



Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen:

(Bio-)raffiniert vom Acker in den Tank

*E. Weidner
I. Kumpmann*

Einen mit Erdnussöl betriebenen Motor stellte Rudolf Diesel bereits zur Weltausstellung 1900 in Paris vor. Der Motor wurde ein Welterfolg, doch der Pflanzensprit geriet über Jahrzehnte in Vergessenheit. Heute steigt die Zahl der Kunden an den rund 1700 Biodieseltankstellen in Deutschland allmählich an, aber bis wir wirklich umweltgerecht und wirtschaftlich Biokraftstoffe tanken können und Kunststoffe auf rein pflanzlicher Basis zur Verfügung stehen, ist es noch ein weiter Weg. Mit der Bioraffinerie, die beides kann, setzen Forscher jetzt auf übergreifende Konzepte.

*Prof. Dr.-Ing. Eckhard Weidner,
Dipl.-Chem. Iris Kumpmann, Lehr-
stuhl für Verfahrenstechnische
Transportprozesse, Fakultät für Ma-
schinenbau der Ruhr-Universi-
tät Bochum, Fraunhofer-Institut für
Umwelt-, Sicherheits- und Energie-
technik UMSICHT, Oberhausen*

Am Nachmittag stieg der Preis für April-Kontrakte der Öl-Sorte Light Sweet Crude an der New Yorker Börse um 84 Cent auf 57,30 Dollar pro Barrel (159 Liter). Zwischenzeitlich notierte er sogar bei 57,50 Dollar. Und nun zum Wetter...“, tönt es aus dem Autoradio. Auf der Rückbank steht ein Picknick-Korb, gefüllt mit leckeren Kleinigkeiten, Einweg-Geschirr und -Besteck. Die

Fahrt führt vorbei an blühenden Rapsfeldern. Es ist sonnig. Das satte Gelb der Landschaft spiegelt sich in den Zapfsäulen der Tankstelle wider, die Matthias W. ansteuert. Während er den Zapfhahn für Biodiesel in den Tank seines Autos steckt, verfolgt er gespannt den Lauf von Preis- und Literanzeige: Schnell drehen sich die Ziffern für die Literabgabe vorwärts, der Preis folgt in moderatem Tempo.

Rund 10 Cent pro Liter spart Matthias W. im Vergleich zum Dieselmotorkraftstoff und tankt dazu noch umweltbewusst.

Solange mineralölbasierte Grundstoffe unbegrenzt zugänglich schienen, dachte niemand an Alternativen. Doch in den 1970er Jahren machte die Ölkrise drastisch bewusst, dass fossile Rohstoffquellen endlich sind. Da ihre Verfügbarkeit Macht und Einfluss bedeutet, wird um sie gekämpft – an der Rohstoffbörse mit Geld, mitunter auch mit Waffen. Grund genug, Alternativen zu entwickeln.

Biomasse gewinnt verlorenes Terrain zurück

Mit der Biomasse – der durch tierische und pflanzliche Lebewesen anfallenden organischen Substanz – machten die Forscher nicht etwa eine sensationelle Neuentdeckung: Ursprünglich auf rein pflanzlicher Basis hergestellte Chemikalien wurden erst nach und nach durch die kostengünstigeren mineralölbasierten Grundstoffe vom Markt verdrängt. Nun ist die Biomasse dabei, verlorenes Terrain zurück zu gewinnen und könnte dabei der Petrochemie neue Impulse geben. Ähnlich wie Mineralöl-Raffinerien aus fossilen Rohstoffen Treibstoffe und Grundstoffe für eine breite Produktpalette liefern, könnten Bioraffinerien dies bald aus nachwachsenden Rohstoffen tun. Die Bioraffi-

nerie steht nicht am Ende einer Pipeline, sondern hinter einem Traktor und wandelt mit chemischen, bio- und thermochemischen Verfahren Biomasse in Energie, Kraft- und Wertstoffe um (Abb. 2).

Doch bis die Gehäuse unserer Laptops und Handys aus Kunststoff auf rein pflanzlicher Basis bestehen und wir umweltbewusst und wirtschaftlich Biokraftstoffe tanken können, ist noch viel Forschungs- und Innovationsarbeit zu leisten. Die Entwicklung der Bioraffinerie steht noch am Anfang. Es werden kaum Ausgangsstoffe für die weitere chemische Verarbeitung hergestellt. Um den Stofffluss vom Acker in die Industrie im großen Stil zu verwirklichen, müssen innovative Syntheserouten, Aufbereitungsverfahren und Produktionskonzepte entwickelt oder auch von der Erdölraffinerie auf die Bioraffinerie übertragen werden. Dabei gilt es, Prozessketten effektiv miteinander zu vernetzen.

Die meisten Arbeitsgruppen konzentrieren sich entweder auf den energetischen oder den stofflichen Produktzweig im Bioraffineriekonzept (s. Abb. 2, rechts). So hat sich etwa der Bochumer Lehrstuhl für Verfahrenstechnische Transportprozesse der Optimierung der Biodiesel-Herstellung und damit dem energetischen Produktstrang verschrieben, während sich das Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) in Oberhausen mit

der Entwicklung von Biokunststoffen dem stofflichen Produktzweig widmet. Seitdem die Leitung beider Einrichtungen in einer Hand liegt, setzen die Forscher auf dem Feld der nachwachsenden Rohstoffe verstärkt auf übergreifende Forschungs- und Entwicklungsarbeit.

Biodiesel: Für die Umwelt so gefährlich wie Salatöl

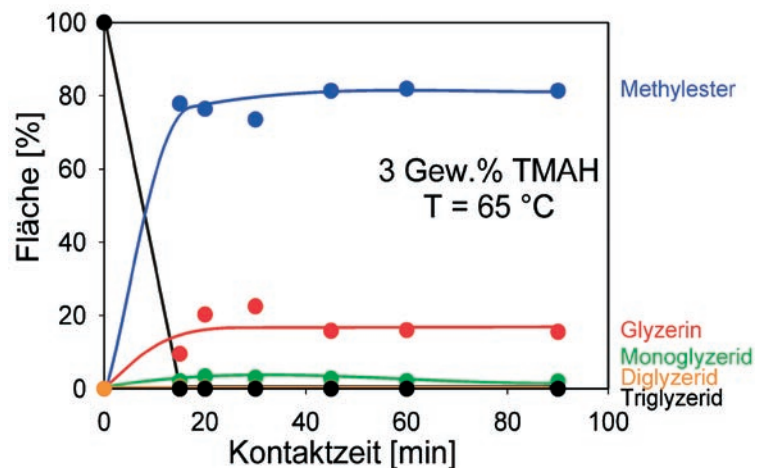
Für den Biodiesel spricht die umweltverträgliche Verbrennung, bei der nicht mehr Kohlendioxid freigesetzt wird, als beim Wachstum in den Pflanzen gespeichert wurde. Zudem enthalten die Abgase kaum Schwefel (0,001 Prozent gegenüber 0,04 Prozent beim fossilen Diesel), der u.a. für sauren Regen verantwortlich ist. Die insgesamt positive Abgasbilanz bezogen auf Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, unverbrannte Kohlenwasserstoffe und Rußpartikel, aber auch die hohe natürliche Eigenschmierfähigkeit, machen Biodiesel zu einem attraktiven Produkt. Biodiesel ist so gefährlich wie Salatöl, in Frankreich ist er sogar als Lebensmittel eingestuft. All das ist Grund genug für die Europäische Union, 20 Prozent der herkömmlichen Kraftstoffe bis zum Jahr 2020 durch alternative Kraftstoffe ersetzen zu wollen.

Dieser Habenseite stehen in der Ökobilanz des Biodiesels der Einsatz von Dünger und Pflanzenschutzmit-



Abb. 2: Vom Traktor direkt in die Bioraffinerie: Was heraus kommt, fließt in den stofflichen (Chemikalien, Kunststoffe) oder energetischen Produktzweig.

Abb. 3:
„Der“ Katalysator für die Biodiesel-Synthese: Unter 40 geprüften Aminen erwies sich eine 25prozentige Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) in Methanol als bester Katalysator. Er zeigte die höchste Umsatzrate in kurzer Zeit und nur einem Reaktionsschritt (Öl zu Methanol zu TMAH = 72 Gew.% zu 25 Gew.% zu 3 Gew.%).



teln im Acker- und Pflanzenbau gegenüber. Zudem sind die Kosten der Bioraffinerie heute noch erheblich. So wurde Biokraftstoff für den Kunden erst mit Wegfall der Mineralölsteuer für diese Treibstoffe im Januar 2004 interessant.

Am Bochumer Lehrstuhl arbeiten wir daran, den Prozess der Biodieselproduktion (s. Info) wirtschaftlicher zu machen. Neue Katalysatoren rücken dieses Ziel in greifbare Nähe, denn sie beschleunigen die Reaktion und reduzieren die zeit- und kostenin-

tensiven Reinigungsschritte der Produkte. Über sechs Jahre hinweg haben wir in Kooperation mit Prof. Dr. Siegfried Peter von der Universität Erlangen rund 40 verschiedene Verbindungen aus der großen Gruppe der Amine auf ihre Eignung als Kataly-



info

Was ist Biodiesel und wie wird er hergestellt?

Biodiesel besteht im Vergleich zum Erdölderivat (Mischung reiner Kohlenwasserstoffe) aus längererkettigen Fettsäuren, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten. Im Biodiesel liegen somit einige Kohlenstoffatome in oxidierter Form vor, was den Brennwert im Vergleich zum herkömmlichen Diesel etwas verringert, dafür aber interessante Möglichkeiten für den stofflichen Produktionszweig im Bioraffinerie-Konzept bietet.

In Deutschland wird das Pflanzenöl für den Biodiesel größtenteils aus Rapsamen gewonnen, seltener aus Sonnenblumenkernen oder Sojabohnen. Dabei wird das Pflanzenöl (hier Triglycerid) – chemisch gesehen ein Glycerin (dreiwertiger Alkohol), das mit jeweils drei gleichen oder auch verschiedenen Fettsäureresten durch eine Esterbindung verknüpft ist – durch Zugabe von Methanol umgeestert: Das heißt, die drei Fettsäurereste vom Triglycerid werden abgespalten und verbinden sich anschließend mit jeweils einem einwertigen Alkohol (hier Methanol) zu Biodiesel (Fettsäuremethylester). Dadurch sinkt der Schmelzpunkt im Vergleich zu Pflanzenöl soweit ab, dass ein auch im Winter gebrauchsfähiger Treibstoff entsteht.

Es handelt sich dabei um eine chemische Gleichgewichtsreaktion, die sich unter bestimmten Bedingungen in die eine oder andere Richtung (Ausgangsstoffe oder

Endstoffe/Produkte) verschieben lässt. Da die Reaktion sehr langsam verläuft, wird sie durch einen Katalysator, herkömmlich meist Kalium- oder Natriumhydroxid in Methanol gemischt, beschleunigt.

Durch eine niedrige Glycerin-, aber hohe Methanol-Konzentration sowie hohe Temperaturen und möglichst viel Katalysator lässt sich die Reaktion in Richtung Produktseite verschieben. Aus Kosten- und Sicherheitsgründen läuft die Reaktion meist unter Normaldruck und bei eingeschränkter Zugabe des Katalysators ab, weil dieser den Anteil an Alkali-Ionen und damit die für die Produktreinigung ungünstige Seifenbildung erhöht. Im Gegensatz zum Biodiesel ist Gly-

cerin polar und wasserlöslich: Seine Moleküle wirken aufgrund der entgegengesetzt verteilten elektrischen Ladungen wie Mini-Magnete und haben eine hohe Affinität zu allen anderen polaren Verbindungen. Daher sammeln sich im Glycerin Methanol, Wasser, Seife, anorganische Salze und polare organische Verbindungen an. Allein der Anteil der Seife im Biodiesel liegt zwischen 8 bis 35 Prozent.

Bei guter Prozessführung und vorgereinigtem Pflanzenöl kann der Output an Biodiesel sogar etwas über dem Input an Triglycerid liegen, zusätzlich liefert das Pflanzenöl das Nebenprodukt Glycerin mit einem Anteil von etwa 10 Prozent am Triglycerid.

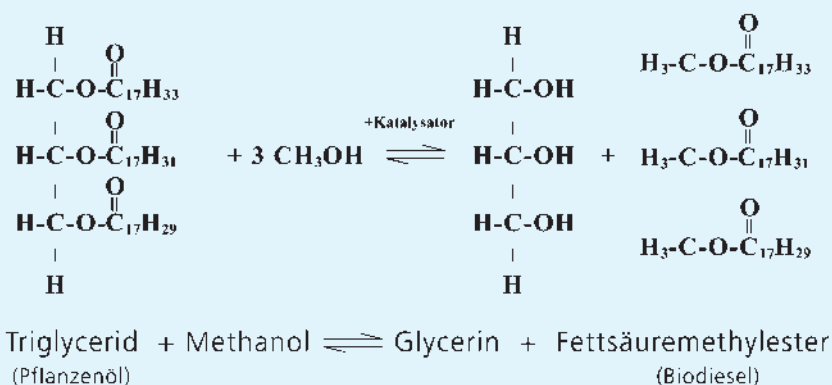




Abb. 4: Was in Bochum und Erlangen im Forschungslabor funktionierte, hat die dänische Firma DAKA inzwischen erfolgreich in den Industriemaßstab umgesetzt: Eine Biodieselfabrik mit einer Kapazität von einer Tonne pro Stunde.

satoren bei der Synthese von Biodiesel geprüft. Dabei haben wir neben Rapsöl auch Sonnenblumenöl, Kokosnussöl, Schweine- und benutztes Frittierfett in die Untersuchungen einbezogen. Besonders wichtig war uns das Phasenverhalten des Gemischs aus Glycerin, Methylester und Methanol bei der Biodieselfabrikation (s. Info, S. 8). Denn je schneller und besser sich die Phasen voneinander trennen lassen, umso schneller und einfacher können sie weiterverarbeitet werden. Das spart Zeit, stark wasserverbrauchende Reinigungsschritte, somit Geld und schont zudem die Umwelt.

Schnelle Phasentrennung spart Zeit, Wasser und Geld

Ein Katalysator stellte sich als besonders effektiv heraus: Die höchste Umsetzungsrate in recht kurzer Zeit und in nur einem Reaktionsschritt erreichten wir mit einer 25prozentigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) in Methanol. Die Phasen trennen sich innerhalb weniger Sekunden bis Minuten voneinander (Abb. 3). Zudem bildet sich keine Seife, wodurch das Glycerin – ohne das sonst nötige sog. Ausschütteln mit Wasser – leicht durch Destillation vom Methanolüberschuss befreit werden kann.

Das ist ein beachtlicher Vorteil im Vergleich zu den herkömmlichen Natrium- bzw. Kalium-basierten Katalysatoren, die einen zweistufigen Re-

aktionsschritt erfordern, an den sich dann noch die Entfernung des Glycerins und weitere Produktreinigungsschritte anschließen. Mit dieser Technologie können wir Biodiesel wieder ein Stück weit konkurrenzfähig mit seinem fossilen Pendant machen.

Vom Labor- zum Industriemaßstab

Gemeinsam mit Kollegen aus Dänemark wird nun das, was in Bochum und Erlangen im Kleinen funktioniert, auf einen größeren Maßstab übertragen. In der Nähe des dänischen Städtchens Losning betreibt die Firma DAKA erfolgreich eine Anlage

zur Biodieselfabrikation mit einer Kapazität von 1 t/h. (Abb. 4).

Zudem nutzen wir die Bioraffinerie nicht nur energetisch um Biodiesel herzustellen, sondern auch stofflich. Dazu hängen wir dem zuvor beschriebenen Prozess einfach einen Hydrierungsschritt und eine Umesterung (Abb. 5, s. auch Info 1) an und erhalten aus den gleichen Fetten und Ölen, die wir schon beim Biodieselfabrikationsprozess genutzt haben, Wachs – einen Ausgangsstoff für die weitere chemische Verarbeitung. Den Schritt zur Hydrierung hat die Firma Harrod-Research in Schweden vollzogen. Am Bochumer Lehrstuhl wurde die entsprechende Versuchsanlage verfahrenstech-

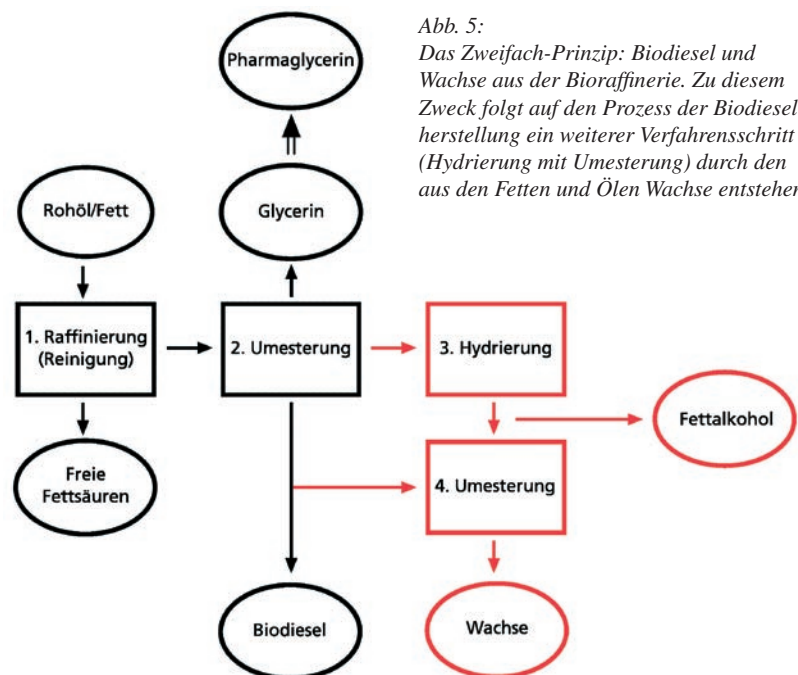


Abb. 5: Das Zweifach-Prinzip: Biodiesel und Wachse aus der Bioraffinerie. Zu diesem Zweck folgt auf den Prozess der Biodieselfabrikation ein weiterer Verfahrensschritt (Hydrierung mit Umesterung) durch den aus den Fetten und Ölen Wachse entstehen.

nisch ausgelegt, für die wir zuvor die thermo- und fluiddynamischen Daten ermittelt hatten (s. Abb. 6).

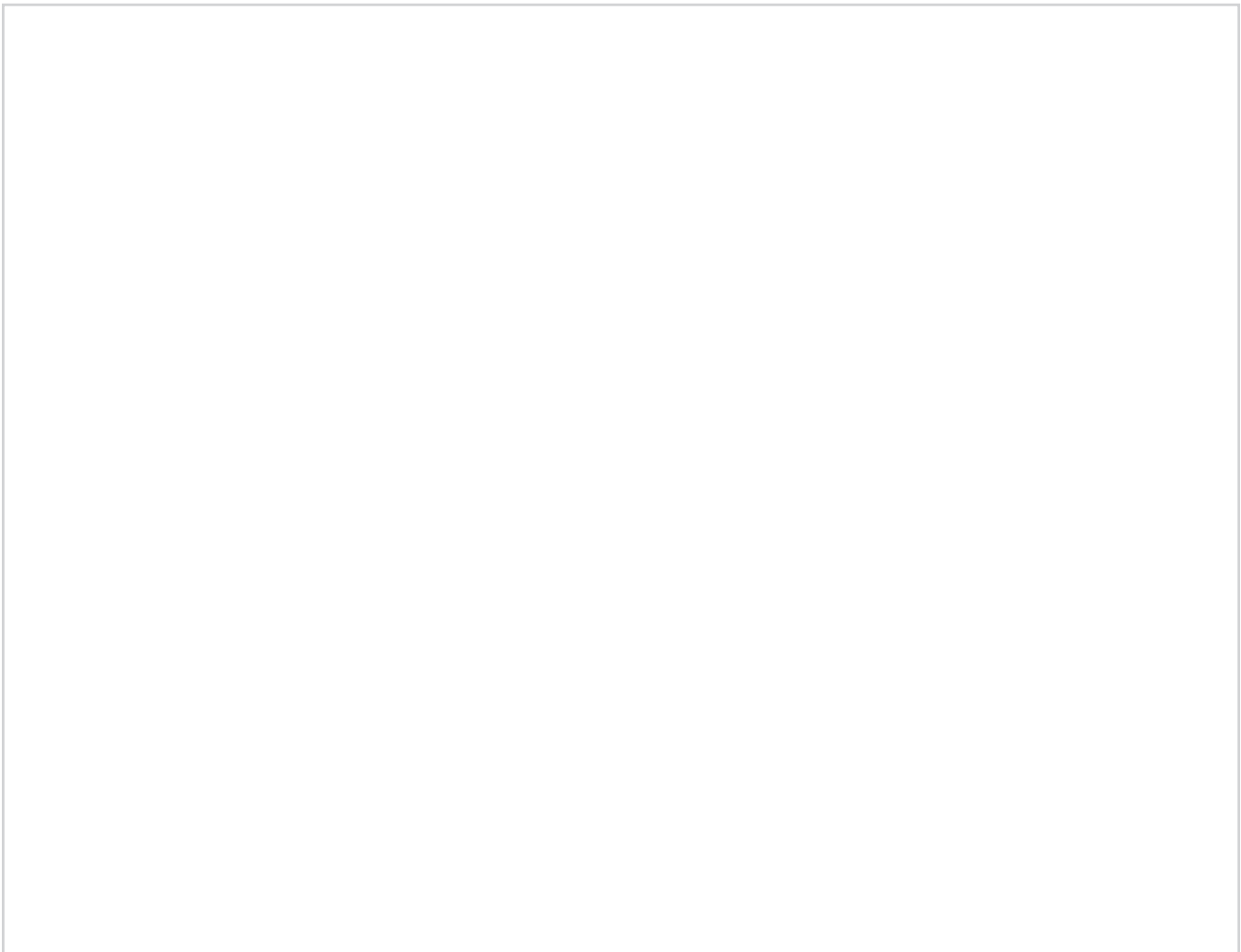
Wachse: Stoffe mit vielen Möglichkeiten

Schon der Blick ins Lexikon lässt auf die wirtschaftliche Bedeutung der Wachse schließen: Der Begriff „Wachs“ stammt aus der Warenkunde und bezeichnet Stoffe, die bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, jedoch nicht glasartig, über 40°C ohne Zersetzung schmelzend, schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig dünnflüssig und nicht fadenziehend, stark temperaturabhängig in Konsistenz und Löslichkeit und unter leichtem Druck polierbar sind. So weitreichend die Eigenschaften der Wachse, so vielfältig



Abb. 6:
Die Harrod-Research, Schweden, hat „das Zweifach-Prinzip“ in die Praxis überführt. Bochumer Forscher haben die Versuchsanlage zuvor verfahrenstechnisch ausgelegt. Derzeit liefert die Versuchsanlage zur Hydrierung 5 - 8 kg Fettalkohole.

Anzeige



sind ihre Anwendungen. Daher ist das Spektrum der Industriezweige, die Wachse verwenden, äußerst breit: Es reicht von der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie über Kunststoff, Lack- und Druckfarbenindustrie bis zur Landwirtschafts-, Lebens- und Pflegemittelindustrie. Weltweit werden jährlich ca. 3,4 Mio. Tonnen Wachs verbraucht.

Auf eine weitere Produktlinie künftiger Bioraffinerien haben sich die Forscher am Oberhausener Fraunhofer-Institut spezialisiert. Dabei geht es um die große Palette biologisch basierter Kunststoffe, die Produkte aus fast allen Lebensbereichen ersetzen sollen, die bislang etwa aus Polyethylen oder Polystyrol bestehen. Seit 1998 kooperieren das UM-



Abb. 7:
Was hier wie Plastik aussieht, besteht aus rein pflanzlichen Grundstoffen - der Stuhl, spritzgegossen aus flüssigem Holz.

SICHT-Geschäftsfeld „Nachwachsende Rohstoffe“, die FKUR Kunststoff GmbH, Willich, und die Loick AG für nachwachsende Rohstoffe, Dorsten, bei der Entwicklung praxistauglicher Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen.

Im Verlauf dieser Forschungs- und Entwicklungs-Partnerschaft entstand auch eine Werkstoffrezeptur für Becher, Teller und Bestecke. Wer diese benutzt, braucht nach der Grillparty

nicht mehr zu spülen, sondern kann sie samt Essensresten und Mülltüte in den Biomüll oder auf den Kompost werfen, wo sie biologisch abgebaut werden. Bei der Entwicklung des Granulats mit dem Namen Biograde 300A setzten die Forscher auf Cellulose, die Gerüstsubstanz von Pflanzen, die sich mit Gips gebunden bereits als Dämmstoff und in Verbindung mit Teer und Bitumen als Abdichtungsmaterial bewährt hat. Inzwischen ist die Werkstoffrezeptur patentiert, das umweltfreundliche Einwegbesteck in den Markt eingeführt. Aber auch langlebige hochfunktionale Produkte, wie z.B. der Stuhl für die Terrasse, können schon heute überwiegend aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden (Abb. 7).

Patentierete Werkstoffrezeptur

Und damit der Nachwuchs früh genug an die natürlichen Produkte herangeführt wird, versorgt Unternehmer Hubert Loick nicht nur partyfreudige Spülmuffel mit dem Besteck aus Biograde 300A, sondern die Kleinsten mit dem Spielzeug »Playmais« auf Basis von Mais und Wasser. Aus den mit Lebensmittelfarbe fröhlich bunt gefärbten zylinderförmigen Bausteinen aus Mais lassen sich durch einfaches Anfeuchten und Aneinanderkleben die phantasievollsten Bauwerke kreieren (Abb. 8).

Abb.8:
Einfach anfeuchten und schon kleben die bunt gefärbten zylinderförmigen Bausteine aneinander – anknabbern erlaubt!



Das vergleichsweise einfache Grundkonzept einer Bioraffinerie lässt sich am Beispiel einer integrierten Produktion von Energie, Wärme und Wertstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen erläutern. Am Standort Dorsten stellt die Loick AG aus am Hof anfallender Gülle, Pflanzen und organischen Reststoffen Biogas her. Daraus wird Strom gewonnen und in das öffentliche Netz eingespeist. Die dabei freigesetzte Wärme wird nicht einfach an die Umwelt abgegeben, sondern für die Produktion biologisch abbaubarer Produkte genutzt. Ein weiterer Verfahrensschritt wandelt den Wärmeüberschuss während des Sommers in Kälte um und sorgt so etwa im Stall für ein angenehmes Klima.

Integriertes Konzept liefert Energie, Wärme und Wertstoffe

Die Rohstoffe für die Produkte aus dieser Kleinst-Bioraffinerie, wie beispielsweise der Mais, werden auf den umgebenden Feldern angebaut und die wiederum werden mit dem ausgefaulten Substrat aus der Biogasan-

lage gedüngt – ein perfekter Kreislauf. Dieses integrierte Konzept wurde in enger Kooperation zwischen der Loick Gruppe und den Wissenschaftlern von Fraunhofer UMSICHT entwickelt und umgesetzt. Wir stehen vor der Herausforderung, Prozesse in Bioraffinerien ähnlich optimal miteinander zu vernetzen.

Das Konzept „Bioraffinerie“ bewegt international Unternehmer und Forscher, denn es gibt bei fast allen Prozessschritten (Umwandlung, Aufbereitung) teils noch erheblichen Innovationsbedarf. Doch auch Fragen nach sinnvollen Eingangsstoffen aus der Fülle des pflanzlichen Spektrums und profitablen Produkten sind erst ansatzweise bearbeitet. Weil Pflanzen von vornherein mehr Sauerstoff enthalten als petrochemische Rohstoffe, eignen sie sich z.B. gut für sehr sauerstoffhaltige Produkte, wie Carbonsäuren. Je spezifischer und konzentrierter die Wertstoffe bereits in der Pflanze vorliegen, desto geringer ist der Aufwand in der Bioraffinerie, was Umwandlung und Aufarbeitung betrifft. Während die Entwicklung der Bioraffinerie in Deutschland und Eu-

ropa noch am Anfang steht, rechnen Experten in den USA damit, dass bis 2020 ein Viertel der mineralölbasierten Grundstoffe und 10 Prozent der Öle und Kraftstoffe durch Bioraffinerie-Technologien produziert werden. Lassen wir den technologischen Zug in Deutschland nicht abfahren! Die Bioraffinerie hat das Potenzial, wirtschaftliche Dynamik, Klimaschutz, Nachhaltigkeit und Lebensqualität positiv zu beeinflussen – und das wäre dann wirklich „Bio – raffiniert“.

Anzeige

