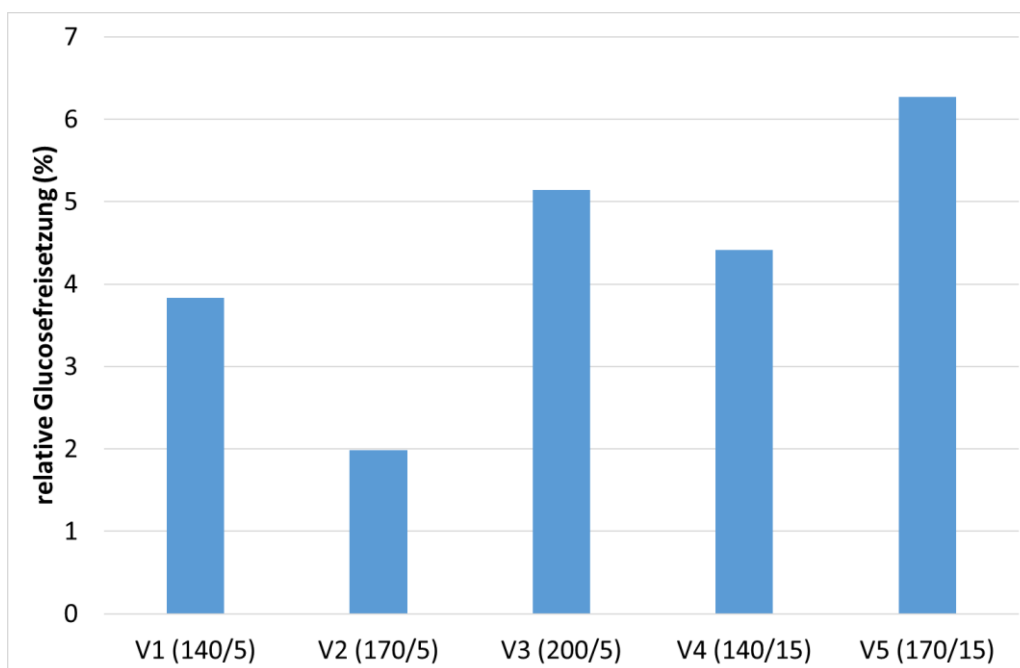


Abbildung 40: Relative Glucosefreisetzung nach hydrothermalem Aufschluss und enzymatischer Verzuckerung

In der Zusammenschau aller durchgeführten Aufschlussversuche musste festgehalten werden, dass trotz Erreichung des geplanten Meilensteines (30 % Umsatz aus der vorhandenen Cellulose), die Zucker- und Ethanolausbeuten, verglichen mit Literaturwerten relativ gering ausfielen. Außerdem zeigten insbesondere die NaOH-Aufschlüsse, wie erwähnt, rein optisch eine sehr starke Auflösung der Substratstrukturen. Die enzymatische Glucosefreisetzung blieb trotzdem begrenzt.

Aus diesem Grund wurden im Projekt **zusätzliche orientierende Versuche zur enzymatischen Verzuckerung von mikrokristalliner Cellulose** durchgeführt, um vor allem zu ergründen,

wodurch die Glucosefreisetzung begrenzt wurde. Im ersten Schritt wurde die bisherige Zugabemenge von 1,2 kg Enzymlösung pro t Biertreber (entspricht 6 kg pro t oTR oder 28 kg pro t Cellulose im Biertreber) zum Teil deutlich erhöht. In den Versuchen wurden zum Teil sehr hohe spezifische Enzymmengen bezogen auf die eingesetzte mikrokristalline Cellulose gewählt. Jedoch wurde die Dosiermenge aus Vergleichsgründen auf Biertreber umgerechnet und in den Abbildungen genutzt. Grundlage war, dass bei einer theoretischen Biertreberverzuckerung die gleichen Einsatzmengen pro dort enthaltener Cellulose verwendet werden. Dabei wurde berücksichtigt, dass in einer Tonne Biertreber mit 20% TR-Gehalt und 20 % Cellulose-Gehalt nur ca. 40 kg Cellulose enthalten sind. Die Versuche wurden bei 45 °C über 48 h durchgeführt. In Abbildung 41 sind die Glucosekonzentrationen nach der Verzuckerung für sehr unterschiedliche Einsatzmengen an Enzym dargestellt.

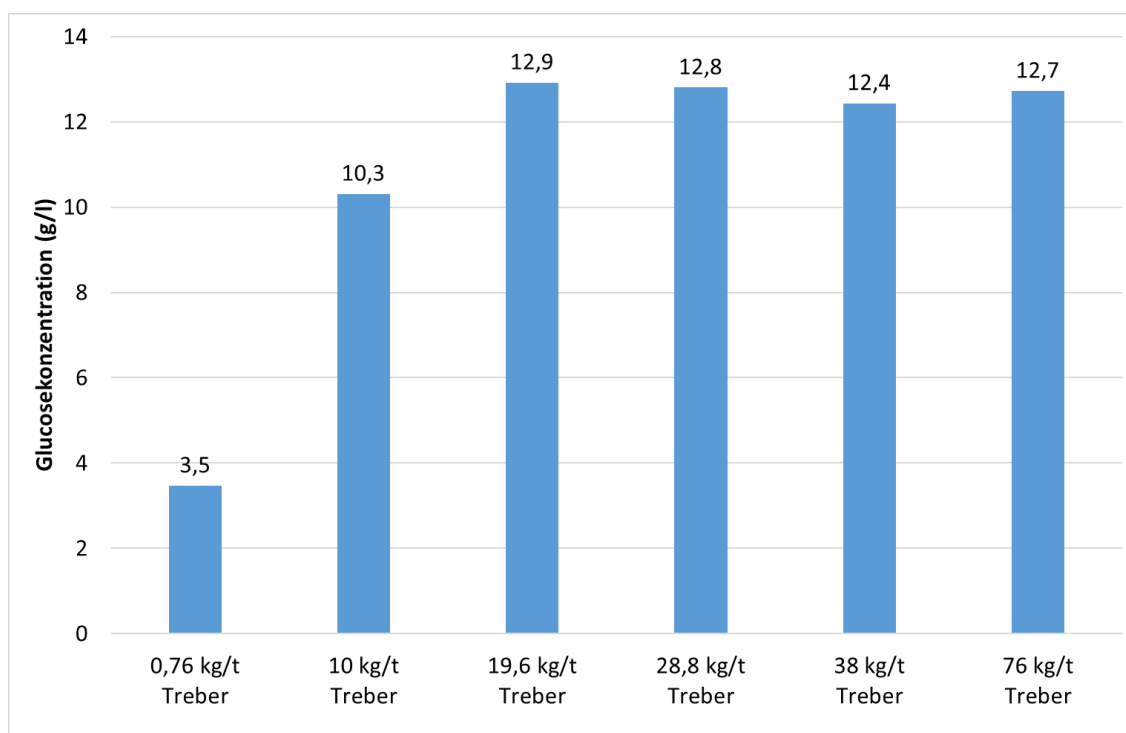


Abbildung 41: Die Konzentration an Glucose nach der enzymatischen Verzuckerung von mikrokristalliner Cellulose (15,8 g/l) in Abhängigkeit von der eingesetzten Dosiermenge in kg Enzymlösung (pro t Biertreber umgerechnet)

Diese Konzentrationen enthalten auch eine gewisse Menge an Zucker, welche aus der zugegebenen Enzymlösung stammt. Da sich die Zugabemengen an Enzym erheblich unterscheiden, wurde dieser Umstand in Abbildung 42 korrigiert (Abzug des Zuckers aus der Enzymlösung). Für die geringste Zugabemenge von 0,76 kg Enzymlösung pro t Biertreber (entspricht 19 kg pro t mikrokristalline Cellulose im Testansatz) konnte nur eine sehr begrenzte Freisetzung erreicht werden und damit die Ergebnisse der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Aufschlussversuche + Verzuckerung bestätigen. Die relativen Ausbeuten zeigen, dass bereits mit Einsatzmengen von 10 bis 20 kg Enzymlösung pro t Biertreber sehr gute Ausbeuten an Glucose von 60 bis 70 % des Glucosepotenzials der hier eingesetzten mikrokristallinen Cellulose erreicht werden konnten. Offensichtlich ist eine Mindesteinsatzmenge an Enzymen notwendig, um das vollständige Verzuckerungspotenzial

zu realisieren. Die bisher verwendete Enzymmenge von 1,2 kg pro t Biertreber (oranger Balken) war offensichtlich zu gering.

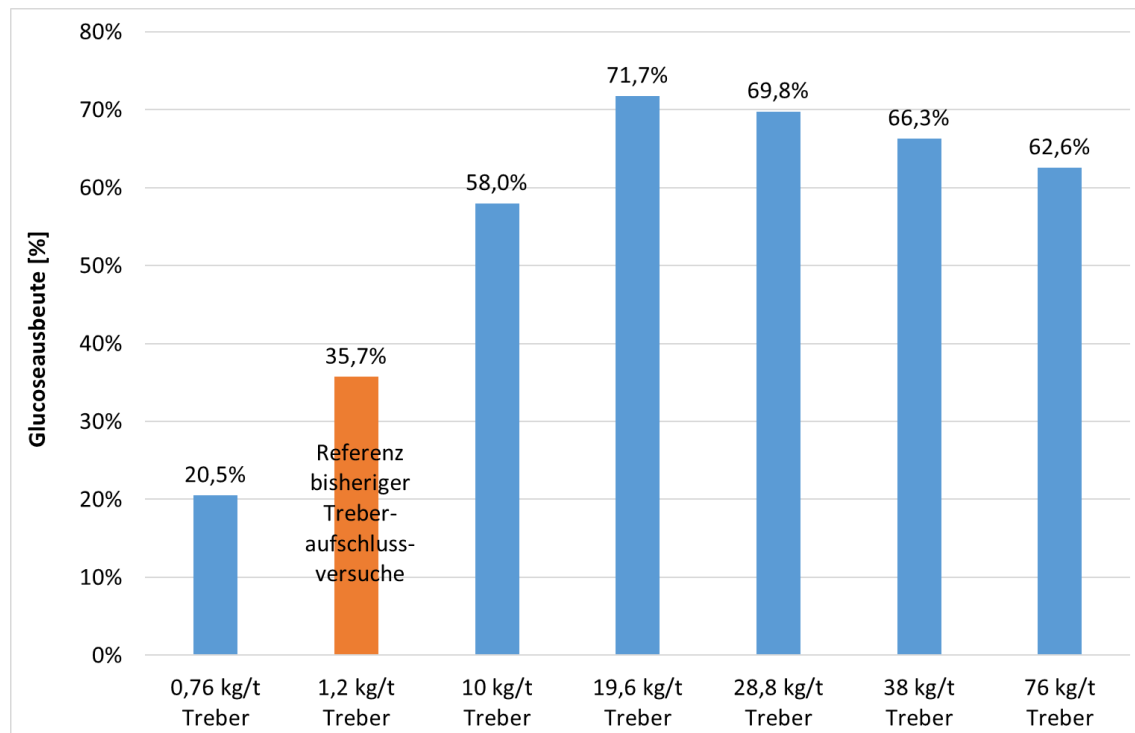


Abbildung 42: Relative Umwandlung von mikrokristalliner Cellulose in Abhängigkeit von der Enzymmenge in kg Enzymlösung pro t Biertreber umgerechnet (Zuckermenge aus Enzymlösung wurde abgezogen). Orange: max. Celluloseumsatz im Biertraber nach saurem Aufschluss + enzymatischer Verzuckerung

Interessant dabei war, dass trotz noch höherer Enzymzugabe keine höhere Zuckerkonzentration als ca. 13 g/l im Testansatz erreicht werden konnte. Gleichzeitig war nach Korrektur der Glucosefracht aus der Enzymmischung ein kontinuierlicher Abfall der netto Glucoseausbeute aus der Cellulose für Dosiermengen > 19,6 kg / t Biertreber zu erkennen. Diese beiden Beobachtungen deuteten darauf hin, dass es möglicherweise zu einer **Produkthemmung durch Glucose** kommt. Dies wurde durch einen weiteren Versuch überprüft. Dabei wurden vor dem Einsatz von mikrokristalliner Cellulose und Enzymen 12 g/l Glucose vorgelegt. In dieser Glucoselösung fand anschließend über 48 h die enzymatische Verzuckerung der Cellulose (19,8 g/l) mit 16,4 kg Enzymdosierung pro t Biertreber statt. Im Ergebnis der Zweifachbestimmung wurde reproduzierbar eine Gesamtkonzentration an Glucose von 24,4 und 26,0 g/l erhalten. Demnach hatte die vorher zugegebene Glucosemenge keinen hemmenden Effekt auf die enzymatische Aktivität, da erneut 12,4 bzw. 14 g/l Glucose gebildet wurden. Gemessen am Glucosepotenzial und mit Korrektur der Zucker aus der Enzymlösung wurden 54 % bzw. 61 % Umsatzrate erreicht. Die absolute Glucoseproduktion scheint trotzdem auf die 12 bis 14 g/l begrenzt. Allerdings ist die Ursache dafür nicht bekannt und wäre ein möglicher Untersuchungsgegenstand für Folgeaktivitäten.

Weiterhin konnte durch eine **verlängerte Behandlungsdauer** mit Enzymen (> 48 h) keine weitere Steigerung der Glucoseausbeute aus Cellulose erreicht werden.

Um zu prüfen, ob die Reaktionsbedingungen der enzymatischen Verzuckerung (pH 5; 50°C; 150 U/min) zur Hemmung bzw. **Inaktivierung der Enzyme** führen, wurden Enzyme genau bei diesen Bedingungen im Schüttler für 48 h vorinkubiert (ohne Cellulose-Zugabe). Im Anschluss wurde Cellulose zugegeben und die Ansätze wie die Vergleichsansätze ohne Vorbehandlung weitere 48 h inkubiert. Dabei kamen umgerechnet auf Biertreber 19,6 oder 28,8 kg Enzym pro Tonne Biertreber zum Einsatz.

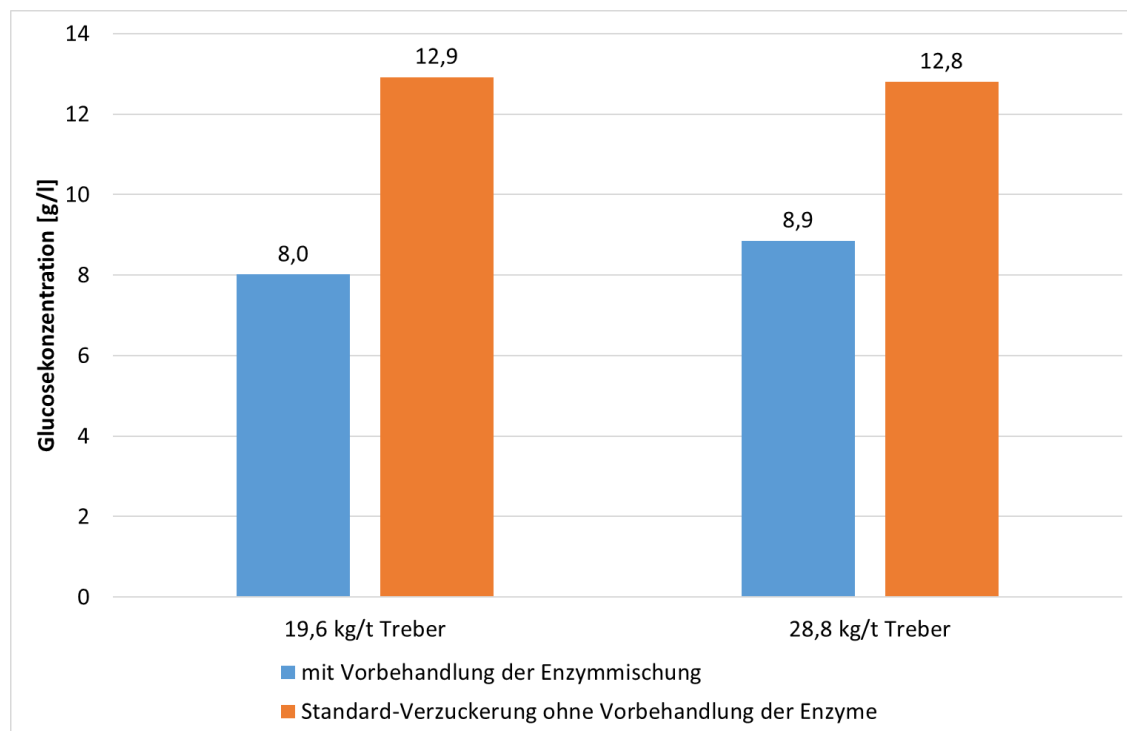


Abbildung 43: Vergleich der Verzuckerungsleistung von Enzymen mit und ohne Vorinkubation. Versuch mit mikrokristalliner Cellulose. Umrechnung der Enzymdosierung auf kg pro t Biertreber.

Beim Vergleich der erzielten Glucoseausbeuten (Abbildung 43) wird deutlich, dass durch die Vorbehandlung der Enzymmischung die Glucoseausbeute bei gleicher Enzymkonzentration um ca. 40 % reduziert wurde. Dies bedeutet, dass zwar eine deutliche Deaktivierung zu beobachten war, jedoch keine vollständige wie es nach den Voruntersuchungen zu erwarten war. Bei der höheren Enzymkonzentration ist die Reduktion der freigesetzten Glucosekonzentration etwas geringer. Dies könnte auf Messunsicherheiten zurückzuführen sein sowie auf die Tatsache, dass die Menge an aktiven Enzymen nach der Vorbehandlung aufgrund der höheren Ausgangskonzentration etwas größer war. Damit fällt auch eine vollständige Inaktivierung der Enzyme durch zu lange Versuchszeiten als Grund für die Begrenzung der Glucosefreisetzung aus.

Die bereits mehrfach erwähnten **sehr hohen Dosiermengen** zur Erreichung signifikanter Verzuckerungserfolge haben möglicherweise eine Ursache in der Art der verwendeten Enzympräparate. Es handelte sich um Breitband-Enzympräparate, welche vor allem für den Einsatz in Biogasanlagen

hergestellt wurden und vor allem Cellulasen, Hemicellulasen, Amylasen sowie Glucanasen enthalten. Die ebenfalls mehrfach erwähnte Dosierempfehlung des Herstellers bezieht sich auf den regelmäßigen Einsatz in Biogasanlagen und soll dort den Abbau der Lignocellulose verbessern sowie Schwimmschichten verhindern. Für die Zielstellung des Projektes Bieranol war dieses breite Spektrum an Enzymen sinnvoll, da es sich beim Biertreber ebenfalls um eine heterogene Lignocellulose handelt. Gleichzeitig sind die Enzymkosten für derartige Mischprodukte günstiger als für hoch reine Einzelenzyme. Trotzdem handelt es sich beim Projekt Bieranol um einen sehr speziellen Anwendungsfall für die gewählten Enzymprodukte, weshalb erwartungsgemäß deutlich höhere Einsatzmengen notwendig waren, um signifikante Umwandlungsraten von Cellulose in Glucose zu erreichen.

Um einen Vergleich mit Literaturquellen zu ermöglichen, wurde spät im Projekt von der verwendeten Enzymmischung die **Cellulaseaktivität** nach dem analytischen Laborverfahren „Measurement of Cellulase Activities“ von „NREL National Renewable Energy Laboratory“ bestimmt. Denn diese spezifische Aktivität pro Volumen Enzymlösung ist möglicherweise entscheidend für den Bieranol-Anwendungsfall.

Laut Messvorschrift soll das Enzympräparat so weit verdünnt werden, dass innerhalb einer Stunde 2 mg reduzierende Zucker (Glucose) aus einem 50 mg schweren Filterpapierstreifen (Whatman-Filterpapier Nr. 1) freigesetzt werden. Da die Glucose Freisetzung nicht linear mit der Konzentration des Enzympräparats korreliert ist eine möglichst genaue Eingrenzung durch Verwendung verschiedener Verdünnungen des Enzympräparats notwendig, damit die Zielgröße von 2 mg reduzierende Zucker möglichst genau erreicht wird. Für die Bestimmung der Cellulaseaktivität waren zwei Versuchstage notwendig. Am ersten Versuchstag wurde die Größenordnung der Cellulaseaktivität bestimmt. Mit dieser Information konnten anschließend gezielt fünf ausgewählte Verdünnungen der Enzymmischung hergestellt werden, welche etwas mehr beziehungsweise weniger als 2 mg reduzierende Zucker innerhalb einer Stunde freisetzen.

Die ermittelte **Cellulaseaktivität der Enzymmischung betrug 172 FPU/ml Enzym**. Daraus ergibt sich bezogen auf die Biertrebertrockensubstanz in den Aufschlüssen während der Hauptversuche (1,2 kg Enzym pro t Biertreber) eine Aktivität von 1,0 FPU/g TR Biertreber. Für die Erhöhung der Enzymdosierung auf den Optimalwert laut Cellulose-Versuche (vgl. Abbildung 42 → Dosierung = 19,6 kg Enzymmischung pro t Treber) betrug die Cellulaseaktivität bezogen auf die Trockensubstanz im Biertreber 16,5 FPU/g TR-Biertreber. In der Literatur wurde in der Regel eine Cellulaseaktivität von 15 FPU/g TR-Biertreber für die Verzuckerung genutzt.

Auf Basis der ermittelten Cellulasenaktivität und des Literaturwertes wird offensichtlich, dass eine Mindestdosierung von Cellulasen essenziell für eine ausreichende Verzuckerung ist. Pro t frischen Biertreber (20 % TR-Gehalt) sollten demnach etwa 17,5 Liter Enzymlösung zudosiert werden.

Um die **Zuckerausbeuten aus Biertreber** weiter zu steigern, wurden zum einen **weitere Aufschlussversuche** im sauren Milieu und bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Wasser durchgeführt. Zum anderen wurde mit höheren Enzymdosierungen gearbeitet, um die Erkenntnisse aus den Cellulose-Versuchen zu übertragen. Tabelle 16 zeigt die gewählten Versuchsbedingungen für den Aufschluss.

Tabelle 16: Aufschlussbedingungen für Biertreber im Autoklav

Versuch:	Temperatur [°C]	Zeit [min]	Konzentration H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [% (w/v)]
1 (A)	140	60	-
2 (K)	140	60	-
3 (K)*	135	60	2,5
4 (K)	135	60	2,5
5 (K)	115	60	2,5

\*enzymatische Verzuckerung unbeabsichtigt ohne Temperierung durchgeführt  
 (A) aktive Kühlung nach Aufschluss (schneller, aber mehr Verdunstungsverlust)  
 (K) konventionelle Kühlung nach Aufschluss (langsamer, weniger Verlust)

In Abbildung 44 sind die erreichten Glucoseausbeuten für die Versuche 3 bis 5 im Vergleich zu den offenen Aufschlussversuchen im Becherglas (T < 100 °C) dargestellt. Glucose aus der Enzymmischung wurde hier nicht korrigiert. Durch Erhöhung der Temperatur während der Aufschlüsse stieg die Ausbeute an Glucose auch mit der bisher genutzten niedrigeren Enzymdosierung kontinuierlich an (siehe blaue Balken). Dies bedeutet, dass durch Erhöhung der Temperatur, während der Aufschlüsse die Verfügbarkeit der Cellulose im Biertreber für die Enzyme verbessert werden konnte. Durch eine deutliche Erhöhung der Enzymkonzentration konnte bei gleichen Aufschlussbedingungen die Ausbeute an Glucose nochmals signifikant gesteigert werden, wobei auch hier eine Art Grenzwert von knapp 12 g/l nicht überschritten werden konnte.

Die Ergebnisse für die Versuche 1 und 2 (140 °C, ohne Säure) sind nicht graphisch dargestellt. Die Glucoseausbeute lag mit niedriger Enzymzugabe (1,2 kg pro t Treber) bei 1,5 g/l und damit nochmals deutlich geringer als für den Becherglasversuch bei 65 °C. Damit wird deutlich, dass auf den Einsatz von Säure nicht verzichtet werden kann und hohe Temperaturen allein nicht zu einer Freilegung der Cellulosen des Biertreibers führen (vgl. auch Abbildung 40). Auf eine Erhöhung der Enzymmenge wurde für diese Ansätze aus V1 und V2 daher verzichtet.

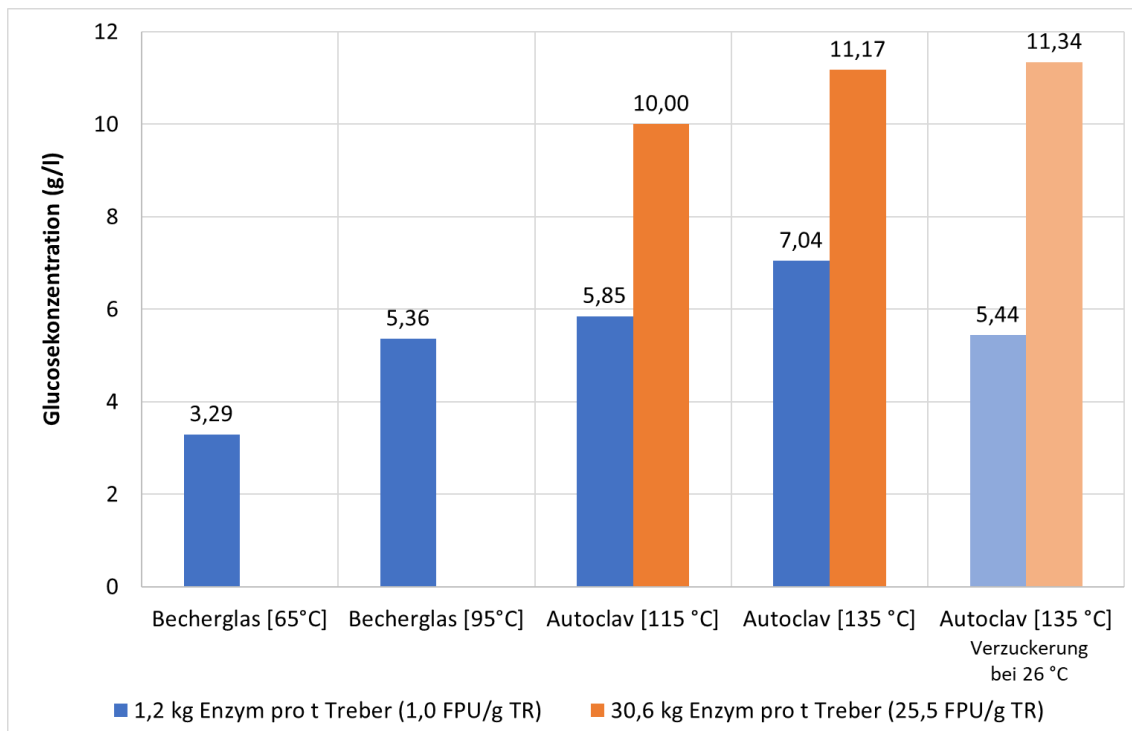


Abbildung 44: Erreichte Glucosekonzentration aus Biertreber nach unterschiedlichen Aufschlussbedingungen (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und Enzymdosierungen

Nach Korrektur der Zuckermengen, welche durch die eingesetzten Enzyme eingebracht wurden, ergeben sich die in Abbildung 45 dargestellten relativen Glucoseausbeuten. Damit konnte durch die Erhöhung der Aufschlusstemperaturen bei vergleichsweise geringem Säure- und Enzymeinsatz (blau Balken) eine maximale Glucoseausbeute von 40 % der Biertreber-Cellulose erreicht werden.

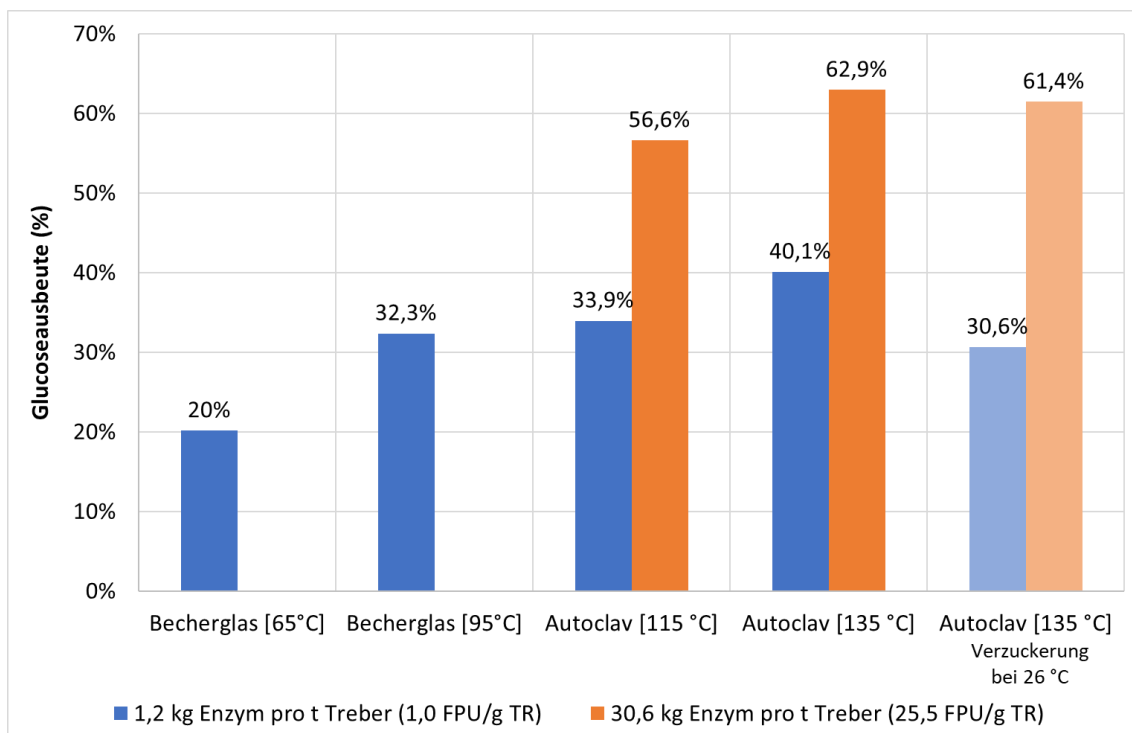


Abbildung 45: Relative Umwandlung des Cellulose-Anteils im Biertreber in Abhängigkeit von Aufschluss und Enzymmenge (Zuckermenge aus Enzymlösung wurde abgezogen)

Mit hoher Enzymdosierung bzw. optimierter Cellulasenaktivität (orange Balken) wurden maximal 63 % der im Biertreber enthaltenen Cellulose umgesetzt. Dies stellt ein plausibles und sehr gutes Ergebnis dar, welches die ursprüngliche Zielstellung (30 % Ausbeute) deutlich übertrifft.

Auch wenn 5-fach-Zucker, wie Xylose und Arabinose für die Bioethanol-Gewinnung im Projekt Bieranol eine untergeordnete Rolle spielen, sind die Ergebnisse für die Umwandlung der Hemicellulose in Abbildung 46 dargestellt. Maßgeblich durch den Säureaufschluss werden (auch ohne Enzyme) gute Freisetzungsgrade erreicht. Mit Konzentration von ca. 15 g/l könnten die freigesetzten 5-fach-Zucker mit speziellen (auch gentechnisch veränderten) Hefen ebenfalls zu Ethanol umgewandelt werden und damit die Ausbeute aus dem Biertreber potenziell verdoppeln.

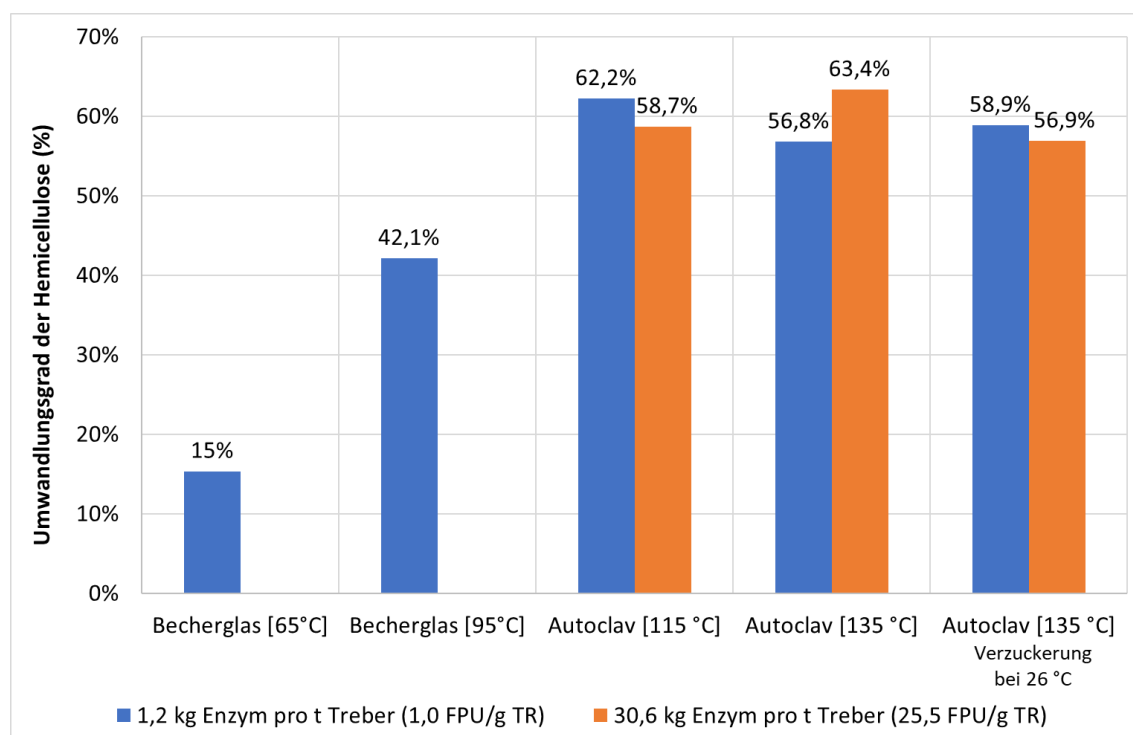


Abbildung 46: Relative Umwandlung des Hemicellulose-Anteils im Biertreber in Abhängigkeit von Aufschluss und Enzymmenge

### 6.3.3 Labortechnische Versuche zur Produktion von Ethanol (Hefefermentation)

Eine Recherche nach geeigneten Hefen zur Umsetzung der im AP 3.2 gewonnenen Zucker-Monomere wurde nach folgenden Auswahlkriterien durchgeführt:

- Toleranz gegenüber hohen Ethanolkonzentrationen (max. 18 – 20 Vol.-%)
- Verwertung von C5 und C6 Zuckern (Monomere der Cellulose und Hemicellulose)
  - Die normale Hefe kann nur C6 Zucker verwerten, durch gentechnische Anpassungen ist aber auch die Verwertung von C5 Zucker möglich; bzw. gibt es auch wenige Hefen, die C5-Zucker fermentieren können
- Toleranz gegenüber Prozessschwankungen und Prozessinhibitoren

Tabelle 17 zeigt eine Auswahl an möglichen Hefen für die Ethanolproduktion aus C6-Zuckern (Glucose). Für die Verwendung von verschiedenen Aufschluss-Substraten könnten in der Praxis Spezialisten mit hohen Störstofftoleranzen relevant werden. Für die klassische Standardfermentation wurde im Projekt Bieranol zunächst auf die Allround-Hefe aus Bäckereien (Mischkultur aus verschiedenen *S. cerevisiae* Stämmen) zurückgegriffen.

Für die Nutzung von C5-Zuckern (z. B. Xylosen) kann festgehalten werden, dass zwar 50 % der Hefen diese verwerten können, aber nur unter aeroben Bedingungen (mit Sauerstoff). Dabei entsteht kein Ethanol, sondern nur Biomasse und CO<sub>2</sub>. Nur sehr wenige Spezialisten (z. T. gentechnisch verändert) können auch aus C5-Zuckern unter anaeroben Bedingungen Ethanol herstellen, z.B. folgende:

- *Candida shehatae*,
- *Pachysolen tannophilus*,
- *Kluyveromyces marxianus*,
- *Scheffersomyces (Pichia) stipitis*

Dies wurde im Projekt nicht verfolgt.

Tabelle 17: Mikroorganismen für die Ethanolproduktion aus C6-Zuckern

<b>Mikroorganismus</b>	<b>Bemerkungen</b>
<i>Saccharomyces bayanus</i>	44,3 g/l EtOH → rund 5,6 Vol.-%
<i>Saccharomyces ludwigii</i>	Bis zu 8 Vol.-% EtOH, aber tolerant gegenüber höheren Konzentrationen
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Backhefe
<i>Saccaromyces pastorianus</i>	
<i>S. exiguus</i>	Toleriert niedrige pH-Werte
<i>Torulasporea delbrueckii</i>	6-10 Vol.-% EtOH
<i>Hansenula anomalla</i>	Wenig EtOH, viel Ethylacetat und Essigsäure
<i>Zygosaccharomyces bailii</i> & <i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	Tolerant gegen hohe Konzentrationen von Glucose, EtOH, SO <sub>2</sub> und Essigsäure
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	Hefewachstum wird durch EtOH gehemmt
<i>Metschnikowia pulcherima</i>	produziert leicht Ethanol; es wird eine höhere Konzentration von Glycerin und Alkohol produziert
<i>Schizosaccharomyces pombe</i>	
<i>Pichia membranefaciens</i>	Max. 2 Vol.-% EtOH
<i>Klachera apiculata</i>	5-6 Vol.-% EtOH, hohe Konzentration an Nebenprodukten
<i>Candida stellata</i>	stabil gegen hohe Temperaturen (30-35°C) Fermentiert Fructose schneller als Glucose
<i>Candida vini</i> & <i>Mycoderma vini</i>	Wenig EtOH
<i>Brettanomyces bruxellensis</i>	

Für die Bewertung der Umwandlung von vorbehandelten Biertrebern in Ethanol wurde im Labor des IKTS-DD eine Testanlage aufgebaut und eingefahren bzw. validiert. Abbildung 47 zeigt die Versuchsanlage mit 6 x 1-Liter Reaktoren, Temperierbad und Magnetührung. Die Reaktoren sind gasdicht verschlossen und Gase, welche während der Fermentation entstehen, werden mittels Gaszähler mengenmäßig und im zeitlichen Verlauf erfasst. Die Gaszusammensetzung wird nach Versuchsende im Gassammelsack gemessen.



Abbildung 47: Versuchsanlage für die Ethanolfermentation

Nach ersten orientierenden Versuchsreihen zu Füllstand und Temperatur, wurden Versuche zur Variation von Art und Konzentration der Zucker und Hefen durchgeführt. Abzüglich eines Erhaltungsstoffwechsels können aus Glucose oder Saccharose maximal knapp 50 Ma.-% an Ethanol gewonnen werden. Der Rest ist vor allem CO<sub>2</sub> als Gas. Der zeitliche Verlauf der Entstehung von CO<sub>2</sub> ist dabei ein guter Indikator für die Geschwindigkeit der ablaufenden Fermentation. In Abbildung 48 bis Abbildung 50 sind die Gaskurven für verschiedene Versuchsvarianten dargestellt.

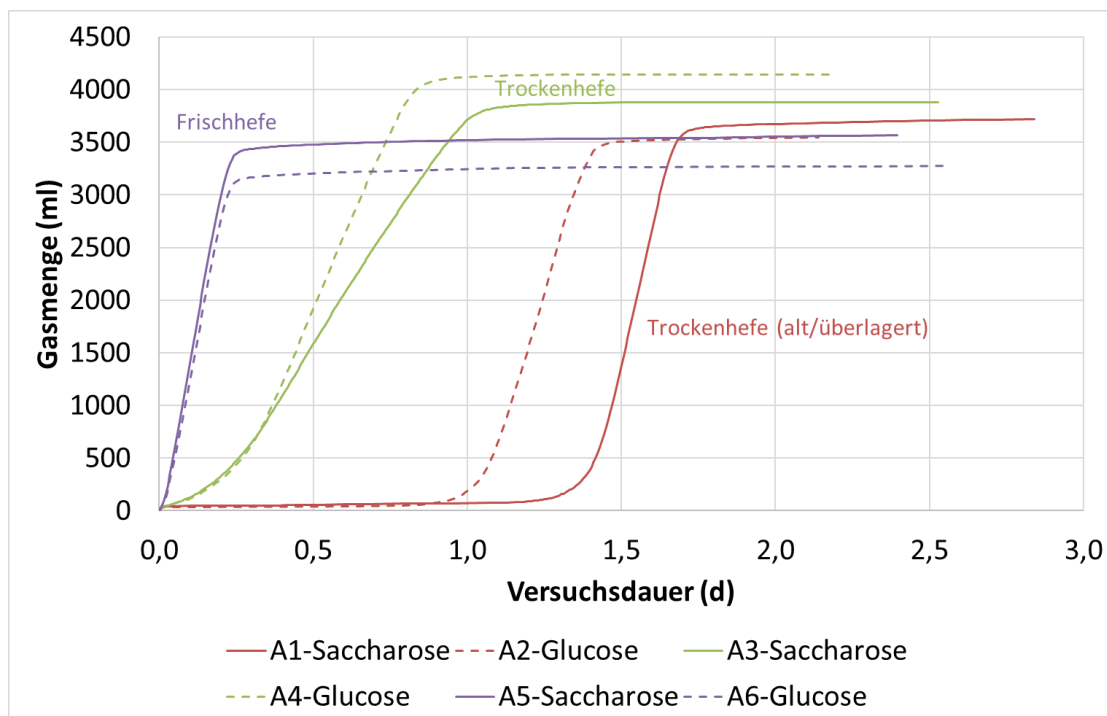


Abbildung 48: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Hefe, Zuckerart

Für die Variation der Bäckerhefe lässt sich festhalten, dass der Zuckerumsatz nach 2 Tagen vergleichbar ist. Je frischer die Hefen sind, desto schneller läuft die Reaktion ab.

Die systematische Erhöhung der Zuckerkonzentration (Abbildung 49) führte erwartungsgemäß zu höheren Endausbeuten an CO<sub>2</sub> (bzw. Ethanol).

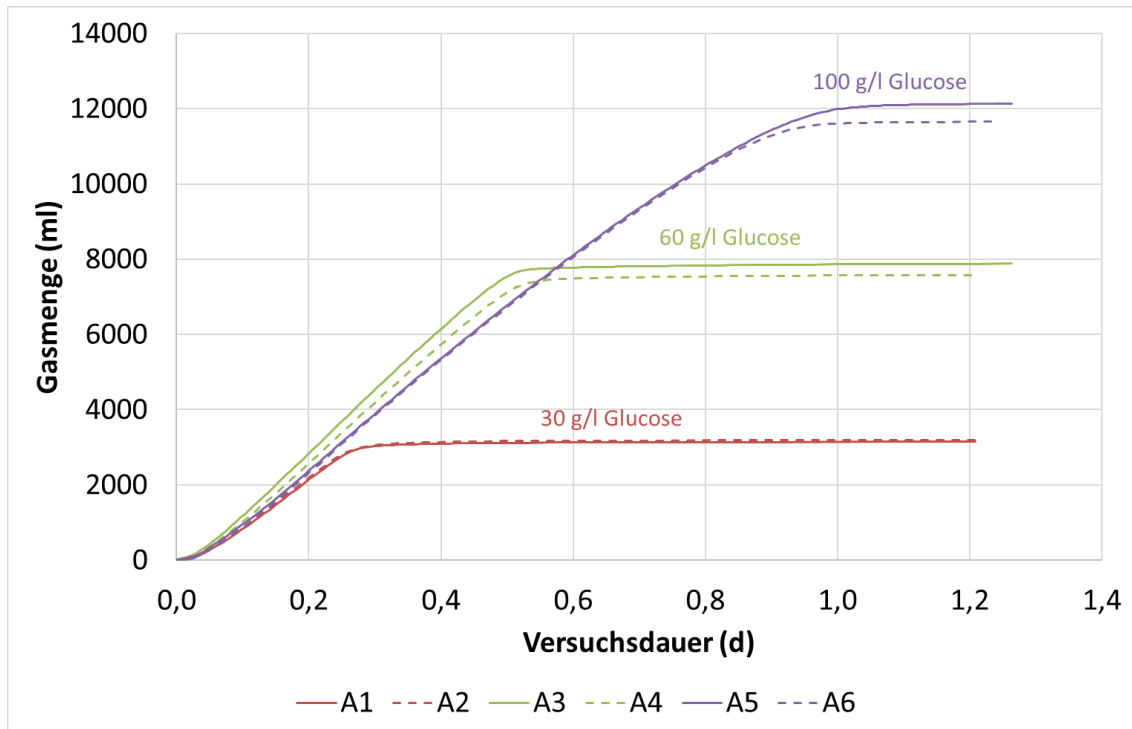


Abbildung 49: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Glucosemenge

Jedoch war die Umsatzgeschwindigkeit (ml/h) für alle Ansätze vergleichbar (ähnlicher Anstieg). Eine Steigerung der Hefekonzentration führte zu einer Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit (Abbildung 50)

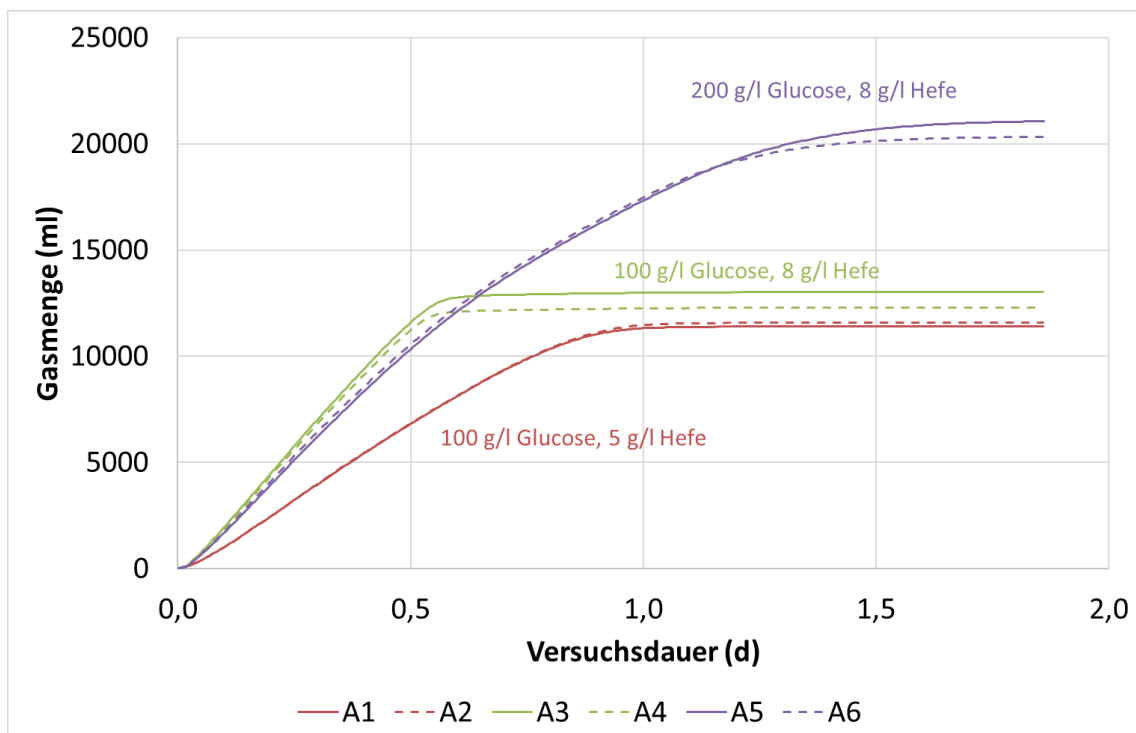


Abbildung 50: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Hefemenge

Ermittelt man die Konzentration an Kohlenstoff in der Zuckerlösung vor der Fermentation, kann über die Wiederfindung des Kohlenstoffes in den Reaktionsprodukten überprüft werden, ob die durchgeführten Analysen plausibel sind. In Abbildung 51 ist die Kohlenstoffbilanz für eine ausgewählte Versuchsreihe (Variation Hefe, Zucker) grafisch dargestellt. Die Summe der Kohlenstoffe in den Reaktionsprodukten Ethanol, organische Säuren und CO<sub>2</sub>-Gas liegt plausibel im Bereich der Ausgangskohlenstofffrachten in den eingesetzten Zuckerarten.

Mit dieser Bilanz und einer Umsatzrate von ca. 90 % der maximal möglichen Ethanolausbeute kann für die verwendete Versuchs- und Analysetechnik von einer geeigneten und repräsentativen Methodik ausgegangen werden, welche für die weiteren Untersuchungen zur Ethanolproduktion aus Reststoffe gut eingesetzt wurde.

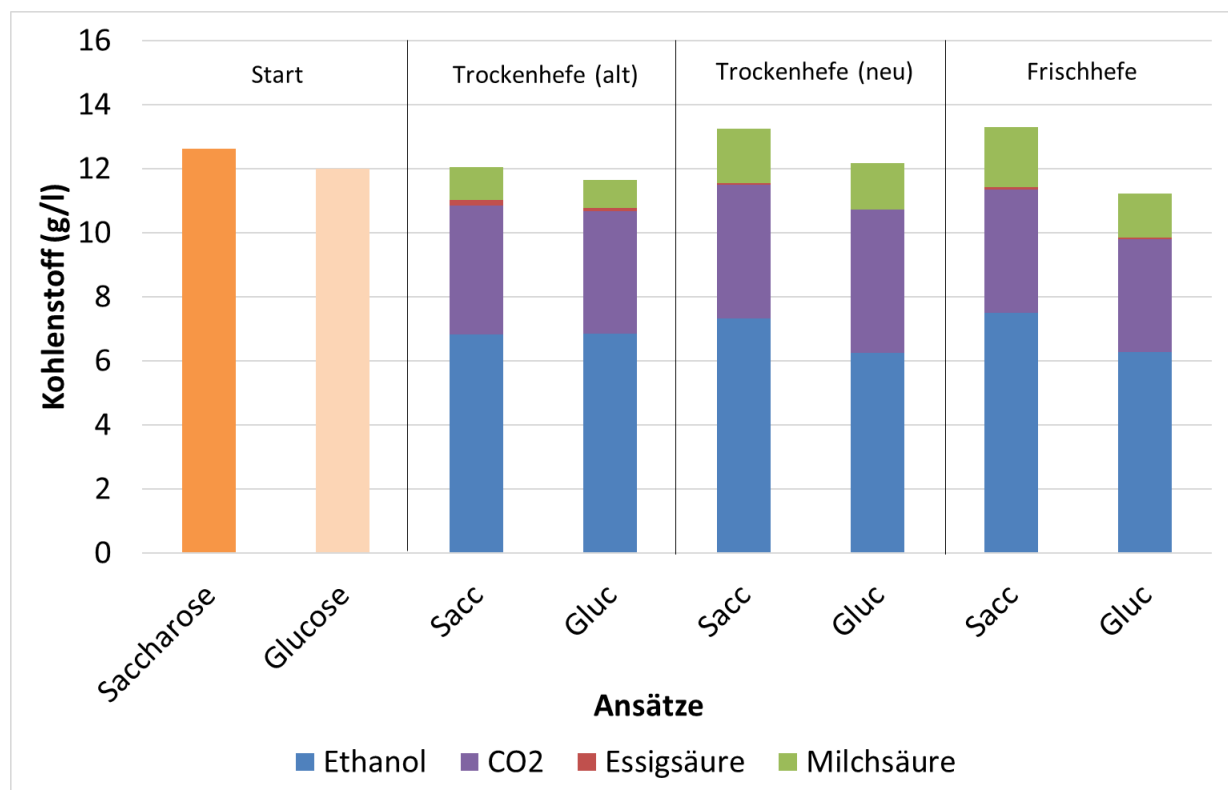


Abbildung 51: Bilanz des Kohlenstoffs vor (Start) und nach der Ethanol-Fermentation

Für die Umsetzung der freigesetzten Zucker aus den Biertreberaufschlüssen wurde aus den durchgeführten Vorversuchen folgende Bedingungen abgeleitet:

- Menge Aufschlussmaterial: 400 bis 500 g
- pH-Wert-Einstellung auf 6, um eine Selbsthemmung durch entstehendes CO<sub>2</sub> und der damit verbundenen pH-Wert-Senkung zu minimieren
- Einsatz von Bäckerhefe: 3 g pro Ansatz
- Fermentationsdauer: bis 48 h oder etwas kürzer, wenn Gasproduktion ohne Zuwachs

Der freigesetzte Zucker aus den Aufschlussversuchen konnte dabei nahezu vollständig in Ethanol umgewandelt werden. Zum Teil wurde sogar eine leicht höhere Ausbeute verzeichnet, da die enzymatische Verzuckerung offensichtlich während der Hefe-Fermentation weiter vollzogen wurde und damit weitere Zucker simultan zur Verfügung standen.

Abbildung 52 zeigt beispielhaft die Freisetzungsrate von Ethanol bezogen auf das ursprünglich im Biertreber vorhandene Ethanolpotenzial (Cellulose-Gehalt) in Abhängigkeit von Säurekonzentration und Temperatur. Die Analogie zur Zuckerfreisetzung (Abbildung 39) ist gut zu erkennen. Die maximal erreichte Ausbeute betrug 39,8 % des Cellulosepotenzials im Biertreber.

Für die alkalische Aufschlüsse mit NaOH (17 Versuche) konnten maximal 29,6 % der Cellulose in Ethanol umgesetzt werden. Für die hydrothermale Aufschlüsse ohne Chemikalien (5 Versuche) lag die Ethanolausbeute bei maximal 11,8 % der Cellulose (170 °C + 15 min sowie 200 °C + 5 min).

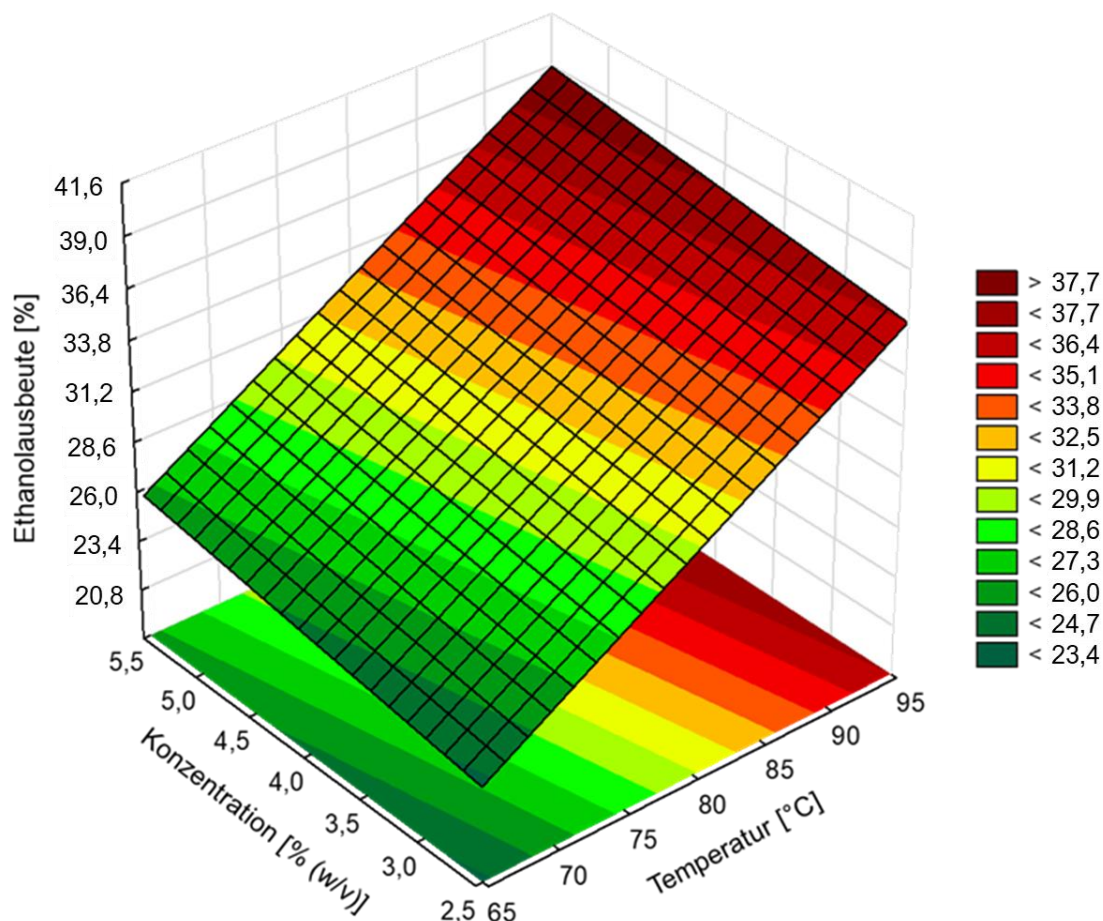


Abbildung 52: Ethanolausbeute für Aufschlüsse nach Behandlung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Abhängigkeit von Säurekonzentration und Temp.

Nach Abschluss der systematischen Laborversuche zur Verzuckerung und Ethanolfermentation wurden Versuche für ein Up-Scaling in größeren Laborreaktoren konzipiert. Ziel war zum einen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen und zum anderen eine größere Menge an

schwach alkoholischem Prozesswasser herzustellen. Dieses Prozesswasser sollte als „reales“ Inputwasser für einen Aufkonzentrierungstest mittels hydrophoben Mixed-Matrix-Membranen dienen.

Während die enzymatische Verzuckerung sowie die anschließende Hefefermentation vorab in 1-Liter-Reaktoren mit ca. 500 ml Füllvolumen durchgeführt wurden, fanden die größeren Versuche in 15 Liter Edelstahl-Reaktoren mit 10 Liter Füllvolumen statt.

In einem **Vorversuch** wurde die prinzipielle Funktionstüchtigkeit der Hefefermentation im größeren Reaktor getestet. Dazu wurden in 10 Liter Wasser 110 g Glucose eingewogen (11 g/l). Laut den Erfahrungen aus den Aufschlussversuchen stellte dies die zu erwartende Glucosekonzentration aus Biertreber dar. Hefe wurde zum Versuchsstart in gleichem Verhältnis zugesetzt, wie bei den kleineren Reaktoren (64,5 g auf 10 Liter). Im praktischen Maßstab könnte wahrscheinlich deutlich an Hefe eingespart werden, da sich diese im Prozess selbstständig und schnell vermehrt. Dieser Aspekt war im Projekt Bieranol aber nicht von Relevanz, weshalb mit größerer Hefemenge gearbeitet wurde.

Die Freisetzung von Ethanol und organischen Säuren während der 3 Versuchstage ist in Abbildung 53 dargestellt.

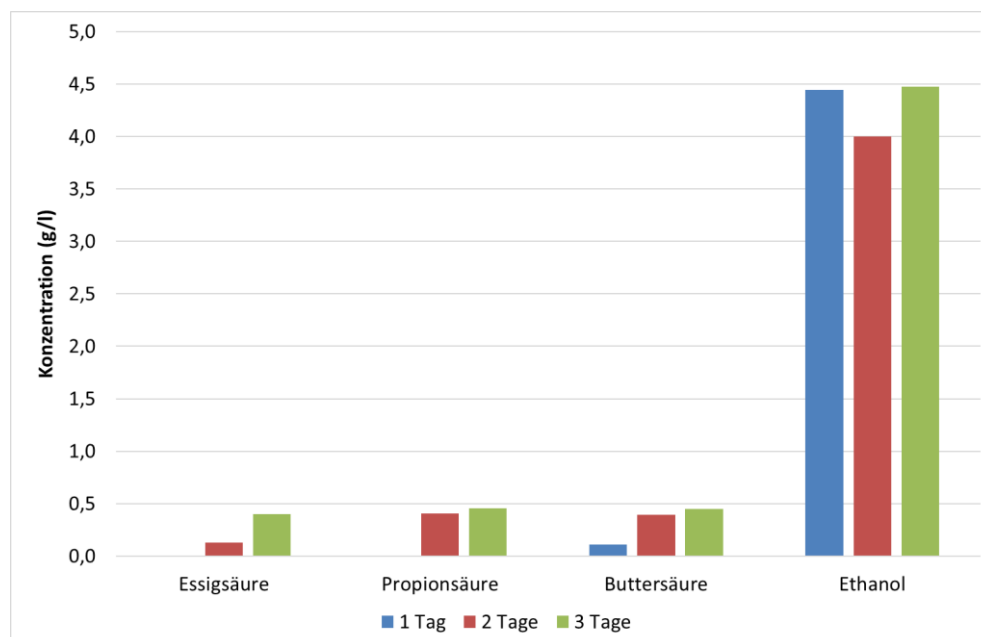


Abbildung 53: Konzentration von Ethanol und organischen Säuren während der Hefefermentation von Glucoselösung (10 L Maßstab)

Bilanziell wurden dabei bereits nach einem Tag ca. 80 % des möglichen Ethanolpotenzials aus der vorgelegten Glucose erreicht. Die fehlenden 20 % finden sich in den ebenfalls gebildeten organischen Säuren und Atmungsverlusten wieder. Prinzipiell liegt die Ausbeute damit geringfügig unter der mittels 1-Liter Reaktor erhaltenen maximalen Ausbeute (ca. 90 %). Trotzdem reicht diese Leistung aus, um eine Versuchsdurchführung für die Herstellung von Prozesswässern zu realisieren.

Eine weitere Reduzierung von Verlusten (Verunreinigungen oder Sauerstoffeintrag bei der Befüllung) könnte in nachfolgenden Projekten erfolgen.

Für die eigentliche Behandlung einer größeren Menge an Biertreber wurden 14 Flaschen (je 1 l) mit je 200 g Biertreber und 500 ml verdünnter Schwefelsäure (2,5 % (w/v)) befüllt. Diese Flaschen wurden anschließend in einem Autoclaven bei 135 °C für 1 h thermisch behandelt (zuzüglichen Aufheizungs- und Abkühlungszeit). Der Verdunstungsverlust betrug dabei etwa 55 g. Nach Abkühlung wurden die Ansätze mit 13,5 ml NaOH (50 %) auf einen pH von 5 eingestellt. Die Enzymverzuckerung erfolgte mit der Standard-Mischung zweier kommerzieller Enzymprodukte, welche auch für alle anderen Versuche verwendet worden waren. In Summe wurden 25,6 kg Enzymmischung pro t Biertreber bzw. eine Cellulasenaktivität von 21,3 FPU pro g TR eingesetzt wurde. Die Verzuckerung erfolgte standardmäßig bei 50 °C über 48 h im Schüttelinkubator bei 150 U/min.

Die 14 aufgeschlossenen und verzuckerten Biertreber-Ansätze wurden anschließend gemeinsam in den Fermentationsreaktor überführt. Nach Zugabe von 64 g Trockenhefe fand die Ethanol-Fermentation über 48 h bei 37 °C statt. Möglicherweise ist diese Behandlungsdauer zu lang, da die Gasbildung (CO<sub>2</sub>-Freisetzung) bereits innerhalb der ersten 5 h das Maximum erreichte. Aus den Vorversuchen war aber keine negative Veränderung bzgl. der Gesamtausbeute bei längeren Verweilzeiten zu beobachten.

In Abbildung 54 sind die Konzentrationen der gebildeten Zucker, organischen Säuren und des Ethanols für die Biertreberansätze nach Aufschluss + Verzuckerung sowie nach der Hefefermentation dargestellt.

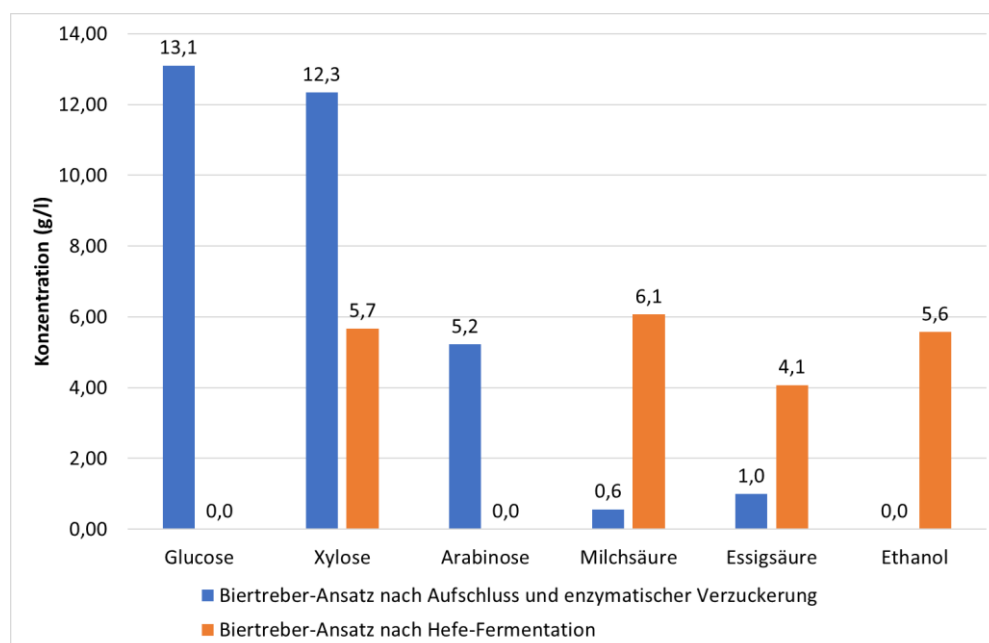


Abbildung 54: Zucker-, Säuren- und Ethanolkonzentrationen nach Aufschluss und Fermentation (ohne Korrektur der Zuckerzufuhr aus den Enzymprodukten)

Nach Korrektur der Zuckerfracht aus den zugegebenen Enzymen (= 0,65 g/l) konnte ein **Umwandlungsgrad von Biertreber-Cellulose zu Glucose von 81,3 %** durch Aufschluss und Enzymdosierung erreicht werden. Dies stellt eine sehr hohe Effektivität dar und markiert gleichzeitig den besten Versuchspunkt im Projekt. Der ursprünglich gesetzte Meilenstein von 30 % Umwandlungsrate wurde dadurch nochmals deutlich übertroffen. Allerdings sind die angewendeten Methoden auch mit einem erhöhten Aufwand verbunden.

Neben der Cellulose wurde auch die Hemicellulose erneut deutlich aufgelöst, was in den Werten für Xylose und Arabinose zu erkennen ist. Diese 5-fach-Zucker sind während der Ethanolfermentation möglicherweise durch Fremd-Mikroorganismen in organische Säuren umgewandelt worden. Diese wäre eine Reaktion, welche im praktischen Betrieb nicht erwünscht ist.

Aus der vorliegenden **Glucosefracht** wurde in der Hefefermentation im 15 L-Reaktor **etwa 83 % in Ethanol umgewandelt**. Dies liegt im gleichen Bereich wie beim Vorversuch mit reiner Glucoselösung und stellt ebenfalls einen guten Wert dar. Insgesamt lag der Ethanol-Gehalt aber nur bei 0,71 Vol.-% aufgrund der vergleichsweise großen Wassermenge im Ansatz. Dies war notwendig, um beim Aufschluss eine gewisse Rührbarkeit zu gewährleisten. Großtechnisch wären evtl. geringere Wassermengen möglich, um höhere Ethanolkonzentrationen zu erreichen. Nach allen Aufschlussreaktionen ist relativ viel freies Wasser verfügbar und insbesondere die Hefen lassen sich sehr gut statisch abtrennen und ggf. in weitere Prozessstufen zurückführen. Abbildung 55 zeigt das statische Absetzen von Hefen und einem Großteil der aufgelösten Biertreberfasern (links).



Abbildung 55: Teilmenge des Biertreberansatzes nach Hefefermentation, links: statisch abgesetzt, rechts: nach Zentrifugation

Im rechten Bild ist der Überstand der Klarphase nach Zentrifugation abgebildet. Dabei zeigte sich, dass nicht alle Fasern zuverlässig absinken. Dies könnte zu Betriebsproblemen bei der Filtration mit Membranfiltern führen. Aus diesem Grund wurde für die Erzeugung einer Probe für die Ethanol- aufkonzentrierung mittels Mixed-Matrix-Membran noch eine Vorfiltration mittels Faltenfilter durchgeführt (Abbildung 56).

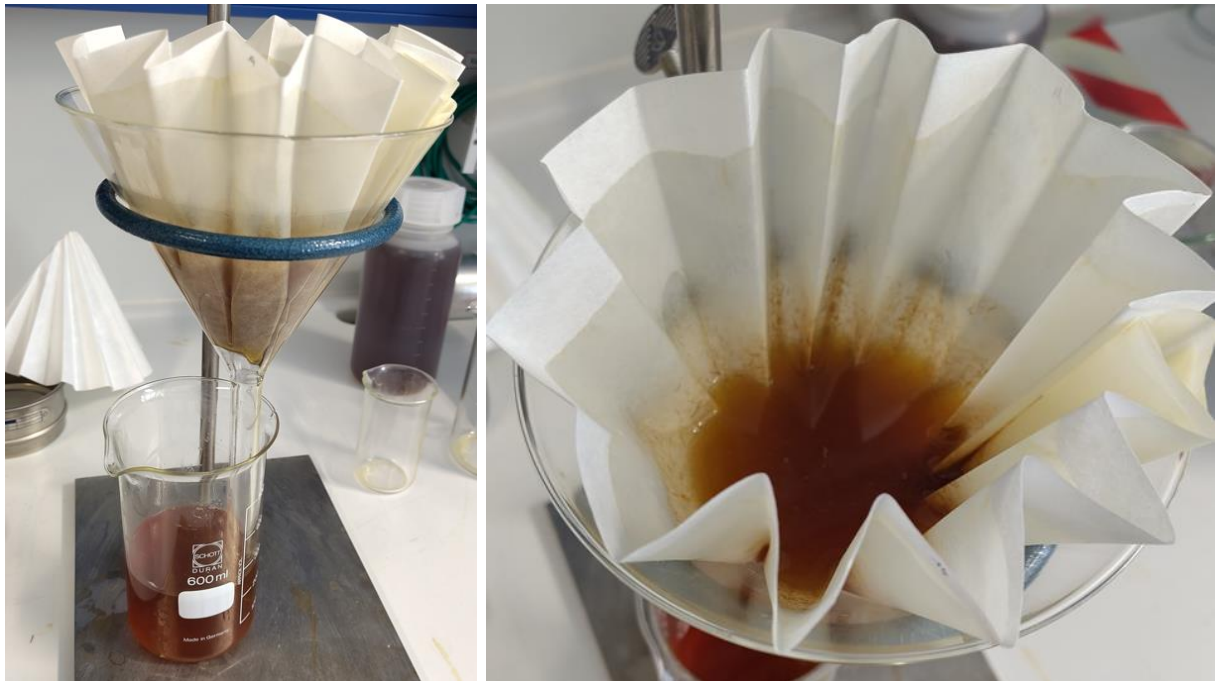


Abbildung 56: Vorfiltration (Faltenfilter) für zentrifugierte Probe nach Hefefermentation

Die vorfiltrierten Proben wurden in das Versuchslabor des IKTS Hermsdorf überführt und dort mittels hydrophober Mixed-Matrix-Membran (MMM) die pervaporative Abtrennung des Ethanols durchgeführt. Die Versuchstemperatur im Membranmodul wurde auf 40 - 60 °C eingestellt und der Druck lag permeatseitig bei 5 - 7 mbar. Das Permeat wurde bei -20 °C kondensiert.

Abbildung 57 zeigt beispielhaft die verwendeten und erzeugten Proben der MMM-Versuche. Deutlich zu erkennen ist die komplette Entfärbung des Input-Materials im Permeat. Die in Abbildung 58 gezeigten Ergebnisse für ausgewählte Analysenparameter zeigen zum einen, dass insbesondere bei Permeat 1 eine Verzehnfachung des Ethanolgehaltes gelungen ist. Mit zunehmender Versuchsdauer sinkt der Ethanolgehalt im Ausgangsmaterial ab, was im Rückstand nach Versuchsende nochmals deutlich zu erkennen ist (Halbierung) und was auch dazu führt, dass die Aufkonzentrierung in Permeat 2 und 3 zunehmend geringer ausfällt. Zum anderen wurde deutlich, dass Xylose und Milchsäure sicher zurückgehalten werden, aber im Rückstand nicht aufkonzentrieren. Dies kann daran liegen, dass nur sehr wenig Wasser abgezogen wurde oder dass diese Stoffe teilweise in der Membran eingelagert werden. Dies gilt es zukünftig zu untersuchen. Weiterhin ist festzuhalten, dass Essigsäure in allen Proben in ähnlicher Konzentration nachweisbar war. Demnach geht mit den unvermeidbaren Wasseranteilen auch Essigsäure durch die Membran.



Abbildung 57: links: Prozesswasser nach Fermentation (vorfiltriert), Mitte: Permeat nach MMM, rechts: Rückstand

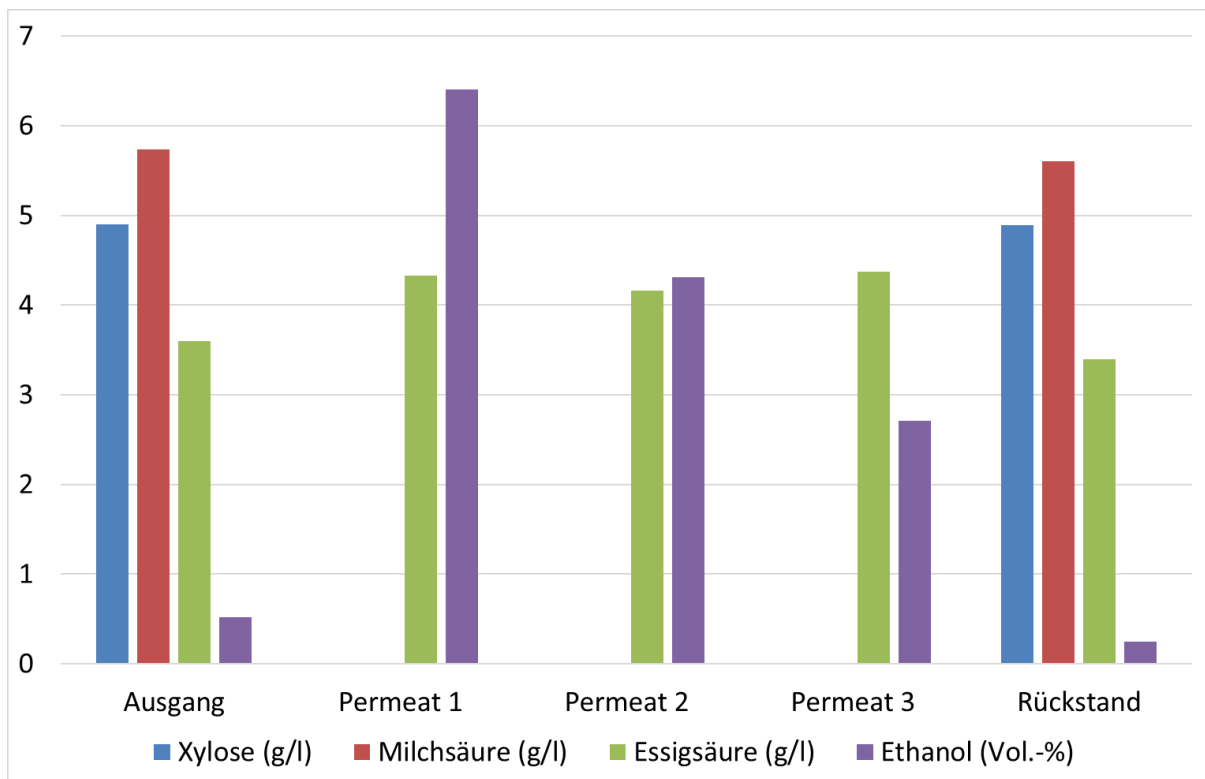


Abbildung 58: Veränderung ausgewählter Parameter während der Behandlung mittels Mixed-Matrix-Membran

## 6.4 Kleintechnische Versuchsanlage zur Ethanolauflbereitung

### 6.4.1 Konzeption und Aufbau der mobilen Versuchsanlage

Für die kleintechnische Aufkonzentrierung von Wasser-/Ethanolgemischen wurde die Herstellung von zwei verschiedenen Modulen geplant. Für niedrig konzentrierte Mischungen im Bereich < 25 Ma.-% Ethanol dient ein Modul mit hydrophoben Mixed-Matrix-Membranen. Die Absolutierung von Konzentrationen > 60 Ma.-% Ethanol bis auf Kraftstoffqualität erfolgt mittels Dampfpermeation durch hydrophile Zeolithmembranen.

Für die Konstruktion eines Einquadratmeter-Plattenmoduls durch die Firma Beroplan zur Aufkonzentration von Ethanol-Lösungen mit Konzentrationen < 25 Ma.-% EtOH wurden geeignete **hydrophobe Mixed-Matrix-Membranen** mit optimaler Zusammensetzung hinsichtlich Polymer, Füllstoffmodifikation und -gehalt hergestellt. Als besonders geeignet stellte sich in den Versuchen ein Vinyltriethoxysilan-modifiziertes Silikalith heraus (Abbildung 59). Bei der Membranherstellung reagieren die Vinylgruppen an der Partikeloberfläche mit der H-Silankomponente des PDMS-Präpolymergemisches während der Vernetzung. Dadurch kommt es zu einer guten Einbettung der Partikel in die Polymermatrix, wobei Spalten zwischen Polymer und Partikel vermieden werden. Dies führt zu wesentlich verbesserten Selektivitäten im Trennprozess.

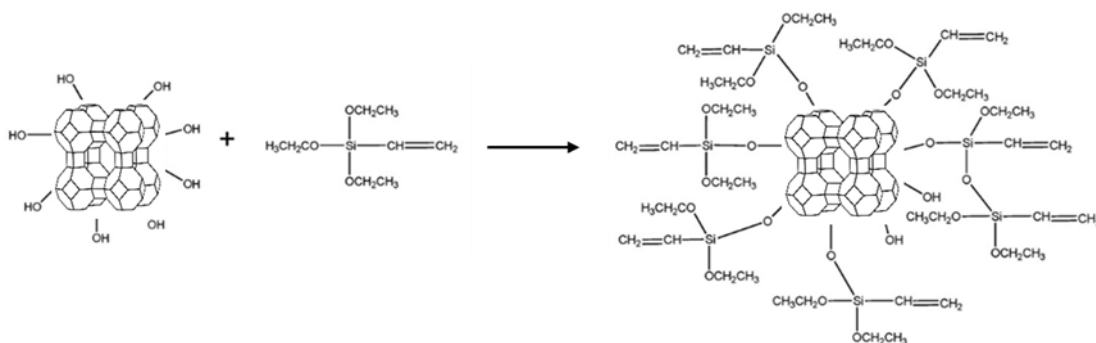


Abbildung 59: Oberflächenmodifizierung von Silikalith-1 mit vernetzbaren Vinylgruppen

Für die Membranherstellung wurden ca. 100 g vinylmodifiziertes Silikalith-1 synthetisiert. Insgesamt wurden drei Quadratmeter Membranfläche generiert und mit einer von der Firma Beroplan gelieferten Schablone zurechtgeschnitten. Membranzuschnitte mit einer Fläche von etwa 1,2 m<sup>2</sup> wurden für die Herstellung des Moduls an die Firma Beroplan übergeben. Abbildung 60 zeigt eine mit Schablone zugeschnittene Membran.

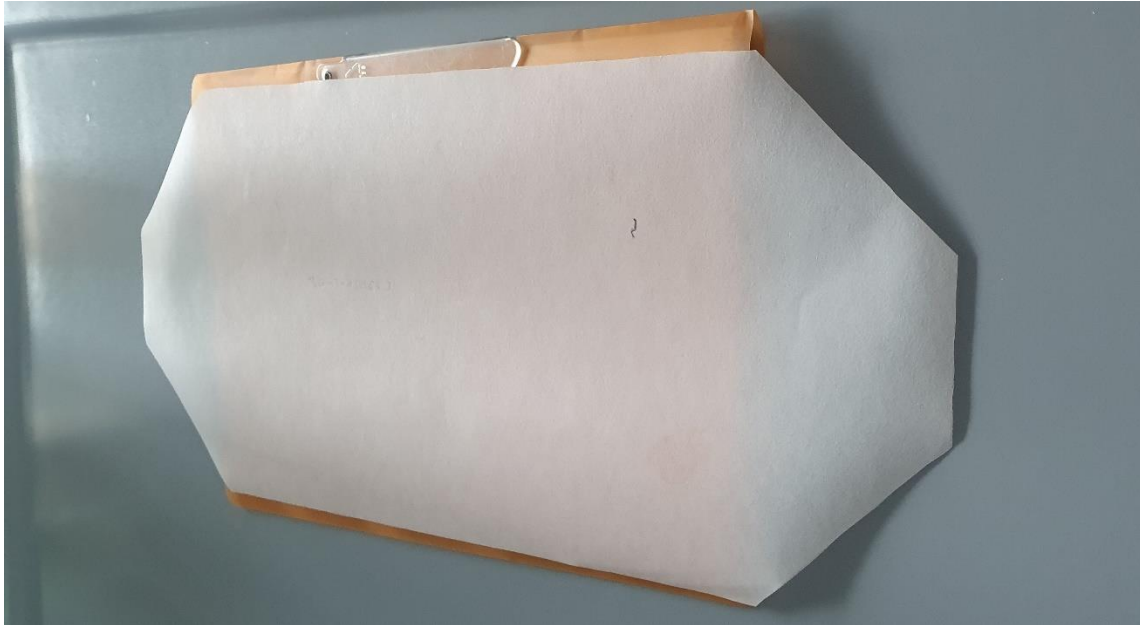
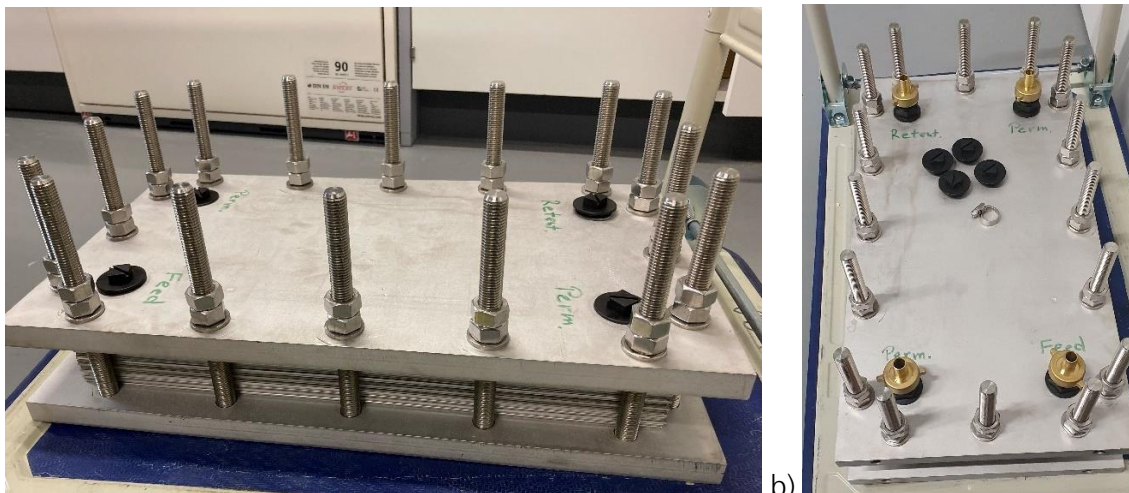


Abbildung 60: Zuschnitt einer hydrophoben Mixed-Matrix-Membran für das Beroplan-Modul

Das Modul wurde beim assoziierten Partner Beroplan aus 24 Membranen zusammengebaut. Dazu wurden die einzelnen Membranen mit Graphitabdichtung zwischen zwei Stahlplatten verpresst. Das Modul hat eine Membranfläche von 1,14 m<sup>2</sup> und wiegt ca. 85 kg (Abbildung 2).



a) b) Abbildung 61: Von der Firma Beroplan hergestelltes Modul; a) Seitenansicht, b) Draufsicht mit eingeschraubten Anschlüssen

Zum Modul wurde von der Fa. Beroplan eine Anleitung zum Betrieb mitgeliefert, die beim Aufbau einer Pervaporationsanlage beachtet werden musste:

### Hinweise Betrieb Testmodul – Stand 14.09.2023

#### Handling Modul

- In den Stirnkanten der Endplatten (schmale Seite) befinden sich M12-Sackgewinde. Hier sind entsprechende Hebezeuge / Anschlagwinkel einzuschrauben. Dann kann das Modul mit Schwerlastgurten o.ä. bewegt bzw. wie nachstehend dargestellt, in die Senkrechte (Betriebsposition) aufgerichtet werden:



- Keinesfalls Hebezeuge oder Schwerlastgurte an den Gewindestangen befestigen, das Modul könnte beschädigt werden!

Amtsgericht Saarbrücken  
HRB 3736  
VAT ID-No.: DE201959207

Place of fulfillment and jurisdiction:  
St. Ingbert/Saar  
Managing Partner  
Bened Ohlemann

Kreissparkasse Saarpfalz  
International Bank Account No. (IBAN):  
DE24 2545 0210 1011 2112 14  
International Bank Identification (BIC):  
SALA2333HOM

#### Prozessanschlüsse / Feedströmung

- Alle Prozessanschlüsse sind auf der beweglichen Endplatte beschriftet, daraus ergeben sich auch die Lagen aller Prozessanschlüsse der 2. Endplatte.
- Alle Prozessanschlüsse in den beiden Endplatten sind als zylindrische R 1"-Innengewinde ausgeführt. Als Einschraubfittings (für die Prozessleitungen) empfehlen wir ausschließlich den Einsatz passender konischer Gewinde, z. B. Bezeichnung bei Gyrolok RT-Außengewinde (konisches Außengewinde passend in zylindrische Innengewinde)! Abdichtung mit PTFE-Band auf dem Gewinde, etwa 5...8 Lagen. Weitere Lieferanten solcher Fittings: swagelok, Hyllok, Schwer Fittings, etc.
- Zylindrische Außengewinde in zylindrischen Innengewinden können nicht im Gewinde gedichtet werden!
- Länge der Außengewinde der Einschraubfittings beachten, Endplatten sind 20 mm stark.
- Von Einschraubfittings mit Flachdichtungen **raten wir dringend ab**.
- Modul muss senkrecht stehen (siehe auch Bild). Bei Pervaporationsbetrieb muss der Feedanschluss unten und der Retentatanschluss diagonal dazu oben liegen. **Für eine optimale Anströmung aller Membranzellen im Modul empfehlen wir Feed- und Retentatleitungen auf unterschiedlichen Endplatten anzuschließen**.
- Wir empfehlen immer 2 Permeatleitungen am Modul anzuschließen, davon eine unten (Anzahl letztlich abhängig vom Permeatvolumenstrom).

#### Betriebsbedingungen / Werkstoffe

- Eingebaute effektive Membranfläche 1,14 m<sup>2</sup>
- Modulgewicht ca. 85 kg
- Max. Betriebsdruck 4 bar abs.
- Max. Betriebstemperatur +100 °C
- Werkstoffe ausschließlich Edelstahl 1.4301 oder gleichwertig
- Dichtungen ausschließlich Graphit
- Achtung:** Feedseitig wird die max. Strömungsgeschwindigkeit in den Eintrittskanälen der jeweiligen Membranzellen erreicht, hier besteht bei zu hoher Strömungsgeschwindigkeit die Gefahr von mechanischen Membranschädigungen! Dazu folgende Daten, berechnet für Wasser (Dichte 1000 kg/m<sup>3</sup>):
  - Feedstrom ins Modul 250 l/h → Strömungsgeschwindigkeit Kanal 0,58 m/s
  - Feedstrom ins Modul 500 l/h → Strömungsgeschwindigkeit Kanal 1,16 m/s
  - Feedstrom ins Modul 750 l/h → Strömungsgeschwindigkeit Kanal 1,74 m/s
  - Feedstrom ins Modul 1000 l/h → Strömungsgeschwindigkeit Kanal 2,31 m/s

Das Modul wurde in einem explosionsgeschützten Bereich in eine Anlage zur Pervaporation integriert. In Abbildung 62 sind die wesentlichen Komponenten der Anlage aufgeführt. Im beheizbaren Behälter A befindet sich das Feed, welches über die Schlauchpumpe C in das Modul B gepumpt wird. Das Retentat wird in den Feedbehälter zurückgeführt. An den Kühler D, welcher mit den Permeatausgängen des Moduls verbunden ist und in dem das Permeat kondensiert, ist eine Vakuumpumpe angeschlossen. Über einen Auslass am Kühler können Proben entnommen werden. Die Vakuumpumpe und der Thermostat befinden sich außerhalb des Ex-Bereichs.

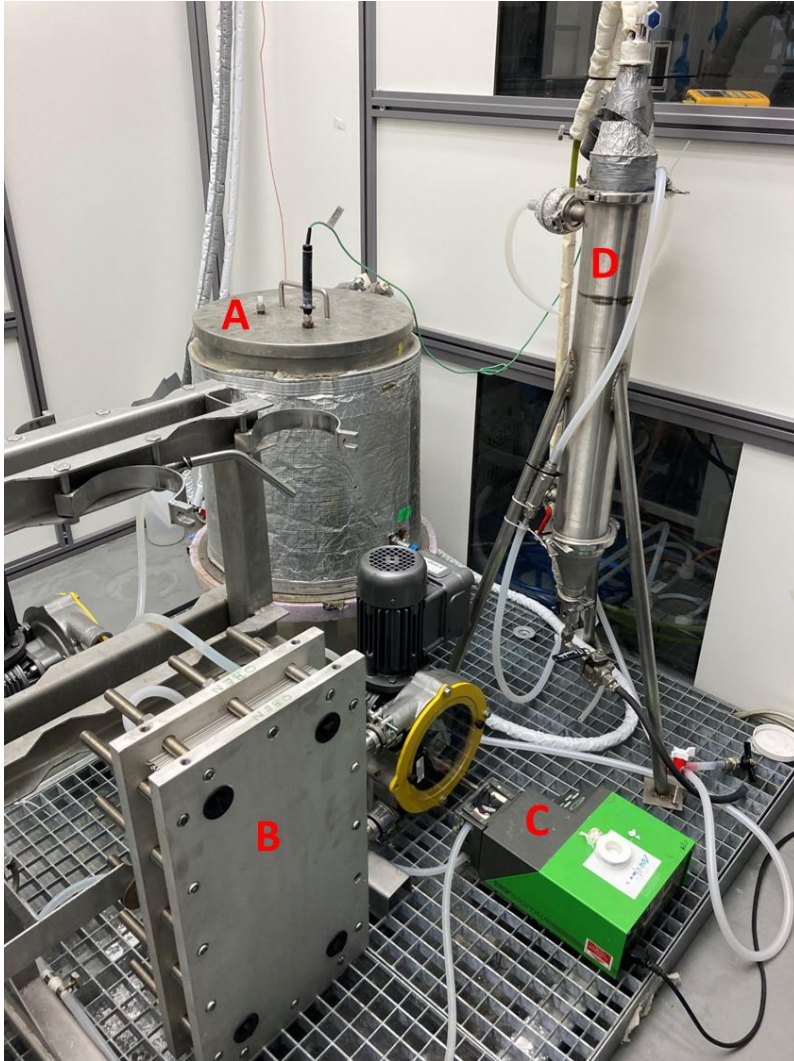


Abbildung 62: Pervaporationsanlage mit integriertem Modul B (A: beheizter Feedbehälter, C: Schlauchpumpe, D: Kühler)

Für die Konzeption und Herstellung der Versuchsanlage mit **hydrophilen Zeolithmembranen** wurden eine Vielzahl von Teams-Meetings mit den involvierten Firmen vorgenommen. Zusätzlich gab es mehrere Vorort-Arbeitstreffen mit den Firmen am IKTS in Hermsdorf und im Institutsteil Schmalkalden (Anlagenbau), bei denen anhand vorhandener Anlagentechnik mögliche Baugruppen und Komponenten diskutiert und demonstriert wurden, was als Basis für die Firma BFC zur Konstruktion einer Testanlage dient.

Ebenfalls wurde vom IKTS in Hermsdorf ein 6-seitiges Dokument zur „Entwässerung von Ethanol durch hydrophile Membranen“ erstellt, welches die notwendigen Hauptkomponenten beinhaltet, eine schematische Darstellung des Anlagenkonzeptes (Abbildung 63) sowie Erläuterungen zur Funktionsweise. Auch sind Kalkulationen für größere Durchsätze und Abschätzungen zu Energieverbräuchen enthalten.

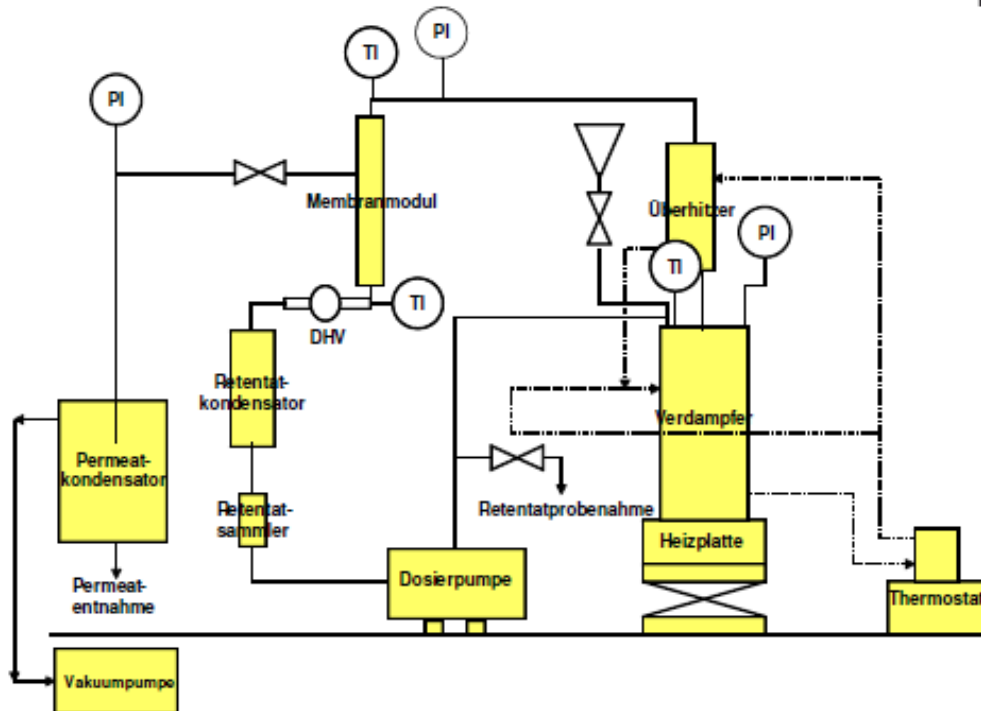


Abbildung 63: Schematische Darstellung einer Dampfpermeationsanlage

Die sich daraus ergebenden Hauptkomponenten sind nachfolgend aufgeführt:

- Kalter und druckloser Vorlagenbehälter
- Feed-Dosierpumpe
- Verdampfer
- Heizer (Umlaufheizgerät)
- Heiz-Rührplatte für Verdampfer
- (Zwischen-)Überhitzer
- Membranmodule (mit einer Membran als 1,2 m langes Vierkanalrohr)
- Druckhalteventil
- Kondensatoren für Permeat und Retentat
- Vakuumpumpe für Permeat
- Kalte und drucklose Sammelbehälter für Permeat (im Vakuum) und Retentat
- Kühlaggregate (Umlaufkühlgeräte) für die Kondensatoren

Insbesondere erfolgte durch IKTS eine Unterstützung im Bereich Basic Engineering. Diese Unterlagen bilden die Grundlage für konkrete Beschaffungs- und Umsetzungsschritte seitens BFC.

Mit Hinblick auf den Explosionsschutz wurde auch ein Regelungs- und Instrumentierungsschema (RI-Schema) einer vergleichbaren Anlage übernommen. Der Standort für die Pilotanlage (mobile

Aufbereitungsanlage) sollte zunächst Friedewald werden. Der Standort Friedewald bietet ausreichend Fläche für die Pilotanlage, das entsprechende Personal steht zur Verfügung und die geeignete Infrastruktur ist vorhanden. Aufgrund unvorhergesehener Änderungen und der kurzfristigen Unverfügbarkeit des vorgesehenen Laborraumes in Friedewald hat sich das IB Stollberg (UAN) Ende November 2023 dazu entschlossen, gemeinsam mit dem UAN-Kooperationspartner TMD GbR Crimmitschau eine Container-Variante für den Aufbau der Laboranlage zu planen und zu realisieren. Vorteil ist die Möglichkeit der Umsetzung von Container und Anlage an verschiedene Standorte.

Die notwendigen Teile und Komponenten wurden seitens BFC bestellt. Membran und Modul wurden durch IKTS-HD bereitgestellt. Unter eingeschränkten Platzverhältnissen wurde die Installation der Hauptausrüstungen in einem transportfähigen Containerbehälter auf dem Freigelände der Firma TMD Technik GbR in Crimmitschau realisiert (Abbildung 64), nachdem Verschlussicherheit und Versicherungsschutz realisiert wurden.



Abbildung 64: Inbetriebnahme der kleintechnischen Anlage (hydrophile Membran)

In Abbildung 65 ist die Anlage zum Zeitpunkt der Inbetriebnahme abgebildet.



Abbildung 65: Ansicht der Bieranol-Versuchsanlage zur Absolutierung (Ausbaustufe 1)

Nach einer Reihe von Untersuchungen zur Absolutierung von praktischen Abwässern eines Brauereibetriebs (vgl. Abschnitt 6.4.2) wurde seitens BFC entschieden eine weitere Membranstufe zu ergänzen, um sicher auf die angestrebten Endkonzentrationen von 99,7 % zu kommen.

## 6.4.2 Betrieb und Bewertung der mobilen Aufbereitungsanlage

Mit der Pervaporationsanlage (**hydrophobe Mixed Matrix Membran für Ethanolgehalte < 25%**) konnten unterschiedliche Untersuchungen erfolgreich abgeschlossen werden. Nach einem Dichtheitstest des Moduls und der gesamten Anlage wurden in einem ersten Versuch 10 l einer Ethanollösung (10 Ma.-%) basierend auf technischem Alkohol untersucht. Dazu wurde die Feedlösung auf 50 °C erwärmt und mit der Schlauchpumpe bei 220 U/min gefördert. Nach vollständiger Befüllung des Moduls und konstantem Rücklauf wurde das Vakuum permeatseitig angelegt und lag zwischen 32-36 mbar. Nach 15 min und 4 x 30 min wurden Proben entnommen. Bei dem orientierenden Versuch zeigte sich, dass der Permeatfluss so hoch ist, dass der Kühler D (s. Abbildung 62) nicht die ausreichende Kapazität zur Kondensation des gesamten dampfförmigen Permeats besaß. Daher wurde nach der ersten Probennahme am Ausgang der Vakuumpumpe eine Kühlfalle (Trockeneis in Isopropanol, ca. -78 °C) angeschlossen. Von den nach den 5 Zeitpunkten gewonnenen Proben wurden die Massen und der Ethanolgehalt mittels Biegeschwinger bestimmt. Tabelle 18 zeigt die ermittelten Werte.

Tabelle 18: Messergebnisse der orientierenden Pervaporation mit einer 10%igen

Probe	$P_{Vac}$ [mbar]	Zeit [min]	Kühler D Masse [g]	Kühlfalle Masse [g]	Kühler D $C_{EtOH}$ [Ma.-%]	Kühlfalle $C_{EtOH}$ [Ma.-%]
P0	36	15	63,7	--	55,9	--
P30	35	30	49,0	9,56	51,3	80,3
P60	34	30	93,2	29,4	53,8	81,5
P90	32	30	106,7	31,2	53,9	81,5
P120	32	30	111,2	30,6	52,2	81,1

Nach Abbruch des Versuchs wurden die Permeate vereinigt. Die Gesamtkonzentration im Permeat lag bei 58,9 Ma.-%. Im Retentat wurde die Ethanolkonzentration auf 7,6 Ma.-% reduziert.

In einem zweiten Versuch wurden 10 l einer 10 Ma.-%igen Ethanollösung eingesetzt. Hierzu wurde reines Ethanol verwendet. Es wurden analoge Prozessparameter wie im orientierenden Versuch 1 gewählt. Die Kühlfalle mit Trockeneis wurde gleich zu Beginn am Ausgang der Vakuumpumpe angeschlossen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 dargestellt.

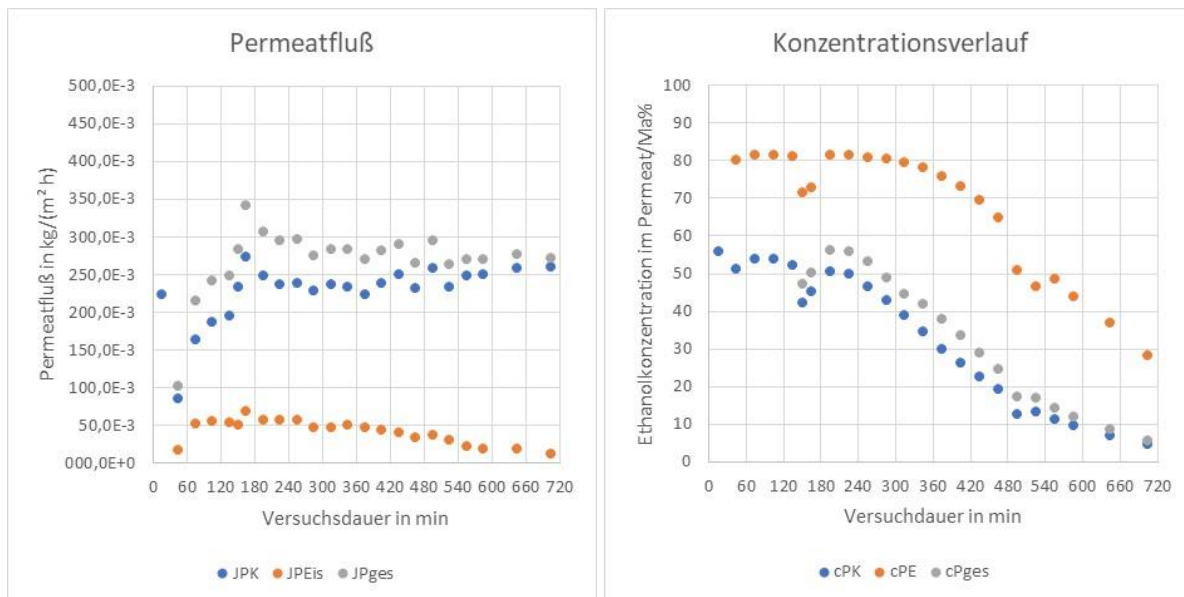


Abbildung 66: Konzentrationsverlauf und Permeatfluss der Pervaporation mit einer 10Ma.-%igen Ethanolösung (Reinstalkohol) – K...Kühler, Eis...Kühlfalle

Nach 12 Stunden wurde der Pervaporationsversuch beendet. Die Alkoholkonzentration im Feed lag bei 0,38 Ma.-%. Der gesamte Permeatfluss (grau) war über die Messzeit weitestgehend konstant. Die Ethanolkonzentration der vereinigten Permeate fiel nach 5 Stunden merklich ab. Das liegt erfahrungsgemäß an der stark abnehmenden Ethanolkonzentration im Feed. Diese lag nach 135 min bei 7,6 Ma.-% und nach 495 min nur noch bei 2 Ma.-%. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Wasserpervaporation durch die Membran auf die Permeatseite.

Ein dritter Versuch diente der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Langzeitstabilität insbesondere hinsichtlich der im Modul verbauten Membranen. Unter den vorliegenden Prozessbedingungen wurde der 2. Versuch wiederholt. Im Unterschied wurden jedoch 20 l Feedlösung mit 10 Ma.-% Ethanol eingesetzt, um die Pervaporation über einen längeren Zeitraum zu bewerten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 dargestellt.

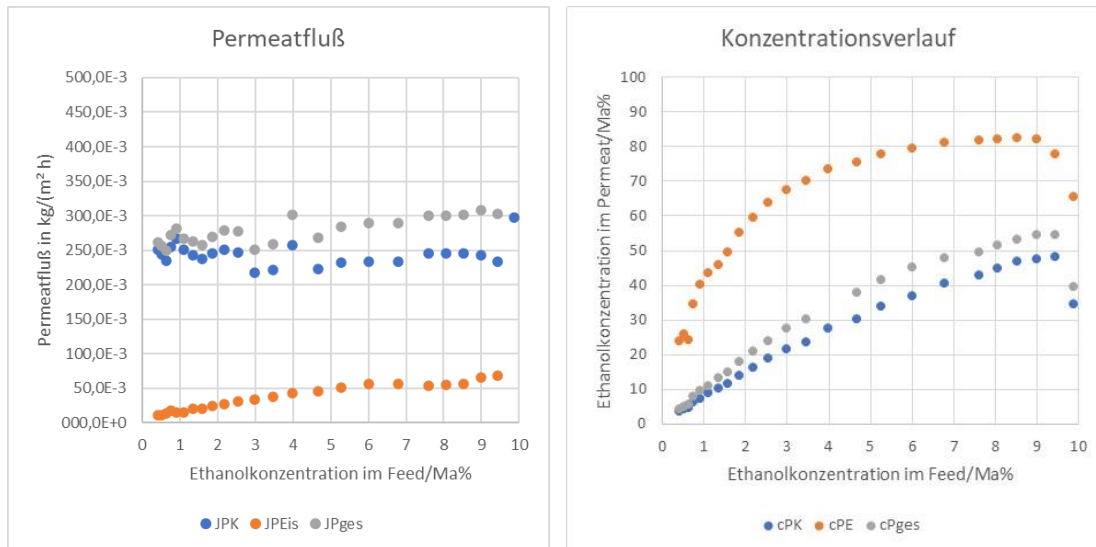


Abbildung 67: Konzentrationsverlauf und Permeatfluss der Pervaporation mit 20 l einer 10Ma.-%igen Ethanol-lösung im Wiederholungsversuch – K...Kühler, Eis...Kühlfalle

Um eine ähnliche Feedkonzentration wie im 2. Versuch zu erhalten, musste aufgrund der doppelten Feedmenge die Pervaporation über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Nach 21 Stunden wurde der Pervaporationsversuch beendet, wobei die Alkoholkonzentration im Feed bei 0,42 Ma.-% lag. Der gesamte Permeatfluss (grau) war über die Messzeit wieder weitestgehend konstant und in gleicher Größenordnung wie in der vorangegangenen Untersuchung (0,3 kg/(m<sup>2</sup>h)). Der Konzentrationsverlauf von Ethanol im Permeat wurde im Diagramm dem Ethanolgehalt im Feed gegenübergestellt. Die Ethanolkonzentration im Permeat nimmt erwartungsgemäß mit abnehmender Konzentration im Feed ab.

Insgesamt konnte festgestellt werden, dass alle Versuche sehr ähnliche Ergebnisse lieferten, was auf eine gute Reproduzierbarkeit und damit eine hohe Stabilität der Membranen schließen lässt.

Die **Containeranlage mit hydrophiler Membran für die Absolutierung** wurde über einen längeren Zeitraum systematisch betrieben und getestet. Dabei fanden zunächst 24 Versuchsreihen für die Ausbaustufe 1 (eine Membran) statt. Aufgrund der schwierigen Randbedingungen bzgl. der Verzollung von alkoholhaltigen Abwässern wurden ausschließlich die bereits verzollten Abwässer der Brauerei aus Oberbayern eingesetzt. Diese Wässer enthielten bereits 70 Vol.-% Alkohol.

Es wurde i.d.R. ein Batch von 3,36 Liter vorgelegt, verdampft (110 °C) und auf 145 °C überhitzt. Das Wasser- und Ethanol-Dampfgemisch wurde an der hydrophilen Membran getrennt, in dem Wasser durch die Membran mit Vakuum abgezogen wurde.

Im Verdampfer stieg der Druck auf etwa 2,5 bar an. Beim Durchgang durch die Membran lag die Temperatur noch bei etwa 104 °C. Der pH-Wert des Inputwassers musste mit einer geringen Menge NaOH von 5 auf 8 eingestellt werden, um die Zeolithmembran zu schützen.

In den ersten Versuchsreihen wurden zum Ende der Versuche etwa 90 Vol.-% Ethanolgehalt im Retentat erhalten. Die Spülung der Membran mit Wasser führte zur deren Zerstörung, weshalb seitens IKTS neue Membranen bereitgestellt wurden. Die Versuchsdaten wurden sowohl mit einem Datenlogger als auch manuell aufgenommen. Für die Bestimmung der Ethanol-Gehalte wurden verschiedene Spindeln verwendet (Abbildung 68).

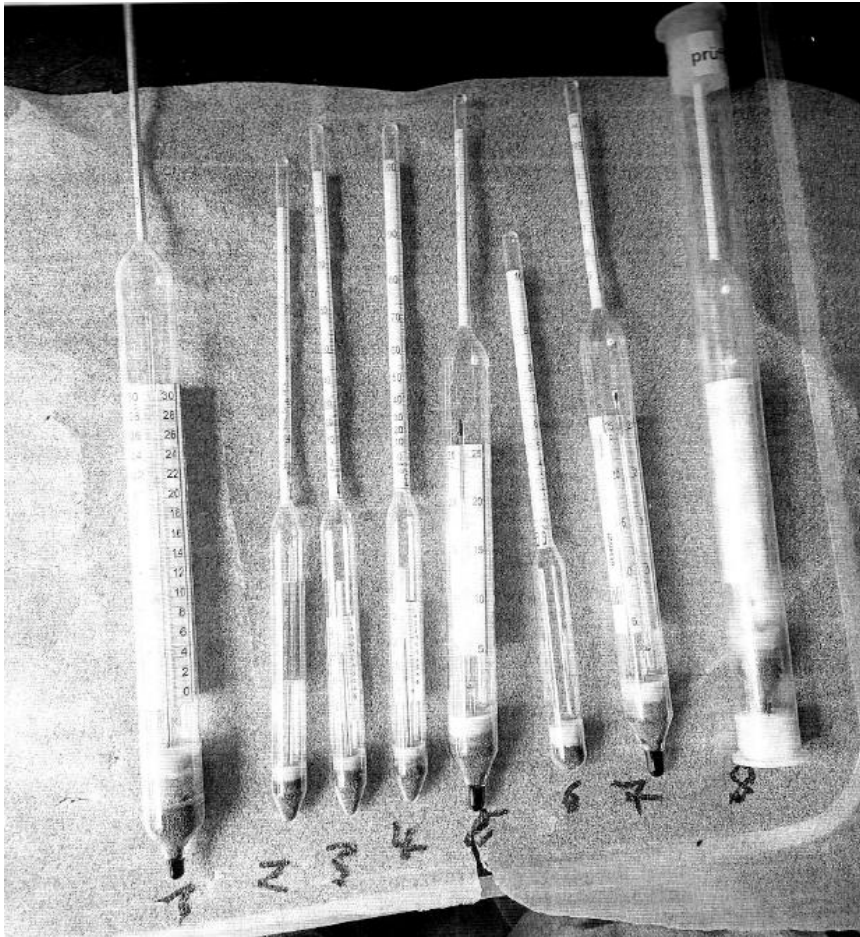


Abbildung 68: In Bieranol verwendete Spindeln zu Bestimmung des Ethanolgehaltes

Die zu messende Flüssigkeit wird gut durchgerührt und dann in einen Spindelzylinder entsprechender Größe eingefüllt. Das gereinigte Alkoholometer wird dann vorsichtig in die Flüssigkeit gesenkt. Hat das Alkoholometer die Gleichgewichtslage eingenommen und schwimmt frei, wird abgelesen (Abbildung 69).



Abbildung 69: links: Spindel-Ergebnis für das Wasser, Rechts: für das Retentat

Für die durchgeführten Versuche mit der ersten Ausbaustufe konnte laut Spindel-Messung eine Ethanollösung mit 99 Vol.-% Ethanolgehalt hergestellt werden. Allerdings ergaben Vergleichsmessungen im IKTS nur etwa 96 Vol.-%. Die Ursache für die Messwertunterschiede konnten noch nicht gefunden werden.

Eine weitere zu klärende Frage stellte sich bezüglich des einzustellenden Vakuums. Der Zieldruck von 10 mbar (Absolutdruck) wurde nicht erreicht. Auch ein zweites Messgerät wies etwa 40 mbar aus. Mögliche Ursachen:

- Es befindet sich noch Restwasser drin, was verdunstet → System sollte mit Luft gespült werden
- Eine Dichtung könnte defekt sein → Dies ist zu prüfen

Um sicher vollwertigen Kraftstoff mit Ethanolgehalten  $> 99,7$  Vol.-% zu erhalten, wurde neben diesen Fragen auch die Erweiterung der Anlage um eine weitere Stufe in Betracht gezogen. Diese Erweiterung wurde zum Ende der Projektlaufzeit vorgenommen und erfolgreich getestet.

Insgesamt steht für das Projekt und den Projektpartner BFC eine Versuchsanlage für weitere Untersuchungen an unterschiedlichen Wässern und zur Herstellung von Musterproben zur Verfügung. Außerdem ist geplant anhand der aufgenommenen Betriebsdaten eine Abschätzung für das weitere Up-Scaling der Aufbereitungstechnologie sowie die Ermittlung der Wirtschaftlichkeit vorzunehmen.

### 6.4.3 Analytische Prüfung der Konformität und Gesamtverfahrenskonzept

Die generierten Kraftstoffproben wurden durch externe Labore hinsichtlich der DIN-Vorschrift „Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente in Ottokraftstoff“ analysiert. Die Konformität konnte erreicht werden, außer beim Wassergehalt, welche geringfügig erhöht war (0,5 % statt 0,3 %). Geringfügig längere Behandlungszeiten können hier Abhilfe schaffen.

Tabelle 19: Prüfergebnis für Bieranol-Blendkomponente nach DIN

Prüfparameter	Prüfmethode	Prüfergebnis	Grenzwert DIN EN 15376 :2014		Einheit
			min.	max.	
Ethanol u. höhere Alkohole	DIN EN 15721 :2013*	99,93	98,7	-	% (m/m)
Höhere Alkohole (C3-C5)		0,435	-	2,0	% (m/m)
Methanolgehalt		0,006	-	1,0	% (m/m)
Wassergehalt	DIN EN 15489 :2007	0,495	-	0,300	% (m/m)
Säurezahl (als Essigsäure)	DIN EN 15491 :2022	0,004	-	0,007	% (m/m)
Dichte (15 °C)	DIN EN ISO 12185 :1997	795,3	-	-	kg/m³
Elektrische Leitfähigkeit	DIN EN 15938 :2010	0,76	-	2,50	µS/cm
Aussehen	DIN EN 15769 :2009	s. o.	-	-	-
Chlorid	DIN EN 15492 :2012	0,3	-	1,5	mg/kg
Sulfat		0,8	-	3,0	mg/kg
Kupfergehalt	DIN EN 15837 :2010	<0,05	-	0,100	mg/kg
Phosphorgehalt		<0,13	-	0,15	mg/kg
Nichtflüchtige Bestandteile	DIN EN 15691 :2009	1,2	-	10	mg/100 ml
Schwefelgehalt	DIN EN 15486 :2007	0,8	-	10	mg/kg

\*bezogen auf wasserfreie Probe

## 6.5 Wirtschaftlichkeit und ökologische Auswirkungen

### 6.5.1 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Für die Betrachtung der Wirtschaftlichkeit wurde zum einen die Absolutierung von höher konzentrierten Abwässern mittels hydrophiler Zeolithmembran ausgewählt, da es sich um die potenziell relevanteste Art der Aufbereitung handelt. Die Kosten für eine Vorkonzentrierung mittels Mixed Matrix Membran sollten in einem ähnlichen Bereich liegen. Zum anderen wurde der saure Aufschluss von Biertreber mit anschließender enzymatischer Verzuckerung und Hefefermentation betrachtet.

#### Absolutierung mittels Zeolithmembran

Für die Ermittlung der Verfahrenskosten wurde ein real existierender Stoffstrom einer Brauerei in Menge und Qualität herangezogen. Es handelt sich um eine jährliche Anfallmenge von 376 m³ Abwasser mit einem mittleren Alkoholgehalt von 84,6 Vol.-%. Die potenzielle Aufbereitungsanlage

wurde auf 7000 Betriebsstunden pro Jahr ausgelegt, was einen Durchsatz von knapp 54 l/h bedeutet. In Tabelle 20 sind alle wichtigen Jahreskosten zusammengefasst.

Tabelle 20: Kostenschätzung für die Absolutierung eines Brauereiabwassers mit 84,6 Vol.-% Alkoholgehalt

<b>Abwassermenge</b>		
Menge Abwasser (mit Alk)	309.534	kg pro Jahr
Darin Menge Alkohol	251.537	kg pro Jahr
Alkoholgehalt	84,6	Vol.-%
<b>Investkosten/Abschreibung</b>		
Investition (komplett)	250.000	EUR
Afa (10 Jahre, 4 % Zinsen)	30.823	pro Jahr
<b>laufende Kosten</b>		
Transportkosten	3.095	EUR/Jahr
Wärmekosten	8.178	EUR/Jahr
Stromkosten	6.352	EUR/Jahr
Personalaufwand	9.125	EUR/Jahr
Versicherung	616	EUR/Jahr
Wartung, Membranwechsel	3.000	EUR/Jahr
<b>SUMME Kosten</b>		
Jährliche Ausgaben	61.189	EUR/Jahr
<b>Spezifische Ethanolkosten</b>		
Invest	9,7	ct/L Ethanol
Energie	4,6	ct/L Ethanol
Personal	2,9	ct/L Ethanol
Rest	2,1	ct/L Ethanol
<b>Summe</b>	<b>19,2</b>	<b>ct/L Ethanol</b>

Daraus ergeben sich pro Liter Ethanol mittlere Behandlungskosten von 19 ct für die Absolutierung auf Kraftstoffqualität. Zusätzlich zu diesen Aufbereitungskosten muss für derartig hoch konzentrierte Abwässer eine Gebühr an die Brauereien entrichtet werden. Damit werden Aufwendungen der Brauerei für die Vorkonzentrierung beglichen sowie zusätzliche Einnahmen für die Brauerei generiert. Aufgrund der Nachfrage sowohl nach Biokraftstoffen als auch nach Desinfektionsmitteln (vor allem während der Corona-Pandemie) sind die Abgabepreise nochmals deutlich gestiegen, so dass diese 2024 im Bereich von 63 ct pro Liter Ethanol im Abwasser betragen. Das heißt, in Summe könnte über diesen Weg Bioethanol für einen Gestehungspreis von  $63 + 19 = 82$  ct/L für den Markt zur Verfügung gestellt werden.

Diesem Gestehungspreis steht ein Verkaufserlös von ca.  $68$  ct/L +  $12$  ct/L (THG-Quote) =  $80$  ct/L gegenüber. Sowohl der Marktpreis, aber insbesondere die zusätzlichen Erlöse aus der THG-Bepreisung unterliegen Schwankungen. Im Jahr 2024 lag der Preis für die THG-Quote bei ca. 100 EUR pro t CO<sub>2</sub>-äq, was umgerechnet auf die Einsparung durch Bioethanol etwa 12 ct/L entspricht. Am Anfang des Projektes Bieranol lag dieser Preis im Jahr 2022 noch bei ca. 400 EUR/t CO<sub>2</sub>-äq,

was einen THG-Aufschlag von 50 ct/L bedeutet hat. Demnach kann je nach Höhe und Entwicklung des Preises ein kleiner bis größerer Gewinn aus dem Verkauf von Bieranol-Ethanol erzielt werden.

Bestrebungen, die Ausgangsstoffe (Abwasser Brauerei) auf eine Positivliste der RED II zu bekommen, gelang während des Projektes nicht. Ausgangsstoffe auf dieser Positivliste gelten als besonders nachhaltig und die daraus gewonnenen Biokraftstoffe können die doppelte THG-Quote erlösen.

Aber auch ohne eine Doppelanrechnung ist zukünftig wieder mit steigenden THG-Quoten-Erlösen zu rechnen, da viele falsch deklarierte Zertifikate von nichtexistierenden Projekten im Ausland nach Entdeckung nicht weiter den Zertifikate-Markt überschwemmen.

Aus diesem Grund kann zukünftig mit positiven Ergebnissen im Bereich der Ethanolgewinnung aus Brauereiabwasser gerechnet werden, solange seitens der Brauereien keine überzogenen Mitnahmeeffekte auftreten und die Abgabepreise für derartige Abwässer weiter steigen.

Abwässer mit höheren Wassergehalten müssten seitens der Brauereien für deutlich niedrigere Preise abgegeben werden, so dass auch eine Vorkonzentrierung mittels Mixed Matrix Membran wirtschaftlich denkbar erscheint.

### Ethanol aus Treberaufschluss

Für die Verfahrenskette „Aufschluss, Verzuckerung und Hefefermentation“ sind in Abbildung 70 die notwendigen Mengen an Reagenzien dargestellt, was bereits einen hohen Ressourceneinsatz verdeutlicht.

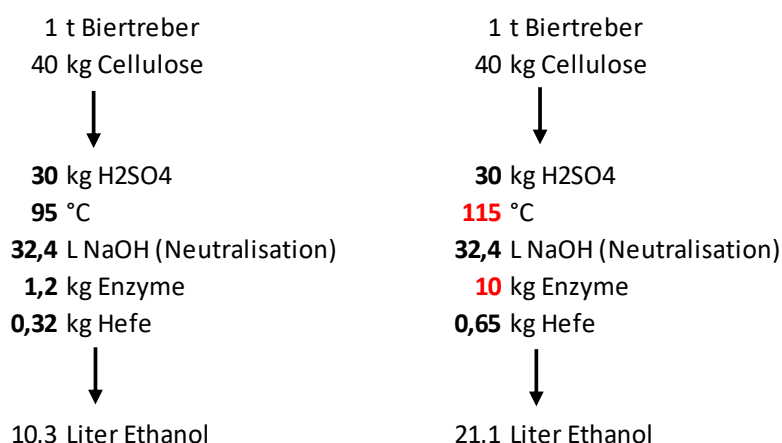


Abbildung 70: Aufwand und Ausbeute für Ethanol aus Treber mit mittlerem und hohem Enzyemeinsatz

Auf Basis der Verbrauchsmengen sowie der Kostenschätzung für Wärme, Strom, Abschreibung für eine Anlage (10 t pro Tag Kapazität) sowie für Personal und Versicherungen ergaben sich die folgenden spezifischen Gestehungskosten:

- Variante 1: 7,85 EUR/L Ethanol (davon 2,40 EUR für die eingesetzten Enzyme)
- Variante 2: 12,60 EUR/L Ethanol (davon 9,77 EUR für die eingesetzten Enzyme)

Diese Kosten liegen insgesamt in einem deutlich zu hohen Bereich, um die Wirtschaftlichkeit zu erreichen. Ursache ist zum einen der relativ niedrige Gehalt an Cellulose im Biertreber, wodurch die Ausbeute an Ethanol begrenzt ist und die Kosten auf eine kleine Produktmenge umgelegt werden müssen. Zum anderen sind vor allem die verwendeten Enzyme ein Kostentreiber, da große Mengen eingesetzt werden müssen. Es ist nicht davon auszugehen, dass andere Enzyme (möglicherweise mit höherer Effizienz) hier entscheidende Vorteile bringen, da wahrscheinlich mit höheren Kosten für Spezialenzyme zu rechnen ist als für die hier verwendeten Mischenzyme.

Die Nutzung des Hemicellulose-Potenzials könnte die Ethanolausbeute theoretisch verdoppeln. Aber dafür müssten Spezial-Hefen eingesetzt werden, welche die Kosten ebenfalls steigern.

### 6.5.2 Ökologische Auswirkungen

Für die ökologischen Auswirkungen wurde der THG-Fußabdruck des Ethanolproduktes ermittelt. Als **Referenzprodukt** diente **ein Liter Benzin**. Für die Herstellung von einem Liter Benzin wird in der Literatur je nach Herkunft des Rohöls, der Effizienz der Raffinerien und der Transportentfernung eine THG-Emission von 1,1 bis 1,3 kg CO<sub>2</sub>-äq angegeben. Bei der Verbrennung von einem Liter Benzin z. B. im Verbrennungsmotor werden nochmals 2,3 bis 2,4 kg CO<sub>2</sub>-äq freigesetzt.

Für die **Absolutierung** von einem Liter Ethanol aus einem **Brauereiabwasser mit ca. 85 Vol.-%** Alkoholanteil wird bei der im Projekt untersuchten Membranaufbereitung Energie in Form von elektrischem Strom und Wärme benötigt. Der verwendete Strom wurde für die Ökobilanz mit 380 g CO<sub>2</sub> pro kWh berücksichtigt, was dem deutschen Strommix von 2023 entspricht. Die Wärme wurde in einem ersten Szenario durch die Verbrennung von Erdgas bereitgestellt (270 g CO<sub>2</sub> pro kWh<sub>thermisch</sub> (Vorkette + Verbrennung)). In einem zweiten Szenario wurden statt Erdgas ca. 4,5 % des produzierten Ethanols intern für die Erwärmung der Behandlungsstufe eingesetzt, um CO<sub>2</sub> einzusparen. Für den Transport des Abwassers zum Ort der Aufbereitung wurde eine Fahrtstrecke von 50 km mit LKW (EURO 6) angesetzt. Als Referenzmenge wurde die Gewinnung von 1,12 kg oder 1,42 L Ethanol ausgewählt, da es sich um die Menge handelt, welche genau einen Liter Benzin

energetisch ersetzt. In Abbildung 71 sind zwei Sankeydiagramme sowie der summarische THG-Fußabdruck für die beiden Varianten dargestellt.

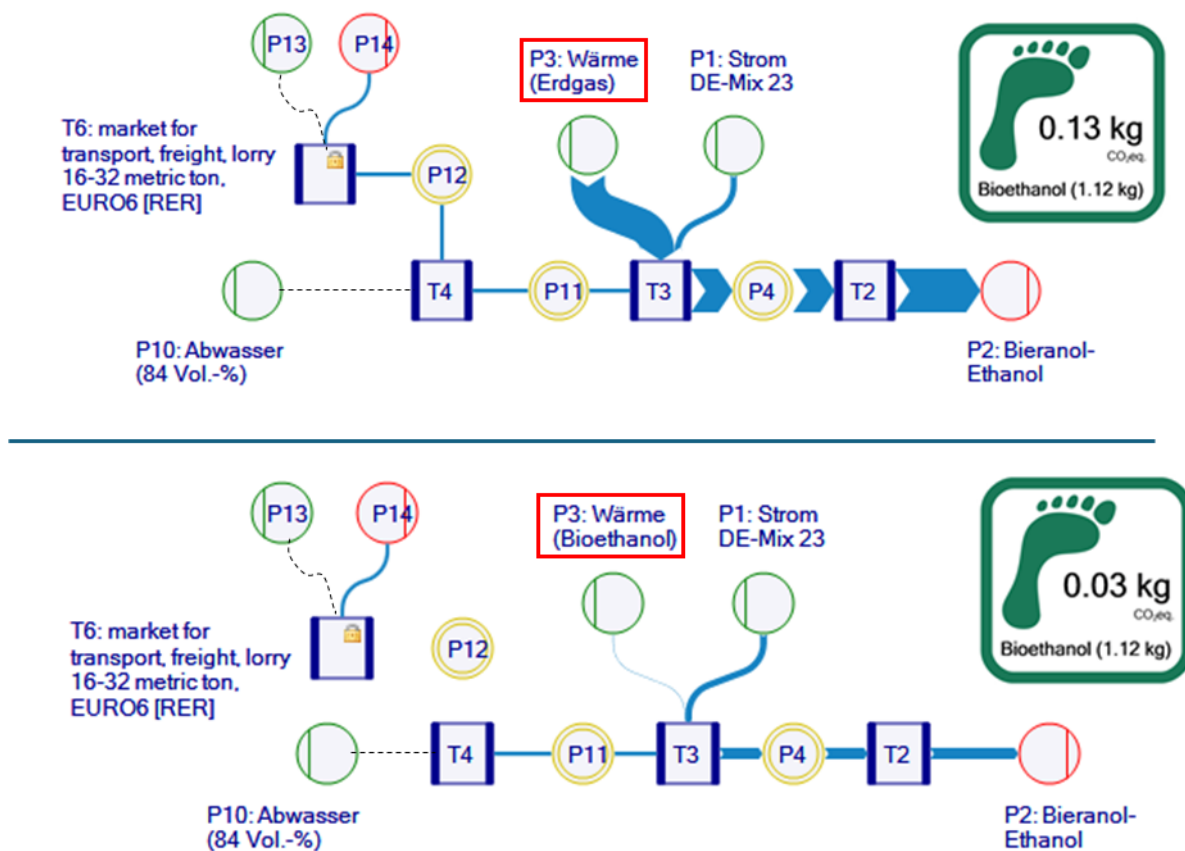


Abbildung 71: Sankey-Diagramm der THG-Emissionen für die Absolutierung von 1,12 kg Ethanol aus 85 Vol.-%-igem Abwasser (Wärme aus Erdgas (oben), Wärme aus internem Ethanol (unten))

Gegenüber einem Liter Benzin mit mindestens 3,4 kg CO<sub>2</sub>-Ausstoß können in beiden Varianten **mindestens 96 % THG-Emissionen eingespart** werden. Andersherum betrachtet, wird beim Verfahrensschritt der Absolutierung von 85 Vol.-% auf 99,7 Vol.-% nur etwa 1 bis 4 % der THG-Menge freigesetzt, welche bei der Nutzung von Benzin der gleichen Energiemenge freigesetzt wird. Die CO<sub>2</sub>-Menge, welche bei der Nutzung (Verbrennung) des Bioethanols freigesetzt wird, wird nicht betrachtet, da es sich um regeneratives CO<sub>2</sub> mit Ursprung in der Biomasse handelt.

Weitere Emissionen, welche für die „Erzeugung“ des Abwassers aus der Alkoholentfernung von Bier freigesetzt werden, sind streng genommen dem Produkt (Bier) zuzuordnen. Allerdings sollte dieser Beitrag ebenfalls begrenzt sein. Im Wesentlichen handelt es sich um Strom und Wärme für die Separation von Bier, Alkohol und Wasser. Es wird geschätzt, dass dieser Aufwand + die Absolutierung insgesamt THG-Einsparungen im Ethanolkraftstoff von mindestens 85 % gegenüber Benzin erreichen.

Deutlich ungünstiger sieht die Bilanz für die **Ethanolgewinnung aus Biertreber** aus. Dafür wurden die Aufwendungen (Strom, Wärme, Chemikalien) auf Basis der Mengen aus der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung bzw. der Laborversuche für einen Aufschluss bei 95 °C (vgl. auch Abbildung 70) bilanziert und in entsprechende CO<sub>2</sub>-Freisetzungen umgerechnet. In Abbildung 72 ist das entsprechende Sankey-Diagramm dargestellt.

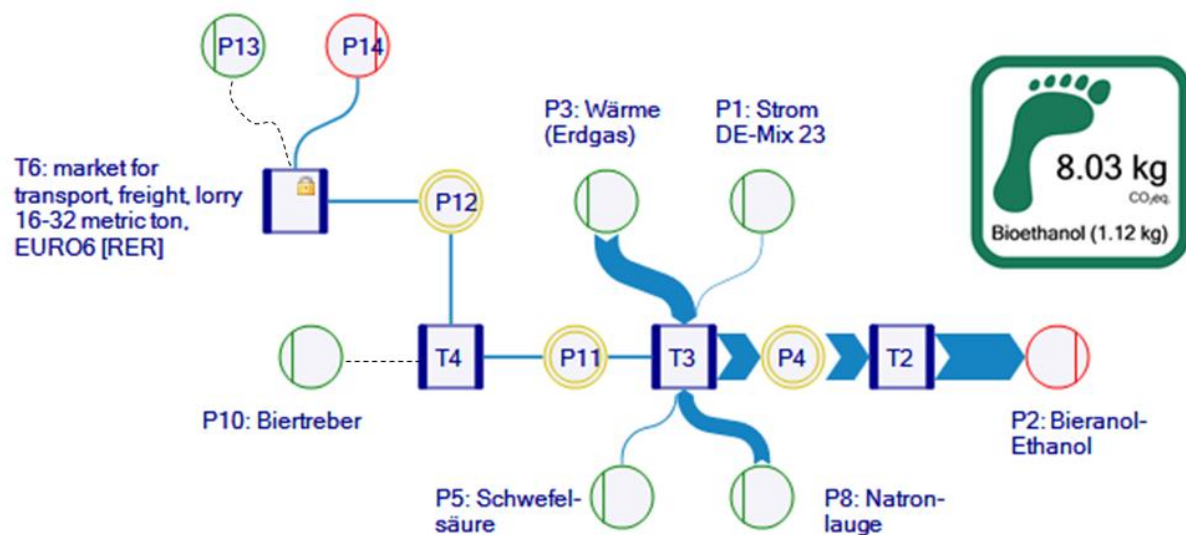


Abbildung 72: Sankey-Diagramm der THG-Emissionen für die Erzeugung von 1,12 kg Ethanol aus Biertreber

In Summe liegen die bilanzierten THG-Emissionen etwa 2,4-fach höher als für Benzin. Haupttreiber dafür sind der Wärmebedarf für die große Wassermenge im Biertreber sowie die Natronlauge. Ein Ersatz für die eingesetzte Natronlauge scheint aufgrund der ebenfalls hohen THG-Fußabdrücke z.B. für KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> keine größere Minderung der Emissionen zu bewirken, außer man verzichtet komplett auf die Säure/Lauge-Kombination, dann wären potenziell 2,79 kg CO<sub>2</sub> einzusparen. Mit einer saubereren Wärmequelle als Erdgas (z.B. Abwärme) könnten sogar bis zu 4,18 kg CO<sub>2</sub> eingespart werden. Dann blieben potenziell noch 1,06 kg CO<sub>2</sub> übrig, was immerhin noch einer Einsparung von fast 70 % gegenüber Benzin entsprechen würde.

In diesem Zusammenhang muss jedoch festgestellt werden, dass der Energiegehalt aus 21,1 Liter Ethanol (Ausbeute aus einer t Biertreber) nicht ausreicht, um die Prozesswärme für den Aufschluss von einer t Biertreber bereitzustellen. Mit anderen Worten: Für die im Projekt untersuchte Aufschlussmethode muss mehr Energie aufgewendet werden, als am Ende als Kraftstoff gewonnen werden kann. Dies deckt sich mit der schlechten THG-Bilanz und der Unwirtschaftlichkeit des Ansatzes.

## 6.6 Zusammenfassung

Nachhaltig erzeugtes Bioethanol aus Reststoffen kann einen Beitrag zur Dekarbonisierung des Verkehrssektors leisten. Im BMWK-Projekt »Bieranol« arbeitete das Fraunhofer IKTS gemeinsam mit dem Partner BFC Trading GmbH an der Erschließung von Bioethanol-Potenzialen aus Brauereien. Zwei Stoffströme standen dabei im Fokus. Zum einen fallen bei der Herstellung von alkoholfreien Biersorten Abwässer mit unterschiedlichem Ethanolgehalt an, welche zu Kraftstoff veredelt werden können. Zum anderen enthält Biertreber als Reststoff aus dem Brauprozess noch größere Anteile an Cellulose, welcher ein potenzieller Ausgangsstoff für die Ethanolgewinnung ist.

### Ethanolgewinnung aus Abwässern

Aufbereitungsziel für die Abwässer war die Abtrennung und Aufkonzentrierung des Ethanols bis zur Kraftstoffgüte (> 99,7 Ma.-%). Dafür wurden zwei am Fraunhofer IKTS entwickelte Membranstufen eingesetzt.

Die erste Stufe besteht aus speziell entwickelten planaren hydrophoben Mixed-Matrix-Membranen, welche in ein Plattenmodul der Firma Beroplan GmbH installiert wurden. Die Membranselektivität ist deutlich höher als die der Destillation. Somit können mit diesem Modul bereits aus niedrig konzentrierten Gemischen sowie bei Temperaturen von nur 40 °C energetisch effizient und in nur einem Schritt Ethanolkonzentrationen von > 60 Ma.-% erreicht werden. Diese Vorkonzentrierung ist Voraussetzung für die Weiterverarbeitung in der zweiten Membranstufe.

Für die Absolutierung bis auf 99,7 Ma.-% Ethanol, wurden tubulare hydrophile keramische Membranen in der Dampfpermeation eingesetzt. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanlage gemeinsam konzipiert und vom Industriepartner hergestellt.

Im Projekt ist es gelungen, mit diesen beiden unterschiedlichen Membrantypen, Ethanol aus Abwässern auf ca. 60 Ma.-% aufzukonzentrieren und in einem zweiten Schritt auf 99,7 Ma.-% Ethanol zu absolutieren.

### Ethanolproduktion durch Treber-Aufschluss

Biertreber besteht zu etwa 80 % aus Wasser und 20 % aus organischer Trockensubstanz. In der Trockensubstanz sind etwa 20 % Cellulose und 35 % Hemicellulose enthalten. Im Projekt konnten bis zu 80 % der Cellulose in Bioethanol umgewandelt werden. Dazu wurde der Biertreber einem sauren und thermischen Aufschluss unterzogen, um die Cellulose für die enzymatische Umwandlung durch Cellulasen in Glucose verfügbar zu machen. Bei der abschließenden Hefefermentation wurden mindestens 80 % der gebildeten Zucker in Ethanol umgewandelt. Eine Steigerung der

Ethanolkonzentration wäre durch die Erschließung der Hemicellulosen mittels Spezialhefen sowie durch die Minimierung des Wassereinsatzes beim Aufschluss möglich.

#### Wirtschaftlichkeit der Verfahren

Die Aufbereitungskosten für Ethanol aus Abwässern mit einem Ausgangs-Alkoholgehalt von 85 Vol.-% wurden auf etwa 19 ct/L ermittelt. Für die Übernahme der bereits vorkonzentrierten Abwässer sind an die Brauereien aktuell 63 ct/L zu bezahlen, wodurch sich Gestehungskosten von 82 ct/L ergeben. Bei einem Verkaufspreis von mindesten 80 ct/L (einschließlich THG-Quote) kann für das Verfahren potenziell die Wirtschaftlichkeit erreicht werden. Zu Beginn des Projektes lagen die Preise für die THG-Quote deutlich höher, wodurch Erlöse von bis zu 1,13 EUR/L erzielt werden konnten. Zukünftig ist aufgrund der Erholung der THG-Quotenpreise mit einer Verbesserung der Einnahmesituation zu rechnen.

Der Biertreber-Aufschluss erwies sich als unwirtschaftlich mit Kosten von 7,85 EUR/L bis 12,60 EUR/L Ethanol, hauptsächlich aufgrund der hohen Enzym- und Chemikalienkosten sowie des niedrigen Cellulosegehaltes und damit verbunden einer begrenzten Ethanolausbeute.

#### THG-Bilanz von Bioethanol

Bioethanol-Kraftstoff aus 85%-igen Abwässern zeigte eine THG-Einsparung von mindestens 96 % im Vergleich zu Benzin. Werden die Aufwendungen für die vorherige Aufkonzentrierung der Abwässer in der Brauerei (oder mittels Mixed Matrix Membran) mitberücksichtigt, ist immer noch von einer Einsparung größer 85 % auszugehen.

Die Herstellung von Ethanol aus Biertrebern führte zu höheren Emissionen als Herstellung und Nutzung von fossilem Benzin, was die Nutzung dieser Methode aus ökologischer Sicht infrage stellt. Optimierungen der Prozesswärme könnten die Emissionen reduzieren.

Zusammengefasst zeigt das Projekt, dass die Gewinnung von Bioethanol aus alkoholhaltigen Abwässern eine vielversprechende Option mit wirtschaftlichem Potenzial darstellt, während der Biertreber-Aufschluss derzeit unwirtschaftlich und ökologisch nachteilig ist.

## 7 Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgte separat durch die einzelnen Projektpartner.

### Erläuterung von BFC:

Im Verlauf des Projekts ergaben sich unvorhergesehene Herausforderungen, die eine Anpassung der ursprünglich geplanten Kostenverteilung notwendig machten. Ein zentraler Faktor war die Umwidmung der Brandweinsteuer in Energiesteuer, welche eine Verlängerung der Projektlaufzeit mit sich brachte. Diese Entwicklungen führten zu einem erhöhten Bedarf an personellen Ressourcen, was die ursprünglich kalkulierten Personalkosten übersteigen ließ.

Parallel dazu konnten jedoch Einsparungen bei den Kosten für die Versuchsanlage erzielt werden. Dies wurde durch die Entscheidung für eine Containerbauweise ermöglicht, die bereits im Zwischenbericht detailliert beschrieben wurde. Durch die Reduzierung der Größe der Anlage konnten Materialkosten signifikant gesenkt werden.

Um das Projekt weiterhin effizient durchführen und abschließen zu können, wurde eine Umverteilung der finanziellen Mittel erforderlich. Daher erfolgte in Absprache mit dem Projektträger die Verschiebung von Budgetmitteln aus dem Bereich der Materialkosten zugunsten der Personalkosten. Diese Anpassung stellte sicher, dass die notwendigen Ressourcen dort eingesetzt wurden, wo im Hinblick auf die Projektdurchführung der größte Nutzen zu erwarten war.

Die umsichtige Planung und flexible Reaktion auf geänderte Rahmenbedingungen verdeutlichen den verantwortungsvollen Umgang mit den zur Verfügung stehenden Mitteln. Durch die Einsparungen im Bereich der Versuchsanlage konnte ein wesentlicher Teil der zusätzlichen Personalkosten kompensiert werden, ohne das Gesamtbudget zu überschreiten.

## 8 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewendeten Ressourcen waren notwendig und angemessen, da sie der im Projektantrag detailliert dargelegten Planung entsprachen und alle im Arbeitsplan formulierten Aufgaben erfolgreich bearbeitet wurden. Darüber hinaus mussten keine zusätzlichen Ressourcen zur Durchführung des Vorhabens aufgewandt werden.

## 9 Nutzbarkeit der Ergebnisse

Das Projekt zur Aufbereitung und Nutzung von alkoholhaltigem Abwasser aus Brauereien zur Herstellung von Bioethanol wurde über einen Zeitraum von vier Jahren (inkl. Antragsphase) hinweg intensiv recherchiert und erprobt. In dieser Zeit haben sich jedoch die wirtschaftlichen Rahmenbedingungen erheblich verändert, was die Tragfähigkeit des Konzepts derzeit infrage stellt.

Zum Projektstart lag der Preis für das alkoholhaltige Abwasser, bezogen auf den reinen Alkohol-Anteil, bei 40 Cent pro Liter. Heute sind die Kosten auf 70 Cent pro Liter gestiegen, während der enthaltene Wasseranteil weiterhin keinen wirtschaftlichen Wert hat. Eine der Hauptursachen für diese Preissteigerung liegt in den Entwicklungen während der Corona-Pandemie: In dieser Zeit stieg die Nachfrage nach hochprozentigem Alkohol sprunghaft an, da dieser verstärkt für die Produktion von Desinfektionsmitteln benötigt wurde. Viele Hersteller und Händler, die zuvor keinen Absatzmarkt für ihr alkoholhaltiges Abwasser hatten, konnten neue Abnehmer finden, die deutlich höhere Preise zahlten als die Biokraftstoffbranche. Diese Marktveränderung hat dazu geführt, dass sich der Preis für diesen Rohstoff auf einem höheren Niveau stabilisiert hat.

Gleichzeitig unterlag auch der Marktpreis für Bioethanol starken Schwankungen. Während zu Beginn des Projekts eine Tonne Bioethanol noch 850–950 € erzielte, liegt der aktuelle Marktpreis lediglich bei 660–710 € pro Tonne. Diese Entwicklung führte dazu, dass in bestimmten Phasen der Rohstoffpreis sogar teurer war als das Endprodukt. Infolgedessen ist es unter den aktuellen wirtschaftlichen Bedingungen nicht möglich, eine kostendeckende Produktion von Bioethanol aus Brauereiabwasser zu gewährleisten.

Eine wirtschaftlich tragfähige Produktion könnte jedoch wieder möglich werden, wenn bestimmte politische und strategische Anpassungen erfolgen. Dazu zählen insbesondere:

1. Ein Zuschlag für besonders förderwürdige Kraftstoffe nach Anhang IX, Teil A der Erneuerbare-Energien-Richtlinie (RED II), welcher einen finanziellen Vorteil für fortschrittliche Biokraftstoffe schaffen würde.
2. Eine weitere Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Steuer, die fossile Kraftstoffe verteuert und damit Biokraftstoffe wirtschaftlich konkurrenzfähiger machen könnte.
3. Ein gezieltes Vertriebskonzept zur Identifizierung geeigneter Brauereien: Viele Brauereien leiten ihr alkoholhaltiges Abwasser weiterhin in die Kanalisation und zahlen dafür hohe Entsorgungsgebühren. Diese Betriebe könnten für das Projekt gewonnen werden, da sie

durch die Abgabe ihres Abwassers nicht nur die Entsorgungskosten einsparen, sondern sogar noch eine finanzielle Vergütung erhalten könnten. Dies würde das Rohstoffangebot erweitern und die Produktionskosten senken. Allerdings wäre dieser Ansatz mit einem erhöhten Vertriebsaufwand verbunden, da ein intensiver Dialog mit den Brauereien geführt und ein logistisches Konzept für die Sammlung und den Transport des Abwassers entwickelt werden müsste. Zusätzlich stellt die steuerrechtliche Behandlung eine weitere Hürde dar, da das alkoholhaltige Abwasser unter Steueraussetzung und Zollaufsicht gelagert werden muss, da es weiterhin der Alkoholsteuer unterliegt. Eine lückenlose Dokumentation sowie eine entsprechende Infrastruktur für die zollrechtlich konforme Lagerung und den Transport des Rohstoffs wären daher erforderlich.

Ein entscheidender Faktor für die Zukunft des Ansatzes bleibt die regulatorische Einordnung des Rohstoffs und des Endprodukts durch die zuständigen Behörden. Doch bis heute liegt keine abschließende Entscheidung der Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung (BLE) vor, ob der gewonnene Bioethanol-Kraftstoff als besonders förderwürdig eingestuft wird. Diese ausstehende Entscheidung erschwert die weitere wirtschaftliche und strategische Planung erheblich.

Zusammenfassend zeigt das Projekt, dass technisch eine nachhaltige Nutzung von alkoholhaltigem Abwasser als Biokraftstoff möglich ist. Jedoch ist die Umsetzung stark von den wirtschaftlichen, regulatorischen und organisatorischen Rahmenbedingungen abhängig. Ohne entsprechende politische Unterstützung, eine klare Einordnung seitens der Behörden und ein effektives Rohstoffsicherungs- und Vertriebskonzept bleibt die großflächige Anwendung des Konzepts vorerst unwirtschaftlich.

## 10 Fortschritte bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit sind keine relevanten Fortschritte bei anderen Stellen für die spezielle Thematik bekannt geworden.

## 11 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

- Björn Schwarz, Dr. Ralf Wyrwa, Dr. Marcus Weyd: „Bioethanol-Kraftstoff aus Abwässern und Reststoffen von Brauereien“, Jahresbericht IKTS 2025
- Björn Schwarz: „Bieranol - Kraftstoffgewinnung aus Reststoffen der Brauereiwirtschaft“, Vortrag beim Bioenergie Talk am 16.01.2025
- Björn Schwarz: „Projektvorstellung Bieranol und Molkerei-Schlempe“, Impuls beim CIREVALC – Meeting am 06.02.2025
- Björn Schwarz: „Möglichkeiten der Bioethanolgewinnung aus Reststoffen der Brauereiwirtschaft“, Vortrag auf der abonocare®-Konferenz am 17.06.2025

## 12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Arbeits- und Zeitplan des Projektes Bieranol	10
Tabelle 2: Kennzahlen der befragten Brauereien	18
Tabelle 3: ausgewählte Antworten aus der Befragung zum Thema Reststoffe (außer Abwasser)	21
Tabelle 4: Basis-Analysen für die beprobten Abwässer	26
Tabelle 5: IC-Analyse für die beprobten Abwässer	27
Tabelle 6: Ausgewählte ermittelte Versuchsdaten (Behandlung des 2%igen Abwassers)	31
Tabelle 7: Ermittelte Versuchsdaten der Pervaporationsuntersuchungen mit einer 22,3 Ma.-%igen EtOH-Lösung	31
Tabelle 8: Versuchsdaten der Pervaporation mit einer 10 Ma.-%igen EtOH-Lösung	32
Tabelle 9: Ermittelte Versuchsdaten der Pervaporationsuntersuchungen der 67,6 Ma.-%igen EtOH-Lösung	36
Tabelle 10: Analysen ausgewählter Reststoffe	39
Tabelle 11: Zusammensetzung des unbehandelten Biertreibers	51
Tabelle 12: Alkalische Aufschlüsse mit NaOH (17 Versuche)	51
Tabelle 13: Saure Aufschlüsse mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (17 Versuche)	51
Tabelle 14: Hydrothermale Aufschlüsse ohne Chemikalien (5 Versuche)	51
Tabelle 15: Versuchsbedingungen der hydrothermalen Aufschlüsse	61
Tabelle 16: Aufschlussbedingungen für Biertreber im Autoklav	66
Tabelle 17: Mikroorganismen für die Ethanolproduktion aus C6-Zuckern	70
Tabelle 18: Messergebnisse der orientierenden Pervaporation mit einer 10%igen	87
Tabelle 19: Prüfergebnis für Bieranol-Blendkomponente nach DIN	92
Tabelle 20: Kostenschätzung für die Absolutierung eines Brauereiabwassers mit 84,6 Vol.-% Alkoholgehalt	93

## 13 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschema Projekt Bieranol	4
Abbildung 2: Netzwerk um den Projektpartner BFC	8
Abbildung 3: Bierabsatz in Deutschland in 1.000 Hektoliter (Statista 2023)	19
Abbildung 4: Produktion von alkoholfreiem Bier in Deutschland (Statista 2023)	20
Abbildung 5: Trebermengen und Jahresproduktion an Bier	21
Abbildung 6: Bilder aus der mikroskopischen Untersuchung im 2 %igen Abwasser	28
Abbildung 7: Schematische Darstellung der platinkatalysierten Vernetzung von Vinyl- und Hydrosilanpräpolymeren zu einer stabilen PDMS-Matrix	29
Abbildung 8: Generierung der Mixed-Matrix-Membranen aus den gemischten Komponenten mittels Folienziehmaschine	29
Abbildung 9: Mixed-Matrix-Membran (MMM) mit rasterelektronenmikroskopischer Darstellung eines MMM-Querschnitts	30
Abbildung 10: Testung der Pervaporation mittels Mixed-Matrix-Membran zur Aufkonzentration einer 22,3 Ma.-%igen EtOH-Lösung	32
Abbildung 11: Pervaporation mit verbesserten Mixed-Matrix-Membran	33
Abbildung 12: a) Keramisches Einkanalrohr, b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der erzeugten Membran	33
Abbildung 13: Testung der Pervaporation zur Absolutierung von Ethanol (Membran 1)	34
Abbildung 14: Testung der Pervaporation zur Absolutierung von Ethanol (Membran 2)	35
Abbildung 15: Pervaporation zur Absolutierung einer 67,6 Ma.-%igen EthanolLösung	36
Abbildung 16: Testung der Pervaporation an einer weiteren Membran (1. Wiederholung)	37
Abbildung 17: Testung der Pervaporation an einer weiteren Membran (2. Wiederholung)	37
Abbildung 18: Weintrester (links) und Wein-Hefetrub	38
Abbildung 19: Biertreber, Biertreberpresssaft und Bier-Hefetrub (von links)	38
Abbildung 20: Gehalte an Biopolymeren im Feststoff für ausgewählte Proben	39
Abbildung 21: Gehalt an Biopolymeren neuer Biertreber (2023) im Vergleich zu Trebern 2022	40
Abbildung 22: potenzielle Vorbehandlungsverfahren vor der enzymatischen Verzuckerung (ROBAK und BALCEREK 2018)	42
Abbildung 23: Reaktionsgeschwindigkeit (Zuckerfreisetzung aus Cellulose) in Abh. von der Enzymdosierung	46
Abbildung 24: Glucosefreisetzung in Abhängigkeit von Enzymprodukt und Versuchsdauer (bis 24 h)	47
Abbildung 25: Xylosefreisetzung in Abhängigkeit von Enzymprodukt und Versuchsdauer (bis 24 h)	47
Abbildung 26: Freisetzung von Glucose, Xylose und Arabinose in Abh. von Versuchszeit, pH-Wert und Enzymmischung	48
Abbildung 27: Enzymatische Verzuckerung im temperierten Probenschüttler	49
Abbildung 28: Zuckerfreisetzung aus Biertreberaufschlüssen mit und ohne Aufschluss (Nullprobe)	50
Abbildung 29: Versuchsaufbau für Aufschlüsse < 100 °C	52
Abbildung 30: Darstellung des zentral zusammengesetzten Versuchsplans für 3 Faktoren. Die Lage der Punkt im Raum zeigt dabei die verschiedenen Versuchsbedingungen der jeweiligen Versuche (KLEPPMANN 2020)	53
Abbildung 31: flächenzentrierter Versuchsplan mit normierten Versuchspunkten	54
Abbildung 32: Links Probe ohne Aufschluss nach kurzem Einrühren; rechts Versuch 3 nach Aufschluss (bei 45 °C, 120 min und einer Natronlaugenkonzentration von 3 % (w/v))	55
Abbildung 33: Makroskopische Aufnahmen des unbehandelten Biertrebers und von gewaschenem Biertreber nach alkalischem Aufschluss bei 45, 70 und 95 °C sowie identischer Natronlaugenkonzentration (3 %(w/v)) und Versuchszeit (120 min) (Versuch 3, 10 und 15)	55

Abbildung 34: Glucosekonzentration nach alkalischem Aufschluss und Verzuckerung für alle Versuche (Nr. 1 bis 17), rot markiert der zentrale Versuchspunkt der statistischen Versuchsplanung	56
Abbildung 35: Massenkonzentrationen der freigesetzten Xylose und Arabinose nach enzymatischer Verzuckerung (nach alkalischem Aufschluss)	57
Abbildung 36: Makroskopische Aufnahmen des Biertrebers direkt nach saurem Aufschluss, von links nach rechts: steigende Temperatur (65, 80, 95 °C) bei identischer Schwefelsäure-konzentration (4 % (w/v)) und Versuchszeit (120 min)	58
Abbildung 37: Massenkonzentrationen der freigesetzten Xylose und Arabinose durch Aufschluss mit verdünnter Schwefelsäure (vor Enzymbehandlung) sortiert nach Temperatur, Konzentration und Zeit der Aufschlüsse	58
Abbildung 38: Glucosekonzentration nach saurem Aufschluss und Verzuckerung für alle Versuche (Nr. 1 bis 17), rot markiert der zentrale Versuchspunkt der statistischen Versuchsplanung	59
Abbildung 39: Abhängigkeit der Glucoseausbeute von der Konzentration sowie Temperatur nach saurem Aufschluss und nach der enzymatischen Verzuckerung	60
Abbildung 40: Relative Glucosefreisetzung nach hydrothermalestem Aufschluss und enzymatischer Verzuckerung	61
Abbildung 41: Die Konzentration an Glucose nach der enzymatischen Verzuckerung von mikrokristalliner Cellulose (15,8 g/l) in Abhängigkeit von der eingesetzten Dosiermenge in kg Enzymlösung (pro t Biertreber umgerechnet)	62
Abbildung 42: Relative Umwandlung von mikrokristalliner Cellulose in Abhängigkeit von der Enzymmenge in kg Enzymlösung pro t Biertreber umgerechnet (Zuckermenge aus Enzymlösung wurde abgezogen). Orange: max. Celluloseumsatz im Biertraber nach saurem Aufschluss + enzymatischer Verzuckerung	63
Abbildung 43: Vergleich der Verzuckerungsleistung von Enzymen mit und ohne Vorinkubation. Versuch mit mikrokristalliner Cellulose. Umrechnung der Enzymdosierung auf kg pro t Biertreber.	64
Abbildung 44: Erreichte Glucosekonzentration aus Biertreber nach unterschiedlichen Aufschlussbedingungen (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) und Enzymdosierungen	67
Abbildung 45: Relative Umwandlung des Cellulose-Anteils im Biertreber in Abhängigkeit von Aufschluss und Enzymmenge (Zuckermenge aus Enzymlösung wurde abgezogen)	67
Abbildung 46: Relative Umwandlung des Hemicellulose-Anteils im Biertreber in Abhängigkeit von Aufschluss und Enzymmenge	68
Abbildung 47: Versuchsanlage für die Ethanolfermentation	71
Abbildung 48: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Hefe, Zuckerart	71
Abbildung 49: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Glucosemenge	72
Abbildung 50: Gasentstehung während der Ethanolfermentation – Variation Hefemenge	72
Abbildung 51: Bilanz des Kohlenstoffs vor (Start) und nach der Ethanol-Fermentation	73
Abbildung 52: Ethanolausbeute für Aufschlüsse nach Behandlung mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in Abhängigkeit von Säurekonzentration und Temp.	74
Abbildung 53: Konzentration von Ethanol und organischen Säuren während der Hefefermentation von Glucoselösung (10 L Maßstab)	75
Abbildung 54: Zucker-, Säuren- und Ethanolkonzentrationen nach Aufschluss und Fermentation (ohne Korrektur der Zuckerezufuhr aus den Enzymprodukten)	76
Abbildung 55: Teilmenge des Biertreberansatzes nach Hefefermentation, links: statisch abgesetzt, rechts: nach Zentrifugation	77
Abbildung 56: Vorfiltration (Faltenfilter) für zentrifugierte Probe nach Hefefermentation	78
Abbildung 57: links: Prozesswasser nach Fermentation (vorfiltriert), Mitte: Permeat nach MMM, rechts: Rückstand	79
Abbildung 58: Veränderung ausgewählter Parameter während der Behandlung mittels Mixed-Matrix-Membran	79
Abbildung 59: Oberflächenmodifizierung von Silikalith-1 mit vernetzbaren Vinylgruppen	80

Abbildung 60: Zuschnitt einer hydrophoben Mixed-Matrix-Membran für das Beroplan-Modul	81
Abbildung 61: Von der Firma Beroplan hergestelltes Modul; a) Seitenansicht, b) Draufsicht mit eingeschraubten Anschlüssen	81
Abbildung 62: Pervaporationsanlage mit integriertem Modul B (A: beheizter Feedbehälter, C: Schlauchpumpe, D: Kühler)	83
Abbildung 63: Schematische Darstellung einer Dampfpermeationsanlage	84
Abbildung 64: Inbetriebnahme der kleintechnischen Anlage (hydrophile Membran)	85
Abbildung 65: Ansicht der Bieranol-Versuchsanlage zur Absolutierung (Ausbaustufe 1)	86
Abbildung 66: Konzentrationsverlauf und Permeatfluss der Pervaporation mit einer 10Ma.-%igen Ethanol-lösung (Reinstalkohol) – K...Kühler, Eis...Kühlfalle	88
Abbildung 67: Konzentrationsverlauf und Permeatfluss der Pervaporation mit 20 l einer 10Ma.-%igen Ethanol-lösung im Wiederholungsversuch – K...Kühler, Eis...Kühlfalle	89
Abbildung 68: In Bieranol verwendete Spindeln zu Bestimmung des Ethanolgehaltes	90
Abbildung 69: links: Spindel-Ergebnis für das Wasser, Rechts: für das Retentat	91
Abbildung 70: Aufwand und Ausbeute für Ethanol aus Treber mit mittlerem und hohem Enzymeinsatz	94
Abbildung 71: Sankey-Diagramm der THG-Emissionen für die Absolutierung von 1,12 kg Ethanol aus 85 Vol.-%-igem Abwasser (Wärme aus Erdgas (oben), Wärme aus internem Ethanol (unten))	96
Abbildung 72: Sankey-Diagramm der THG-Emissionen für die Erzeugung von 1,12 kg Ethanol aus Biertreber	97

## 14 Abkürzungsverzeichnis

BFC – Name eines Projektpartners (BFC Trading GmbH)

CSB – Chemischer Sauerstoffbedarf

DIN – Deutsches Institut für Normung

EMCS – Excise Movement and Control System (Verbrauchssteuer-Überwachungssystem)

FKZ – Förderkennzeichen (z. B. FKZ: 03EI5444 im Bericht)

IKTS – Fraunhofer-Institut für Keramische Technologien und Systeme

KMU – Kleine und mittlere Unternehmen

MMM – Mixed Matrix Membran

oTR – Organische Trockenmasse

PKW – Personenkraftwagen

RED II – Renewable Energy Directive II (EU-Richtlinie für erneuerbare Energien)

THG – Treibhausgas

UBA – Umweltbundesamt

## 15 Literatur

UBA: Kein Grund zur Lücke. Position des Umweltbundesamtes, November 2019

Rauh, S.: Biomethan und THG-Zertifizierung – Eine Zukunftsoption für Biogasanlagen. Biogasjournal 01/2020

Friedrich, E.; Friedrich, H.; Lincke, M.; Schwarz, B.; Wufka, A.; Faßbauer, B. : Verbesserte Konvertierbarkeit lignocellulosehaltiger Substrate in der Nass-fermentation – Extrusion von Stroh Chemie Ingenieur Technik (2010) 8

Schwarz, B.; Reinhold, G.: Potenziale und Wirtschaftlichkeit von Stroh als Substrat in Nassvergärungsanlagen, Energiepflanzentag, Trossin 29.08.2012

Schwarz, B.: Strohbasierte Biogaspellets als alternatives Inputsubstrat in Biogasanlagen, Fachtagung „Biogas aus Stroh“, Heiden 30.08.2016

Richter, H.; Piorra, A.; Tomandl, G.: Key Engineering Materials Vols. 132-136 (1997) pp. 1715-1718

Richter, H.; Voigt, I.; Fischer, G.; Puhlfürß, P.: Separation and Purification Technology 32 (2003), 133-138

Weyd, M.; Richter, H.; Voigt, I.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A.: Desalination 199, 308 (2006).

Weyd, M.; Richter, H.; Puhlfuerß, P. Voigt, I.; Hamel, C.; Seidel-Morgenstern, A.: Journal of Membrane Science 307, 239 (2008).

Tröber, O.; Richter, H.; M. Weyd, Brüscke, H.; Tusel, E.: Euromembrane 2012, 23-27 Sep 2012, London, Proceedings

Kleppmann, W. Versuchsplanung. Produkte und Prozesse optimieren. München: Hanser. 2020. 10., überarbeitete Auflage. ISBN: 978-3-446-46397-4.

BMBF-Projekt „Abtrennung von Butanol aus der ABE-Fermentation-SeNaMeB“ FKZ: 01DQ14004A

FNR: <https://biokraftstoffe.fnr.de/kraftstoffe/bioethanol/>, 2019

Nagel, T.-S.: Die neue Lust auf Bier ohne Alkohol, Sächsische Zeitung vom 07.02.2020

Demotreber: Abschlussbericht des BMWi-Projektes “Demotreber”, FKZ: 03KB075A-D, 2015

Mori, Y.; Inaba, T.: *Biotechnology and Bioengineering* 36, 849 (1990).

Strathmann, H.; Gudernatsch, W.: *Bioprocess Technology* 11, 67 (1991).

Ikegami, T.; Yanagishita, H.; Kitamoto, D.; Haraya, K.; Nakane, T.; Matsuda, H.; Koura, N.; Sano, T.: *Biotechnology Techniques* 11, 921 (1997).

Negishi, H.; Imura, T.; Kitamoto, D.; Ikegami, T.; Yanagishita, H.; Okamoto, M.; Idemoto, Y.; Koura, N.; Sano, T.: *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 124 (2006).

Weyd, M. et al.: Effiziente Entwässerung von Ethanol durch Zeolithmembranen in Vierkanalgeometrie. *Fraunhofer IKTS in Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 82/8, 2010

Wilkinson, S.; Smart, K.; James, S. Cook, D.: Bioethanol Production from Brewers Spent Grains Using a Fungal Consolidated Bioprocessing (CBP) Approach. *Bioenergy. Res.* (2017) 10, 146-157

Wilkinson, Stuart, Smart, Katherine A. u. Cook, David J.: Optimisation of alkaline reagent based chemical pre-treatment of Brewers spent grains for bioethanol production. In: *Industrial Crops and Products* 62 (2014), S. 219–227

White, J.; Yohannan, B.; Walke, G.: Bioconversion of brewer's spent grains to bioethanol. *FEMS Yeast Res* 8 (2008) 1175-1184

BDBE: <https://www.bdbe.de> (Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft e.V.)

Neumann, H.: Ethanol aus Stroh: Fragliche Wirtschaftlichkeit. Kommentar von Dieter Bockey bei <https://www.topagrar.com>, 2018

Popper, L. et al.: integriertes Verfahren zur Gewinnung von Bioethanol aus nachwachsenden Rohstoffen. Abschlussbericht DBU AZ 13157-32, März 2009

Robak, Katarzyna u. Balcerek, Maria: Review of Second Generation Bioethanol Production from Residual Biomass. In: *Food technology and biotechnology* 56 (2018), Nr. 2

Jørgensen, Henning, Kristensen, Jan Bach u. Felby, Claus: Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 1 (2007), Nr. 2, S. 119–134

Ramirez, Rocío Sierra, Holtzapple, Mark u. Piamonte, Natalia: Fundamentals of Biomass Pretreatment at High pH. In: Wyman, C. E. (Hrsg.): *Aqueous pretreatment of plant biomass for biological*

and chemical conversion to fuels and chemicals. Wiley series in renewable resources. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley 2013, S. 145–167

Solarte-Toro, Juan Camilo, Romero-García, Juan Miguel, Martínez-Patiño, Juan Carlos, Ruiz-Ramos, Encarnación, Castro-Galiano, Eulogio u. Cardona-Alzate, Carlos Ariel: Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. In: Renewable and Sustainable Energy Reviews 107 (2019), Nr. , S. 587–601.

Sannigrahi, Poulomi, Kim, Dong Ho, Jung, Seokwon u. Ragauskas, Arthur: Pseudo-lignin and pretreatment chemistry. In: Energy Environ. Sci. 4 (2011), Nr. 4, S. 1306–1310.

Mosier, Nathan S.: Fundamentals of Aqueous Pretreatment of Biomass. In: Wyman, C. E. (Hrsg.): Aqueous pretreatment of plant biomass for biological and chemical conversion to fuels and chemicals. Wiley series in renewable resources. Chichester, West Sussex, United Kingdom: Wiley 2013, S. 129–143

Carvalho, Florbela, Duarte, Luís C. u. Gírio, Francisco: Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. In: Journal of Scientific & Industrial Research (2008), Nr. , S. 849–864

Nötzold, M.: Einfluss von Lignocelluloseaufschlüssen auf die nachgeschaltete enzymatische Verzuckerung sowie Ethanol-Fermentation von Biertreber. Masterarbeit HS Mersburg/Fraunhofer IKTS. 12.10.2023

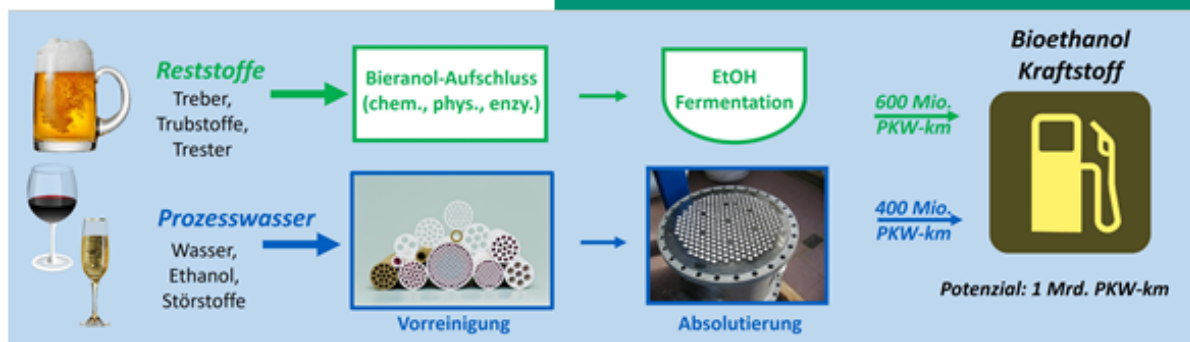
# Anhang

## A1: Umfrage zur Erfassung der Rohstoffpotenziale



Angewandte Forschung zu Biomassekonversion  
und Nährstoffrecycling  
[Kontakt](#) | [Website](#) | [Online-Ansicht](#)

### Umfrage



### Wieviel Kraftstoffpotenzial (Bioethanol) steckt noch in Reststoffen und Prozesswässern von Brauereien oder Kellereien?

Sehr geehrte Frau Ballin,

das Fraunhofer IKTS und die BFC Trading GmbH möchten dieses Potenzial im Rahmen des BMWK-Projekts »Bieranol – Gewinnung und Aufbereitung von Bioethanol-Kraftstoff aus Abwässern der Herstellung von alkoholfreiem Bier und aus Reststoffen des Brauprozesses« bewerten und mit Hilfe innovativer Technologien erschließen. Dabei geht es zum einen um die Reststoffe des Brauerei- bzw. Kellereiprozesses (z. B. Treber, Trubstoffe, Trester) als Kohlenhydratquelle für nachfolgende Aufschluss- und Fermentationsprozesse. Zum anderen interessieren Prozesswässer aus der Entalkoholifizierung von Bier für eine Separation von Bioethanol in Kraftstoffqualität mit Hilfe von keramischen Membranen.

Link und QR-Code zur Befragung



[Link zur Befragung](#)

## A2: Analysen Haase-Aschoff für alkoholhaltige Abwässer

Stoffbezeichnung:	Brauerei in Oberbayern			Brauerei in Niederbayern			Schwarzwald
	AX2111582_WFD	AX22060744/0		AX2111583_WLD	AX22070856	AX22111187	
Ethanol/Wassergemisch (Entalkoholisierung Bier)							
Acetaldehyd	12	16		99	42	10	n.n.
Essigsäureethylester	237	188		368	171	382	16
Methanol	n.n.	28		n.n.	n.n.	39	16
Butanol-2	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Propanol-1	164	132		116	131	234	46
iso-Butanol	444	240		160	194	681	55
Butanol-1	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	10	n.n.
2/3 - Methylbutanol	886	653		948	621	1480	310
Pentanol-1	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Hexanol	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluorid	n.n.	-		n.n.	-	-	
Chlorid	3,5	-		n.n.	-	-	
Bromid	n.n.	-		n.n.	-	-	
Iodid	n.n.	-		n.n.	-	-	
Sulfat	n.n.	-		11	-	-	
Phosphat	n.n.	-		-	-	-	
Nitrat	2,2	-		n.n.	-	-	
Nitrit	n.n.	-		n.n.	-	-	
Asche	0,02	-		0,01	-	-	
Leitfähigkeit(20°C)	13,9	1,9		10,8	6	2,2	23
Leitfähigkeit(25°C)	15,6	2,1		11,8	6,6	2,4	25
pH-Wert	7,7	5,8		3,7	4,4	7,3	4,7
Dichte	0,87358	0,88748		0,87403	0,86673	0,87432	0,96541
Gesamt-Sre(Essigsre)	0,01	0,05		0,08	0,1	0,1	0,2
Saccharose	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glucose	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fructose	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Glycerin	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Alkohol	600	546		602	610	587	216
Alkohol	76	69,2		76,3	77,3	74,4	27,3

### A3 – Statistische Versuchspläne

Versuchsplan der Aufschlüsse mit verdünnter Natronlauge (Spalte 1 systematische Reihenfolge der Versuche, Spalte 2 randomisierte Reihenfolge (Reihenfolge, in der die Versuche durchgeführt wurden), Spalte 3 – 5 normierte Versuchswerte, Spalte 6 – 8 reale Versuchswerte)

Nr.	Reihenfolge	normierte Werte			reale Werte		
		Zeit	Konzentration	Temperatur	Zeit [min]	Konzentration [% (w/v)]	Temperatur [°C]
1	1	-1	-1	-1	60	1	45
2	14	1	-1	-1	180	1	45
3	15	0	0	-1	120	3	45
4	8	-1	1	-1	60	5	45
5	4	1	1	-1	180	5	45
6	10	0	-1	0	120	1	70
7	5	-1	0	0	60	3	70
8	2	0	0	0	120	3	70
9	7	0	0	0	120	3	70
10	17	0	0	0	120	3	70
11	9	1	0	0	180	3	70
12	16	0	1	0	120	5	70
13	12	-1	-1	1	60	1	95
14	6	1	-1	1	180	1	95
15	3	0	0	1	120	3	95
16	13	-1	1	1	60	5	95
17	11	1	1	1	180	5	95

Versuchsplan der Aufschlüsse mit verdünnter Schwefelsäure

Nr.	Reihenfolge	normierte Werte			reale Werte		
		Zeit	Konzentration	Temperatur	Zeit [min]	Konzentration [% (w/v)]	Temperatur [°C]
1	16	-1	-1	-1	60	2,5	65
2	6	1	-1	-1	180	2,5	65
3	13	0	0	-1	120	4	65
4	4	-1	1	-1	60	5,5	65
5	11	1	1	-1	180	5,5	65
6	3	0	-1	0	120	2,5	80
7	12	-1	0	0	60	4	80
8	1	0	0	0	120	4	80
9	9	0	0	0	120	4	80
10	17	0	0	0	120	4	80
11	7	1	0	0	180	4	80
12	15	0	1	0	120	5,5	80
13	8	-1	-1	1	60	2,5	95
14	14	1	-1	1	180	2,5	95
15	5	0	0	1	120	4	95
16	10	-1	1	1	60	5,5	95
17	2	1	1	1	180	5,5	95

