

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES
BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT

Forschungsbericht 200 66 302
UBA-FB 000455



**Implementationsstudie zur
biotechnologischen Produktion
von Biopolymeren unter Einsatz
digitaler Modelle auf der Basis
nachwachsender Rohstoffe und
organischer Abfälle**

von

Dr. Karl-Michael Meiß (Projektleiter)

und

Dr. Wolfgang Eisenberg

Dipl.-Ing. Marion Gustrau-Wissing

Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V., Leipzig

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Diese TEXTE-Veröffentlichung kann bezogen werden bei

Vorauszahlung von 10,00 €

durch Post- bzw. Banküberweisung,
Verrechnungsscheck oder Zahlkarte auf das

Konto Nummer 4327 65 - 104 bei der
Postbank Berlin (BLZ 10010010)
Fa. Werbung und Vertrieb,
Ahornstraße 1-2,
10787 Berlin

Parallel zur Überweisung richten Sie bitte
eine schriftliche Bestellung mit Nennung
der **Texte-Nummer** sowie des **Namens**
und der **Anschrift des Bestellers** an die
Firma Werbung und Vertrieb.

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr
für die Richtigkeit, die Genauigkeit und
Vollständigkeit der Angaben sowie für
die Beachtung privater Rechte Dritter.
Die in der Studie geäußerten Ansichten
und Meinungen müssen nicht mit denen des
Herausgebers übereinstimmen.

Herausgeber: Umweltbundesamt
Postfach 33 00 22
14191 Berlin
Tel.: 030/8903-0
Telex: 183 756
Telefax: 030/8903 2285
Internet: <http://www.umweltbundesamt.de>

Redaktion: Fachgebiet III 1.1 (M)
Dr. Wolfgang Dubbert

Berlin, Juni 2003

Berichts-Kennblatt

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren - unter Einsatz digitaler Modelle auf der Basis nachwachsender Rohstoffe und organischer Abfälle		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Dr. Meiß, Karl-Michael Dr. Eisenberg, Wolfgang Gustrau-Wissing, Marion		8. Abschlussdatum 31.12.2001
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V. Thaerstr. 34 04129 Leipzig		9. Veröffentlichungsdatum August 2002
		10. UFOPLAN-Nr. 200 66 302
		11. Seitenzahl 178
		12. Literaturangaben 140
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt, Postfach 33 00 22, 14191 Berlin		13. Tabellen und Diagramme 26
		14. Abbildungen 58
		15. Zusätzliche Angaben Eine anschließende Feinmodellierung ist dringend erforderlich.
16. Zusammenfassung Die Studie analysiert die fermentative Herstellung von Polyhydroxybuttersäure (PHB) (ein Ausgangsmaterial für Bio-Kunststoffe) durch Kopplung bekannter Verfahren und gängiger Technik unter der Bedingung ökonomischer Machbarkeit und ökologischer Verträglichkeit. Beweismittel sind die Stoff- und Energiebilanzen sowie die erreichte Zielgröße von 1,28 €/kg PHB. In Teilschritten sind einzelne Verfahrensstufen modelliert, wie bspw. im „Modell des virtuellen Mikroorganismus“. Durch Integration in AweSim entsteht ein dynamisches Simulationstool, das die Herstellung von PHB bis zum Granulat nachbildet. PHB kann, bedingt durch seine Eigenschaften, in bestimmten Anwendungen Polypropylen und PVC-Hart ersetzen. Ausgangsstoffe sind organische „Rohstoffe“ oder Wertstoffe: Methan als Substrat wird bspw. aus landwirtschaftlichen Abfällen in einer Biogasanlage gewonnen. Am fertigen Modell können verschiedene Szenarien getestet werden, deren Ergebnisse in einem Anschlussprojekt substantiiert und zu einem Entscheidungsunterstützungsmodell entwickelt werden müssen.		
17. Schlagwörter Biotechnologie, Polyhydroxybuttersäure (PHB), Fermentation, Extraktion, Modellierung, Simulation, Anlagenkonzept		
18. Preis	19.	20.

Report Cover Sheet

1. Report No. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Implementation concept for biotechnological production of biopolymers - under employment of digital models based on renewable resources and organic wastes		
5. Autor(s), Family Name(s), First Name(s) Dr. Meiß, Karl-Michael Dr. Eisenberg, Wolfgang Gustrau-Wissing, Marion		8. Report Date 31.12.2001
6. Performing Organisation (Name, Address) Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V. Thaerstr. 34 04129 Leipzig		9. Publication Date August 2002
		10. UFOPLAN-Ref. No. 200 66 302
		11. No. of Pages 178
		12. No. of Reference 140
7. Funding Agency (Name, Address) Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency) Postfach 33 00 22, 14191 Berlin		13. No. of Tables, Diagrams 26
		14. No. of Figures 58
		15. Supplementary Notes A fine tuned model is urgently necessary.
16. Abstract The study analyses the biotechnological production of poly(3-hydroxybutyrate) [PHB] (a raw-material for bioplastics) combined with well-known procedures and current technology under conditions of economic feasibility and ecological compatibility. Evidences are the material- and energy-balances as soon as the desired price of 1,28 €/kg PHB. Stepwise single procedures have modelled as e.g. the "model of the virtual microorganism". Through integration in AweSim a dynamic simulation tool is generated, that mirrored the manufacture of PHB up to the granulates. It is possible to replace Polypropylene and PVC (hard) because attributes ranges of PHB. Raw materials are organic "sources" or "value" substances: methane as substratum produces by e.g. agricultural wastes in a biogas plant. In use of final model most diverse scenarios can be tried out, which must be concretised in a follow-up project and must developed as a decision-support-model.		
17. Keywords Biotechnology, poly(3-hydroxybutyrate) [PHB], fermentation, extraction, model, simulation, system concept to the production of PHB		
18. Price	19.	20.

Danksagung

Diese Studie entstand durch Förderung des Umweltbundesamtes. Die Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V. (ASG) möchte sich in diesem Zusammenhang vor allem bei Dr. W. Dubbert, (FG III, 1.1. „Grundsatzfragen Technik, Biotechnologie, Stoffflüsse, Investitionsprogramm“) bedanken.

Weiterhin gilt der Dank Dr. M. Mieschendahl, der externen Arbeitsgruppe der ASG (u.a. Prof. Dr. B. Michel, G. Otto, H.-J. Otto, Dr. U. Renner, Dr. C. Winkler, M. Wolff), Dr. St. Fränzle und den vielen Institutionen, mit denen die ASG-Projektgruppe intensive anregende Diskussionen geführt hat. Insbesondere aufschlussreich waren die Diskussionen mit Prof. Dr. W. Babel und Dr. W.-D. Grossmann.

Für die Hilfe bei der redaktionellen Überarbeitung bedanken wir uns bei G. Fränzle.

Inhaltsverzeichnis

1	Prolog.....	16
2	Einleitung, Ziel und Gegenstand	16
3	Methodisches Herangehen	18
3.1	DATENHANDLING.....	19
3.2	MODELLIERUNG.....	19
4	Funktionalüberblick Gesamtanlage.....	20
5	Biopolymere vs. petrochemische Kunststoffe.....	22
5.1	BIOLOGISCH ABBAUBARE WERKSTOFFE	23
5.2	PETROCHEMISCHE KUNSTSTOFFE.....	25
5.3	CHARAKTERISTIK DER POLYHYDROXYFETTSÄUREN	26
5.3.1	Struktur	27
5.3.2	Herkunft/Stoffwechselwege	27
5.4	EIGENSCHAFTEN DER PHB	29
5.4.1	Vergleich der Eigenschaften mit petrochemischen Kunststoffen.....	31
5.4.2	Werkstoffeigenschaften für potentielle Endprodukte: PP vs. PHB.....	31
5.4.3	Werkstoffeigenschaften für potentielle Endprodukte: PVC vs. PHB	32
6	Poly Lactid Acid (PLA)	33
7	Aktueller Stand der PHB-Herstellung.....	34
7.1	VERFAHRENSTECHNISCHER STAND.....	34
7.2	PHB AUS TRANSGENEN PFLANZEN	35
7.3	PREISE UNTERSCHIEDLICHER HERKÜNFTE	36
7.3.1	Vergleich des Herstellungspreises und Verwertungs- bzw. Entsorgungspreises von PHB und PP.....	37
7.3.2	Ableitung des Herstellungspreises von PHF aus der Literatur	38
7.4	MENGEN, VERFÜGBARKEIT.....	39

8	Prototypisches Anlagendesign.....	40
8.1	BIOGAS: ROHSTOFF UND SUBSTRAT FERMENTATIVER PHB-HERSTELLUNG.....	43
8.1.1	Überblick über die Biogasgewinnung	43
8.1.2	Beispieldaten zur Verfügbarkeit.....	45
8.1.3	Kosten des Rohstoffs Methan aus Biogas.....	48
8.2	DIE FERMENTATION	48
8.2.1	Datenbeschaffung und der Umgang mit Inkonsistenzen.....	52
8.2.2	Das Modell der PHB-Fermentation.....	53
8.2.3	Ergebnis der dynamischen Modellierung.....	58
8.3	DIE AUFARBEITUNG VON PHB.....	58
8.3.1	Die Lösungsmittelextraktion.....	61
8.3.1.1	Datenmaterial und dessen Strukturierung.....	63
8.3.1.2	Wissenschaftlich-technische Grundlagen	65
8.3.1.2.1	Die Nernstverteilung	65
8.3.1.2.2	Korrekturformel	66
8.3.1.3	Anwendung der Korrekturformel.....	67
8.3.1.3.1	Anwendung der Formeln zur Auswertung unvollständiger Tabellen....	69
8.3.1.3.2	Modellierung mit Diffusionsgleichung und Stofftransportmodell.....	71
8.3.2	Andere Varianten der Aufarbeitung.....	73
8.3.2.1	Der enzymatische Zellaufschluss	73
8.3.2.2	Zellaufschluss mit erhöhtem Druck.....	75
8.3.2.3	Verpressung ohne Extraktion der PHB	76
8.3.3	Ausblick für den Bereich der Extraktion.....	77
8.3.3.1	Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung als Modellgleichung	77
8.3.3.2	Erweiterte Nernstformel.....	79
8.3.3.3	Weitere mögliche „Optimierung“ der Lösungsmittelextraktion	80
8.3.3.4	Modifikationen des Trocknungsprozesses	83
9	Logistisches Konzept zur Reduzierung von Kostentreibern	83
9.1	DIE ANALYSE PRODUKTIVER SYSTEME AUS DER SICHT DER PRODUKTION	84
9.2	DIE FERMENTATIVE HERSTELLUNG VON BIOKUNSTSTOFFEN (PHB).....	84
9.3	KLASSIFIKATION PRODUKTIVER SYSTEME	86

10	Stoff- und Energiebilanzen	91
10.1	SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER STOFF- UND ENERGIE- NETZWERKE	92
10.2	GASBILANZ VON DER BIOGASERZEUGUNG BIS ZUR VERBRENNUNG.....	94
10.3	WASSERBILANZ FÜR FERMENTATION UND SEPARATION	97
10.4	ENERGIEBILANZ VON DER BIOGASERZEUGUNG BIS ZUR VERBRENNUNG.....	99
10.4.1	Energie der Biogasanlage einschließlich CO ₂ - Wäsche und Kompression ...	100
10.4.2	Energie im Fermentationsprozess	101
10.4.3	Energie im Blockheizkraftwerk	102
10.5	ENERGIE- UND MASSEN- BILANZ IN DER EXTRAKTION.....	102
10.5.1	Massenbilanz für den Wertstoff PHB	103
10.5.2	Energie- und Wärmebilanz.....	103
10.5.3	Diskontinuierliche Mehrstufenextraktion (n- fach-Extraktion)	105
11	Vergleichende Betrachtungen zum Primärenergiebedarf und der CO ₂ - Emission	105
11.1	ABSCHÄTZENDE UMWELTBEEINFLUSSUNG FÜR PHF - DATENAUSGANGSLAGE.....	106
11.1.1	Variantenbetrachtung	111
11.1.1.1	Variante 1: Enzymatische Aufarbeitung und Einsatz eines Tauchstrahlfermenters.....	111
11.1.1.2	Variante 2: Ausgangsstoff ist Methan aus organischen Rohstoffen	112
11.2	ABFALLMANAGEMENT: PRIMÄRENERGIEBEDARF UND CO ₂ -EMISSION BEI VERSCHIEDENEN ENTSORGUNGSWEGEN	115
11.3	DIE HERSTELLUNG VON (BIO)-KUNSTSTOFF UND DER BEDARF AN ENERGIE NACH GERNGROß	116
11.4	SCHÄTZUNG DES PROZESSENERGIEBEDARFS FÜR DEN PROTOTYP	118
12	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung: Erlös- und Kostensituation	120
12.1	TECHNOLOGISCHES POTENTIAL ZUR OPTIMIERUNG.....	120
12.2	WIRTSCHAFTLICHE BZW. WIRTSCHAFTSPOLITISCHE EINFLÜSSE.....	121
12.3	ÜBERSCHLAGSBERECHNUNG DER KOSTEN FÜR DIE PHB-PRODUKTION.....	121
12.3.1	Investitionskosten und Abschreibungen.....	122
12.3.2	Betriebskosten.....	123

12.3.3	Verstromungserlös	126
12.3.4	Amortisationsdauer	126
12.4	ZUSAMMENSTELLUNG DER HERSTELLUNGSKOSTEN	127
12.5	SZENARIENPLAN – TESTEN VON VERSCHIEDENEN VERÄNDERTEN PARAMETERN	128
12.5.1	Entwicklung des Zwischenszenario 2	130
12.5.2	Vergleich des Zwischenszenario 2 mit der Basisvariante	133
12.6	BETRACHTUNG VON GRENZFÄLLEN:.....	133
12.7	ZUSAMMENFASSUNG.....	136
13	Rohstoff- und Zielmarkt.....	137
14	Zusammenfassung	141
15	Anhang.....	147

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema der Gesamtanlage	21
Abbildung 2: Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW) - Grobübersicht.....	23
Abbildung 3: Molekülstruktur von PHB bzw. PHV	27
Abbildung 4: Biosynthese von PHF: „ <i>Alcaligenes eutrophus</i> -Weg“	28
Abbildung 5: Biosynthese von PHF: „ <i>Rhodospirillum rubrum</i> -Weg“	29
Abbildung 6: Eigenschaftsvergleich PHB/Biopol und PP	32
Abbildung 7: Vergleich PHV mit PVC	32
Abbildung 8: Vergleich der Eigenschaften von PHB und PLA	33
Abbildung 9: Preisvergleich	36
Abbildung 10: Vergleich des um die Verwertung bzw. Entsorgung „korrigierten“ Preises von PP und PHB	38
Abbildung 11: Trend der Preisentwicklung	39
Abbildung 12: Prototyp einer Pilotanlage 3x20 m ³ Fermenter mit einer Lösungsmittelextraktion.....	41
Abbildung 13: Biogasanlage mit angeschlossenem Blockheizkraftwerk im Überblick.....	44
Abbildung 14: Ausschnitt aus Biogasstandortkarte (Sachsen).....	47
Abbildung 15: Modifizierter Tauchstrahlfermenter nach Biotechnikum Böhlen	49
Abbildung 16: Fermentationsprozess 1. Stufe (Wachstumsphase).....	50
Abbildung 17: Fermentationsprozess 2. Stufe (Produktbildung).....	51
Abbildung 18: Netzwerk (exemplarisch und ohne Modul Biogaserzeugung und Extraktion).....	55
Abbildung 19: Produktisolierung I.....	59
Abbildung 20: Produktisolierung II.....	60
Abbildung 21: Preprocessing zur Extraktion	61
Abbildung 22: Schematischer Ablauf der Lösungsmittelextraktion	62
Abbildung 23 :Graphische Darstellung der Laborwerte versus simulierte Werte	69
Abbildung 24: Enzymatische Extraktion (Beispiel).....	74
Abbildung 25: Lösungsmittelverbrauch und Gesamt-Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Extraktionsstufenzahl.....	81
Abbildung 26: Die Lösungsmittelextraktion (Beispiel)	82
Abbildung 27: Verfahrensarten von Produktionsvorgängen.....	87
Abbildung 28: Organisationsformen der Fertigung	88
Abbildung 29: Fertigungstypen in der Produktion.....	89
Abbildung 30: Andere Merkmale des Transformationsvorganges.....	89
Abbildung 31: Standorte von Biogasanlagen in Sachsen.....	91
Abbildung 32: Abbildung ausgewählter Stoff- und Energienetzwerke der konzipierten Gesamtanlage.....	93
Abbildung 33: Gasbilanz, Angaben in [kg/h]	95
Abbildung 34: Wasserströme im Fermentationsprozess und der nachfolgenden Aufarbeitung in [kg/h].....	97
Abbildung 35: Abschätzende Energiebilanz in [kW]	100

Abbildung 36: Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS	109
Abbildung 37: GWP für PHF im Vergleich zu HDPE und PE.....	110
Abbildung 38: Variante 1: Korrigierter Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS:.....	111
Abbildung 39: Variante 1: Korrigierte CO ₂ -Emission für PHF im Vergleich zu HDPE und PS.....	112
Abbildung 40: Variante 2: Korrigierter Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS	113
Abbildung 41: Variante 2: Korrigierte CO ₂ -Emission für PHF im Vergleich zu HDPE und PS.....	114
Abbildung 42: Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt bei der Abfallbeseitigung.....	115
Abbildung 43: Eingesetzte fossile Energie zur Herstellung von je 1 kg Kunststoff	117
Abbildung 44: Prozessenergiebedarf für die PHB-Erzeugung auf der Basis von Methan aus organischen Rohstoffen im Vergleich zu PHF aus Glucose und fossilem Methan sowie PE.....	119
Abbildung 45: Kostenanteile für die konzipierte Anlage in der Basisvariante	128
Abbildung 46: Zusammenhang zwischen PHB-Gehalt und Gesamtpreis	131
Abbildung 47: Kostenanteile einer möglichen Anlage (Zwischenszenario 2)	132
Abbildung 48: Zusammenhang von PHB-Menge pro Jahr und Investitionskosten	134
Abbildung 49: Zusammenhang zwischen PHB-Menge pro Jahr und Gesamtpreis	134
Abbildung 50: Zusammenhang von Auszehrgrad des Methan und der benötigten Biogasmenge.....	135
Abbildung 51: Zusammenhang von Auszehrgrad des Methan und dem Gesamtpreis	136
Abbildung 52: Mengenfließschema 1. Stufe (Teil 1).....	147
Abbildung 53: Fortsetzung Mengenfließschema 2. Stufe (Teil 2)	148
Abbildung 54: Fortsetzung Mengenfließschema Verbrennung, Aufarbeitung (Teil 3).....	149
Abbildung 55: Bilanzen aus Mengenfließschema	150
Abbildung 56: Auszug aus Grundtabelle Fermentation	151
Abbildung 57: Auszug aus der Berechnung mit dem LP -Tableau	152
Abbildung 58: Auszug aus dem Excel-Modell.....	161

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von PHB, PHV (Biopol) vs. PP und PVC	31
Tabelle 2: Auszug der Rohdaten (Master 1)	63
Tabelle 3: Auszug aus Tabelle Master 2	64
Tabelle 4: Auszug aus Tabelle Master 2	64
Tabelle 5 :Vergleich von Labordaten mit den simulierten Werten	68
Tabelle 6 : Vergleich der Labordaten mit den simulierten Daten.....	72
Tabelle 7: Geschätztes Biogasaufkommen in Sachsen.....	90
Tabelle 8: Ausgewählte Kenngrößen der PHF-Erzeugung unterteilt nach Produktlebensabschnitten.....	107
Tabelle 9: Ausgewählte Kenngrößen im Bereich der Entsorgung von PHF und der petrochemischen Kunststoffe HDPE und PS.....	108
Tabelle 10: Primärenergiebedarf und CO ₂ -Emission ausgewählter PHF und petrochemischer Kunststoffe.....	108
Tabelle 11: Prozessenergiebedarf für den Prototyp	118
Tabelle 12: Ausgewählte Kunststoffe und deren Primärenergiebedarf	118
Tabelle 13: Ausbeutebezogene Substratkosten für alternative Fermentationssubstrate	124
Tabelle 14: Zusammenstellung der Ermittlung der spezifischen Energiekosten für ausgewählte Prozesse.....	125
Tabelle 15: Szenarienplan und Ergebnisse	129
Tabelle 16: Szenario 1: Bedingungen und Ergebnisse.....	130
Tabelle 17: Vergleich der Basisvariante mit dem Zwischenszenario 2	133
Tabelle 18: Anwendungsbeispiele	140
Tabelle 19: Patentübersicht (Auszug): Gewinnung der PHB bzw. deren Copolymeren	153
Tabelle 20: Der Energiebilanz zugrunde liegenden Werte der Gesamtanlage in der Basisvariante.....	154
Tabelle 21: Überblick über das statische (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: festgelegte Parameter.....	155
Tabelle 22: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: festgelegte Parameter mit Berechnungen.....	156
Tabelle 23: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: Ergebnisse (Teil 1)	157
Tabelle 24: Fortsetzung Ergebnisse.....	158
Tabelle 25: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: Kostenzusammenstellung (Teil 1).....	159
Tabelle 26 Fortsetzung Kostenzusammenstellung.....	160

Abkürzungsverzeichnis

a	Verbrauchskoeffizient [g Substrat/g Produkt]
BTS	Biotrockenmasse (CTS+PHB)
BHKW	Blockheizkraftwerk
CoA	Coenzym A
CTS	Zelltrockenmasse, nicht PHB-haltig
GA-Förderung	Förderung der Gemeinschaftsaufgabe
Gew.-%	Kurzzeichen für Gewichtsprozent
GWP	<u>G</u> lobal <u>W</u> arming <u>P</u> otential (Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt)
HDPE	Hochdruckpolyethylen oder High Density Polyethylene
K*	Konstante der Nernstverteilung
LP	Lineare Programmierung
m(E)	Anteil des extrahierten Stoffes in der Extraktphase E
m(R)	im Raffinat (Rückstand) zurückgebliebener Anteil des zu extrahierenden Stoffes
m_{0BTS}	Masse der Biotrockensubstanz zum Zeitpunkt Null
m_{0PHB}	Masse der PHB zum Zeitpunkt Null
Masse-%	Kurzzeichen für Masseprozent
m_{nPHB}	Rest-PHB im Raffinat nach der n-ten Extraktionsstufe
h	Ausnutzungsgrad [%]
PET	Polyethylenterephthalat
PHB	Polyhydroxybuttersäure
PHF	Polyhydroxyfettsäure
PHV	Polyhydroxyvaleriansäure
PP	Polypropylen
$Pr_1 - Pr_2$	Produktivität in der Wachstums- bzw. Produktbildungsphase
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
rec.	recycelt
SZ	Szenario

TSF	Tauchstrahlfermenter
VF	Fermentervolumen
v_g/m_F	Begasungsrate
Vol.-%	Einheitenzeichen für Volumenprozent
Y	Ausbeutekoeffizient [g Produkt/g Substrat] ($Y = \frac{1}{a}$)
ZS	Zwischenszenario

Glossar

Adsorption	nicht-stöchiometrische Bindung hydrophiler Verbindungen mit speziellen Adsorberharzen
Aerob	In Anwesenheit von Sauerstoff
Anaerob	Unter Sauerstoffausschluss
Aufarbeitung	Gesamtheit der Verfahrensschritte zur qualitätserhaltenden Weiterverarbeitung der im Bioreaktor gewonnenen Produkte.
Batch-Prozess	Diskontinuierliches Verfahren
Boltzmann-Gleichung	umfassende kinetische Gleichung zur Beschreibung von Reaktions- und Transportprozessen
Chemischer Zellaufschluss	Zelldesintegration durch Laugen oder Säuren
Chromatographie	physikalisch-chemisches Trennverfahren von Gemischen aus gelösten oder gasförmigen Stoffen zwischen zwei nicht mischbaren Phasen
Dekompressionstechnik	Verfahren der Druck-Entspannung über einen Ventilsplatt
Destillation	Trennung eines homogenen Flüssigkeitsgemisches durch partielles Verdampfen mit anschließender Kondensation zur Anreicherung von Stoffkomponenten
Diafiltration	Teilchentransport durch den mit Druck betriebenen Filter
Diffusion	Teilchenbewegung infolge Konzentrationsausgleich der Stoffe
Elektrodialyse	Trennverfahren zur Entsalzung wässriger Lösungen nach Anlegen eines elektrischen Gleichspannungsfeldes
Elektrophorese	Trennverfahren – auch im elektrischen Gleichspannungsfeld - für geladene und echt oder kolloidal gelöste Teilchen
E-Modul	Werkstoffkonstante, Maß für die elastische Verformbarkeit
Enzymatischer Zellaufschluss	schonender Zellaufschluss mit Hilfe selektiver Enzyme

Enzyme	selektive und spezifische Biokatalysatoren
Erweiterte Nernstformel	Formel für die Gleichgewichtsverteilung unter Berücksichtigung der Dissoziation oder Assoziation des gelösten Stoffes in den beiden Gleichgewichtsphasen
Extraktphase	Aufnehmende Phase
Fällung	Konzentrierung von Stoffen aus Fermentationsüberständen und Extrakten
Filtration	Abtrennung oder Abscheidung eines Feststoffes aus einem Fluid mit einer für das Fluid durchlässigen Schicht (Filtermittel)
Flockung	Vergrößerung des Teilchendurchmessers durch Agglomeration von Einzelpartikeln oder Zellen durch ein Flockungshilfsmittel.
Gefriertrocknung (Sublimationstrocknung)	Form der Vakuumtrocknung mit dem direkten Übergang der gefrorenen Gutfeuchte aus dem festen in den gasförmigen Zustand
Glasübergangstemperatur	Temperatur, bei der ein ganz oder teilweise amorphes Polymer vom flüssigen oder flexiblen in den hartelastischen oder spröden Zustand übergeht.
Immobilisierung der Enzyme	Fixierung der Enzyme auf geeignete Trägermaterialien oder deren Verkapselung mit Membranen
Kavitor	Rührer, bei dem durch die Beschleunigung der flüssigen Rührerumgebung Zonen des Unterdrucks entstehen
Konvektiver Stofftransport	Stofftransport mit einer Verknüpfung von Strömung und Dichteverteilung
Kristallisation	Trennverfahren zur Abtrennung eines gelösten Feststoffes durch Ausscheiden in kristalliner Form nach Übersättigung der Lösung infolge Abkühlung oder Konzentrierung

Lineare Programmierung	Die lineare Programmierung ist eine Optimierungsrechnung, die mit mathematischen Entscheidungsmodellen arbeitet. Sie ermöglicht es, Entscheidungen so zu treffen, dass Optimalwerte für wirtschaftliche, technologische oder organisatorische Prozesse erreicht werden können. Es kann für eine Zielgröße einerseits das Maximum (z.B. die höchste Ausbeute), andererseits das Minimum (z.B. die tiefsten Kosten) unter gegebenen einschränkenden Bedingungen (z.B. gegebener Marktpreis oder Wirkungsgrad) ermittelt werden. Die formale Umsetzung geschieht in einem sog. LP-Tableau.
Lipide	Fette oder fettähnliche Substanzen
Lösungsmittlextraktion	Anreicherungsverfahren für Bioprodukte, das auf einem vollständigen oder teilweise Herauslösen bestimmter Bestandteile (Extrakte) eines flüssigen oder festen Stoffgemisches durch geeignete Lösungsmittel beruht. Die Extraktion ist ein Diffusionsprozess, der aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten der Komponenten in den verschiedenen Lösungsmitteln abläuft.
Michaelis-Menten-Gleichung	kinetische Gleichung der enzymatischen Reaktionen
Nernstverteilung	Gleichgewichtsverteilung des Extraktes zwischen der Raffinat- und Extraktphase in ideal verdünnten fluiden Gemischen
Physikalischer Zellaufschluss	Nassmahlungen, Druckwechsel und –entlastung, sowie thermische Prozesse zum Zellaufschluss; Scherkräfte, Kavitation, und Thermoschocks bzw. Schockgefrieren können den Zellaufbruch bewirken;

Produktisolierung	Methoden zur Überführung eines zu gewinnenden Bioproduktes mit möglichst hoher Ausbeute in ein einphasiges System
Produktivität	wichtige Kenngröße für die Leistungsfähigkeit eines Fermenters
	$Pr = \frac{\text{produziertes Produkt}}{\text{Volumeneinheit} \cdot \text{Zeit}} = \frac{\text{Produktkonzentration}}{\text{Gesamtzykluszeit}}$
	[kg/m ³ *h] ¹
Proteine	Eiweiße
Raffinatphase	Abgebende Phase
Sedimentation	Absetzen der suspendierten Teilchen eines Fluids durch die Schwerkraft
Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung	Konvektionstrocknung, bei der das zu trocknende Gut in feinste Partikel zerstäubt und mit heißer Luft von 100° – 200 °C intensiv getrocknet wird
Stofftransport	molekulare, turbulente und konvektive Bewegung der Stoffe,
Trocknung	Verfahren zur Verminderung oder Entfernung der Feuchte eines Gutes durch Energiezufuhr oder –abfuhr, wobei die Feuchte in der Regel eine Änderung des Aggregatzustandes erfährt
Zentrifugation	Trennung eines heterogenen Fest-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Gemisches in seine Komponenten infolge der in einem Rotor auf das Gut wirkenden Kraft in radialer Richtung

¹ Vgl. Muttzall, K. Einführung in die Fermentationstechnik, Behr's Verlag, 1993, S. 62

1 Prolog

Wenn ich nach dem Motto lebe, aus der Not eine Tugend zu machen, statt mich jahrelang für die Umerziehung in den Köpfen der Menschen verantwortlich zu fühlen, so kann ich die sowieso weggeworfene Zigarettenkippe auch aus einem Material gestalten, welches der Umwelt keinen Schaden zufügt.² Solch ein Material kann Polyhydroxybuttersäure (PHB) sein. Dieses Bio(-kunststoff-)material kommt aus der Natur und geht in diese zurück. Das Recyclingkonzept ist Teil des Herstellungskonzeptes, dahinter steht die intelligente Verknüpfung von Prozess- und Logistikketten.

2 Einleitung, Ziel und Gegenstand

Nachhaltigkeit bedeutet zum einen, den Stoffumsatz in (Stoff-)kreisläufen zu reduzieren, zum anderen, ein intaktes sozioökonomisches Gesellschaftssystem zu garantieren. Das Teilproblem Verbrauch fossiler Rohstoffe und damit Verbrauch von Kunststoffen auf petrochemischer Basis steht diesen Nachhaltigkeitszielen entgegen, insbesondere bei einer Deponierung oder thermischen Entsorgung.

Alternative Quellen für Kunststoffe aus fossilen Rohstoffen zu schaffen kann ein wichtiger Beitrag zum nachhaltigen Wirtschaften sein. Polyhydroxybuttersäure (PHB), die als mikrobieller Speicherstoff in bestimmten Bakterien akkumuliert wird, kann aufgrund ihrer Materialeigenschaften zu einem wesentlichen Grundstoff für die kunststoffverarbeitende Industrie werden. „Sollte es gelingen, diesen Grundstoff gänzlich aus nicht fossilen Quellen herzustellen, wäre damit ein wichtiger Beitrag zum Umweltschutz geleistet.“³

Die Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V. (ASG) erarbeitet zusammen mit den an diesem Projekt beteiligten Verbundpartnern Energy of Nature GmbH (EON) und Bio-Ingenieurtechnik GmbH (BIT) die „Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren“. Das Ziel der Studie ist die Darstellung des Herstellungsprozesses von PHB als einem Vertreter der Biopolymere unter Berücksichtigung von Verfahrens- und Nutzungspfaden mittels digitaler Modelle. Die im Antrag festgelegte

² Nach Babel, W. pers. Mitteilung, 27.11.2001

³ Vgl. Meiß, K.-M.: Simulationsmodelle zur Optimierung der Polyhydroxybuttersäure-Synthese (Biopolymere) mit methanotrophen Bakterien, In: Biosystemtechnik, Kaden, H. (Hrsg.), Innovationsforum Waldheim, 2002, S. 21 - 27

Zielgröße von (2,50 DM/kg) 1,28 €/kg⁴ PHB impliziert neben einer Kosten- sowie Marktbetrachtung auch die Beschreibung ökologisch verträglicher Prozesswege und Bilanzen. Unter dem Einfluss einer zu erwartenden Ölkrise in den 80 er Jahren, wo mit steigenden Ölpreisen von bis zu 100 \$ pro Barrel gerechnet wurde, begann 1975 Imperial Chemical Industries (ICI) mit der Herstellung von PHB.⁵ *Alcaligenes eutrophus* akkumulierten auf der Basis von Glukose ein P(3HB-3HV) Copolymer. Unter dem Markennamen Biopol wurde dieses 1986 erstmals auf der Kunststoffmesse in Düsseldorf vorgestellt. Die Fa. Zeneca (GB) produzierte nach eigenen Angaben jährlich ca. 1.000 t zu einem Preis von ca. 15 \$/kg. Eine Shampooflasche der Fa. Wella war 1990 das erste kommerzielle Produkt aus PHB auf dem deutschen Markt. Trotz großen Interesses seitens der Herstellerfirmen gelang mit diesem Produkt kein Marktdurchbruch, da die Kosten viel zu hoch waren und demgegenüber keine Verknappung und Verteuerung des Rohöles eintrat. Auch eine Übernahme der Zeneca im Jahre 1996 durch Monsanto (USA) brachte keinen Durchbruch in der Herstellung. Schließlich stellte Monsanto die fermentative Produktion aus wirtschaftlichen Gründen ein und widmete sich nur noch der Produktion von PHB in transgenen Pflanzen. Im Frühjahr 2000 beendete Monsanto jegliche Aktivitäten im Biopol-Geschäft und ist seitdem nur noch im landwirtschaftlichen Bereich tätig.⁶

Vor diesem ernüchternden Hintergrund stellte sich die Frage nach einer ganzheitlichen Betrachtung des biotechnologischen Herstellungsprozesses von PHB, um eine optimierte Produktion samt der Zuliefer- und Abnahmemärkte darzustellen. Die ökonomische Zielrichtung ist, eine Faktor-/ Marktkombination⁷ zu finden für einen substitutions- bzw. konkurrenzfähigen Preis gegenüber konventionellen Kunststoffen. Die ökologische Zielsetzung ist die umweltverträgliche Herstellung.

Der methodische Ansatz geht von einer Modellierung des fermentativen Herstellungsprozesses der PHB unter Berücksichtigung eines ökologisch akzeptablen Produktlebenszyklus aus, der aber nicht in jedem Detail ausgeführt sein muss. Ausgehend von organischen Rohstoffen, die z.B. als Abfallprodukte bzw. Wertstoffe der Landwirtschaft

⁴ Im Folgenden wird sich nur noch auf €bezogen.

⁵ Poirier, Y., Nawrath, Ch., Somerville, Ch.: Production of Polyhydroxyalkanoates, a Family of Biodegradable Plastics and Elastomers, in Bacteria and Plants, in: Biotechnology Vol 13, February 1995, S. 145

⁶ s. Schreiben von Monsanto Agrar Deutschland GmbH vom 30.05.2001

⁷ Es wird die Kombination gesucht, die unter Einsatz von variablen und fixen Faktoren (sowie Allokationseffekten) und unter Beachtung der Marktpreise ein Optimum in Output-Menge und Preis darstellt.

entstehen, und unter Einbeziehung einer konsequenten Kreislaufwirtschaft bis zum „Entsorgen“ des „gebrauchten“ Endproduktes kann nachgewiesen werden, dass eine kostengünstige Produktion von PHB zu einem Preis von 1,28 € möglich ist. Dazu wird, ausgehend von vorhandenen Daten und gängiger Technik, zum einen eine verfahrenstechnische Beschreibung vom Rohstoff bis zum Endprodukt erarbeitet. Zum anderen werden Teilmodelle der einzelnen Verfahrensstufen (z.B. lineares Modell des „virtuellen“ Mikroorganismus für die Wachstums- und Produktbildungsphase) entwickelt, mit digitalen Experimenten hinterfragt und mit dem Werkzeug **dynamischer** Simulation erweitert. Die „Optimierung“ ist im Stadium der **Groboptimierung**. Eine Feindarstellung und die daran anschließende verbesserte Optimierung ist erst Bestandteil weiterer Forschung .

Das Konzept der PHB-Herstellung geht von einer übergreifenden Integration des Prozesses in Biogasanlagen aus.⁸ Das Endprodukt Biogas (Methan) aus der Biogasanlage ist Ausgangssubstrat für die Mikroorganismen der nächsten Stufe. Sie setzen das Gas im weiteren Verlauf in PHB um. Ein detailliertes Mengenfließschema (siehe Abbildung 52 bis Abbildung 54 im Anhang) ist eine erste Planungsgrundlage.

Ein Ergebnis dieser Studie ist ein auf bekannten Daten und Verfahren/Prozessen beruhendes Modell, mit dem experimentiert und argumentiert werden kann. Ein besonderer Vorteil des Modells ist die Austauschbarkeit einzelner Prozessketten und Verfahrenskomponenten, beispielsweise des Eigenschaftsprofils des Mikroorganismus, und der verwendeten Anlagentechnik. Von dem hier gewählten *Methylococcus species* GB 25 standen uns die meisten Daten zur Verfügung.

3 Methodisches Herangehen

„Every theory of the course of events in nature is necessarily based on some process of simplification and is to some extent, therefore, a fairy tale.”⁹

Das Kapitel 3 gibt einen Abriss darüber, wie der Simulationsexperte mit dem Problem und dessen Aufbereitung im Problemkontext umgeht.

⁸ DE 19721243 C2, 19.11.1998, Verfahren und Anlage zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Biogas, Bätzold, D., Kretschmer, A., Menschel, C., Panning, F., Scharr, S., Wendlandt, K.-D., Jechorek, M., Stottmeister, U., Münker, T., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Energy of Nature – Projektgesellschaft für umwelttechnische Anlagensysteme Leipzig mbH

⁹ Sir Napier Shaw – Das Zitat gibt die Gedanken zum Systemökonomischen Ansatz wieder. Aus: Odum, E. P.: Grundlagen der Ökologie, Bd. 1, Stuttgart, New York, 1980, S. 449

3.1 Datenhandling

Ausgangspunkte für die Bewältigung der gestellten Aufgaben sind Literatur- und Patentrecherchen als auch uns vorliegende Experimentaldaten. Die Informationen kommen aus den Teilfeldern der sowohl der Fermentation vorgelagerten Bereiche, beispielsweise der Biogasgewinnung, als auch der Fermentation selbst sowie der Extraktion, die allesamt in Basis- bzw. Mastertabellen zusammengestellt worden sind. Die Grundlagen dieser Tabellen bildeten Veröffentlichungen und Werte aus Laborversuchen der Verbundpartner. Mit diesen Daten konnten Berechnungen und erweiterte Betrachtungen durchgeführt werden und teilweise sogar Aussagen über deren Qualität gemacht werden. Fehlende Daten wurden aus Querrechnungen ergänzt, in Vergleichsdatenblättern zusammengestellt und „Master“-Tabellen entwickelt, die die Datengrundlage für den Prototyp des Modells bildeten.

Auszugsweise sind auch Daten der Rohstoff- und der Absatzmärkte mit eingeflossen, um Aussagen über Verfügbarkeiten und die Chancen für ein konkurrenzfähiges Produkt fachlich untermauern zu können.

3.2 Modellierung

Den Schritt zur Modellierung beherrschte der Gedanke, dass wir es hier mit einem „**unstrukturierten und dynamischen**“ Problemfeld zu tun haben. Unstrukturierte Probleme sind im Gegensatz zu strukturierten Problemen zu verstehen, wie sie z.B. in einer Werkstattfertigung vorzufinden sind. Hier gibt es grob betrachtet deterministische Systemzusammenhänge, z.B. eindeutig gegliederte Arbeitsschritte usw. Die genannten unstrukturierten Problembereiche entziehen sich überwiegend gängigen Optimierverfahren und lassen sich mit linearen Modellen kaum abbilden. Da Modelle für einen **spezifischen** Zweck erstellt werden und nicht für alle möglichen Aussagen, gilt hier eine Orientierung am Problem mit den daraus folgenden Einschränkungen, z.B. fossiler Energieanteil im Produkt oder Preis für das PHB-Granulat. Zuerst wird ein einfaches Modell erstellt, welches „bei seiner weiteren Bearbeitung an Komplexität zunimmt.“¹⁰ Bezogen auf die konkrete Studie sind die miteinander gekoppelten „Systeme“ *Mikroorganismus* und *Verfahren* getrennt zu

¹⁰ Meiß, K.-M.: Ein Simulationsmodell zur Beurteilung der ökonomisch-ökologischen Umweltverträglichkeit landwirtschaftlicher Betriebe (anhand von regionalen und einzelbetrieblichen Beispielen), Aachen, Shaker Verlag, 1996, S. 30

betrachten. Bei den Modellüberlegungen ist davon auszugehen, dass sich das Verhalten des Mikroorganismus abbilden lässt. Die dem Bakterium sowohl zum Wachstum als auch zur Produktbildung zur Verfügung stehenden nötigen Substrate nutzen diese nach bestimmten Bedingungen/Prämissen entweder zum Wachstum, zur Zellerhaltung oder zur Produktbildung (hier PHB-Bildung) oder einer Kombination aus den drei Möglichkeiten. Die Zielfunktion bzw. das Zielsystem der Mikroorganismen ist definiert und mittels dynamischer „Linearer Programmierung“¹¹ (in Visual Basic) abgebildet. Der Fermenter und die das Verfahren charakterisierenden Parameter sind mit dem Simulationswerkzeug **AweSim** in einem dynamischen Modellsystem abgebildet. Die Aufarbeitung der PHB ist im Modell der Mehrstufenextraktion mit Rekursionen bzw. durch funktionale Zusammenhänge beim kontinuierlichen Verfahren wiedergegeben.

Die klassische Vorgehensweise bei der Erstellung von Simulationsmodellen fand auch in diesem Projekt Anwendung.¹²

Im integrierten Gesamtsimulationsmodell werden die Modul- und Modellsysteme bzw. die Teilmodelle Biogaserzeugung, Fermentation und Extraktion zusammengeführt. Die abschließende Durchführung von Simulationsläufen und das Testen von Szenarien ermöglicht ein Experimentieren ohne tatsächlichen Kosten- und Materialaufwand. Jede neue Modellerkenntnis kann sofort in das nächste digitale Experiment einfließen. In Vorwegnahme der Ergebnisse konnten auch wir nachweisen, dass die kontinuierlichen Verfahren ökonomisch wie ökologisch „besser“ sind.

Insgesamt muss aber konstatiert werden: „Grundsätzlich gilt: Ein Modell ist nur so gut wie seine ungenaueste Komponente.“¹³ An dieser Stelle muss nochmals betont werden, dass dieser Teil der Studie sich mit der Grobmodellierung beschäftigt und ein komplettes Feinmodell erst Gegenstand eines Folgeprojektes ist.

4 Funktionalüberblick Gesamtanlage

Dieses Kapitel dient zur Darstellung des Problems der PHB-Herstellung und zeigt grob den verfahrenstechnischen Ablauf. Es werden kurz die Transformationsprozesse dargestellt, die

¹¹ Vgl. Hillier, F., Liebermann, G.: Operations Research, München, Wien, 1988

¹² zur Vorgehensweise der Simulation siehe: Meiß, K.-M.: a.a.O., S. 42 und S.105

¹³ Vgl. Meiß, K.-M.: a.a.O., S. 31

vom Ausgangsmaterial bis zum Endprodukt durchlaufen werden müssen. Im Laufe der Transformation fallen laufend erwünschte und unerwünschte Residuen an.

Ausgangspunkt (vgl. Abbildung 1) sind organische Rohstoffe, die als Abfallprodukte in der Landwirtschaft oder auf kommunaler Ebene (hier im Beispiel Klärschlamm, aber auch Gülle und Bioabfall) entstehen. Aus diesen wird in einer Biogasanlage Biogas erzeugt, welches in seiner grundsätzlichen Zusammensetzung ca. 65 % Methan (CH_4), 34 % Kohlendioxid (CO_2) und 1 % Spurengase (wie Schwefelwasserstoff H_2S , Stickstoff N) enthält. Eine Entschwefelung wegen der toxischen Wirkung des Schwefelwasserstoffs findet in jedem Fall in der Biogasanlage bzw. unmittelbar im Anschluss statt.

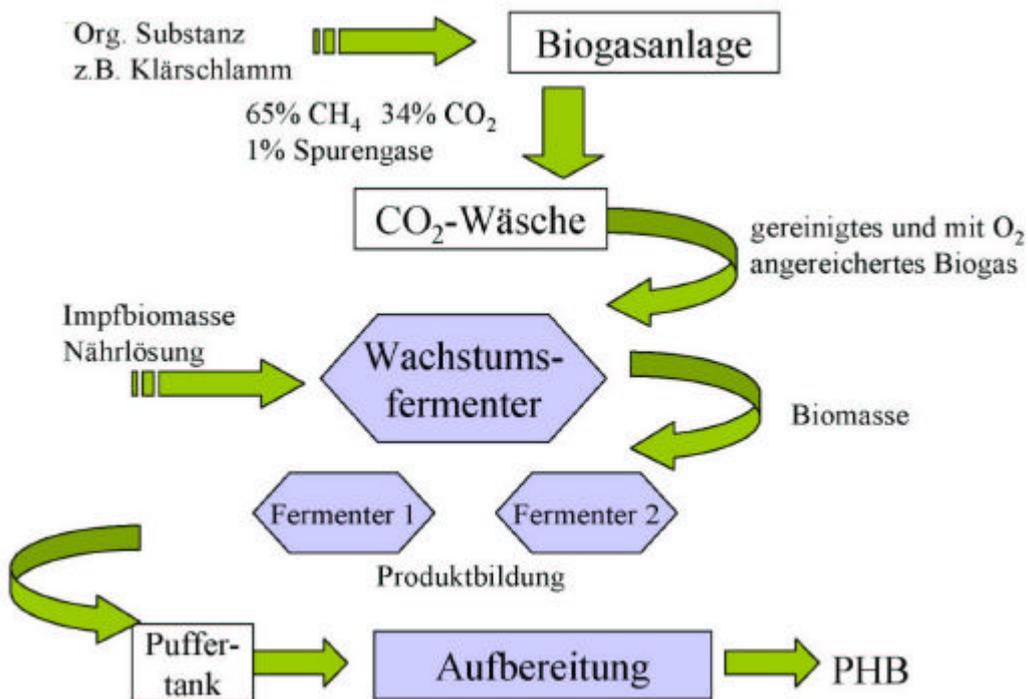


Abbildung 1: Schema der Gesamtanlage

Der relativ hohe Gehalt an CO_2 muss vor einer weiteren Verwendung des Biogases als Substrat für die Mikroorganismen aus dem Gas entfernt werden. Üblicherweise findet eine chemische Gaswäsche statt. Ein wichtiger Hinweis unserer Partner war, an dieser Stelle auch eine biologische Reinigungsstufe wie z.B. eine Algenkultur anzuwenden. Deren Entwicklung ist allerdings noch nicht so weit fortgeschritten, dass sie hier schon berücksichtigt und modelliert werden konnte.

Beim folgenden Fermentationsprozess wird das Gas unter Zugabe von Luftsauerstoff in den ersten Fermenter, den Wachstumsfermenter geleitet. Neben der Impfbiomasse ist eine Zufütterung von Nährstoffen nötig. Die Biomasse wird nach einer gewissen Verweilzeit in die Produktbildungsstufe entlassen, die aus mehreren Fermentern bestehen kann. Durch Limitation eines essentiellen Nährstoffes (im Falle des *Methylocystis species* GB 25 Stickstoff) beginnt die Akkumulation von PHB. Eine Zwischenspeicherung des Fermenterablaufs der Produktbildungsstufe kann vor der Aufbereitung erfolgen, ist aber nicht zwingend. Das Produkt der Aufbereitung, die im späteren Kapitel näher beschrieben wird, ist ein Granulat aus PHB.

Generell ist eine PHB-Fermentationsanlage auch in einem Klärwerk integrierbar. Dort fällt bei der Faulung des Klärschlammes ebenfalls Methan an. Eine Gasreinigung und weitere Nutzung, z.B. durch Verbrennung, ist i.d.R. im Konzept des Klärwerkes sowieso vorgesehen.

5 Biopolymere vs. petrochemische Kunststoffe

„Die Beseitigung moderner Kunststoffe hat – unter anderem – zu einer intensiven Beschäftigung mit biologisch abbaubaren Polymeren geführt.“¹⁴ Diese haben den Vorteil, aus erneuerbaren Ressourcen generiert zu werden. Nach dem Gebrauch kann man sich dieser Werkstoffe mit gutem Gewissen entledigen, „denn sie unterliegen einem vollständigen biologischen Abbau und tragen in keiner Weise zu dem ständig zunehmenden Problem, wie es Kunststoffabfälle schaffen, bei.“¹⁵ Selbstverständlich existiert auch hier ein Entsorgungsproblem, das aber wesentlich intelligenter bewältigt werden kann, z.B. durch Nutzung bestehender Entsorgungswege kombiniert mit einer Stoffverwertung zum Biogas.

Das Kapitel 5 diskutiert die Eigenschaften der PHB als einem Vertreter der biologisch abbaubaren Werkstoffe im Vergleich mit petrochemischen Kunststoffen mit der Zielrichtung einer Gebrauchsproduktenanwendung. Besonderer Schwerpunkt ist die Rückgewinnung der Gebrauchsprodukte und das Einspeisen in die dargestellte Verfahrenskette. Neben dem Herstellungsumfeld konventioneller Kunststoffe werden im Kapitel 13 außerdem die Marktchancen der PHB eruiert.

¹⁴ Hartley, P.: Abbaubare Polymere aus dem Fermenter, in: BioEngineering 3, 1987, S. 66

¹⁵ Vgl. Hartley, P.: a.a.O., S. 66

5.1 Biologisch abbaubare Werkstoffe

Biopolymere gehören zu den biologisch abbaubaren Werkstoffen (BAW). Die biologische Abbaubarkeit wird von der chemischen Struktur und nicht von der Herkunft des Rohstoffes bestimmt. Dieser kann sowohl aus fossilen Quellen stammen als auch auf der Basis pflanzlicher Rohstoffe (meist Stärke, Zucker oder Pflanzenöle) gewonnen werden. Einen Überblick und eine Zuordnung des hier betrachteten Polymers – der Polyhydroxybuttersäure (PHB) - bietet nachfolgende Abbildung:¹⁶

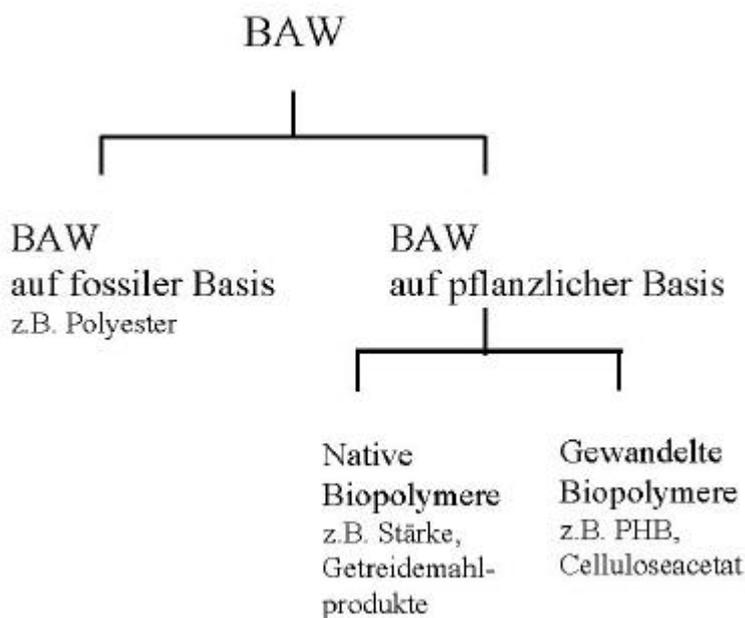


Abbildung 2: Biologisch abbaubare Werkstoffe (BAW) - Grobübersicht

Native Biopolymere basieren auf natürlichen Polymeren, deren Syntheseleistung durch die Natur erbracht wird, während gewandelte Biopolymere auf natürlichen Monomeren basieren, die biochemisch polymerisiert werden. Die Polymere auf fossiler Basis werden chemisch synthetisiert.¹⁷

Es können beispielsweise Vermischungen (Blends) von Biopolymeren mit künstlichen Polymeren erzeugt werden, z.B. für die Verwendung von Tragetaschen. Außerdem kann Stärke zusammen mit Weichmachern wie Glycerin zu Thermoplasten, z.B. Tassen und

¹⁶ Thieroff, Ch.: "Biopolymere" - Eigenschaften und Anwendungen, Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Seminarunterlagen, 11.10.2001

¹⁷ Vgl. Baudisch, I.: a.a.O.

Tellern, oder auch geschäumte Stärke aus Stärkekleister zu Stärkeschaumchips verarbeitet werden.¹⁸

Biopolymere können kompostiert oder auch wieder fermentiert (Biogaserzeugung) werden. Bei einer Kompostierung entstehen auf Grund der Zusammensetzung der Werkstoffe Kohlendioxid, Wasser, Humus und Biomasse wie Bakterien und Pilze. „Damit ein Kunststoff biologisch abbaubar ist, müssen es bereits die Rohstoffe sein.“¹⁹ Bei der Fermentation der Biopolymere in einer Biogasanlage wird Biogas mit einem bestimmten Methananteil erzeugt. Dieses dient für den hier vorgestellten Prozess wiederum als Kohlenstoffquelle (C-Quelle) für den im nachgeschalteten Fermentationsprozess verwendeten Mikroorganismus. Eine flächendeckende Erfassung und Kompostierung kommt heute immer noch nicht zum Tragen, da hierfür in den meisten Kommunen die Voraussetzungen fehlen. Außerdem spielt die Frage der Kennzeichnung biologisch abbaubarer Verpackungen und das Handling in den Haushalten sowie beim „Erfasser“ eine Rolle: Momentan geschieht die Erfassung über das Duale System Deutschland GmbH. Biopolymere werden dort aber nicht aussortiert.

Das westeuropäische Marktvolumen für Bioabfall-Säcke, Fast-Food-Geschirr, Hygienefolien, Papierbeschichtungen und Ackerfolien wurde mit 695.000 t angenommen.²⁰

Deutschland gilt in Europa neben Italien, den Beneluxstaaten und Nordeuropa als größter Markt für Biopolymere. Neuere Schätzungen sagen den BAW-Produkten in Westeuropa einen Marktanteil von 200.000 Jahrestonnen voraus.²¹ Es lassen sich an dieser Stelle aber noch keine Aussagen über die marktinduzierte Substituierbarkeit konventioneller Kunststoffe durch PHB und dessen Derivate machen. Das Mengengerüst für verbrauchte Kunststoffe und Kunststoffprodukte basiert auf Schätzungen unterschiedlicher Quellen. Ob und wie weit das (Alleinstellungs-)Merkmal „Bioabbaubarkeit“ überhaupt genutzt werden kann, ist zweifelsfrei nicht zu klären.

Eine ökologische Betrachtungsweise allein ist nicht ausreichend, deshalb muss sie durch die ökonomische Bewertung (Preise) ergänzt werden. Die Preise für biologisch abbaubare Kunststoffe liegen derzeit bei 2,56-7,67 €/kg, dazu kommen Kosten für die Kompostierung

¹⁸ www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/STAERKE/baw.htm 21.03.2001

¹⁹ Vgl. Kalbe, J., Koch, R.: Kriterien für biologisch abbaubare Kunststoffe. In: Spektrum der Wissenschaft, Digest 1/2000, Moderne Chemie II, S. 84

²⁰ Vgl. Tänzer, W.: Biologisch abbaubare Polymere, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, 2000, S. 13f

²¹ www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/STAERKE/carmen.htm 21.03.2001

von 0,26 €/kg.²² In den USA liegt der Preis beispielsweise für ein technisches Poly Lactid Acid (PLA) je nach Qualität bei etwa 3–6 \$/kg²³. Für medizinische Anwendungszwecke und demzufolge in seinen Eigenschaften nicht mehr vergleichbar mit einer Anwendung als Massenprodukt wird PLA zu Preisen zwischen 2.000 und 5.000 €/kg²⁴ angeboten. Der Hinweis auf PLA ist deshalb wichtig, weil das Vorprodukt Milchsäure ebenfalls fermentativ hergestellt wird und in eine Feinbetrachtung unbedingt mit aufgenommen werden muss (siehe Kapitel 6).

5.2 Petrochemische Kunststoffe

Mit der Entwicklung und Herstellung von Kunststoffen auf petrochemischer Basis ist die Industrie seit mehr als 50 Jahren beschäftigt. Der Konzentrationsprozess der Kunststoffindustrie ist im Bereich konventioneller, verbreiteter Kunststoffe sehr weit vorangeschritten. Etwa noch zwanzig multinationale Firmen stellen derzeit weltweit PP- und PET-Grundstoff her.²⁵ Die Herstellungs- und Verarbeitungsstrategien sind auf hohem Niveau optimiert. „Wie kaum ein anderes Material haben Kunststoffe ... die technischen Möglichkeiten des Menschen vorangetrieben.“²⁶ Zudem gehen die Wissenschaftler davon aus, dass das Potential der polymeren Werkstoffe gegenwärtig erst zu 15 % genutzt wird.²⁷ Für fast jeden Anwendungsfall kann Kunststoff eingesetzt werden, sogar unter den extremen Bedingungen der Weltraumforschung.

In Deutschland wurden im Jahr 2000 15,5 Mio. t Kunststoffe hergestellt, davon 1,5 Mio. t PP, dessen Eigenschaften mit denen der PHB vergleichbar sind. Kunststoffe wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Polystyrol (PS) können zu Preisen von 0,61-0,87 €/kg abgegeben werden.²⁸

Probleme im Umgang und Verwendung konventioneller Kunststoffe sind unter anderem die Endlichkeit der zur Verfügung stehenden fossilen Rohstoffe und die begrenzten Verwertungsmöglichkeiten für Kunststoffabfälle.

²² Vgl. Tänzer, W.: a.a.O., S. 15

²³ www.angelfire.com/ne/mazin/degradable.html 13.11.2001: 1,50 – 3,00 \$/pound PLA

²⁴ Price List, January 2002, Fa. Boehringer Ingelheim

²⁵ pers. Mitteilung Dr. Meiß

²⁶ Verband Kunststoffherstellende Industrie e.V.: Die Zukunft hat einen Namen: das Zeitalter der Polymere, August 2000, S. 2

²⁷ Vgl. VKI, a.a.O., S. 2

²⁸ www.vke.de 29.10.2001

Nach einem Bericht der Technischen Universität München wurden 1999 mehr als 37 % der Kunststoffabfälle werkstofflich, 9 % rohstofflich und 11 % energetisch verwertet.

Ein weiterer Problempunkt ist durch gesetzliche Rahmenbedingungen umschrieben. Die Grundsätze des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (§4(1)) vom 27.09.1994) besagen, dass die Vermeidung von Abfällen Vorrang hat vor einer stofflichen oder energetischen Verwertung. Nach §4 (2) ist eine Maßnahme zur Vermeidung von Abfällen insbesondere die anlageninterne Kreislaufführung von Stoffen neben einer abfallarmen Produktgestaltung und einem Konsumverhalten, das auf den Erwerb abfall- und schadstoffarmer Produkte gerichtet ist.²⁹ Im Gegensatz zum konventionellen Kunststoff erweist sich das Biopolymer als vorteilhaft (relativ vorzüglich) im Sinne der Abfallwirtschaft, da der Rohstoff aus erneuerbaren Quellen kommt und die Abfallbeseitigung durch Kompostierung oder Fermentation genau die gleiche Menge an Kohlendioxid wieder freigibt, die vorher aufgenommen wurde. Der Abfall wird in die Herstellungsprozesse wieder zurückgeführt und ist Teil der Herstellung selbst. Da dieses Plus in der ökologischen Bewertung existiert, gelten ökonomische Faktoren als Hemmschwelle für einen flächendeckenden Einsatz. Deshalb ist es von besonderer Wichtigkeit einen Preis von PHB im Bereich des PP zu garantieren, damit PHB PP tatsächlich substituieren kann. *Ist dann Preisgleichheit erreicht, steht der Verwendung der PHB als PP-Substitut nichts entgegen (vgl. Kapitel 7.3.1).*

5.3 Charakteristik der Polyhydroxyfettsäuren

Die Polyhydroxybuttersäure (PHB) als ein Vertreter der Polyhydroxyfettsäuren (PHF) stellt einen typischen intrazellulären Speicherstoff bei bestimmten Mikroorganismen dar, der bereits 1926 von Lemoigne im *Bacillus megaterium* entdeckt wurde. Mehr als 300 verschiedene Mikroorganismen mit der Fähigkeit zur PHF-Synthese und intrazellulärer Akkumulation sind mittlerweile bekannt.³⁰ Daneben wurde PHF, das in Form von Granula in den Zellen vorliegt (bis zu max. 90 % ihrer Trockensubstanz), schon in Hefen sowie pflanzlichen und tierischen Geweben einschließlich des Blutplasmas des Menschen

²⁹ Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – KrW-/AbfG) vom 27.09.1994

³⁰ Lee, S. Y., Choi, J., Wong, H. H.: Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation: mini-review, in: International Journal of Biological Macromolecules 25, 1999, S. 31

nachgewiesen.³¹ Durch Zellaufschluss und/oder Extraktion wird das Biopolymer typischerweise aus den Zellen gewonnen. PHB zeichnet sich durch seine thermoplastische Verformbarkeit und biologische Abbaubarkeit aus.

5.3.1 Struktur

PHB ist ein Polyester aus Monomeren der 3-Hydroxybuttersäure. Die chemische Struktur von Polyhydroxybutyrat (in der Darstellung links) und Polyhydroxivalerat, die zusammen ein Copolymerisat bilden können, ist in folgender Abbildung dargestellt:

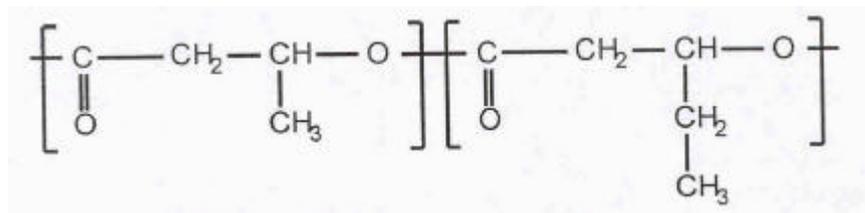


Abbildung 3: Molekülstruktur von PHB bzw. PHV³²

Durch die räumliche Anordnung der Makromoleküle (rechtshändige Helix und Anordnung in überwiegend parallel gestreckten Ketten) ist die Hochkristallinität und damit Sprödigkeit des Homopolymers begründet.

5.3.2 Herkunft/Stoffwechselwege

Die Synthese und Speicherung von PHF sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen ist das Ergebnis eines unausgewogenen Nährstoffangebotes im Medium. Bei einem Überschuss der Kohlenstoff-(C)-Quelle ist eine essentielle Nährstoffkomponente, z.B. Stickstoff oder Phosphat, limitiert. Dies kann wachstumsassoziiert, d.h. Wachstum und PHB-Synthese können gleichzeitig stattfinden (Vertreter: *Alcaligenes latus*) oder nicht wachstumsassoziiert erfolgen. Gut beschrieben sind zwei verschiedene PHB-Synthesewege: der bekannteste ist der „*Alcaligenes eutrophus*-Weg“. Hier sind drei Enzyme beteiligt. Zunächst erfolgt die Überführung des C-Substrates in Acetyl-CoA. Durch Claisenkondensation verknüpft die β -Ketothiolase zwei Acetyl-CoA zu Acetoacetyl-CoA. Die

³¹ Breuer, U.: *Methylobacterium rhodesianum* als Produzent von Polyhydroxybuttersäure (PHB) und Exopolysacchariden (EPS), Diss., Universität Leipzig, 1997, S. 4

³² Baudisch, I.: Einführung in die Thematik biologisch abbaubare Werkstoffe, Kunststoff-Zentrum in Leipzig GmbH, Skripten zum Seminar Spritzgießen biologisch abbaubarer Werkstoffe 11.10.2001

Acetoacetyl-CoA-Reduktase reduziert dieses zu D(-)-Hydroxybutyryl-CoA. Die anschließende PHB-Synthase bildet eine Esterbindung zwischen D(-)-Hydroxybutyryl-CoA und dem Ende einer PHB-Kette. Demgegenüber unterscheidet sich der „*Rhodospirillum rubrum*-Weg“, an dem fünf enzymatische Schritte beteiligt sind, durch die Bildung von D(-)-Hydroxybutyryl-CoA aus L(+)-Hydroxybutyryl-CoA .

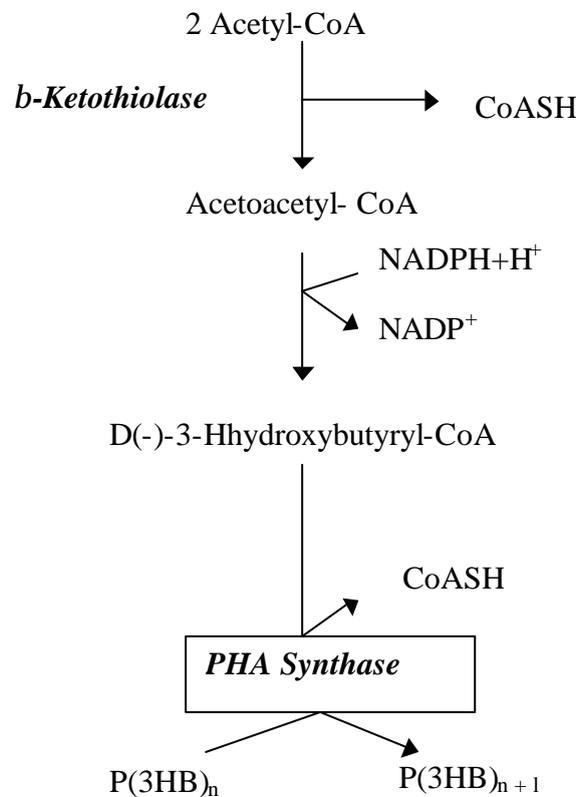


Abbildung 4: Biosynthese von PHF: „*Alcaligenes eutrophus*-Weg“³³

³³ Steinbüchel, A.: Thermoplastisch verformbare und biologisch abbaubare Polyester aus Bakterien: Geeignete neue Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen?, in: Chemie in Labor und Biotechnik, 1993, Heft 8, S. 380

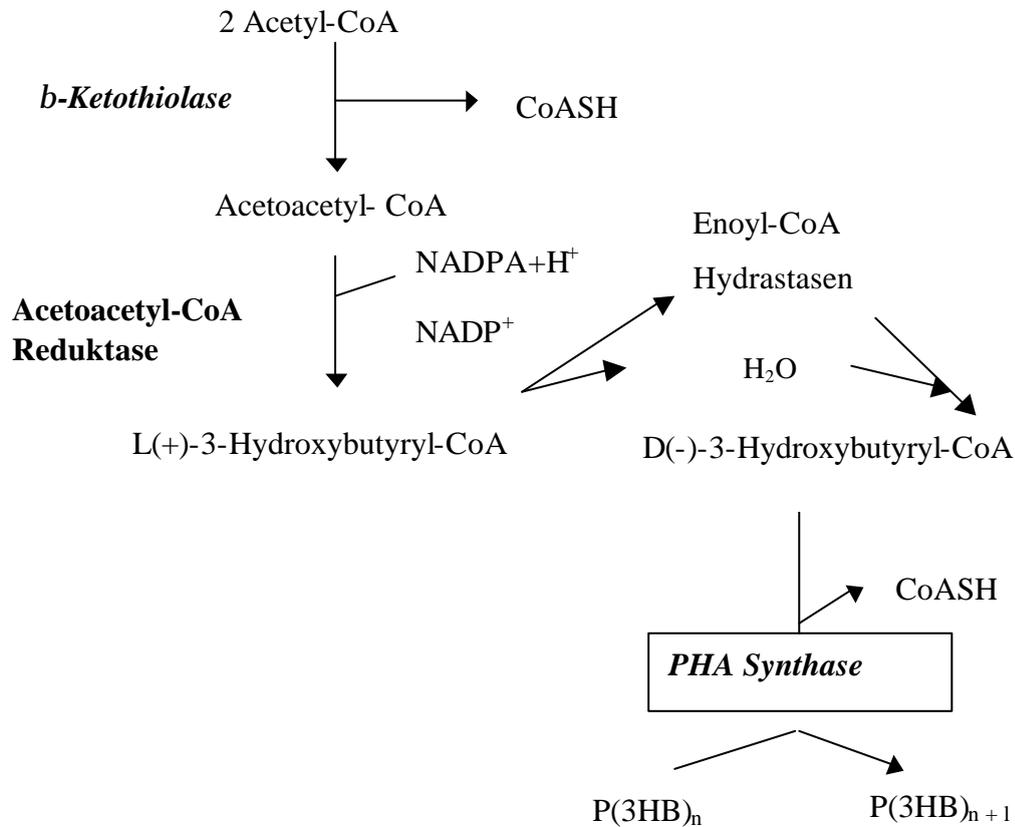


Abbildung 5: Biosynthese von PHF: „*Rhodospirillum rubrum*-Weg“³⁴

Daneben gibt es weitere Synthesewege, die aber für die Utilisierung von Methan keine Rolle spielen.

Für eine Vertiefung sei auf Steinbüchel³⁵ verwiesen. Für die **Grobstudie** haben die Stoffwechselprozesse noch keine Relevanz, sind aber wichtiger Bestandteil einer verfeinerten Darstellung.

5.4 Eigenschaften der PHB

Auf die Kristallinität und Sprödigkeit, die durch die räumliche Anordnung der Makromoleküle bestimmt ist, wurde schon hingewiesen. Weitere Eigenschaften sind:

- Hohe Wasserbeständigkeit und relative Resistenz gegenüber einem hydrolytischen Abbau. Dies unterscheidet PHB von den meisten anderen vergleichbaren

³⁴ Vgl., Steinbüchel, A.: a.a.O. S. 380

³⁵ Vgl. Steinbüchel, A., Fuchtenbusch, B.: Bacterial and other biological systems for polyester production, in: TIBTECH Oktober 1998, Vol 16, S. 419-427

bioabbaubaren Kunststoffen, welche oft wasserlöslich oder feuchtigkeitsempfindlich sind.

- Geringe Sauerstoffdurchlässigkeit: diese beträgt gegenüber Standardkunststoffen nur 10 %.
- Hohe Wasserdampfdurchlässigkeit: gegenüber Polypropylen (PP) beispielsweise 10 mal höher.
- UV-Beständigkeit, aber eine schlechte Resistenz gegenüber Säuren und Basen. Die UV-Beständigkeit kann bei petrochemischen Kunststoffen nur durch eine Zugabe von Detergentien erreicht werden.
- Löslichkeit in Chloroform und anderen chlorhaltigen Hydrokarbonaten.
- Biokompatibilität (bei PHB mit hoher Reinheit).
- Schmelzpunkt bei 178 °C für PHB bzw. 162 °C für PHV, eine Glasübergangstemperatur von 10 °C bzw. 15 °C.
- Zersetzungstemperatur schon bei 205 °C (im Vergleich zu PP: 300 °C).
- Reißdehnung von 50 %.
- Geht in Wasser unter, während PP schwimmt. Aber das Versinken erleichtert den anaeroben Bioabbau in den Sedimenten.
- Nicht toxisch, gute Aromabarriereigenschaften.
- Autoklavierbarkeit.
- Orientierte Folien aus PHB besitzen die Eigenschaft der Piezoelektrizität.³⁶

Bei der Verwendung von Methan als alleiniger C-Quelle entsteht reines PHB, welches sehr spröde, allerdings nur in seiner Reinheit biokompatibel und damit in der Medizin anwendbar ist. Durch Zugabe von Cosubstraten können bestimmte gewünschte Eigenschaften erzielt werden. Mit Hydroxyvaleriansäure als innerer Weichmacher wird die Sprödigkeit gesenkt und damit die Zähigkeit verbessert, allerdings ist eine Abnahme des E-Moduls³⁷ (von 4 GPa auf 1,20 GPa) und der Festigkeit in Kauf zu nehmen. Bei Kenntnis der Rezepturen für innere und äußere Weichmachung sowie sonstiger Zusatzstoffe und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften kann ein auf die Anwendung zugeschnittenes Produkt erzeugt werden.

³⁶ Babel, W., Riis, V., Hainich, E.: Mikrobielle Thermoplaste: Biosynthese, Eigenschaften und Anwendung. – Zeitschrift für Wirtschaft, Wissenschaft und Technik der Hochpolymeren Werkstoffe, 4/1990, H.4, S. 113

³⁷ Elastizitätsmodul, siehe auch Glossar

5.4.1 Vergleich der Eigenschaften mit petrochemischen Kunststoffen

Einen Vergleich ausgewählter Eigenschaften von PHV mit PP und PVC bietet Tabelle 1. Die Eigenschaften von PHB bzw. PHV ähneln denen von PP am meisten.

	Dimension	PHB	PHV	PP	PVC _{hart}	PVC _{schlagzäh}
Schmelztemperatur	°C	178	162	176	80	80
Obere Anwendungstemperatur	°C	120	120	140	75	70
Zugfestigkeit	MPa	40	20-30	40	55	45
Bruch-/Reißdehnung	%	10-40	50	50	30	100
E-Modul	GPa	4	1,2	1,6	3	2,6
Kerbschlagzähigkeit	kJ/m ²	k.A.	10-15	15	4	40
Dichte	g/cm ³	1,25	1,25	0,91	1,40	1,34
Sauerstoffdurchlässigkeit	m ³ /m ² atm	45	60	1000	k.A.	k.A.
Wasserdampfdurchlässigkeit	G/m ² d	11	11	0,8	k.A.	k.A.

Tabelle 1: Ausgewählte Eigenschaften von PHB, PHV (Biopol) vs. PP und PVC^{38 39 40} (k.A.= keine Angaben)

Die beiden folgenden Kapitel gehen auf die Werkstoffeigenschaften und die Ausnutzung zur Marktplatzierung vertieft ein.

5.4.2 Werkstoffeigenschaften für potentielle Endprodukte: PP vs. PHB

Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Kerbschlagzähigkeit liegen in der Größenordnung von Standard-Kunststoffen wie Polypropylen (PP) und Polyethylen (PE). Besonderheiten gibt es bei der geringeren Zersetzungstemperatur (1) (siehe Abbildung 6) von PHB bzw. deren Copolymer (z.B. Biopol⁴¹). Bei der Verarbeitung auf Maschinen der kunststoffverarbeitenden Industrie ist dieses schmalere „Verarbeitungsfenster“ zu berücksichtigen, aber kein Problem.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit (2) von PHV beträgt nur 1/10 der der Standardkunststoffe. Demgegenüber ist die Wasserdampfdurchlässigkeit (3) 10 mal höher, das gegenüber PP für ein erweitertes Anwendungsspektrum spricht.

³⁸ www.kern-gmbh.de 07.02.2002

³⁹ Carlowitz, B.: Kunststofftabellen, Carl Hanser Verlag, München Wien 1995

⁴⁰ www.biomer.de 20.12.2001

⁴¹ Das Eigenschaftsprofil von Biopol, einem Copolymer von PHB stand zur Verfügung.

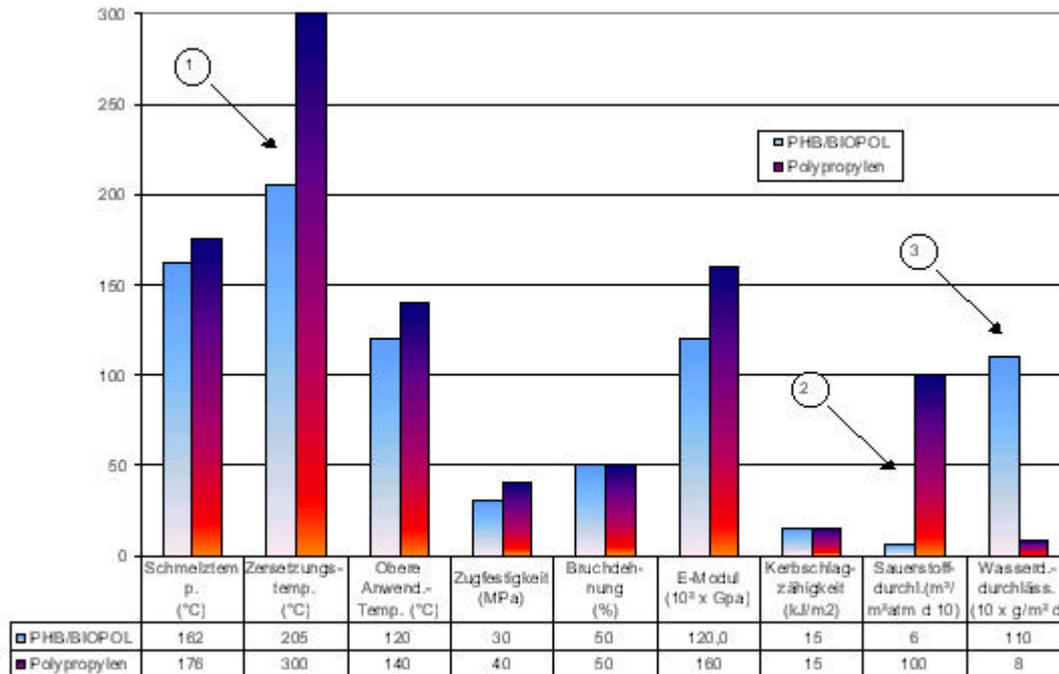


Abbildung 6: Eigenschaftsvergleich PHB/Biopol und PP

Mit dem Copolymerisat PHV lässt sich ein Eigenschaftsprofil erreichen, das mit PP vergleichbar ist.

5.4.3 Werkstoffeigenschaften für potentielle Endprodukte: PVC vs. PHB

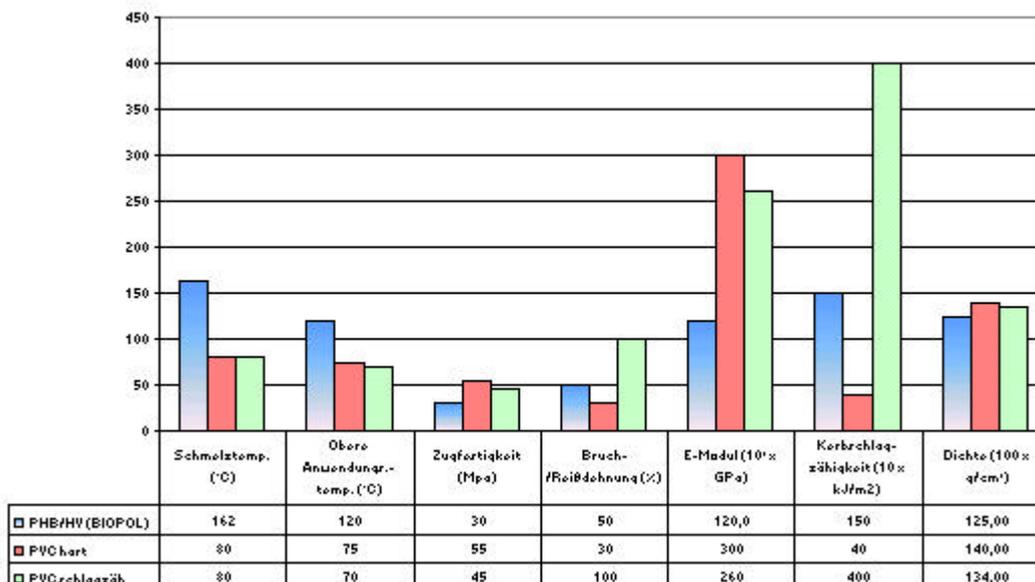


Abbildung 7: Vergleich PHV mit PVC

Im direkten Vergleich mit PVC fällt auf, dass zwar ähnliche Dichten vorliegen, aber die Bruch- und Reißdehnung der Materialien unterschiedlich ausfällt. PVC_{zäh} hat die geringste Bruchdehnung mit 30 %, dafür eine höhere Zugfestigkeit. PVC_{hart} liegt in seinen Eigenschaften noch der PHB bzw. PHV näher. Die Schmelztemperatur und auch die obere Anwendungstemperatur für PHB liegen deutlich höher als für PVC.

Ein weiteres wichtiges Unterscheidungsmerkmal ist die Langlebigkeit von PVC im Vergleich zu PHB. Diese ermöglicht Anwendungen des PVC, z.B. im Bauwesen für die Fensterproduktion, die für PHB ausgeschlossen werden müssen.

6 Poly Lactid Acid (PLA)

PLA als ein Vertreter biologisch abbaubarer Kunststoffe wird ebenfalls fermentativ hergestellt. Hierbei wird die Milchsäure, die den Ausgangsstoff der Polymerisation darstellt auf biotechnologischem Weg aus Zucker oder Stärkeabfällen gewonnen. Die Lactidbildung und die Polymerisation erfolgt anschließend auf rein chemischem Weg bei 200°C unter Zugabe eines Katalysators.⁴²

Die physikalischen Eigenschaften von PHB und PLA sind bis auf die geringere Stabilität von PLA bei höheren Temperaturen, vergleichbar.

Eigenschaften	PHB	PLA
Obere Anwendungstemperatur [°C]	120	50
Untere Anwendungstemperatur [°C]	-30	-10
Zugfestigkeit [Mpa]	40	70
Bruchdehnung [%]	1- 4	2- 4
E-Modul [Gpa]	4	3,5
Dichte [g/cm ³]	1,25	1,26

Abbildung 8: Vergleich der Eigenschaften von PHB und PLA⁴³

⁴² Korn, M.: Nachwachsende und bioabbaubare Materialien im Verpackungsbereich, Verlag Roman Kovar, München 1993, S. 186

⁴³ nach Dr. Winkler, ASG-Mitarbeiterin

PLA ist nur bis zu einer maximalen Temperatur von 50 °C einsetzbar, während PHB bis zu Temperaturen von 120 °C eingesetzt werden kann.

PLA findet vorwiegend in der Medizin Anwendung: z.B. Handelsname Resomer (Boehringer Ingelheim KG, BRD) oder Eco Pla (Cargill Dow Polymers, USA).

7 Aktueller Stand der PHB-Herstellung

Ein wichtiges Entscheidungskriterium neuer Technologien sind neben den ökonomischen Rahmendaten (z.B. Return of Investments) und ökologischer (z.B. ausgeglichene Stoffbilanzen) auch die Verfügbarkeit der Technologie. Es ergeben sich Fragen wie: Kann bestehende und erprobte Technologie eingesetzt werden? Bis wann lassen sich Unklarheiten in Prozessabläufen beseitigen? Gibt es Engpässe in der Zulieferung und, wie in diesem Fall, auch Engpässe zwischen den einzelnen Prozessschritten?

7.1 Verfahrenstechnischer Stand

Das einzige im Laufe der Recherchen bekannt gewordene Unternehmen, das PHB **derzeit** fermentativ herstellt und kommerziell vertreibt, ist die Firma Biomer. Dr. Hänggi⁴⁴ ist seit 1993 Inhaber eines Patentes zur Herstellung von PHB.⁴⁵ Die Biotechnologische Forschungsgesellschaft mbH Linz hatte 1990 im Auftrag der Petrochemie Danubia GmbH (PCD) ein Verfahren zur Herstellung von PHB-Homopolymeren entwickelt. 1994/95 wurden der Markenname Biomer® und das Logo weltweit registriert. Biomer produziert PHB mit *Alcaligenes latus* auf der Basis von Zucker.⁴⁶ Angaben über Produktionskapazitäten und -mengen konnten uns trotz mehrerer schriftlicher Anfragen nicht übermittelt werden.⁴⁷

Der BSL Olefinverbund GmbH (Schkopau) hat noch bis 1997 im kleintechnischen Versuchsmaßstab mit *Methylobacterium rhodesianum* MB 126 aus Methanol fermentativ PHB hergestellt. 1997 wurde die Firma BSL von der Unternehmensgruppe „Dow Chemicals“ übernommen, deren Konzept, die Herstellung hoch- und höchsttonnagiger Produkte, mit dem zu diesem Zeitpunkt noch als Spezialprodukt eingestuften PHB nicht mehr vereinbar war. Die Produktion bzw. das Forschungsprojekt wurde nach 7 Jahren eingestellt. Die Zulassung

⁴⁴ Geschäftsführer der Fa. Biomer in Krailing bei München

⁴⁵ Das Know-how wurden ursprünglich bei der Petrochemie Danubia GmbH entwickelt und 1993 erworben.

⁴⁶ www.biomer.de

⁴⁷ Zum Stand der Technik - Abbildungen vom Verfahren der Firma Biomer in: www.biomer.de

sowohl für Lebensmittelverpackungen als auch für Medizinprodukte (Transplantate) lag schon 1997 vor. Jetzt lagern die Akten allerdings im Archiv und sind uns nicht zugänglich.⁴⁸ Die Fermentationsanlage steht nach unseren Recherchen in der Fachhochschule Anhalt-Bernburg Dessau-Köthen.

Das Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig GmbH (UFZ) hat noch bis 1999 Forschungsgelder vom Land Sachsen bekommen, um die Effizienzsteigerung der PHB-Synthese zu erforschen und die PHB-Eigenschaften zu verbessern.⁴⁹ Diese Quelle konnte nur lückenhaft erschlossen werden.

7.2 PHB aus transgenen Pflanzen

In den USA wird intensiv an gentechnisch veränderten Pflanzen geforscht, die PHB akkumulieren. US-Wissenschaftler führen Untersuchungen an *Arabidopsis thaliana* (eine Pflanze der Familie der Kresse) durch und kommen zu dem Schluss, dass die Kosten für einen Kunststoff aus Pflanzen nur ein Zehntel der Kosten des durch Fermentation gewonnenen Kunststoffs betragen. Dadurch könnte PHB zu einem Preis von 20 Cents/kg = 0,22 €/kg angeboten werden, das entspricht etwa dem Preis von Stärke. Eine Polymerkonzentration von mindestens 15 % im Trockengewicht wird für einen ökonomisch zu betreibenden Extraktions- und Gesamtprozess gefordert, der bisher realisierte liegt nur bei 3 %. Wenn die Ausbeute an PHB 20-50 % der Ernte betrüge, könnte der Preis der PHB mit dem der synthetischen Kunststoffe konkurrieren.

In Korea wurde PHB im Chloroplast genetisch veränderter Blätter von Pappeln hergestellt. Die Blätter können getrocknet und zu feinem Pulver zerrieben werden. Schließlich wird der Biokunststoff mit Chloroform extrahiert.

Dennoch scheint eine großtechnische Realisierung erst in 5-7 Jahren möglich zu sein.⁵⁰ Aussagen zu ökologischen Fragestellungen der Verfahren werden nicht gemacht, somit gibt es auch keine Beurteilungskriterien.

⁴⁸ persönliche Mitteilung Kakuschke, R. 19.01. und 06.02.2001

⁴⁹ Stottmeister, et al.: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt (Zusammenfassung): Biotechnologische Herstellung von Polymeren mit spezifischen Wirkstoffeigenschaften, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, 01.07.1997-31.12.1999

⁵⁰ www.rediff.com 21.08.2001

7.3 Preise unterschiedlicher Herkünfte

Die Firma Biomer bestimmt je nach Formulierung⁵¹ den Preis von PHB (98 % Reinheit) zwischen 15 und 20 €/kg PHB bei einer Mindestabnahme von 500 kg.⁵²

Das UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH gibt für ihr Produkt Methanomer®, das für medizinische Zwecke Anwendung finden soll, einen theoretischen Preis von 6,90 €/kg an.⁵³

In einer Veröffentlichung von Lee et al. wird dargestellt, dass bei einem optimierten Fermentationsprozess eine effiziente Produktion von PHB mittlerer Kettenlänge zu einem Preis von 2 \$/kg PHB (2,23 €/kg) erfolgen kann. Voraussetzungen dafür sind der Einsatz eines preisgünstigen Substrates, das Erreichen hoher Zelldichten und ein PHB-Gehalt von 80 %. Dabei kann eine Produktivität von 4 g/l/h erreicht werden.⁵⁴

Eine Übersicht über die aktuellen Preise von PHB im Kontext zu Kunststoffen auf fossiler und Kunststoffen auf der Basis nachwachsender Rohstoffe bietet die Abbildung 9. Neben den Herstellpreisen sind die Entsorgungskosten für das Duale System Deutschland⁵⁵ und die Kompostierungskosten mit aufgeführt.

Kunststoffe auf fossiler Basis	PHB	Kunststoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe
0,62 – 0,87 €/kg	USA:	
PP 0,85 €/kg	Theoretischer Preis:	2,56 – 7,67 €/kg
PVC 0,62 €/kg	(2,00 \$/kg) 2,23 €/kg	Mater Bi 4,09 €/kg
PS 0,85 €/kg	Deutschland:	Bioceta 6,14 €/kg
	mind. 6,90 €/kg	
	ca. 15 – 20,00 €/kg	
Entsorgungskosten Duales System		Kompostierungskosten
1,51 €/kg		0,26 €/kg

Abbildung 9: Preisvergleich

⁵¹ „Formulierung“ meint hier die eigenschaftsbestimmenden Zugaben von Co-Substraten

⁵² Schreiben von Dr. Hänggi, Biomer vom 27.02.2001

⁵³ www.ufz.de/%28de%29/stab/oea/presse/plastik.html 26.09.2001 und Lebensräume, Magazin UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Ausgabe 2, Juni 1998, S. 21

⁵⁴ Vgl. Lee, S. Y. et al.: a.a.O., 1999, S. 31

⁵⁵ www.gruener-punkt.de 10.09.2001

In den Kapiteln 7.3.1 und 7.3.2 wird darauf näher eingegangen, der Schwerpunkt liegt auf der Verwendung und der Literaturlauswertung.

7.3.1 Vergleich des Herstellungspreises und Verwertungs- bzw. Entsorgungspreises von PHB und PP

Die Sammlung, Sortierung und Zuführung zur Verwertung gebrauchter Verkaufsverpackungen wird in der Bundesrepublik über das Duale System Deutschland geregelt. Dessen Entsorgungsleistungen sowie die Verwertungsleistungen der Garantiegeber werden über Lizenzentgelte, die vom Hersteller bzw. vom Handel für die Nutzung des Grünen Punktes gezahlt werden, finanziert. Unter Berücksichtigung der Lizenzentgelte, die sich aus der Summe von Gewichts- und Stückentgelt ergeben, (ca. 1,51 €/kg Kunststoff) relativiert sich der geringe Grundpreis für PP von derzeit 0,85 €/kg wie in Abbildung 10 dargestellt.⁵⁶ Die dargestellten 1,35 €/kg PP ergeben sich dadurch, dass vom Gesamtlizenzgeld ab Januar 2002 eine 11 %-ige Kürzung vorzunehmen ist. Die anderen Kostenangaben ergeben sich aus der in Abbildung 9 festgehaltenen Preisen. Es ist zu berücksichtigen, dass es sich bei den Gebühren für das Duale System Deutschland um eine Gebühr handelt, die eine Verwertung der über die Gelbe Tonne erfassten Kunststoffe gewährleisten soll. Eine Kompostierung von PHB ermöglicht weder eine Rückgewinnung des Energieinhaltes noch eine Rückspaltung in die monomeren Bestandteile. Sie vermeidet aber im Gegensatz zur Deponierung die klimawirksame Methanbildung, die nur unter anaeroben Bedingungen erfolgt. Deswegen halten wir eine solche Gesamtbetrachtung, wenn PHB im Verpackungssektor eingesetzt würde, für sinnvoll.

⁵⁶ www.gruener-punkt.de 15.01.2002

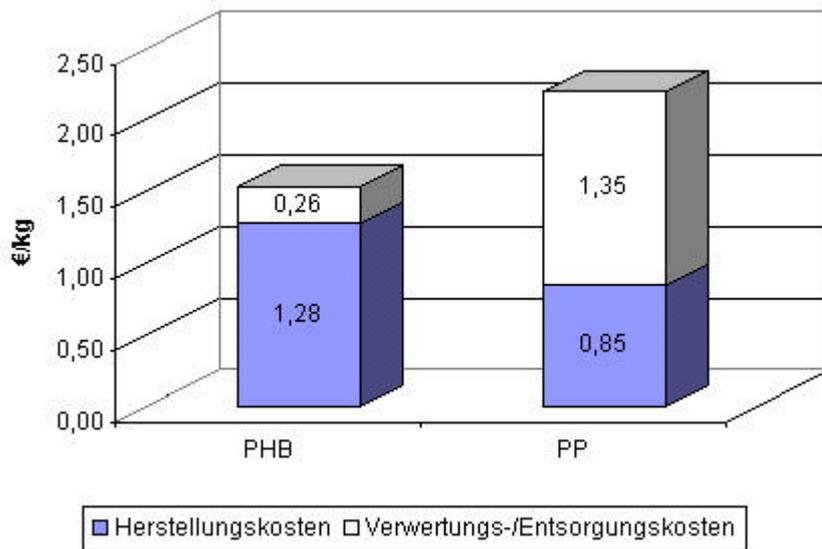


Abbildung 10: Vergleich des um die Verwertung bzw. Entsorgung „korrigierten“ Preises von PP und PHB

7.3.2 Ableitung des Herstellungspreises von PHF aus der Literatur

Eine andere Betrachtungsweise ergibt sich aus der Analyse der gewonnenen Literaturdaten, die sich in folgender Abbildung widerspiegeln. Ansatzpunkt für diese Darstellung ist die Behauptung, dass PHB sich nicht im Bereich Massenkunststoffe einsetzen lässt und zwar aufgrund seines hohen Preises.⁵⁷ In einer Art „Delphi Studie“, in der unsere Befragten die Literaturquellen sind, haben wir eine Zeitreihe aufgebaut und mit einer Trendfunktion versehen. Hält der gefundene Trend an, kann davon ausgegangen werden, dass es möglich ist, mit fermentativ hergestelltem PHB einen konkurrenzfähigen Substitutionspreis gegenüber petrochemischen Kunststoffen zu erzielen.

⁵⁷ Vgl. Stottmeister et al.: a.a.O., Zusammenfassung der Teilberichte, S. 1

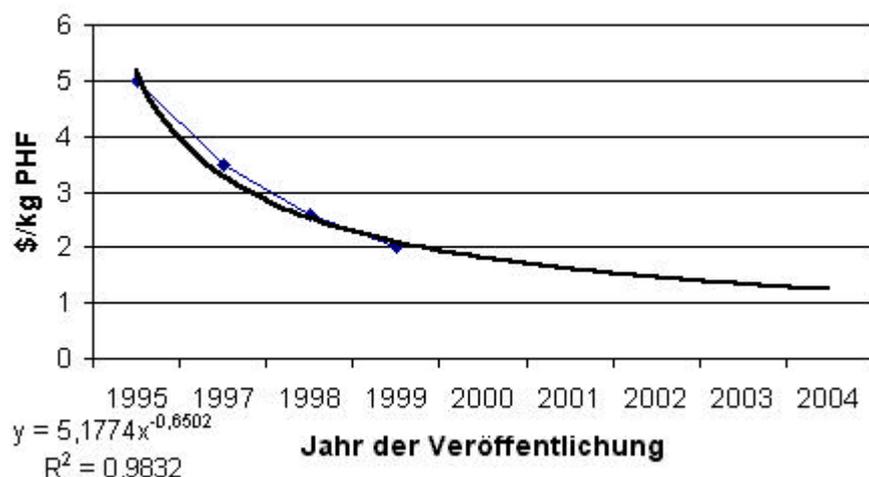


Abbildung 11: Trend der Preisentwicklung^{58 59 60 61}

Wir werden im Verlauf der Studie belegen, dass diese Trendfunktion auch mit anderen Analysen übereinstimmt und sich zusätzlich durch unsere Modellstudie belegen lässt.

7.4 Mengen, Verfügbarkeit

Die Firma Compopure Stärke AG in Donndorf (Thüringen) verarbeitet biologisch abbaubare Kunststoffe (vorwiegend Mater BI) zu Wegwerfgeschirr, Blumentöpfen u.a. Im Jahr 2000 wurden ca. 60 t verarbeitet, für 2001 werden 120 t angestrebt. Ein Bezug und damit das Verarbeiten von PHB war ihnen, trotz Interesses von Seiten der Firma, nicht möglich.⁶² Die Firma ist aber extrem preissensitiv, d.h. sie würden sofort einsteigen, wenn wir zu entsprechenden Preisen liefern könnten.

Gleiches trifft für niederländische Verarbeitungsfirmen zu, die weitaus bessere Einblicke in den internationalen Markt der Biokunststoffe haben als ihre deutschen Kollegen.

⁵⁸ 5 \$/kg, Poirier, Y., Nawrath, Ch., Sommerville, Ch.: Production of Polyhydroxyalkanoates, a Family of Biodegradable Plastics and Elastomers, in *Bacteria and Plants*, in: *Bio/Technology* 13, Februar 1995, S. 145

⁵⁹ 3-4 \$/kg, Choi, J., Lee, S. Y.: Process analysis and economic evaluation for poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation, in: *Bioprocess Engineering* 17, 1997, S. 342

⁶⁰ 2,6 \$/kg, Lee, S. Y., Choi, J.: Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*, in: *Polymer degradation and stability* 59, 1998, S. 387

⁶¹ 2 \$/kg, Vgl. Lee, S. Y. et al., a.a.O. 1999, S. 31

⁶² Mail Dr. Lindner, Compopure Stärke AG, 10.05.2001

8 Prototypisches Anlagendesign

Die im schematischen Überblick zur Gesamtanlage im Kapitel 4 getroffenen Aussagen werden nachfolgend näher erläutert. Die abgebildete Anlage zeigt einen Prototyp, auf den sich in der weiteren Betrachtung immer bezogen wird und der als Basisvariante auch der wirtschaftlichen Betrachtung dient.

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

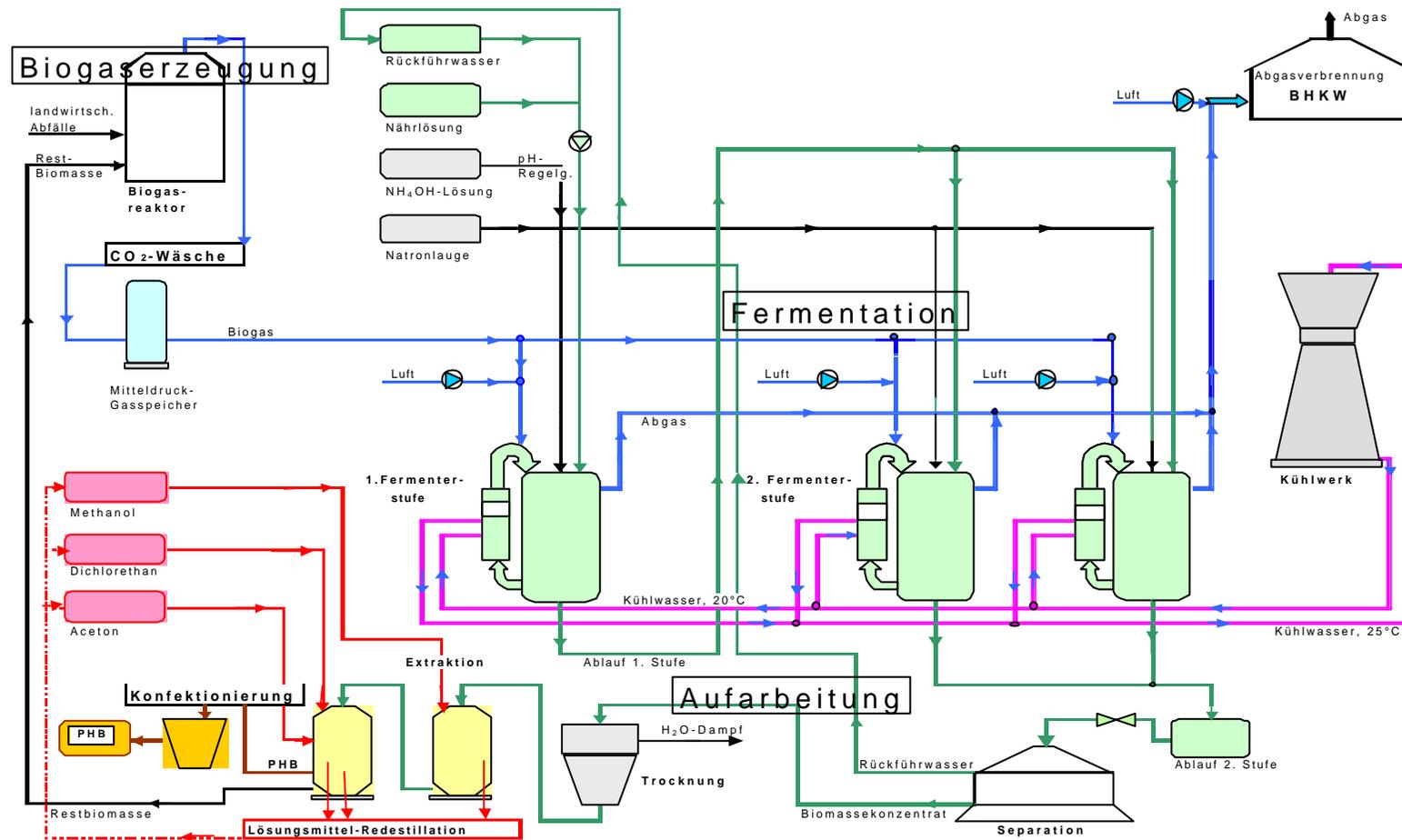


Abbildung 12: Prototyp einer Pilotanlage 3x20 m³ Fermenter mit einer Lösungsmittlextraktion⁶³

⁶³modifiziert in Anlehnung an Entwurf: Otto, G., Mitarbeiter der ASG

Die Anlage wird im Folgenden in Art und Umfang näher bezeichnet.⁶⁴ Die vorgegebenen Kapazitäten der PHB-Fermentation (bei Kopplung von 3 Fermentern mit je 20 m³ Bruttovolumen wird ein täglicher Ausstoß von 2,1 t CTS⁶⁵ bzw. 2,6 t PHB erwartet) bestimmen den Mengenfluss und die notwendigen Kapazitäten der vorgelagerten Biogasanlage und der Extraktion. Der Prototyp besteht aus fünf Anlagenteilen: der Biogasanlage mit BHKW, der Gaswäsche, der zweistufigen Fermentation, der Aufarbeitung und ggf. der Konfektionierung.

Um einen solchen Prototyp realisieren zu können, ist eine relativ große Menge an Biogas von 1.330 m³/h (32.000 m³/d = 11.650.800 m³/a) nötig, für die pro Jahr 25.890 Großvieheinheiten (GV)⁶⁶ zur Verfügung stehen müssen. Das Kernstück einer Biogasanlage ist der Reaktor (meist ein einfacher Rührkessel), in dem im Verlauf von mehreren Tagen der mehrstufige Prozess der Vergärung des Faulgutes stattfindet. Eine Entschwefelung des entstandenen Biogases, das im Durchschnitt 60 % Methan enthält, und ein angeschlossenes Blockheizkraftwerk zur Produktion von Strom und Wärme sind meist Bestandteil der Anlage. Die nachfolgende CO₂-Wäsche mit gleichzeitiger Komprimierung des Gases könnte durch ein Biogastrennungs- und Kompressionssystem der Firma eco Naturgas Handels GmbH realisiert werden.

Die Fermentation verläuft zweistufig, wobei die Verweilzeit in der 2. Stufe, der Produktbildungsphase, genau doppelt so groß ist wie in der Wachstumsphase. Beide Prozesse sollen kontinuierlich laufen, deshalb sind in der 1. Stufe ein Fermenter mit einem Bruttovolumen von 20 m³, in der 2. Stufe zwei Fermenter in der gleichen Dimensionierung vorgesehen. Die festgelegte Anlagengröße ist als Richtgröße zu verstehen und wird auf Modulbasis „up- bzw. down-ge-scaled“.

Der Ablauf der 1. Stufe wird nun kontinuierlich auf die Fermenter der 2. Stufe verteilt. Nach der Produktbildungszeit wird der Fermenterablauf in den Prozess der Aufarbeitung überführt. Es ist eine Lösungsmittelextraktion vorgesehen, wo hohe Extraktionsgrade erreichbar sind. Beispielsweise mit einem Extraktionsgrad von 90 % erzielen wir einen Ausstoß von

⁶⁴ An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich um ein **Grobkonzept** handelt. Weiterführende detailliertere Ausführungen werden freiwillig eingefügt, um zu zeigen, dass die ASG mittlerweile in der Lage ist, so ein Konzept in eine Anlage zu überführen.

⁶⁵ CTS = Zelltrockenmasse

⁶⁶ 1 Großvieheinheit liefert im Jahr etwa 450 m³ Biogas

99,63 kg PHB/h (ca. 870 t PHB/a). Im Vergleich zu Anlagen der Kunststoffindustrie ist dies eher eine kleindimensionierte Anlage.

Die bei einer Lösungsmittelextraktion entstehende Abfallbiomasse von 87,75 kg/h wird im Biogasreaktor verwertet und ist Teil des Herstellungs Konzeptes.

An jedem Fermenter entsteht aufgrund des verfahrenstechnisch und physikalisch bedingten Ausnutzungsgrades von Methan (40 %) ein Abgas, das in seiner Zusammensetzung immer noch brennbar und damit explosiv ist. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die gesamte Fermentationsanlage explosionsgeschützt ist. Das Abgas ist zur Weiterverwertung im angeschlossenen Blockheizkraftwerk vorgesehen

Die Konfektionierung ist hier noch nicht detailliert dargestellt.

Das aus dem Anlagenschema resultierende Mengenfließschema (siehe Abbildung 52, Abbildung 53 und Abbildung 54 im Anhang) repräsentiert den stationären Gleichgewichtszustand (steady state) des Systems, d.h. es gilt: $\sum \frac{dc}{dt} = 0$. Für einen

notwendigen Anfahrprozess gelten andere Bedingungen.

Die nähere Beschreibung der Anlagenteile und deren Parametrisierung finden sich unter den jeweiligen Kapiteln der Biogasherstellung, der Fermentation und der Aufarbeitung.

8.1 Biogas: Rohstoff und Substrat fermentativer PHB-Herstellung

Methan aus Biogas als Kohlenstoffquelle kann durch Fermentation geeigneter Substrate in einer eigenen Biogasanlage gewonnen werden.⁶⁷ Als Rohstoffe dafür kommen u.a. Gülle aus der Landwirtschaft oder biologische Abfälle aus Haushalt und Gewerbe in Frage. Das so erzeugte Biogas enthält ca. 60 % Methan in Abhängigkeit von den verwendeten Ausgangsstoffen. Eine weitere Aufkonzentration und Reinigung findet in handelsüblichen Anlagen statt oder auch in Algenanlagen der Firma Energy of Nature GmbH.

8.1.1 Überblick über die Biogasgewinnung

Unter dem Gesichtspunkt „Einsatz bestehender Technik“ ist der Weg über den Verfahrensschritt „Biogas“ optimal.

⁶⁷ Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg (Hrsg.): Biogas in der Landwirtschaft, Potsdam, 2000

Damit werden viele Faktoren berücksichtigt: Austauschbarkeit der Basisrohstoffe (z.B. Abfälle), Austauschbarkeit von Technik (und Mikroorganismen) und auch die Unabhängigkeit der Standortwahl. Die jetzt entstehenden dezentralen Biogasanlagen mit angeschlossenem BHKW sind hervorragend geeignet für eine Verbreitung der biotechnologischen Herstellung von PHB. Die Abbildung 13 beschreibt die Biogaserzeugung im Kontext mit einem BHKW und die möglichen Stoffströme in die PHB-Herstellung.

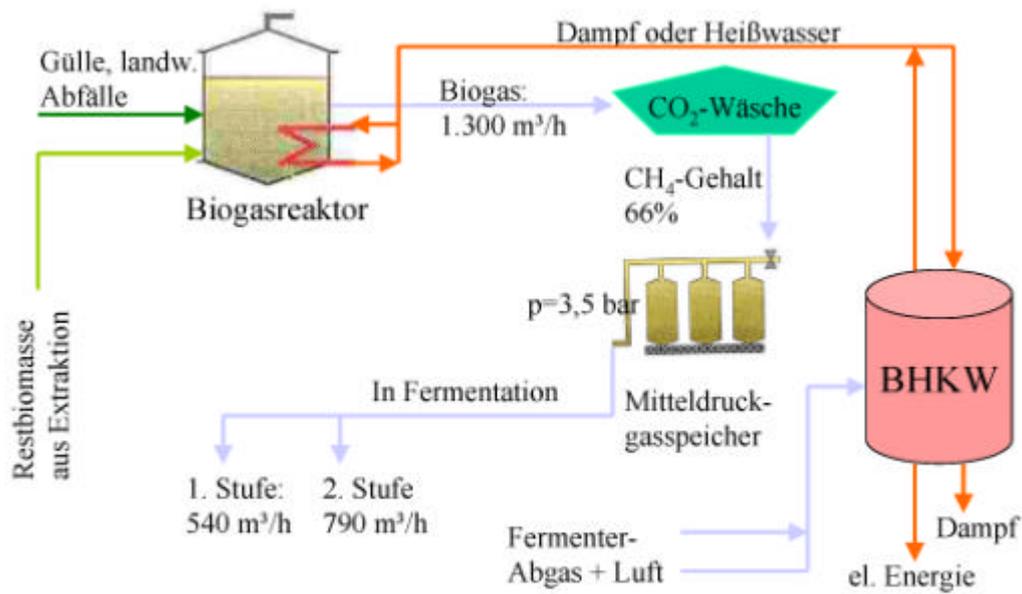


Abbildung 13: Biogasanlage mit angeschlossenem Blockheizkraftwerk im Überblick

Im dargestellten Biogasreaktor wird das Substrat (organische Wertstoffe) im mesophilen Bereich (ca. 35 °C) zu Biogas umgesetzt. In der Regel erfolgt dies im Nassvergärungsverfahren, d.h. ein Gehalt bis zu 15 % organische Trockensubstanz ist vorzufinden. Das Füllgut wird in jedem Fall durchmischt. Der Prozess der Biogasherstellung verläuft über mehrere Tage in 4 Stufen, an denen unterschiedliche anaerobe Mikroorganismen beteiligt sind. Die 1. Stufe (Hydrolyse) der Aufspaltung der Makromoleküle wird von hydrolytischen Bakterien gesteuert: aus den Kohlehydraten, Fetten und Eiweißen entstehen Zucker, Fett- und Aminosäuren sowie Basen. Eine Aufspaltung holzartiger Substanzen (Lignin) ist den Mikroorganismen nicht möglich, weshalb Holz als nicht vergärbar gilt. Die Hydrolyse ist für den gesamten Prozess geschwindigkeitsbestimmend, wenn an dieser Stelle die Substrate nicht aufgeschlossen werden, so sind sie auch dem folgenden anaeroben Abbau nicht zugänglich. In der 2. Stufe, der Säurebildung erfolgt die Vergärung der Spaltprodukte durch fermentative

Organismen. Die kleineren Moleküleinheiten werden zu niedermolekularen organischen Säuren wie Carbonsäuren, Propion- und Milchsäure sowie Gasen (wenig Kohlendioxid und Wasserstoff) und Alkohole abgebaut. In der folgenden dritten Stufe (Essigsäurebildung) werden diese niedermolekularen organischen Säuren und Alkohole durch acetogene Bakterien zu Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid abgebaut. Letztendlich erfolgt durch methanogene Organismen im letzten Schritt, der Methanbildung, die Biogasbildung: es entsteht ein Gas aus Methan und Kohlendioxid mit den schon erwähnten Spurengasen. Zurück bleibt in der Regel ein Gärrest, der als Dünger auf landwirtschaftliche Nutzflächen aufgebracht werden kann. Der Aufwand für die Betreibung einer solchen Anlage ist im Allgemeinen gering. Im landwirtschaftlichen Alltag gehört täglich eine Stunde für die Kontrolle des Biogasreaktors zu den Aufgaben des Betreibers.

Üblicherweise wird in bestehenden Biogasanlagen thermische und elektrische Energie erzeugt. Im Gegensatz dazu wird das Biogas hier nicht direkt sondern über eine Zwischennutzung zur PHB-Herstellung dem Blockheizkraftwerk (BHKW) zugeführt. Dazu wird es nach einer CO₂-Wäsche in einen Mitteldruckgasspeicher geleitet. Von dort wird es in die Fermenter eingespeist. Der Fermentationsvorgang entzieht dem Gas etwa 40 % des Methans. Das verbleibende Abgas aus dem Fermentationsprozess mit nun 60 % des Ausgangsmethangehalts wird im BHKW unter Luftsauerstoffzuführung verbrannt und in unterschiedliche Energieformen überführt.

8.1.2 Beispieldaten zur Verfügbarkeit

Es ergeben sich mehrere Fragen:

1. Kann eine Anlage mit einem täglichen Bedarf von 32.000 m³ Biogas mit dem vorhandenen Nutztierbestand in Sachsen realisiert werden?

In Sachsen lag der Nutztierbestand an Rindern im Jahr 2000 bei ca. 630.000 Tieren, der Bestand an Schweinen wurde mit 560.000 Tieren angegeben, wobei auf den Regierungsbezirk Leipzig 115.000 Rinder bzw. 175.000 Schweine entfielen.⁶⁸

Wird weiter angenommen, dass im Mittel ein Rind 0,67 GV und ein Schwein 0,14 GV entsprechen, würde das bedeuten, dass die Gülle von 38.642 Rindern oder 184.900 Schweinen zur Verfügung steht. Bei einer Verwendung von Mischgülle wären es etwa 29.850 Rinder und

⁶⁸ Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): 2. Sächsische Biogastagung, 28. September, 2000 S. 8

41.860 Schweine. Das entspricht 6 % des Rinder- bzw. 33 % des Schweinebestandes in Sachsen oder bei der Nutzung von Mischgülle 25 % der vorhandenen Rinder und 23 % der Schweine im Regierungsbezirk Leipzig.

2. Wie groß ist die Dimensionierung des Biogasreaktors?

Die Dimensionierung der Biogasanlage ergibt folgende Anhaltswerte, die mit dem Biogaskalkulator⁶⁹ der Firma Enviro Berlin AG ermittelt wurden:

20.000 Kühe, je 5.000 Kälber und Rinder, 15.000 Schweine, 1.000 t/a Maissilage, 4.000 t/a Bioabfall und 500 t/a Fette aus Fettabscheidern ergeben im Jahr ca. 11.600.000 m³ Biogas. Das Reaktorvolumen müsste dann bei einer Verweilzeit von 15 Tagen 21.600 m³ betragen. Dieses Volumen entspricht in keinsten Weise den bisher schon errichteten Anlagen. Die größte, uns bekannte Anlage (Alteno GmbH & Co KG) in den neuen Bundesländern mit einem täglichen Ausstoß von 7.186 m³ Biogas steht in Duben (bei Lübbenau) mit einer Reaktorgröße von 7.700 m³.⁷⁰

3. Wie hoch ist das theoretische Biogaspotential in Sachsen?

Das mögliche Biogasaufkommen aus der Tierhaltung im Land Sachsen kann überschlägig berechnet werden (siehe Kapitel 9.3). Anhand der Emissionswerte von landwirtschaftlichen Nutztieren lassen sich Potentiale errechnen. In Sachsen gab es 2001 507.174 Großvieheinheiten(GV).⁷¹ Es wird angenommen, dass **50 %** davon für die Biogaserzeugung aus Gülle herangezogen werden können. Weiter kann ein Biogasaufkommen von durchschnittlich 1 m³/GV p.d. angenommen werden.⁷² Damit ergibt sich ein potentiell Biogasaufkommen von 254.000 m³/d (93 Mio. m³/a). Ein weiterer wichtiger Rohstoff ist der sogenannte Festmist (mit Kot und Harn vermischte Stroheinstreu). Dafür liegen keine sächsischen Daten vor. Berechnungen für das Land Brandenburg zeigen, dass das Biogasaufkommen aus Festmist ca. 30 % des Aufkommens aus Exkrementen ausmacht.⁷³

⁶⁹ www.ecbag.de 23.03.2002

⁷⁰ JäckeI, K., Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Bereich Leipzig, am 10.10.2001 übergebene Liste mit Bertreibern von Biogasanlagen

⁷¹ Sächsisches Ministerium für Landwirtschaft und Umwelt, Daten vom November 2001

⁷² Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg: a.a.O., S. 10

⁷³ Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg: a.a.O., S. 12

Übertragen auf sächsische Verhältnisse ergibt das etwa 76.000 m³ Biogas pro Tag (28 Mio. m³/a). Dazu kommen weitere biologische Abfälle aus Hausmüll und Gewerbe, die in einer Biogasanlage (als Co-Substrat) verarbeitet werden können (Schlempe, Markt-, Schlacht- und Gartenabfälle, biologischer Hausmüll). Diese stellen jedoch nur einen Anteil von weniger als 10 % des Gesamtpotentials dar und sollen hier nicht berücksichtigt werden. Als **Untergrenze** für das in Sachsen verfügbare Biogas erhalten wir einen Wert von 330.000 m³/d (121 Mio. m³/a⁷⁴).



Abbildung 14: Ausschnitt aus Biogasstandortkarte (Sachsen)⁷⁵

Eine besondere Bedeutung haben Klärschlämme, deren Verwendung ins politische Visier geraten ist. Eine energetische Verwertung (d.h. klassische Verbrennung) wird derzeit politisch favorisiert. Wir können diese Meinung nicht bestätigen, da wir in unserer Studie nachweisen, dass ökonomisch wie ökologisch Mehrwerte erzielbar sind (**Faktor 100**⁷⁶).

⁷⁴ Diese Abschätzung ergab sich aus dem vorhandenen Nutztierbestand in Sachsen im Jahr 2001. Eine Recherche über die vorhandenen Biogasanlagen in Sachsen ergab einen höheren Wert (siehe Tabelle 7).

⁷⁵ <http://www.biomasse-info.net/index2.htm> Übersichtskarte des Fachverbandes Biogas e.V.

⁷⁶ Interne Berechnungen nach Abschluss des Projektes haben ergeben, dass gegenüber der Verstromung von Biogas ein um den Faktor 100 erhöhter Erlös durch die Herstellung von PHB erzielt werden kann (im Analogieschluss gilt das auch für die Verwertung von Klärschlämmen).

8.1.3 Kosten des Rohstoffs Methan aus Biogas

Die Herstellungskosten des Biogases belaufen sich nach Literaturoswertungen auf 0,03 bis 0,11 €/m³ Biogas. Das entspricht bei einem CH₄-Gehalt von ca. 60 % einem Methanpreis von 0,05 bis 0,18 €/m³.

Kostenreduzierend kann die Entsorgung der Abfallbiomasse aus der Fermentation für die PHB-Bildung in der selben Biogasanlage geschehen, in der die ursprüngliche Erzeugung aus anderen organischen Substanzen angefahren wurde.

Anlagen, deren Größe sich am lokalen Aufkommen an Biomasse orientieren, können ein Biogas-Aufkommen von 30.000 m³/d nicht erreichen, da der Rohstoff, z.B. Gülle, nicht transportwürdig ist. Dies stellt eine kostengetriebene Argumentation gegen Gesamtgroßanlagenkonzepte dar.

8.2 Die Fermentation

PHB ist ein typischer intrazellulärer Speicherstoff bestimmter Mikroorganismen, der bereits 1926 von Lemoigne im *Bacillus megaterium* entdeckt wurde. Mehr als 300 verschiedene Mikroorganismen mit der Fähigkeit zur PHB-Synthese und intrazellulärer Akkumulation sind mittlerweile bekannt.⁷⁷ Die Herstellung der PHB findet fermentativ meist in einstufigen batch-Prozessen (bei wachstumsassoziierte PHB-Bildung) und in zweistufigen fed-batch-Prozessen⁷⁸ statt. Es ist möglich und Stand der Technik, den Wachstumsprozess kontinuierlich zu betreiben. Am häufigsten werden *Alcaligenes eutrophus* und *Alcaligenes latus* kultiviert und als Substrat Zucker (Saccharose, Melasse, Glucose) verwendet. Mögliche schon beschriebene C-Quellen sind Alkohole (Ethanol, Methanol), Alkane und Alkene, CO₂⁷⁹. Die PHB-Akkumulation findet immer dann statt, wenn bei einem Überschuss des Kohlenstoffsubstrates (C-Quelle) eine wesentliche Nährstoffkomponente, z.B. der Stickstoff, fehlt (limitiert wird).

Durch Zugabe von Co-Substraten können die Eigenschaften des Copolymers in einer gewünschten Richtung beeinflusst werden, z.B. die Elastizität des Materials erhöhen. In den in der Literatur aufgeführten Prozessen werden Rührfermenter bevorzugt angewendet.

⁷⁷ Vgl. Lee, S. Y. et al., a.a.O., S. 31

⁷⁸ Zufütterungsstrategie: quasikontinuierlich

⁷⁹ beim Einsatz von Knallgasbakterien, Vgl.: Ishizaki, A., Tanaka, K., Taga, N.: Microbial production of poly-D-3-hydroxybutyrate from CO₂, in: Appl Microbial Biotechnol. 2001, 57, S. 6-12

Alternativ kommen in unserer Studie Tauchstrahlfermenter mit einem Bruttovolumen von 20 m³ zum Einsatz, die sich durch relativ hohe Sauerstoffübergangsraten bei geringem Energiebedarf auszeichnen (> 10 kg O₂/m³/h bei einem spezifischen Energiebedarf von 0,5 kWh/kg O₂). Bei einem Rührfermenter kann davon ausgegangen werden, dass diese Werte verdoppelt werden müssen.⁸⁰

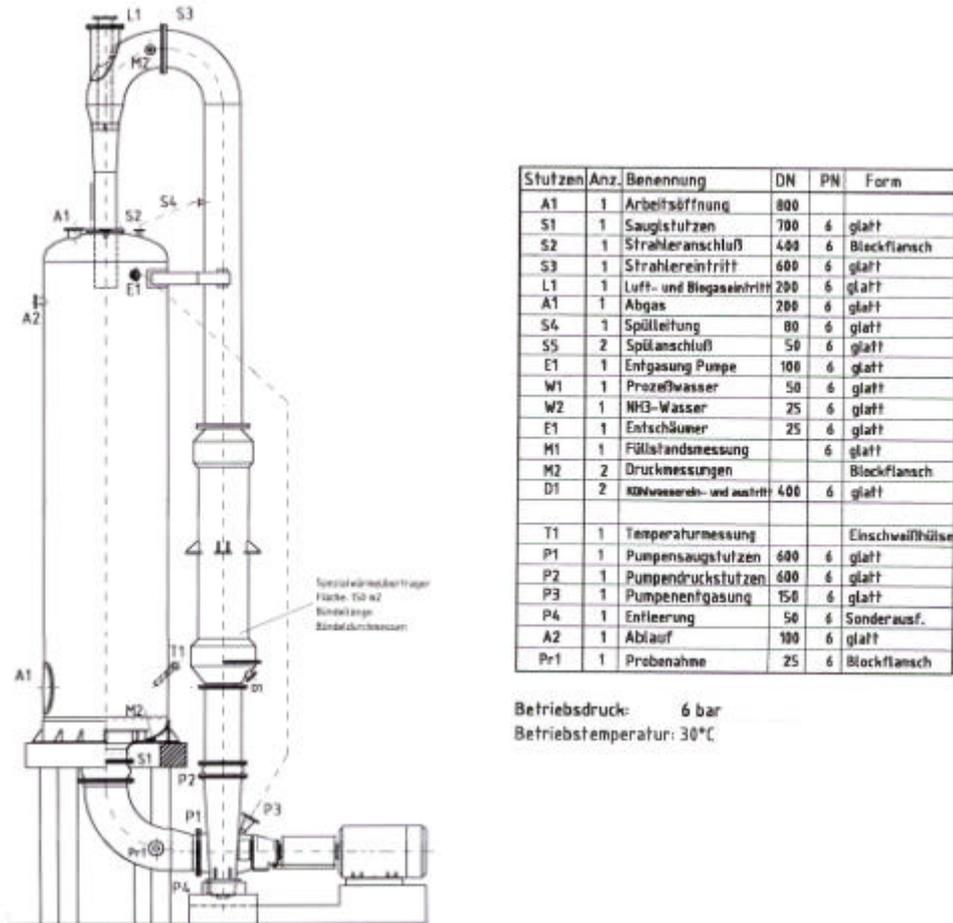


Abbildung 15: Modifizierter Tauchstrahlfermenter nach Biotechnikum Böhlen⁸¹

Die Abbildung 15 zeigt schematisch und nicht maßstabsgetreu den Reaktor. Auf die Details soll in dieser Grobstudie nicht näher eingegangen werden, liegen aber vor. Wichtig ist an dieser Stelle, dass ohne die vorzüglichen Eigenschaften des Reaktors der hier vorgestellte

⁸⁰ pers. Mitteilung, Otto, G., Mitarbeiter der ASG

⁸¹ Besonderer Dank gilt dem Biotechnikum Böhlen für die Ausführungen zum Tauchstrahlfermenter. W. Schönherr hat uns mehrfach mit fachlichem Rat zur Seite gestanden.

Herstellpreis von PHB nicht realisiert werden kann und dass es sich um ein erprobtes, gängiges Verfahren handelt.

Einen Überblick über den Anlagenteil des Wachstumsprozesses gibt die Abbildung 16.

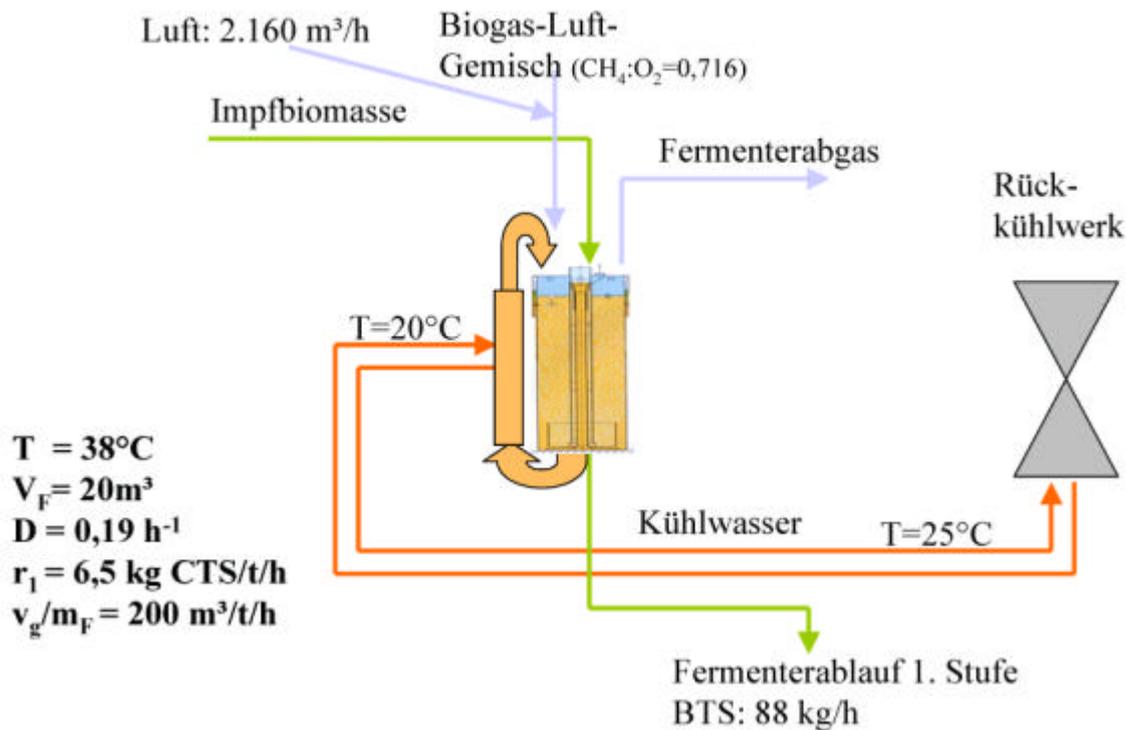


Abbildung 16: Fermentationsprozess 1. Stufe (Wachstumsphase)

In der 1. Stufe, der Wachstumsphase, die bei einer Temperatur von 38 °C und zur Aufrechterhaltung einer hohen Sauerstoffübergangsrate unter einem Druck von 3,5 bar stattfindet, verbleibt die Biomasse unter optimalen Bedingungen (Nähstoffangebot, Begasungsrate) ca. 6 h. Die Produktivität⁸² (Pr_1) im Wachstumsbehälter beträgt 6,5 kg CTS/t/h⁸³. In der vorgegebenen Zeit wächst so viel Biomasse heran, dass 88 kg Zelltrockenmasse (CTS)/h geerntet und diese in die 2. Stufe überführt werden kann. Der Wachstumsprozess verläuft kontinuierlich und unsteril, da unter den gewählten Bedingungen eine Infektion durch Fremdorganismen weitgehend auszuschließen ist. Ohnehin besitzen nur

⁸² Produktivität als Kenngröße der Leistungsfähigkeit eines Fermenters, siehe auch Glossar

⁸³ Bei der Modellierung definiert sich die Biotrockenmasse (BTS) als Summe der Zelltrockenmasse (CTS) und der PHB.

wenige Bakterienspezies die Fähigkeit zur Verwertung von Methan als alleiniger Kohlenstoffquelle. Der gewählte pH-Wert liegt bei 5,7.

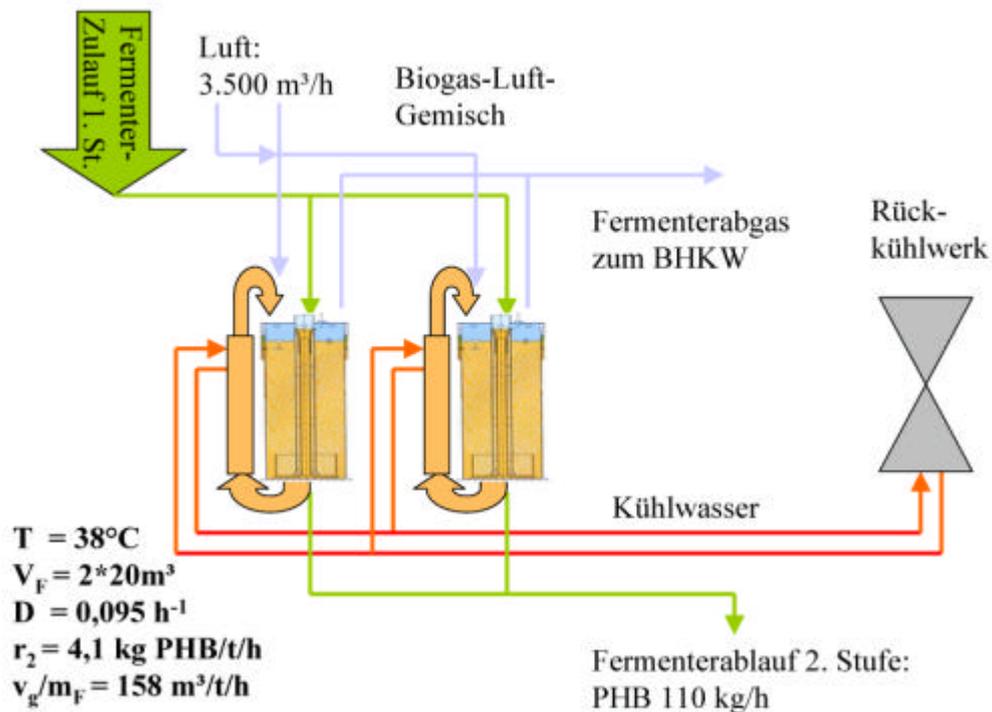


Abbildung 17: Fermentationsprozess 2. Stufe (Produktbildung)

Da die in Abbildung 17 dargestellten Produktbildungsfermenter das gleiche Volumen besitzen, ist eine Halbierung der Durchflussrate und damit eine Verdopplung der Verweilzeit notwendig. Die Mikroorganismen akkumulieren unter Stickstoffmangel in ca. 12 h das Polymer, die Produktivität (Pr_2) ist mit 4,1 kg PHB/t/h festgelegt. Bei Wendlandt wurde festgestellt, dass nach 8 Versuchsstunden bereits 80-83 % des nach 24 h erreichten PHB-Gehaltes akkumuliert waren, und zwar unabhängig vom pH-Wert und der Durchflussrate.⁸⁴ Eine längere Verweilzeit erhöht zwar den PHB-Gehalt, aber für eine Beladung von ca. 55 % sollte die vorgesehene Verweilzeit ausreichend sein. Auch die Produktbildung ist als ein kontinuierlicher Prozess vorgesehen, was sich nicht nur in einer Einsparung der Stillstandszeiten durch Befüllung, Entleerung und Reinigung bemerkbar macht, sondern auch

⁸⁴ Wendlandt, K. D., Jechorek, M., Helm, J.: Erarbeitung von Verfahrensgrundlagen zur Synthese von Polyhydroxyalkansäuren, speziell PHB, auf der Basis von Methan. Abschlussbericht Teil 4 zum Verbundprojekt „Synthese und Abbau von Biopolymeren“. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Förderkennzeichen 0310575. 1996, S. 23

in einer einfacheren Betriebsweise. Außerdem ist bei kontinuierlichen Prozessen eine gleichbleibende Produktqualität besser realisierbar als in batch-Prozessen. Ein Ausstoß von 110 kg PHB/h ist zu erwarten. Ein Wachstum der Zelltrockenmasse findet marginal statt und soll unter den gegebenen Bedingungen (Limitierung der Kohlenstoff-Quelle) ausgeschlossen werden.

Die Fermenter unterscheiden sich im Wesentlichen durch die unterschiedliche Dimensionierung der Spezialwärmeüberträger. Die Kühlwasserrücklauftemperatur mit 25 °C ist nicht hoch genug, um weiter genutzt werden zu können. Die Regelung der Zumischung von Luft zum Biogas, die Zugabe von NH₄OH-Lösung bzw. Natronlauge zur pH-Wert-Regelung sowie die Zugabe der Nährlösung soll durch ein Steuer-, Mess- und Regelungssystem realisiert werden. Auch eine Zufütterung von Co-Substraten zur Erzielung eines Copolymers kann an dieser Stelle erfolgen.

8.2.1 Datenbeschaffung und der Umgang mit Inkonsistenzen

Die uns zur Verfügung stehenden Daten beziehen sich auf einen nicht wachstumsassoziierten Fermentationsprozess zur mikrobiellen Herstellung von PHB aus Methan unter Verwendung des Bakterienstammes *Methylocystis species* (GB 25). Die Arbeiten von Wendlandt^{85,86}, Pöhland⁸⁷, Christiansen⁸⁸ und Neuschulz⁸⁹ sowie Angaben unserer Verbundpartner⁹⁰ sind im Wesentlichen herangezogen und aufbereitet worden. Diese werden ergänzt mit den uns von unseren Verbundpartnern zur Verfügung gestellten Kennwerten, die diese teils aus früheren eigenen Pilotversuchen gewonnen haben oder sich aus der Erfahrung im Anlagenbau (Verfahrenstechnik) ergeben. So wird die Fermentation im Tauchstrahlfermenter durchgeführt, der sich wie schon beschrieben durch wesentlich bessere Kennwerte bezüglich

⁸⁵ Vgl. Wendlandt, K. D. et al., a.a.O.

⁸⁶ DE 19619084 C2, 6.11.1997, Verfahren zur Herstellung von Poly-β-hydroxybuttersäure und Copolymeren, Wendlandt, K.-D., Jechorek, M., Stottmeister, U., Helm, J., Rogge, G., Knaak, E., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

⁸⁷ Pöhland, H.-D., Hühn, H.-J., Klarmann, H., Prause, M., Soyez, K.: High Performance Bacterial Fermentation Process with two Gaseous Substrates, in: Acta Biotechnol. 12, 1992, S. 17 – 25

⁸⁸ Christiansen, D.-T.: Mikrobielle Kinetik der Polyhydroxyfettsäuresynthese, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000

⁸⁹ Neuschulz, M.: Ein Simulationsmodell zur Darstellung der Polyhydroxybuttersäure-Synthese mit methanotrophen Bakterien, Hochschule Mittweida, Fachbereich Mathematik/Physik/Informatik, Diplomarbeit 2001,

⁹⁰ EON: Kretschmer, Pätz, BIT: Listewnik, Schütze, diverse persönliche Mitteilungen in Projektsitzungen

des Sauerstoffübergangs bei einem günstigen Energieverbrauch auszeichnet. Diese verbesserten Werte sind Bestandteil der Simulation.

Die „Grundtabelle Fermentation“ (siehe Abbildung 56), die stöchiometrischen Berechnungen zur Ermittlung der Verbrauchskennwerte im Wachstumsprozess und in der Produktbildung sowie das Anlagen- und Mengenfließschema werden aus den gewonnenen Daten abgeleitet. Die anschließende Validierung der Daten erfolgt durch Quer-Berechnungen mit Werten, die aus der Literatur oder weiteren Versuchen stammen. Die Ergänzung fehlender Tabellenwerte geschieht entweder durch Übertragung anderer Werte aus Äquivalenzversuchen oder durch Nachrechnungen unter Zuhilfenahme von physikalisch-chemischen Annahmen. Daraus ergeben sich die Basis- oder „Master“-tabellen, die die Grundlage für Szenarien und verschiedene Tests bilden.

8.2.2 Das Modell der PHB-Fermentation

Das Modell für die Fermentation besteht aus zwei miteinander verknüpften Kernmodellen: im Wesentlichen aus dem in einem LP-Tableau⁹¹ festgelegten Properties (virtuelle Eigenschaften) der Mikroorganismen: dem sogenannten „Modell des virtuellen Mikroorganismus“ und einem Netzwerk in Knoten-Kanten-Architektur, deren Toolhintergrund die Simulationssoftware AweSim bildet.

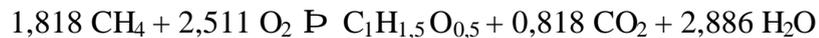
Daten-Ausgangslage des Tableaus sind stöchiometrische Berechnungen, die auf den C₁-bezogenen Summenformeln basieren. Mit Hilfe der Molaren Massen und der Stoffmengen können die Verbrauchskoeffizienten a berechnet werden. Diese geben an, wie viel g einer Substanz für 1 g CTS/PHB benötigt werden.

⁹¹ Vgl. Erläuterungen zur „Linearen Programmierung“ im Glossar

1. Stufe: Biomasse-Wachstum

für η [C] = 54,6 %

a [CH ₄ /x] = 1,167 g CH ₄ /g CTS	$Y_S = 0,8569$ g CTS/g CH ₄
a [O ₂ /x] = 3,338 g O ₂ /g CTS	$Y_{\text{O}_2} = 0,2996$ g CTS/g O ₂
a [CO ₂ /x] = 1,455 g CO ₂ /g CTS	$Y_{\text{CO}_2} = 0,6873$ g CTS/g CO ₂
a [NH ₃ /x] = 0,135 g NH ₃ /g CTS	$Y_{\text{NH}_3} = 7,407$ g CTS/g NH ₃
a [H ₂ O/x] = 2,230 g H ₂ O/g CTS	$Y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4484$ g CTS/g H ₂ O

2. Stufe: PHB-Akkumulation

für η [C] = 55,0 %

a [CH ₄ /PHB] = 1,353 g CH ₄ /g PHB	$Y_S = 0,7391$ g PHB/g CH ₄
a [O ₂ /PHB] = 3,737 g O ₂ /g PHB	$Y_{\text{O}_2} = 0,2676$ g PHB/g O ₂
a [CO ₂ /PHB] = 1,674 g CO ₂ /g PHB	$Y_{\text{CO}_2} = 0,5974$ g PHB/g CO ₂
a [H ₂ O/x] = 2,416 g H ₂ O/g CTS	$Y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4139$ g CTS/g H ₂ O

Ein weiterführender Schritt ist die Verifizierung der Mikroorganismen-Properties (Daten im LP-Tableau) anhand der vorhandenen Labordaten und Anpassungen, so dass sich eine möglichst genaue Abbildung der Realität erzeugen lässt. Es wird von einer sprunghaften (diskreten) Anpassung der Mikroorganismen an sich ändernde Umweltbedingungen ausgegangen (Zeittakt: 1min).

Die den Fermentationsprozess wesentlich beeinflussenden dynamischen Parameter sind mittels Ereignissteuerung im AweSim abgebildet.

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

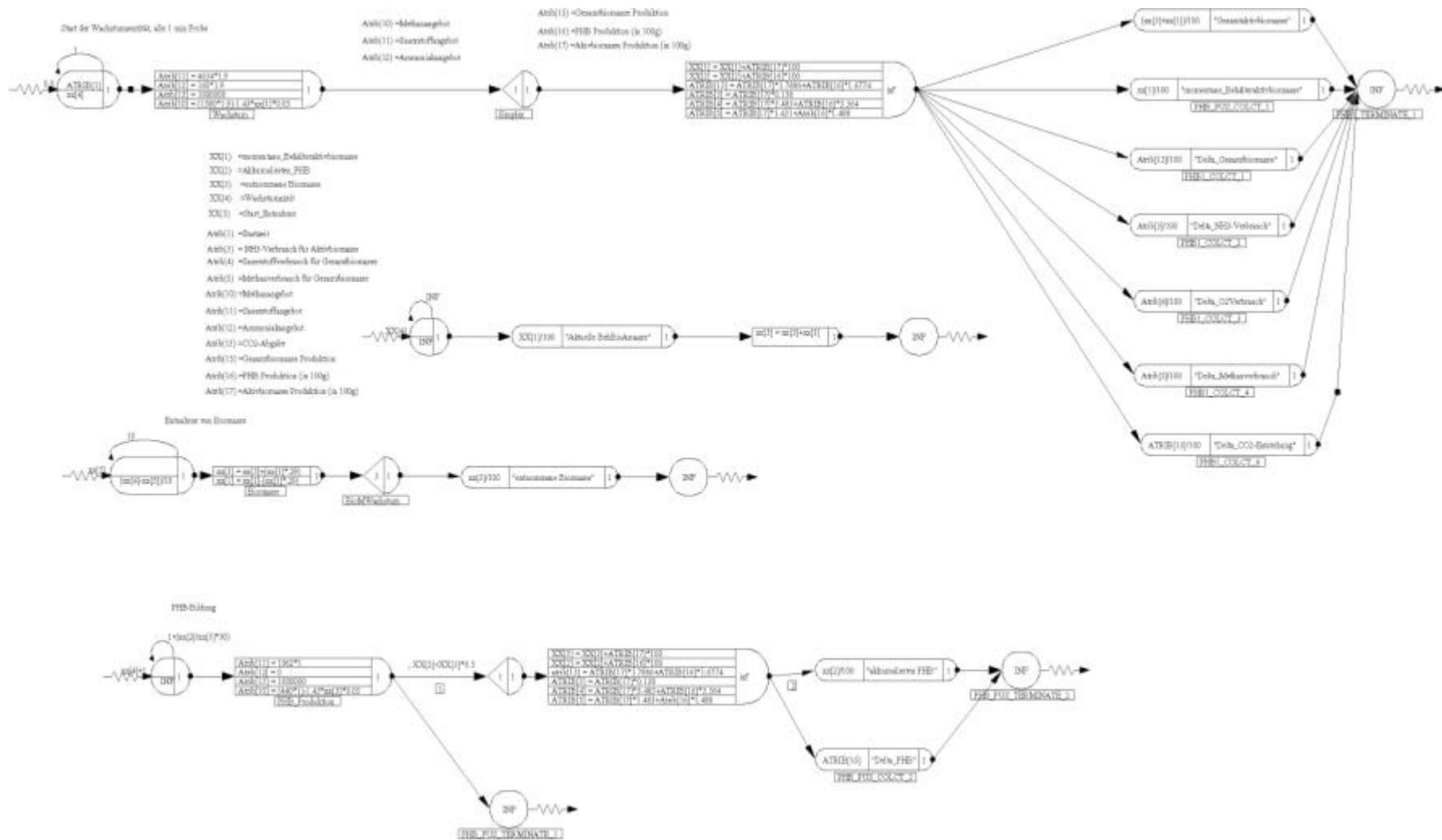


Abbildung 18: Netzwerk (exemplarisch und ohne Modul Biogasferzeugung und Extraktion)

Einige kurze Erläuterungen zum Netzwerk sollen hier gegeben werden, für ein tieferes Eindringen wird auf die entsprechende Literatur verwiesen.⁹²

Im Folgenden werden die Begriffe „Event“ für Aktivitäten an einem Knoten benutzt und „Entität“ für das Objekt mit seiner Eigenschaften, das das Knoten-Kanten-System (Netzwerk) durchläuft.

Das Netzwerk dient dazu, den Biomasse-Bildungsprozess (Biomasse, PHB, Gesamtbiomasse) durch das System (Fermentation) zu modellieren. Das Netz besteht aus Knoten, die durch gerichtete Kanten (Pfeile) verbunden sind.

Das Netzwerk wird über Kontrollbefehle (CONTROLS) außerhalb des Netzwerks gesteuert, mit Steuergrößen wie z.B. Gesamtlaufzeit oder Anfangswerte. Kontrollbefehle liefern die erforderlichen Basisdaten zur Steuerung der gesamten Simulation, z.B. die Anzahl der Attribute und Globalvariablen (LIMITS) sowie die Spezifizierung der Anfangs- und Endzeitpunkte für jeden Simulationslauf (INITIALIZE).

Im eigentlichen Netzwerk, der Abbildung der Fermentation wird zunächst ein CREATE-Knoten benötigt, der das Event „Erzeuge Biomasse“ auslöst. Dazu wird eine Entität zum Zeitpunkt $t = 0$ erzeugt. Diese Entität enthält alle Attribute, die zur Beschreibung und einem Monitoring der Entität notwendig sind: Delta_Methan, Delta_Sauerstoff usw. Die erzeugte Entität wird ab dem Zeitpunkt Null so oft erzeugt, wie die Wachstumszeit XX(4) im CONTROL definiert ist.

Diese erzeugten Einheiten werden mit Attributen (wertmäßige Eigenschaften der Einheit) versehen, die im ASSIGN-Knoten festgelegt sind. Die Attribute für das Wachstum sind auszugsweise:

- Attribut [10] = Methanangebot
- Attribut [11] = Sauerstoffangebot
- Attribut [12] = Ammoniakangebot
- Attribut [13] = CO₂-Abgabe

Die Werte entsprechen den Daten der Grundtabelle.

Mit dem EVENT-Knoten erfolgt die Einbindung des Unterprogrammes (Visual Basic) in das Netzwerk. Dieses greift auf die Daten aus dem LP-Tableau zu, um die schon beschriebenen

⁹² Vgl. Pritsker, A., O'Reilly, J., LaVal, D.: Simulation with Visual SLAM and AweSim, John Wiley & Sons, New York, 1997

Daten zum Verhalten der Mikroorganismen in das Netzwerk aufzunehmen. Der EVENT-Knoten gibt die Attribute über die generierte Biomasse zurück, unterteilt nach Aktivbiomasse und PHB. Im darauffolgenden ASSIGN-Knoten werden definierte Globalvariablen berechnet, die sich u.a. aus den Attributwerten der jeweiligen Entität ergeben. Die Globalvariablen:

- XX(1) = momentane Behälteraktivbiomasse
- XX(2) = Akkumuliertes PHB
- XX(3) = entnommene Biomasse
- XX(4) = Wachstumszeit
- XX(5) = Start_Entnahme

erstrecken sich auf das gesamte Netzwerk und behalten über die gesamte Simulationslaufzeit ihre Gültigkeit.

Die Attribute und Globalvariablen werden in COLCT-Knoten statistisch erfasst. Diese stellen die Werte der Variablen, die beim Eintreffen einer Einheit an diesem Knoten beobachtet werden, in eine Liste. Dieser Prozess läuft bei den hier vorhandenen anderen COLCT-Knoten unabhängig voneinander parallel ab. Eine statistische Auswertung der Liste wird im Summary-Report angeführt.

Die Entitäten kommen am TERMINATE-Knoten (eine Einheit pro Minute) an und werden dort zerstört.

Das Wachstum ist ein kontinuierlicher Prozess. Es werden ständig neues Substrat und Nährstoffe zugeführt, es wird allerdings in unserem Beispiel auch (gewachsene) Biomasse entnommen.

Das Event 'Entnahme der Biomasse' wird wieder in einem weiteren CREATE-Knoten erzeugt. Es wird ab einem festgelegten Zeitpunkt XX(5) je nach Szenario n mal Gesamtbiomasse entnommen. Die PHB-Bildung beginnt, nachdem die Simulation für das Wachstum abgebrochen ist (XX(4) +1). Die PHB-Bildungszeit ist im Control (Regelung der Simulationslaufzeit) über die Gesamtfermentationszeit festgelegt. Der höchste PHB-Zuwachs wird in den ersten 8 –10 Stunden erzeugt. Dieser Effekt wird auch im Netzwerk mit abgebildet und lässt sich grafisch nachvollziehen.

Es werden solange Entitäten generiert, bis die Gesamtfermentationszeit abgelaufen ist. Diese erzeugten Entitäten werden mit den Attributen 10 bis 13 versehen. Der folgende EVENT-Knoten greift auf das Unterprogramm zu, mit der Begrenzung, dass die Biomasse maximal

50 % PHB enthalten kann. Die Simulation wird schon an dieser Stelle abgebrochen, wenn die 50 % erreicht sind.

Wird dieser Wert nicht erreicht, erhält die ausgehende Entität wieder Attribute und Globalvariablen (werden an dem entsprechenden ASSIGN-Knoten berechnet), die im COLCT-Knoten erfasst werden. Die Gesamtsimulation ist beendet, wenn die festgelegte Zeit abgelaufen ist.

Die Ergebnisse eines Simulationslaufes sind im Summary-Report bzw. anhand von Charts (Grafiken) einzusehen und entsprechend auszuwerten.⁹³

Das Netzwerk von AweSim schließt den „biologischen“ und „verfahrenstechnischen“ Modellteil zusammen. Das Ziel aus der Sicht des Mikroorganismus: Maximum an Biomasse bzw. eigener Erhalt steht dem wirtschaftlichen Ziel, der Maximierung der PHB entgegen. Beide werden aber gleichzeitig durch geschickte Steuerung der Anlage miteinander verknüpft. Im Zusammenhang mit einer derartigen Vorgehensweise wird Optimierung als Suche nach einer verbesserten Parameterkonstellation verstanden. Dazu wird ein Szenarienplan anhand der möglichen Optimierungspotentiale entwickelt und dieser durchgespielt. Aus einer Reihe von Simulationsläufen wird dasjenige Szenario ermittelt, welches die „besten“ Werte erzeugt.

8.2.3 Ergebnis der dynamischen Modellierung

Wir haben zum einen ein **Modell** erstellt, welches ausbaufähig und anwendbar für ähnliche Prozesse sein kann und zum anderen eine **Anlage** mit ihren einzelnen Modulen konzipiert.

Mit dem nun zur Verfügung stehenden Modell zur Fermentation können die unterschiedlichsten Szenarien getestet und bewertet werden. Es ist möglich, mit veränderten Anlagenkennwerten und modifizierten Mikroorganismeneigenschaften viele mögliche Einstellungen zu testen. Allerdings sind die „Schnittstellen Modell-Grundtabellen“ noch nicht automatisiert!

8.3 Die Aufarbeitung von PHB

Einer der wesentlichen Teilprozesse ist die Aufbereitung des Fermenterablaufs in der Gesamtprozesskette der PHB-Herstellung. Der Ablauf besteht überwiegend aus Wasser. Zu einem geringen Teil (BTS: ca. 7 Masse-%) besteht er aus Mikroorganismen, die ihrerseits u.a.

⁹³ Vgl. Neuschulz, M.: a.a.O., S. 64 ff

aus Proteinen und der PHB bestehen. Das Ziel dieses Verfahrensschrittes ist die Isolierung der PHB (Überführung mit hoher Ausbeute in ein einphasiges System⁹⁴) unter Berücksichtigung von Verbrauchsfaktoren.

Die in der Literatur beschriebenen Aufarbeitungsmethoden des Fermentationsprodukts zum gewünschten Fertigprodukt sind äußerst vielfältig. Einen Eindruck über die Anzahl der Methoden/Verfahren vermitteln die folgenden Abbildungen. Der derzeitige Markt unterscheidet die Endprodukte der Aufarbeitung nach ihren Reinheitsgraden. Folglich ist die Kombination der einzelnen Verfahrensschritte auch dahingehend ausgerichtet.

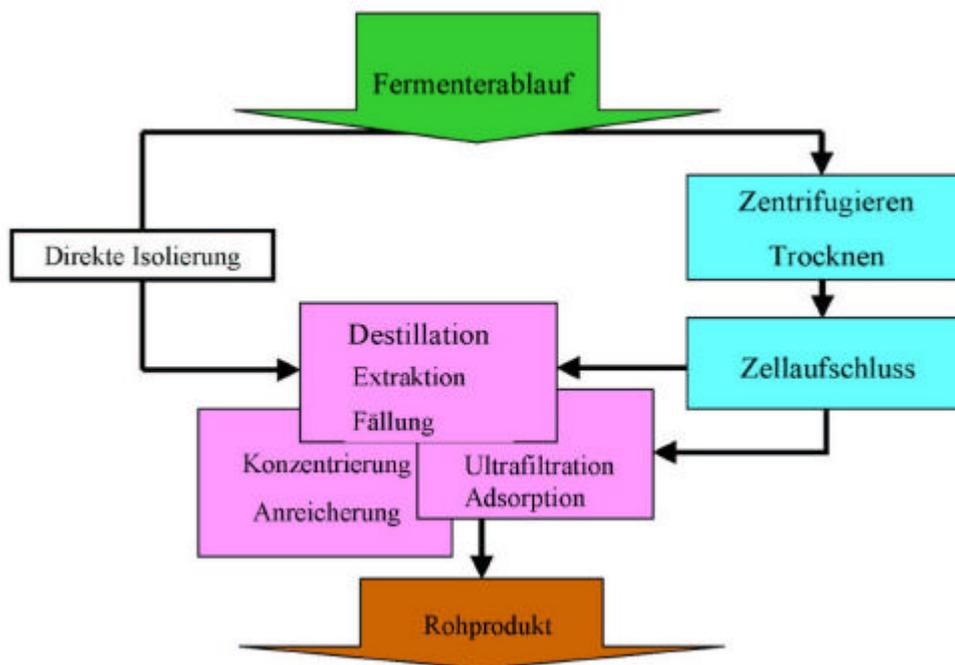


Abbildung 19: Produktisolierung I

Mit den in der Abbildung 19 dargestellten Verfahren wird ein Rohprodukt (im Sinne der Aufarbeitung) erzeugt und mit denen der Abbildung 20 lässt sich entweder ein Rein- oder ein Reinstprodukt erzeugen.

⁹⁴ Schlee, D., Kleber, H.-P., Hrsg.: Biotechnologie, Teil II, in: Wörterbücher der Biologie, Gustav Fischer Verlag Jena, 1991, S. 620

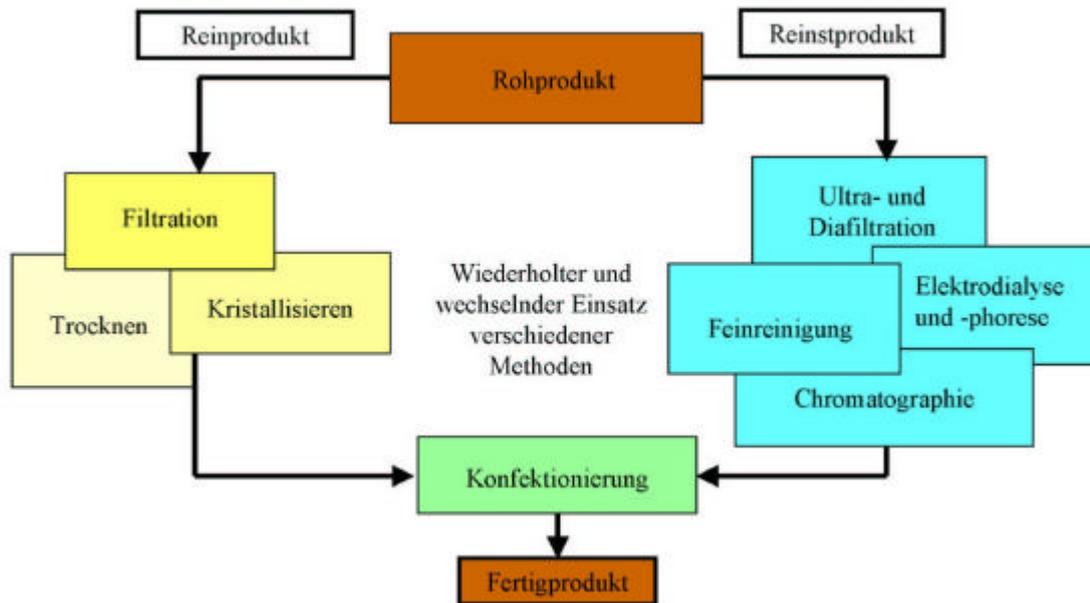


Abbildung 20: Produktisolierung II

Der Aufwand, der für eine Produktisolierung getrieben werden muss, hängt von der verfahrenstechnischen Charakteristik ab und von den angestrebten physikalisch-technischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Endproduktes sowie ihrer Ökonomie.

Ausgangsstoff ist der Fermenterablauf, wie in der Abbildung 19 dargestellt. Der erste Schritt der Produktisolierung enthält eine Verzweigung. Verfahren zur direkten Isolierung sind: die Destillation, die Extraktion, die Fällung, die Ultrafiltration, die Adsorption und die damit verbundene Konzentrierung oder Anreicherung von PHB.

Die im Modell abgebildete *Extraktion* ist ein Trenn- und Anreicherungsverfahren für ein heterogenes Gemisch. Bei dem Extrakt handelt es sich um ein flüssiges oder festes Stoffgemisch, das durch geeignete Lösungsmittel herausgelöst wird. Diese Lösungsmittelextraktion ist ein Diffusionsvorgang, der aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten der Komponenten in den Lösungsmitteln beruht. Es stellt sich nach gewisser Zeit ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand bei der Verteilung des Extraktes auf die Abgeber- und Aufnehmerphase ein. Im Idealfall „verdünnter Lösungen“ wird dieser mit der Nernstverteilung abgebildet.

Die *Fällung* und die damit verbundene Konzentrierung von Stoffen aus Fermentationsüberständen und Extrakten führt in den meisten Fällen zu amorphen Niederschlägen, deren Abtrennung aus der Lösung durch Filtration und Zentrifugation erfolgt. Die *Filtration* ist die Abtrennung oder Abscheidung eines Feststoffes aus einem Fluid mit einer für das Fluid durchlässigen Schicht (Filtermittel). Die Ultrafiltration ist wegen ihrer hohen Trennselektivität (membranbedingt) biotechnologisch bedeutsam.

Mit diesem beschriebenen Hintergrundwissen der Aufarbeitung als ein Verfahren zur qualitätserhaltenden Gewinnung von Produkten⁹⁵ wird im Grob-Modell die Extraktion mit Lösungsmitteln behandelt. In einer Folgestudie (Feinmodellierung) können dann auch andere Aufbereitungsverfahren modellmäßig abgebildet werden.

Die Modellbildung beruht auf einer realistischen Basis, da experimentelle Daten von Lösungsmittlextraktionsexperimenten des Verbundpartners EON zugrunde gelegt werden.

8.3.1 Die Lösungsmittlextraktion

Die vorbereitenden Verfahrensschritte und der typische Ablauf der Lösungsmittlextraktion sind in den folgenden Abbildungen dargestellt.

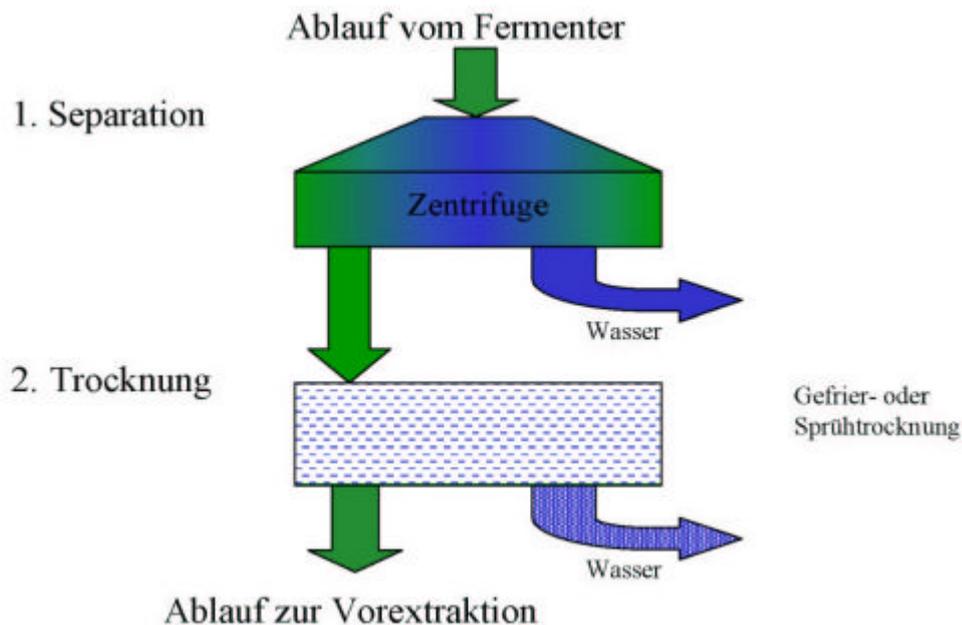


Abbildung 21: Preprocessing zur Extraktion

⁹⁵ Präve, P., Faust, U., Sittig, W., Sukatsch, D. A.: Handbuch der Biotechnologie, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1994, S. 443 ff.

Ausgehend von der Fermenterbrühe, die die Mikroorganismen mit eingeschlossener PHB enthält, wird eine Aufkonzentration in einem Separator und eine anschließende Trocknung durchgeführt. Die Gefriertrocknung (Sublimationstrocknung) ist eine spezielle Form der Vakuumtrocknung mit dem direkten Übergang der gefrorenen Gutfeuchte aus dem festen in den gasförmigen Zustand. Die Sprüh- oder Zerstäubungstrocknung ist eine Konvektionstrocknung, bei der das zu trocknende Gut in feinste Partikel zerstäubt und mit heißer Luft von 100 – 200 °C intensiv trocknet. Die einfache Lufttrocknung ist wegen des voluminösen Trockengutes natürlich nicht so effektiv durchführbar.

Im Modellsystem der Extraktion wird das in der Abbildung 21 dargestellte Preprocessing angewendet: Der Fermenterablauf wird möglichst noch am Fermenterstandort durch Separieren aufkonzentriert. Damit wird die Wasserrückführung gesichert. Je nach Verfügbarkeit von Energie schließt sich noch am selben Standort eine Trocknung an.

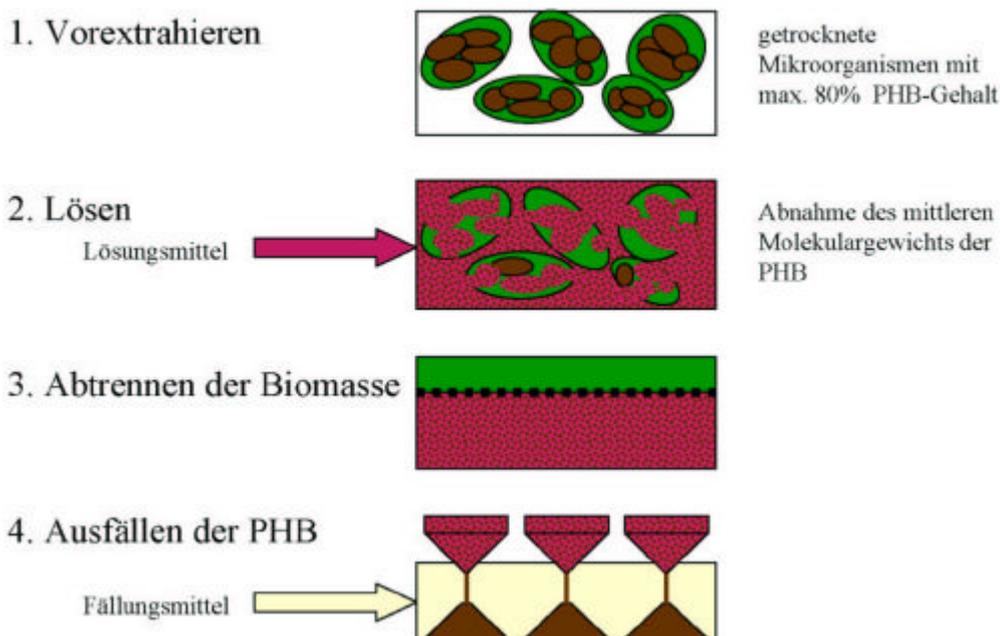


Abbildung 22: Schematischer Ablauf der Lösungsmittelextraktion

Nach der Trocknung wird das Gut einer Vorextraktion unterzogen. Beispielsweise können durch eine Vorbehandlung mit siedendem Methanol die Zellwände aufgebrochen sowie Lipide und Farbstoffe entfernt werden. Wie in der Abbildung 22 ist es wichtig, dass ein sogenannter teilweiser Zellbruch entsteht.

Anschließend findet die Lösungsmittlextraktion statt, bei der die PHB in Lösung geht. Das Verfahren kann ein- oder mehrstufig sowie kontinuierlich ausgelegt sein. Die Abtrennung der Biomasse kann durch mechanische Verfahren, z.B. durch Filtrationsgeräte, geschehen.

In einem weiteren Schritt wird die gelöste PHB gefällt.

8.3.1.1 Datenmaterial und dessen Strukturierung

Ausgangspunkt für die Modellierung ist das im Patent DD239609⁹⁶ beschriebene Verfahren zur Gewinnung der PHB. Daran anknüpfend wurden die bei unserem Verbundpartner EON vorliegenden Erfahrungen sowie unvollständiges Datenmaterial einer mehrstufigen Lösungsmittlextraktion mit 1,2-Dichlorethan (DCE), Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) validiert. Mit dem Lösungsmittel DCE werden im Vergleich zu den umweltfreundlicheren EC und PC bessere Extraktionsergebnisse erzielt. Die Vorextraktion wurde mit Methanol, die Fällung mit Aceton durchgeführt.

Das Feststoff-Lösungsmittel-Verhältnis betrug bei der Vorextraktion 1:5 und bei der Extraktion 1:10 Masseteile. Eine typische Extraktionsdauer war 15 Minuten.

Die aus Versuchsprotokollen der Verbundpartner entnommenen Extraktionsdaten ergeben eine unvollständige Exceltabelle mit Listen (Master 1). Die folgende Tabelle zeigt einen Ausschnitt der Rohdaten.

22	20	16/17.0	
23	21	16/17.0	
25	23	29/30.0	Extraktion mit EC/MSE, (240 °C) E: 10g VE bei 110 °C/1. Stufe: 0,15 mg/30 min gerührt/2. und 3. St. nichts extr.---- Extraktion mit PC/MSE, T=110/105 °C/15 min/ 1.-4. Stufe: nichts extr./bei einer Rührzeit von 15 min gibt es keine Extraktionsergebnisse mit EC/PC
26	24	29/30.0	Extraktion mit PC/MSE: Variante 2a / 25 gBM/ VE: MeOH - 23,5g BM E: 10g BM aus VE/240°C/4 St./1. St.: 0,8 g/2.St.: 0,3 g/3.-4. St.: nichts/EX-PHB: braun --- EC: Variante 1a: 25g BM/VE: 23,3g BM/E: 10g BM-VE/100-110 °C/4 St. Rückstand n 4. St.: 20g ?? BM LT/1.-3. St. Abfiltriert/4. St. Nichts/EX-PHB: weiß
27	25	29/30.0	
28	26	29/30.0	

Tabelle 2: Auszug der Rohdaten (Master I)

Die Tabelle Master 2 enthält die charakteristischen Daten der Extraktion (extrahierte PHB-Masse, Extraktionsgrad, -stufe, -verluste -dauer, -temperatur usw.) für verschiedene Varianten. Einige Datenfelder sind teilweise errechnet oder gesetzt und funktional verknüpft.

⁹⁶ DD 239609 A1, 26.07.1985, Verfahren zur Gewinnung von Poly-β-hydroxybuttersäure aus getrockneten Bakterientrockenmassen, Schmidt, J., Schmiechen, H., Rehm, H., Trennert, M., Akademie der Wissenschaften der DDR

Diese Tabelle bildet die Grundlage für die weitere Modellierung. Beispielhafte Ausschnitte sind in Tabelle 3 und Tabelle 4 zu sehen.

57	4*EC	29./30.0			39,47	30	11,85	
58	4*EC	17./18.10			41,27	30	12,39	
59	Variante 2							
60	4*PC	29./30.0			39,47	30	11,85	
61	4*PC	17./18.10			41,27	30	12,39	
62	Lfd. Nr.	Datum	Fl/I	Ablauf/h	PHB %	BTS nach GT/g	BTS nach SF/g	PHB Start/g
63	Basisvariante							
64	4*DCE	29./30.0			39,47	30	11,85	
65								
66	4*PC	29./30.0			39,47	25		
67	4*EC	29./30.0			39,47	25		
68	VERGLEICH/EX-Grad							
69	GF	09.			43,3	50	21,65	
70	SF	09.			44,45	200	88,9	
71								

Tabelle 3: Auszug aus Tabelle Master 2

In Tabelle 3 sind die Endergebnisse der Basisvariante (4-stufig, mit DCE, PC und EC durchgeführt) und der Einfluss der Trocknungsart (GF: Gefriertrocknung, SF: Sprühtrocknung) dargestellt.

Der Übergang von der optimalen Basisvariante mit DCE zur umweltfreundlicheren Variante mit PC reduziert den Extraktionsgrad von 56 % auf 38 %. Wird dieser Übergang mit einem Übergang von der vorbereitenden Gefrier- zur Sprühtrocknung verknüpft, dann erhöht sich der Extraktionsgrad wieder (bei DCE von 51,3 % auf 63,8 %).

2								
3	Basisvariante							
4		EX-Zeit ges	EX1-Stufe/g	EX2-PHB/g	EX3-Stufe/g	EX4-Stufe/g	Summe/g	EX-Grad %
59	Variante 2							
60	4*PC	60	2,35	1,27	0,63	0	4,25	35,9
61	4*PC	60	2,47	1,58	0,71	0	4,76	38,4
62	Basisvariante							
63	4*DCE	60	4,12	1,72	0,51	0,29	6,64	56
65	4*PC	60	0,8	0,3	0	0	1,1	
66	4*EC	60	0	0	0	0	0	
67	VERGLEICH/EX-Grade							
68	GF	60					11,1	51,3
69	SF	60					56,7	63,8
70								

Tabelle 4: Auszug aus Tabelle Master 2

Dieser Tabellenauszug zeigt die Ergebnisse der 4 einzelnen Extraktionsstufen. In Zeile 63 (unterlegte Zeile) wird eine vierstufige Extraktion aufgelistet (4*DCE). Nach einer

Extraktionszeit von 60 Minuten (4 mal 15 Minuten) werden 6,64 g PHB gewonnen, wobei nach der ersten Stufe 4,12 g, nach der zweiten 1,72, nach der dritten 0,51 und nach der vierten 0,29 g PHB extrahiert wurden. Nicht dargestellt ist in diesem Ausschnitt die Ausgangsmenge von 11,85 g PHB und die Gesamt-BTS-Menge mit 30 g.

8.3.1.2 Wissenschaftlich-technische Grundlagen

Bei der Extraktion wird der Trenneffekt über die Einstellung eines Verteilungsgleichgewichtes einer Komponente (Extrakt) zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Raffinatphase oder abgebende Phase; Extraktphase oder aufnehmende Phase) erreicht. Zu beachten ist, dass im Realfall sich das Raffinat resp. Solvens neben dem Extrakt immer begrenzt in der anderen Phase löst.⁹⁷

Die Extraktion gehört zu den durch das thermodynamische Gleichgewicht gut beschreibbaren Prozessen, d.h. die Einstellung des Gleichgewichtes nach einer Störung (Extraktionsmittel) geschieht genügend schnell (typisch 15 Minuten, siehe Tabelle 4, Spalte „Ex-Zeit ges“).

Die „sehr allgemein“⁹⁸ - thermodynamisch – begründete Nernstverteilung wird im Folgenden als Grundlage für die weitere Modellierung benutzt.

8.3.1.2.1 Die Nernstverteilung

Nach dem Nernstschen Verteilungssatz gilt für ideal verdünnte Lösungen: bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ist das Verhältnis der Wertstoffkonzentration in der Extrakt (Solvens)- und Raffinatphase konstant.⁹⁹

Die Nernstverteilung bezieht sich in der chemischen Darstellung auf Stoffmengen und Stoffmengenanteile¹⁰⁰, während die physikalische Darstellung sich auf Massen bezieht¹⁰¹:

Gleichung 1
$$\frac{m(E)}{m(R)} = K^*$$

⁹⁷ Jakubith, M.: Grundoperationen und chemische Reaktionskinetik, Wiley VCH 1998, S. 482

⁹⁸ Begriff aus der Theorie der Thermodynamik

⁹⁹ Schlünder, E. U., Thurner, F.: Destillation, Absorption, Extraktion, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995, S. 156

¹⁰⁰ Vgl. Jakubith, M.: a.a.O., S. 484

¹⁰¹ Wittenberger, W., Fritz, W.: Physikalisch-chemisches Rechnen mit einer Einführung in die höhere Mathematik, Springer-Verlag, Wien, New York, 1991, S. 244

$$\text{mit } K^* = \frac{K \cdot V_L}{V_R},$$

wobei V_L das Volumen des Lösungsmittels und V_R das Volumen des Raffinats bedeuten. Dabei ist $m(E)$ der Anteil des extrahierten Stoffes in der Extraktphase E, $m(R)$ der im Raffinat (hier Rückstand genannt) zurückbleibende Anteil des zu extrahierenden Stoffes. K^* ist die Konstante der Nernstverteilung.

Diese Formel ist Ausdruck des heterogenen Gleichgewichts und ergibt sich aus der Darstellung des Extraktübergangs beim Phasenwechsel.¹⁰² Sie ist aus der Gleichheit der chemischen Potentiale in beiden Phasen abgeleitet. Die Ableitung gilt auch für die Feststoff-Flüssig-Extraktion (die Herleitung findet sich im Anhang, S. 162 ff).

Diese Methode der Bearbeitung von Messergebnissen nutzt einfache gesetzmäßige Zusammenhänge und es ist lediglich zu überprüfen, ob die Messwerte innerhalb der Toleranzen diesen Zusammenhängen folgen. Der Wert der Konstante wird durch ein Anpassverfahren bestimmt.

Ausgehend von „nicht ideal verdünnten Lösungen“ müssen Korrekturen zu Gleichung 1 vorgenommen werden.

8.3.1.2 Korrekturformel

Die Korrekturformel ist eine halbempirische Formel, die durch die Nutzung theoretischer Kenntnisse und einer Anpassprozedur der Konstanten entsteht. Untersuchungen aus dem Gebiet der Thermodynamik von Fluiden haben gezeigt, dass polynomiale Zusammenhänge typisch sind.¹⁰³ Bei nicht so hohen Genauigkeitsansprüchen sind kubische Zustandsgleichungen anwendungsfähig. Die Koeffizienten werden aus nur wenigen Messwerten bestimmbar. Sie lassen sich aus näherungsweise gültigen molekulartheoretischen Ansätzen herleiten. Nach Baehr¹⁰⁴ ist eine allgemeine phänomenologische kubische Zustandsgleichung in verschiedenen Formen formulierbar (siehe auch Anhang).

Für höhere Konzentrationen oder Massenanteile wird das Konzept der Aktivitäten genutzt. Anstelle der Stoffmengenanteile (Umrechnung in Masseanteile mit molaren Massen) treten die

¹⁰² Vgl. Jakubith, M.: a.a.O., S. 482

¹⁰³ Baehr, H. D.: Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen, Berlin, Heidelberg, New York, London, Mailand, Paris, Springer Verlag, 2000, S. 194

¹⁰⁴ Vgl. Baehr, H. D.: a.a.O., S. 194

Aktivitäten (Strukturerhaltung der Formel¹⁰⁵). Die explizite Formel mit der Korrekturkonstanten a hat folgendes Aussehen:

Gleichung 2 $b(1 - ab) = K^*$

Dabei gilt für b :

Gleichung 3 $b = \frac{m(E)}{m(R)}$.

Die Nernstverteilung ist als Grenzfall für kleine b in der Korrekturformel enthalten:

Gleichung 4 $b = K^*$

Die Nernstverteilung ist als Bezugs- oder Anpassverteilung (mit der geeigneten Konstanten) für die korrigierten Verteilung im entsprechenden Wertebereich von b nutzbar.

Die Lösungen b_1 und b_2 der Gleichung 2 lauten:

Gleichung 5 $b_1 = \frac{1}{2a} + \sqrt{\left(\frac{1}{4a^2} - \frac{K^*}{a}\right)}$

Gleichung 6 $b_2 = \frac{1}{2a} - \sqrt{\left(\frac{1}{4a^2} - \frac{K^*}{a}\right)}$

Die Konstanten a und K^* sind mit den Lösungen wie folgt verknüpft:

Gleichung 7 $b_1 + b_2 = \frac{1}{a}$

Gleichung 8 $\frac{(b_1 + b_2)}{b_1 * b_2} = \frac{1}{K^*}$

8.3.1.3 Anwendung der Korrekturformel

In einem nächsten Schritt wird die neu entwickelte Formel auf andere Testuntersuchungen angewendet. Dazu stehen uns zwei unabhängige Datenquellen zur Verfügung. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Simulation dargestellt. Der obere Teil der Tabelle bezieht sich auf die 2-stufige, der untere Teil auf die 4-stufige Extraktion, getrennt durch die dickere Linie. Die rechte Spalte weist die Absolutabweichungen der extrahierten PHB-Massen Labor versus Modell aus. Im Durchschnitt treten bei der 2-stufigen Extraktion Abweichungen von 5,3 g,

¹⁰⁵ Vgl. Wittenberger, W. et al.: a.a.O., S. 204

bei der 4-stufigen Extraktion Abweichungen von 5,0 g auf. Der Mittelwert der simulierten Extraktionsdaten weicht um 9,7 % vom Mittelwert der Labordaten ab.

PHB-Ausgangsmasse [g]	Extrahierte PHB-Masse simuliert [g]	Extrahierte PHB-Masse Labor [g]	Vergleich Labor vs. simuliert PHB [g]	Vergleich Labor vs. simuliert PHB [%]	PHB-Gehalt Labor [%]	Abweichung Labor vs. Modell [g]
16,5	11,02	9,8	1,2	7,4	16,5	1,2
8,25	5,51	0,62	4,9	59,2	16,5	4,9
8,25	5,51	4,48	1,0	12,5	16,5	1,0
8,25	5,51	4,3	1,2	14,6	16,5	1,2
8,25	5,51	4,88	0,6	7,6	16,5	0,6
36,3	24,23	35,2	-11,0	-30,2	36,3	11,0
37,7	25,17	36,8	-11,6	-30,9	37,7	11,6
25,25	16,86	25,25	-8,4	-33,2	50,5	8,4
18,15	11,26	14	-2,7	-15,1	27,09	2,7
20,80	12,90	10	2,9	13,9	33,01	2,9
17,77	11,02	10	1,0	5,8	23,08	1,0
15,22	9,44	13,5	-4,1	-26,7	16,02	4,1
26,60	16,50	12	4,5	16,9	38	4,5
76,70	47,57	48	-0,4	-0,6	38,35	0,4
49,86	30,92	25,5	5,4	10,9	38,35	5,4
67,50	41,87	21	20,9	30,9	30	20,9
64,13	39,78	25	14,8	23,0	35,63	14,8
55,94	34,70	23,5	11,2	20,0	35,63	11,2
Ø Abweichg. 2-stufig [g]						5,3
Ø Abweichg. 4-stufig [g]						5,0

Tabelle 5 : Vergleich von Labordaten mit den simulierten Werten

Die Abbildung 23 zeigt die Laborwerte gegenüber den simulierten Werten. Die mit der einfachen Korrekturformel simulierten Werte geben die Labordaten natürlich nicht genau,

sondern näherungsweise wieder. Die Ausgleichsgerade entspräche sonst der Winkelhalbierenden.

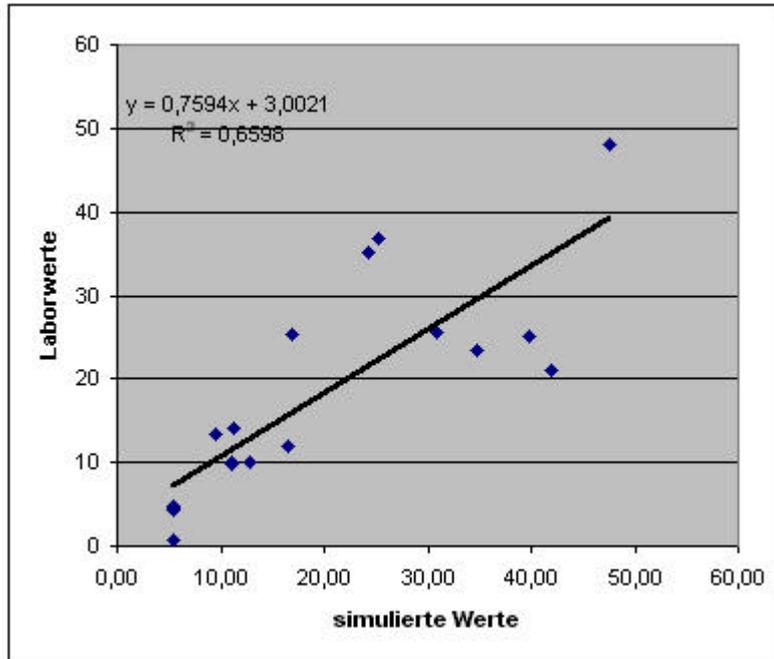


Abbildung 23 :Graphische Darstellung der Laborwerte versus simulierte Werte

Von der Feinmodellierung ist eine genauere Abbildung der Laborwerte zu erwarten.

8.3.1.3.1 Anwendung der Formeln zur Auswertung unvollständiger Tabellen

Zu den Methoden des Verfahrensingeniieurs gehört die exakte Berechnung mit Hilfe physikalisch begründeter oder vereinfachter Modelle. Die rechnerische Extrapolation, Interpolation oder komplexere Aufbereitung von Versuchsergebnissen gehört neben der vereinfachten Modellierung zu den häufiger und auch in diesem Projekt angewandten Methoden. Die Genauigkeit der Ergebnisse wird natürlich vom Grad der Vereinfachung des Modells bestimmt (siehe z.B.¹⁰⁶). Bei der häufig erforderlichen Extrapolation werden unbekannte Gebiete erreicht, in denen Messwerte fehlen. Wo es möglich ist, wird deshalb eine Linearisierung angestrebt oder es werden bekannte Formeln und Korrekturformeln in ihren Gültigkeitsbereichen genutzt, wenn sie bekannt sind. Die beiden letzteren Methoden wurden hier auch verwendet.

¹⁰⁶ Bockhardt, H.-D., Güntzschel, P., Poetschukat, A.: Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 1997, S. 26 ff

Zur Erweiterung oder Fortsetzung der unvollständigen Tabelle ist es notwendig, bekannte Gesetze zur Berechnung oder Schätzung von Tabellenwerten einzusetzen. Allerdings sind stichprobenartige experimentelle und allgemein- oder speziell-theoretische Tests nötig.

Zur Erweiterung des Spektrums der Tabellenwerte müssen die Konstanten der Formeln an die geeignet vorausgewählten typischen Daten der Tabelle angepasst oder autonom bestimmt werden.

Die im Projekt benutzte Tabelle bietet einige günstige Beispieldaten zum Vergleich und zur Anpassung zwischen den errechneten Formelwerten und den Tabellenwerten (siehe Tabelle 4, markierte Spalte).

An diese Eichdaten sind die a_i aus Gleichung 2 angepasst worden, wobei i die Nummer der Extraktionsstufe bedeutet. Die Berechnung fehlender Tabellenwerte wurde mit Hilfe der Nernstverteilung und der Korrekturformeln durchgeführt, um den nächsten Schritt, die Zeitreihenanalyse oder das Transportmodell für den Wertstoff ausreichend genau realisieren zu können. Dabei können wir die Berechnung der PHB-Masse im Raffinat in Richtung kleinerer Massen (Vorwärtsrechnung) fortsetzen. Natürlich können mit einem analogen Verfahren auch Daten für größere PHB-Massen ergänzt werden (Rückwärtsrechnung). Es entsteht somit eine vollständigere Tabelle für die anschließende vertiefte Modellanalyse (zweiter Schritt der Datenanalyse – weiteres siehe Anhang).

Zur Demonstration wird hier die einfachere Nernstverteilung benutzt. Aus der Nernstverteilung $\frac{m(E)}{m(R)} = K^*$ folgt nach der n -ten Extraktionsstufe

$$\text{Gleichung 9} \quad m_{n\text{PHB}}(R) = m_{0\text{PHB}}(1 + K^*)^{-n}$$

Dabei ist $m_{n\text{PHB}}$ die noch zu extrahierende PHB-Masse der n -ten Extraktionsstufe, $m_{0\text{PHB}}$ die Startmasse von PHB und K^* die bekannte, berechnete oder in der Anpassprozedur bestimmte Konstante der o.g. Verteilung.

Gegeben ist $m_{n\text{PHB}}$, also die PHB-Masse, die nach der n -ten Extraktionsstufe im Raffinat zurückgeblieben ist, gesucht $m_{n+m\text{PHB}}$, d.h. das nicht extrahierte PHB nach m weiteren Extraktionsstufen.

Die Lösung erhält man durch Anwendung der Nernstformel:

Gleichung 10 $m_{n+mPHB} = m_{0PHB} (1 + K^*)^{-(n+m)} = m_{nPHB} (1 + K^*)^{-m}$.

Die extrahierten PHB-Massen ergeben sich aus

$$m_{kPHB} + m_{kPHB}(E) = m_{(k-1)PHB}$$

Entsprechende Rechnungen können mit der Korrekturformel durchgeführt werden. Zu beachten ist dabei aber, dass auch Korrekturen höherer Ordnung für die Berechnungen nötig sein können.

8.3.1.3.2 Modellierung mit Diffusionsgleichung und Stofftransportmodell

Ein kinetisches Modell der Extraktion wurde von Gorenflo angewendet.¹⁰⁷ Der Ansatz geht bei der Extraktion von zuvor aufbereiteten, gefriergetrockneten Zellen mit PHF-Beladung aus. Gorenflo nimmt an, dass die Zellen durch die Behandlung mit siedendem Methanol zum größten Teil aufgebrochen worden sind. In diesem Fall wird mit Lösungsmitteln im kontinuierlichen Gegenstromverfahren gearbeitet. Der Extraktionsprozess wird mit einem angepassten Stofftransportmodell abgebildet. Grundlage ist der allgemeine kinetische Ansatz der Stoffübertragung¹⁰⁸:

Gleichung 11 $\frac{dm_{Zellen}(t)}{dt} = -b \cdot A_{Zellen} \cdot (c_{Zellen}(t) - c_{Lösung}(t))$

Dabei bedeutet $\frac{dm_{Zellen}(t)}{dt}$ die Massenänderung des PHF in den Zellen, b ist der Stoffübergangskoeffizient, A_{Zellen} die Außenfläche der Zellen, $c_{Zellen}(t)$ ist die PHF-Konzentration in den Zellen, die man aus der Division von Zellmasse und Zellvolumen erhält und $c_{Lösung}(t)$ ist die PHF-Konzentration im Lösungsmittel. Die Ortsabhängigkeit der Konzentrationen wurde vernachlässigt. Kann die PHF-Konzentration im Lösungsmittel gegenüber der PHF-Konzentration in den Zellen vernachlässigt werden (hoher Volumenstrom), ergibt sich nach der Zeitintegration:

Gleichung 12 $\frac{m_{Pol,ext}(t)}{m_{Pol,ges}} = 1 - \exp(-k^* \cdot t)$ mit $k^* = \frac{b \cdot A_{Zellen}}{V_{Zellen}}$.

¹⁰⁷ Gorenflo, V.: Entwicklung und Optimierung eines Produktionsverfahrens zur Herstellung neuartiger 4HV-haltiger Biopolyester im Pilotmaßstab, Diss., Univ. Münster, 1999, S. 140ff

¹⁰⁸ Vgl. Schlünder, E. U.: Einführung in die Stoffübertragung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984

Die mit Hilfe dieses Modells erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

PHB-Ausgangsmasse [g]	Extrahierte PHB-Masse simuliert [g]	Extrahierte PHB-Masse Labor [g]	Vergleich Labor vs. simuliert PHB [g]	Vergleich Labor vs. simuliert PHB [%]	PHB-Gehalt Labor [%]	Abweichung Labor vs. Modell in %
18,15	11,30	14	-2,70	-14,87	27,09	14,87
20,80	11,45	10	1,45	6,97	33,01	6,97
17,77	12,11	10	2,11	11,87	23,08	11,87
15,22	12,29	13,5	-1,21	-7,95	16,02	7,95
26,60	23,61	12	11,61	43,64	38	43,64
76,70	38,17	48	-9,83	-12,82	38,35	12,82
49,86	24,81	25,5	-0,69	-1,39	38,35	1,39
67,50	39,50	21	18,50	27,41	30	27,41
64,13	33,56	25	8,56	13,35	35,63	13,35
55,94	29,28	23,5	5,78	10,32	35,63	10,32
ØAbweichung						9,94

Tabelle 6 : Vergleich der Labordaten mit den simulierten Daten

Die durchschnittliche prozentuale Abweichung der Simulationsergebnisse von den Labordaten beträgt unter 10 %. Für die Grobmodellierung ist diese Genauigkeit ausreichend. Für eine Feinmodellierung ist zu beachten, dass die Stofftransportanteile der beiden Modelle nicht identisch sind. Es ist davon auszugehen, dass die experimentell ermittelten Stoffübergangswerte neu angepasst werden müssen (weiteres siehe Anhang).¹⁰⁹

Gorenflo¹¹⁰ weist auf die Grenzen dieses Modells hin. Bei der Extraktion größerer Zellmengen (> 300g) mit hohem Polymergehalt (ca. 50 %) verlängerte sich die Extraktionszeit drastisch (z.T. durch Verkleben der Poren). Mit siedendem Chloroform kann hingegen bei gefriergetrockneten Zellen die Extraktionszeit gedrittelt werden. Offensichtlich ist in diesem Fall der Kontakt des Lösungsmittels mit den Zellen und die Vermischung während der Extraktion deutlich verbessert.

¹⁰⁹ Vgl. Bockhardt, H.-D. et al.: a.a.O., S. 271

¹¹⁰ Vgl. Gorenflo, V.: a.a.O., S. 140ff

8.3.2 Andere Varianten der Aufarbeitung

Neben der zuvor betrachteten Lösungsmittlextraktion gibt es weitere Möglichkeiten der Produktisolierung, z.B. Zellaufschluss durch Enzyme oder durch erhöhten Druck, sowie die direkte Verpressung der BTS ohne vorherige Extraktion. Diese sollen im Folgenden kurz diskutiert werden.

8.3.2.1 Der enzymatische Zellaufschluss

Die Lyse von Zellen kann auch enzymatisch durchgeführt werden. Die stereoselektiven Enzyme –Makromoleküle (Proteine, RNA-Moleküle)- beschleunigen (Beschleunigungsfaktor $\approx 10^6$) die chemischen Reaktionen in den Biosystemen (Katalyse). Die Reaktionsgleichung hat die allgemeine Form:

Enzym + Substrat $k_{-1} \leftrightarrow k_1$ Enzym-Substrat(S)-Komplex $\rightarrow k_2$ Produkt + Enzym.

Die Reaktionsgleichung verläuft im einfachen Fall nach der Michaelis-Menten-Gleichung mit der Prozessgeschwindigkeit v und den Geschwindigkeitskonstanten k_1 , k_{-1} und k_2 :

Gleichung 13
$$v = v_{Max} \frac{c_S}{c_S + K_M}$$

mit $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, der Michaelis-Menten-Konstanten K_M und der Substratkonzentration c_S .¹¹¹

Neben den Vorteilen (Beschleunigung sowie milde Bedingungen: T = 20°C, pH-Wert 7, Umweltverträglichkeit) sind die Nachteile (niedrige Substratkonzentrationen, Produkthemmung, Instabilität gegenüber Temperatur und Milieu) der enzymatischen Reaktionen zu beachten.

Die Enzyme besitzen die höchste Selektivität und Spezifität unter den Katalysatoren. „Für technische Nutzungen werden die Enzyme direkt den Substratlösungen zugesetzt oder indirekt durch die Mikroorganismen, die sie zur Aufrechterhaltung ihrer Lebensvorgänge produzieren, wie z.B. die Hefen bei der alkoholischen Gärung. Die lebenden Systeme, ob Mikroorganismen, Pflanzen oder Mensch, decken ihren Enzymbedarf dadurch, dass der

¹¹¹ siehe z.B. Bisswanger, H.: Enzymkinetik. Theorie und Methoden, Wiley-VCH, 2000, S. 145 ff.

Organismus ständig neue Enzyme nachproduziert. Für industrielle Produktionsverfahren ist dieser Weg zu kostspielig, wenn nach jedem Chargenwechsel immer wieder neue Enzyme dem Nährmedium zugegeben werden müssen. So ist es zur Immobilisierung der Enzyme gekommen, d.h. die Enzyme werden auf geeignetem Trägermaterial fixiert oder sie werden mit der Membran verkapselt, die für das Substrat durchlässig sind.¹¹² Da immobilisierte Biokatalysatoren unlöslich sind, können sie leicht abgetrennt werden. Folglich sind die Kosten der Enzyme und deren Rückgewinnung entscheidend über den Einsatz dieses Verfahrens.

Ein Schema für die verfahrenstechnische Realisierung ist in der Abbildung 24 dargestellt.

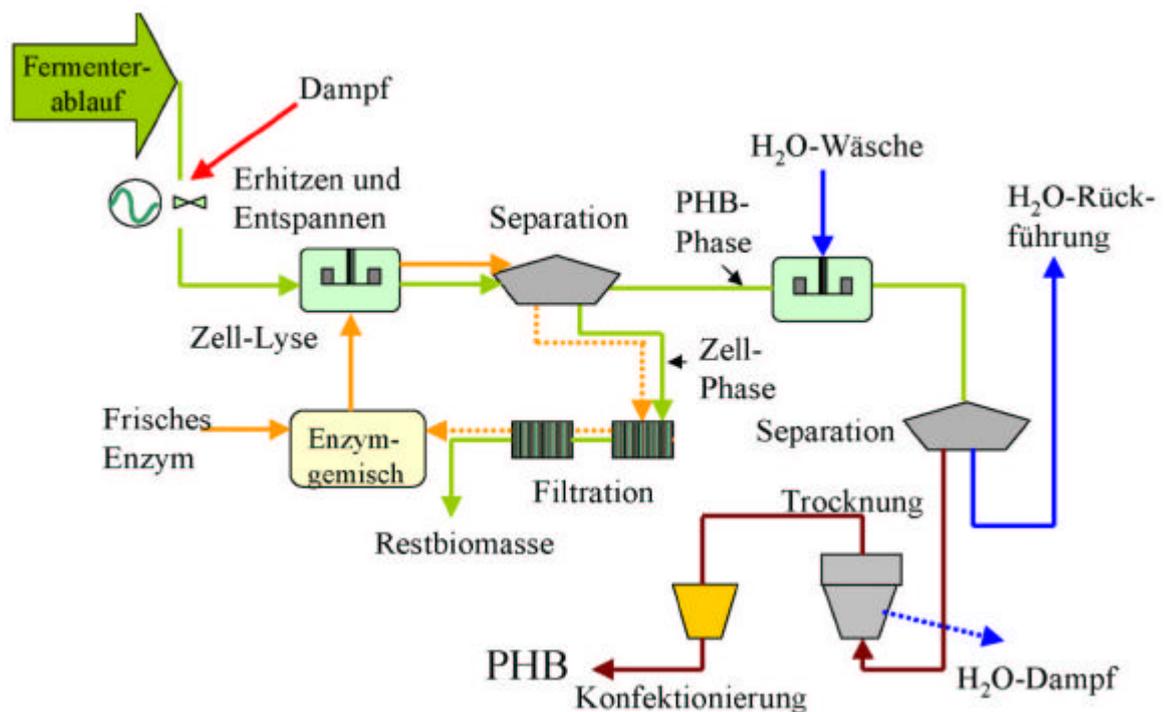


Abbildung 24: Enzymatische Extraktion (Beispiel)

Der Zellaufschluss mit Enzymen dient dazu, die bakterielle Zellwand zu solubilisieren, um anschließend die PHB mit mechanischen Trennverfahren zu isolieren.

In diesem Beispiel wird der Fermenterablauf nach dem Erhitzen und Entspannen einer Zell-Lyse zugeführt. Die abgetrennte PHB durchläuft anschließend eine H₂O-Wäsche, eine Separation und eine Trocknung, bevor sie konfektioniert wird. Der Wasserkreislauf ist mit

¹¹² Hopp, V.: Stoff- und Energieumsatz. Praktische Chemie für Ingenieure, VCH-Wiley, 1997, S. 373

einer H₂O-Rückführung realisiert worden. Die Zellphase wird einer Filtration zugeführt, die der Abtrennung des Enzymgemischs von der Restbiomasse dient. Mit Zusätzen frischen Enzyms kann das recycelte Enzymgemisch wieder der Zell-Lyse zugeführt werden.

Der alternative enzymatische Zellaufschluss ist produktionstechnisch schon realisiert (Zeneca-Prozess) und vom UFZ weiter untersucht worden.¹¹³ In der Feasibility-Studie wurde bei der Produktisolierung aus den bakteriellen Zellen von einem Zellaufschluss und der Abtrennung der Restzellbestandteile vom Polymer ausgegangen. Beschrieben ist der prozesstechnisch aufwändige, aber schonende enzymatische Zellaufschluss verknüpft mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe (wegen 7 % Restproteinen). Im Gegensatz führt die Lösungsmittelextraktion mit ihrer hohen Selektivität zu hohen Reinheiten. Ein Nachteil sind mögliche Lösungsmittelrückstände im PHB.¹¹⁴

8.3.2.2 Zellaufschluss mit erhöhtem Druck

Eine Variante des physikalischen Zellaufschlusses ist das Aufbrechen von Zellen in großen Mengen im Hochdruckhomogenisator. „Beim Hochdruckhomogenisator gelangen Zellen aus einer Umgebung mit hohem Druck durch eine feine Düse in einen Niederdruckbereich und platzen durch die plötzliche Entspannung auf.“¹¹⁵ Zusätzlich treffen die Zellen noch mit hoher Geschwindigkeit auf Bauteile des Gerätes, wie z.B. einen Prallring. Je höher Temperatur und Druck gewählt werden, desto besser ist die Zellzerstörung. Es wurde beobachtet, dass die Größenordnung des Zellaufschlusses mit der dritten Potenz des Druckes ansteigt.¹¹⁶ Einfluss auf den Wirkungsgrad besitzt außerdem die Bauweise des Ventils.

Ein Anwendungsbeispiel ist es, PHB-haltige Bakteriensuspension aus einer Stickstoffatmosphäre bei 220°C unter Druck durch eine geeignete Düse in kaltes Wasser zu

¹¹³ Vgl. Schumann, D., Müller, R. A., Münker, T.: Optimierung der Aufarbeitung von PHB/PHA-Biomassen, Umweltbiotechnologisches Zentrum, 01.07.1997 bis 31.12.1999, Teilprojekt III zum Forschungsbericht Biotechnologische Herstellung von Polymeren mit spezifischen Werkstoffeigenschaften

¹¹⁴ Luck, T., Mäurer, A., Menner, M., Starnecker, A., Spitzer, B., Utz, H.: Abschlussbericht. Feasibility-Studie zur Abschätzung des Marktpotentials neuer Polyhydroxyfettsäuren (PHF), Fraunhofer-Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München, 1996, S. 70ff.

¹¹⁵ Primrose, S. B.: Biotechnologie: Grundlagen, Anwendungen, Perspektiven, Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 1990, S. 73

¹¹⁶ Vgl. Primrose, S. B.: a.a.O., S. 74

entspannen. Dabei werden die Zellen zerstört und durch Sedimentationsverfahren können die Granula gewonnen werden.¹¹⁷

Ein weitere Variante ist der auf der Dekompressionstechnik (Druckentspannung über einen Ventilsplatt) beruhende Zellaufschluss von Mikroorganismen. Als Einflussfaktoren gelten Druck, Temperatur, Zeit, Lösungsmittelstrom und Zerkleinerungsgrad.¹¹⁸

Eine dritte Möglichkeit ist es, Lösungsmittel im überkritischen Zustand, z.B. Kohlendioxid, zu nutzen, im Gegensatz zu konventionellen Enzymreaktionen, die in wässrigen Lösungen ausgeführt werden. Dabei wird im zweiten Reaktionsschritt das gebildete Produkt mit dem o.g. Fluid als Lösungsmittel entfernt und als Extrakt gewonnen.¹¹⁹

8.3.2.3 Verpressung ohne Extraktion der PHB

Nach der Literaturschau zur Kostenanalyse der PHB-Herstellung kann grob festgehalten werden, dass die relativen Kosten der Extraktion für PHB zwei Drittel betragen. Am Beispiel eines Fermentationsprozesses mit *Alcaligenes latus*¹²⁰ können die beiden Grenzfälle: geringer PHB-Gehalt von ca. 50 % und hoher PHB-Gehalt von 88 % betrachtet werden. Die Kostenanteile der Herstellung entfallen im ersten Fall zu 60 % auf die Extraktions- und zu 30 % auf die Fermentationskosten. Im zweiten Fall sind die Kostenverhältnisse genau umgekehrt.¹²¹ Daher ist es naheliegend, die Kostenreduktion zuerst bei der Extraktion voll zu nutzen. Die minimalen Kosten können demnach durch das Weglassen jeglicher Extraktion erzielt werden. Das ungereinigte PHB-Granulat ist dann das Marktprodukt. So können Biotrockenmassen mit einem PHB-Gehalt von mehr als 50-60 % bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Polymers direkt zu hell- bis dunkelbraunen Körpern verpresst werden, z.B. zu Pflanztopfen oder Pikiertabletten.¹²²

¹¹⁷ EP 46 335, 24.02.1982, Extraction of poly(beta-hydroxybutyric-acid), Holmes, P. A., Jones, E., Imperial Chemical Industries PLC

¹¹⁸ Tratz, W.: Untersuchungen zur Steigerung der wertstoffspezifischen Selektivität bei der Hochdruckextraktion von Arzneipflanzen, Dissertation der TU Erlangen-Nürnberg, 1999, S. 3 ff

¹¹⁹ siehe z.B. Stegmann, A.: Erarbeitung eines Kombinationsverfahrens aus Biotransformation und Hochdruckextraktion zur Gewinnung des Vanille Aromas, Diss. TU Berlin, 1955, S.1

¹²⁰ auf der Basis von Saccharose, 20 h Kulturzeit, Produktivität von 4,94 g PHB/l/h, Lösungsmittelextraktion

¹²¹ Lee, S. Y, Choi, J.: Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*, in: Polymer Degradation and stability 59, 1998, S. 392

¹²² Vgl. Babel, W., et al., S. 112

8.3.3 Ausblick für den Bereich der Extraktion

Aufgrund des eng begrenzten Projektzeitraums konnten nicht alle Verfahrenswege in ausreichendem Maße betrachtet werden. Der jetzige Projektstand entspricht der Grobmodellierung und zeigt gängige Extraktionswege auf. Deshalb sollen an dieser Stelle Ansatzpunkte für weitere Untersuchungen und Modellierungsmöglichkeiten vorgeschlagen werden.

In einer im Anschluss folgenden Feinmodellierung erwarten wir eine Verallgemeinerung der Entwurfsstrategie für die PHB-Herstellung und vereinheitlichende Modellgleichungen, wie z.B. die verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung, ihre Reduktionen in effektiven Stofftransportgleichungen. Zusätzlich soll der Einbau von Zusatzgleichungen für andere Prozesssteuerungen vorgenommen werden, z.B. aus der Biophysik, Bioinformatik oder der Photonik. Der maximal erreichbare reduzierte PHB-Reinheitsgrad nach dem enzymatischen Zellaufschluss¹²³ gegenüber der Lösungsmittelextraktion induziert neue Verfahrenskombinationen und Mengenströme. Beispielsweise könnte eine Teilmenge über eine anschließende Lösungsmittelextraktion für Reinstprodukte genutzt werden.

8.3.3.1 Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung als Modellgleichung

Eine umfassende Beschreibung der meisten hier auftretenden Reaktions- und Transportprozesse liefert die Boltzmann-Gleichung. In der einfachsten Form besitzt sie folgende Struktur:

$$\text{Gleichung 14} \quad \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial t} + \frac{F}{m} \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial \vec{v}} + v \frac{\partial f(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\partial \vec{x}} = J(f(\vec{v}, \vec{r}, t); f(\vec{v}^{\prime}, \vec{r}, t)).$$

Die Symbole $\vec{r}, \vec{v}, t, \vec{F}, m, f, J$ bedeuten: entsprechend der Symbolreihenfolge Teilchenort, Teilchengeschwindigkeit, Zeit, die auf die Teilchen wirkende Kraft, Teilchenmasse, Einteilchenverteilungsfunktion und der Boltzmann-Stoßterm. Für eine Einteilchenfunktion werden der Zeitterm, der Feld- und der Driffterm mit dem Stoßterm verknüpft, der z.B. die Bilanz von Zweiteilchenstößen (Übergang der Geschwindigkeiten $\vec{v} \rightarrow \vec{v}'$) beschreibt.

Entscheidend für ihre Eignung zur Modellierung des konvektiven, molekularen und turbulenten Stofftransports, des Stoffaustausches und der reaktiven Stoffumwandlung (auch

¹²³¹²³ Vgl. Schumann, D., et al.: a.a.O.

der nichtstöchiometrischen) ist ihr durchschaubarer Zusammenhang mit den makroskopischen Bilanzgleichungen. Durch ein integrales Mittelungsverfahren $\int_{-\infty}^{\infty} f(\vec{r}, \vec{v}, t) A(\vec{r}, \vec{v}, t) d\vec{v}$ im Unterraum der Geschwindigkeiten (Phasenraum umfasst Geschwindigkeiten und Orte) können wir aus der Boltzmannschen Kinetik die makroskopischen Bilanzgleichungen für physikalische Größen $A(\vec{r}, t)$ erhalten, wie z.B. hydrodynamische Grundgleichungen (weiteres siehe Anhang, S.162 ff.). Etwas speziellere Aussagen (Stöchiometrie, Kinetik) zur Entwicklung der allgemeinen und speziellen, der feinstrukturellen und vereinfachten Modellierung (mathematisch oder physikalisch orientiert) verfahrenstechnischer Prozesse finden sich im Handbuch der Biotechnologie.¹²⁴

Näherungsweise kann sich auch im Rahmen der elementaren Kinetik eines Teilchens mit dem Durchlaufen einer mittleren freien Weglänge und der Annahme einer bestimmten Frequenz stoßenden Moleküle begnügt werden. Damit wird auch das Diffusionsmodell elementar verständlich. Ist die Bewegungsrichtung eines Teilchens, z.B. eines Moleküls, durch die Stöße zufällig und unabhängig von der Zahl der Stoßpartner, dann wird das Modell der Zufallsschritte („random walk“) für die Diffusion benutzt. Die kinetische Modellbeschreibung ist nicht nur für die physikalische Extraktion geeignet. Sie ist auch für die physikalisch-chemische Beschreibung der Extraktion sinnvoll, weil vom Standpunkt der Physik aus ein chemisches System nichts anderes als ein elektronisches Vielteilchensystem und eine chemische Reaktion physikalisch ein Elektronentransfer zwischen Teilsystemen ist, verursacht und begleitet von geeigneten physikalischen Elementarprozessen. Weiteres ist in der systematischen Darstellung der Boltzmann-Gleichung im Rahmen der Statistischen Physik bei Vojta zu finden.¹²⁵

Näherungsweise und anwendungsorientiert werden die in der Chemie entwickelten Konzepte und Methoden verwendet, insbesondere die der physikalischen Chemie. Bei einer Extraktion mit chemischer Reaktion lässt sich z.B. die Wertstoffverteilung zwischen den Phasen nur einschränkend beschreiben, da einige zusätzliche Abhängigkeiten (z.B. pH-Wert, Konzentrationen) auftreten, so dass anstelle des einfachen Zusammenhanges schnell

¹²⁴ Vgl. Präve, P., et al.: a.a.O., S. 399 ff.

¹²⁵ Vgl.: Vojta, G., Vojta, M.: Teubner-Taschenbuch der statistischen Physik, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 2000

schwierige Ausdrücke (bei Assoziation oder Dissoziation der Austauschstoffe) entstehen.¹²⁶ Eine auftretende chemische Reaktion erhöht oder verhindert z.B. die Kapazität der Aufnehmerphase, die Prozessgeschwindigkeit und die Selektivität des Trennprozesses. Besondere Näherungen der kinetischen Gleichung gibt es auch für die Biologie, insbesondere die Mikrobiologie, die Biotechnologie und die Biopolymerforschung.¹²⁷ Ist die Diffusion allerdings anomal (z.B. beim Wassertransport), dann muss die Diffusionsgleichung (oder Boltzmann-Gleichung) mit fraktionalen Ableitungen benutzt werden.¹²⁸ Oft genügt eine einfache effektive Diffusionsgleichung zur Beschreibung der wesentlichen Transportprozesse.

8.3.3.2 Erweiterte Nernstformel

Ist infolge Dissoziation oder Assoziation die mittlere Teilchengröße des gelösten Stoffes in den beiden Flüssigkeiten verschieden, so gilt anstelle der Nernstverteilung die Formel¹²⁹:

Gleichung 15
$$\frac{c(E)}{c(R)^q} = K$$

mit $\frac{\bar{M}(E)}{\bar{M}(R)} = q$, wobei das Verhältnis der mittleren Molmassen des gelösten Wertstoffes

in den beiden Phasen deutlich von 1 verschieden sein kann. Es gibt noch zwei weitere Formen des Verteilungsgesetzes für den Fall der Moleküländerung, für die Dissoziation des Extrakts im Raffinat und die Kombination von Dissoziation des Extrakts im Raffinat und Assoziation des Extrakts im Solvens.¹³⁰ (weiteres im Anhang)

Entsprechend können auch Korrekturformeln zu dieser abgeänderten Nernstverteilung mit Hilfe der Aktivitäten entwickelt werden, um die Literatur- oder Labordaten zum Testen der Formel oder einer Tabellenerweiterung zu nutzen. Zur gegenseitigen Stützung der verschiedenen Beschreibungen wird die teilchengrößenabhängig formulierte Kinetik für diese Prozesse benötigt (siehe Kapitel 8.3.1.3.2). Die für die Extraktion bedeutsame

¹²⁶ Jakubith, M.: Chemische Verfahrenstechnik. Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991, S. 310

¹²⁷ Vgl. z.B. Vojta, G., et al. a.a.O., S. 456 ff.

¹²⁸ Südland, N.: Fraktionale Diffusionsgleichungen und Foxsche H-Funktionen mit Beispielen aus der Physik, Dissertation der Universität Ulm, 2000

¹²⁹ Vgl. Wittenberger, W., et al.: a.a.O., S. 242

¹³⁰ Vgl. Jakubith, M.: a.a.O., 1991, S. 372

Zellwanddynamik wird wesentlich bestimmt durch den Stofftransport in Membransystemen. Dabei werden in der Modellierung sowohl Diffusionsgleichungen als auch Verteilungsgesetze benutzt ¹³¹(siehe Anhang).

Es sind ebenfalls Korrekturformeln für den nichtidealen Fall zu entwickeln (siehe Korrekturformel) und zu nutzen.

Die Grenzen dieser Formeln sind erreicht, wenn die Ortsabhängigkeit der modellierten PHB-Massen noch wesentlich (Zellinneres, Zellwand, Zelläußeres) oder wieder wesentlich (geringere Lösungsmittelkonzentrationen in Zellwandnähe) ist.

8.3.3.3 Weitere mögliche „Optimierung“ der Lösungsmittlextraktion

Wird angenommen, dass die Extraktionskosten durch die „großen Mengen“ (z.B. die zehnfache Menge des Lösungsmittels bezogen auf die Biotrockenmasse) an teuren Lösungsmitteln bestimmt werden, dann wird eine Reduzierung der Lösungsmittelmenge angestrebt. So können die Extraktionskosten z.B. in der Mehrfach-Extraktion immerhin halbiert werden, wenn die Lösungsmittelmenge entsprechend den Extraktionsergebnissen (Masse der auftretenden Rückstände) reduziert wird. Die auftretenden Rückstände bei der 4DCE-Extraktion von 11,85 g PHB sind nach vier Extraktionsstufen 7,73 g, 6,01 g, 5,5 g, 5,21 g. Auch bei reduzierten Lösungsmittelmenge kann bei einer guten Durchmischung (z.B. Topfextraktor für eine diskontinuierlichen Extraktion) ein hoher Extraktionsgrad erreicht werden.

Ein Einsatz von umweltfreundlichen Lösungsmitteln ist in die Betrachtung einzubeziehen: es hat sich gezeigt, dass Propylencarbonat den Extraktionsgrad reduziert. Durch den Übergang von der vorbereitenden Gefrier- zur Sprühtrocknung lässt sich das Extraktionsergebnis wieder erhöhen (siehe Kapitel 8.3.1.1).

Eine genauere Analyse erlaubt schon Abbildung 25.

¹³¹ Adam, G., Länger, P., Stark, G.: Physikalische Chemie und Biophysik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, S. 302

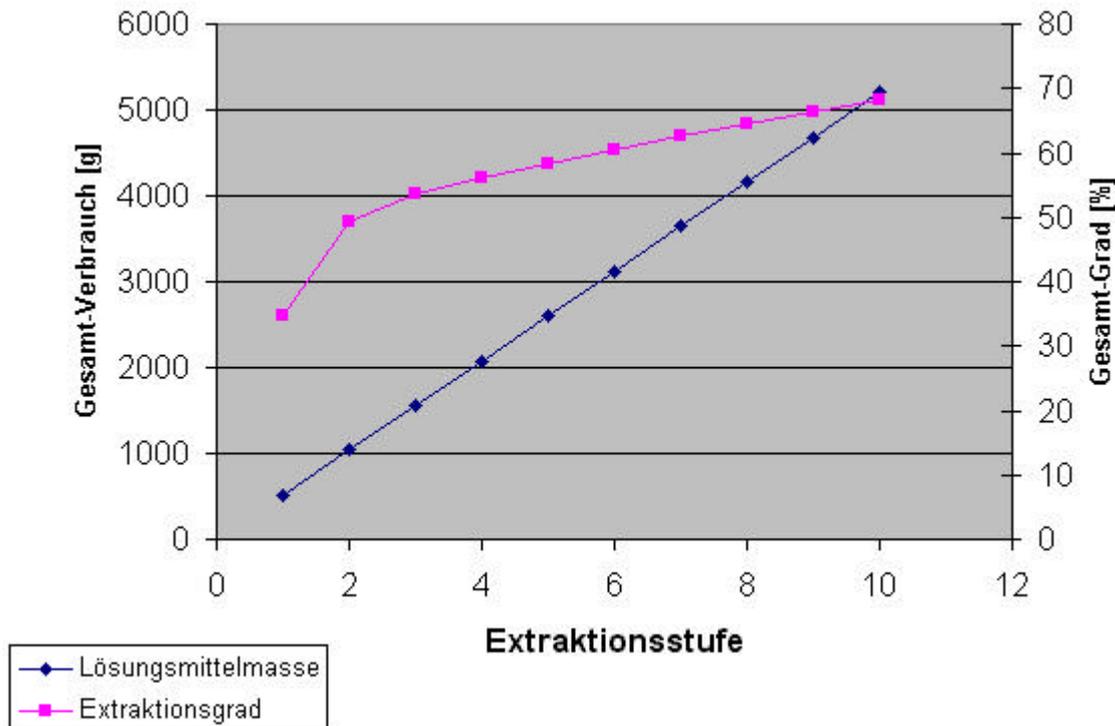


Abbildung 25: Lösungsmittelverbrauch und Gesamt-Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Extraktionsstufenzahl

In diesem Diagramm wird der Lösungsmittelverbrauch und der Gesamt-Extraktionsgrad in Abhängigkeit von der Extraktionsstufenzahl dargestellt. Mit den Lösungsmittelpreisen lässt sich die ökonomische Bewertung der extrahierten PHB durchführen.

Wie die Abbildung 26 zeigt, ist die dort schon skizzierte Lösungsmittelrückführung nicht nur aus ökonomischen Gründen in die Optimierung einzubeziehen. Recherchen ergaben, dass ein Rückgewinnungsgrad von 85 % möglich ist.¹³²

¹³² Vgl. DD 239 609, a.a.O. und pers. Mitteilung Skrowny, EON

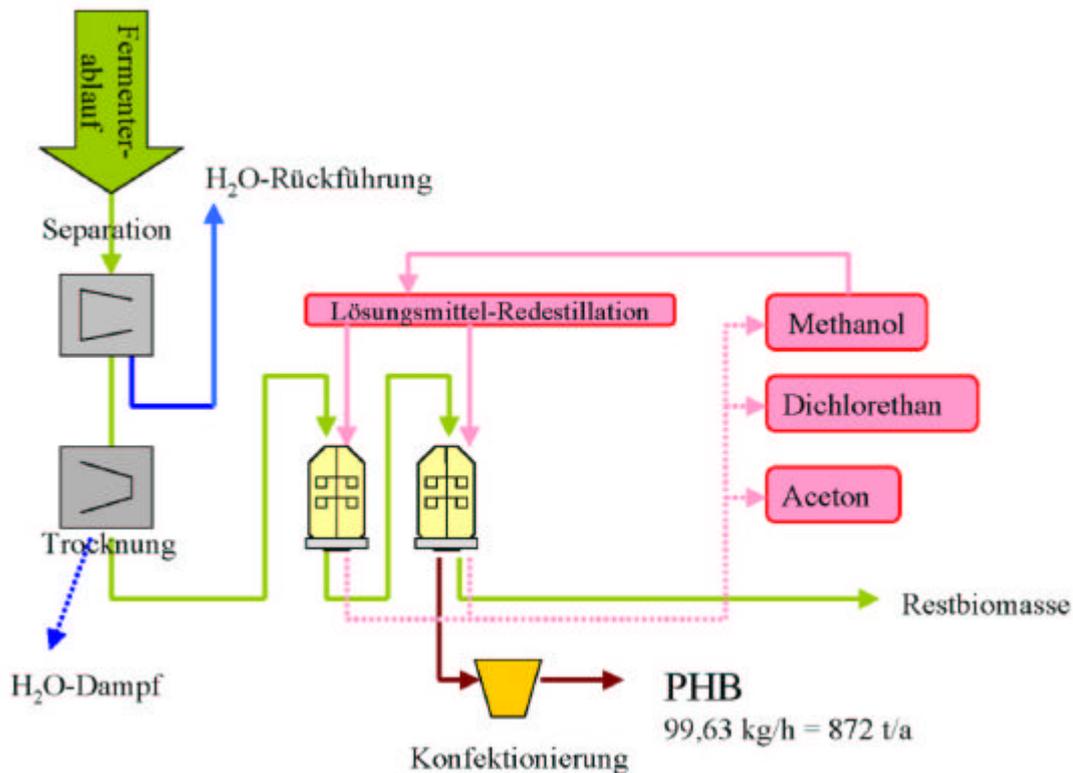


Abbildung 26: Die Lösungsmittlextraktion (Beispiel)

Diese Abbildung zeigt, wie die Lösungsmittelrückgewinnung in das im Kapitel 8.3.1 vorgestellte Aufarbeitungsverfahren eingebunden werden kann.

Zu erwähnen ist auch die Möglichkeit der ökonomischen Verwertung der in der Vorextraktion gewonnenen Farbstoffe.

In der neueren Literatur¹³³ wird darauf hingewiesen, dass hochreine PHF (Reinstprodukt) mit einem einfachen Zellaufschluss über einen Zellaufbruch und das Auflösen oder Herauslösen des Zellmaterials mit preisgünstigen Chemikalien, z.B. NaOH, realisiert werden kann. Zudem konnten die Produktionskosten mit dieser Extraktionsmethode gegenüber der oberflächlichen hypochloriden Aufschlussmethode um 25 % gesenkt werden.

Die Suche nach alternativen Lösungsmitteln führte z. B. zur Patentierung von Methylacetat¹³⁴, Essigsäure¹³⁵ und Methyl-2-pyrrolidon¹³⁶ als Extraktionsmittel für PHF.

¹³³ Choi, J., Lee, S. Y.: Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation, in: Bioprocess Engineering 17, 1997, S. 335-342

¹³⁴ DE 19623778 A1, 18.12.1997, Verfahren zur Gewinnung von Polyhydroxyalkansäuren, Metzner, K., Sela, M., Schaffer, J., Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH

8.3.3.4 Modifikationen des Trocknungsprozesses

Als vorgeschalteter Prozess zur Extraktion werden die Luft-, die Gefrier- und Sprühtrocknung eingesetzt. Verlauf und Dauer des Trocknungsprozesses werden durch die quantitative Struktur und Form des Trocknungsgutes, die Art der Trocknung und die Trocknungsbedingungen bestimmt, die natürlich Einfluss auf die Extraktionsergebnisse haben (siehe Tabelle 3). Verfahrenstechnisch – nicht nur chemisch, sondern auch physikalisch - ist bedeutsam, dass die Zellen mit hohem PHB-Gehalt (ca. 80 %) zerbrechlicher und spröder werden (siehe z.B.¹³⁷), d.h. die Elastizität der Zellwand geringer wird, so dass die Riss- und Bruchentwicklung¹³⁸ der Zellwand in die Feinmodellierung einbezogen werden muss.

9 Logistisches Konzept zur Reduzierung von Kostentreibern

An dieser Stelle muss nochmals klargestellt werden, dass alle vorgenannten Verfahrensabläufe noch kein logistisches Konzept enthalten. Wie schon im Kapitel der Extraktion beschrieben, macht der Kostenblock einer konventionellen Anlage, der der Fermentation nachgeschalteten Aufbereitung ca. 2/3 der gesamten variablen Herstellungskosten aus. Das logistische Konzept zentralisiert (soweit verfahrenstechnisch sinnvoll) alle Verfahrensteile mit Kostentreiberfunktion und ökologisch bedenklichen Anwendungen.

Daraus resultiert:

- dezentrale Halbproduktherstellung,
- Vor-Ort-Aufkonzentrierung mit anschließendem Transport zur Aufarbeitungsanlage und zentraler Aufarbeitung des Fermenterablaufs sowie
- Rücktransport von organische Abfällen der Extraktion zu den dezentralen Herstellungsstandorten.

Speziell für den ganzen Bereich der Aufarbeitung mit anschließendem Customising zum Granulat gewünschter Qualität ist unter konventionellen Bedingung Zentralisierung

¹³⁵ DE 19712702 A1, 01.10.1998, Verfahren zur Gewinnung von Polyhydroxyalkanoaten, Sembritzki, T., Sela, M., Metzner, K., Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH

¹³⁶ DE 19955381 C1, 22.02.2001, Verfahren zur Gewinnung eines Homo- oder Copolymers einer Poly- β -hydroxyalkansäure (PHA) aus Biomasse, Schumann, D., Wendlandt, K.-D., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

¹³⁷ Vgl. Choi, J., et al.: a.a.O., S. 335-342

¹³⁸ Vgl. Blumenauer, H., Pusch, G.: Technische Bruchmechanik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993, S. 15ff

wünschenswert. Höhere Wirkungsgrade, bessere Qualitäten (Reinheit), günstigere Kostenstrukturen (und geringere Investitionskosten) sind gegenüber einer dezentralen Variante zu erwarten. Die Herstellung ist in dem Maße dezentralisiert, wie die Transportwürdigkeit des Vorproduktes bzw. Ausgangsprodukts abnimmt.

9.1 Die Analyse produktiver Systeme aus der Sicht der Produktion

Die biotechnologische Herstellung von Kunststoffen besteht aus einer Vielzahl von Produktionssituationen. Grundlage der Analyse ist die Produktions- und Kostentheorie, die das Anlagen- und Logistik-Design bestimmt.

Dieses Projekt eignet sich hervorragend, ein Verständnis für Komplexität zu erhalten, gerade weil es sich um einen Mix von biologischem, anlagentechnischem und logistischem System handelt und eine Hypervernetzung vorliegt. Es existiert ein Pool an Modellteilen, zum Teil verknüpft, so dass sofort mit einer neuen Planungs- und Steuerungsstrategie angefangen werden kann. Zugute kommt, dass mit dem jetzt schon eingesetzten Simulationstool AweSim ereignisgesteuerte Verfahren im „Rapid Prototyping“ abbildbar sind. Das spart weitere Projektzeit und lässt schneller Ergebnisse erwarten.

9.2 Die fermentative Herstellung von Biokunststoffen (PHB)

Rohstoff für die Produktion bzw. Herstellung von PHB sind organische Substanzen, die entweder natürlichen Ursprungs sind oder bei der industriellen Produktionen als Residuum bzw. Abfallstoff entstehen. Diese Rohstoffe bzw. Rohprodukte sind von unterschiedlicher Qualität und werden fermentativ zu Biogas weiterverarbeitet. Dieser Schritt dient zur Aufkonzentration und Standardisierung der C-Quelle. Das Biogas liegt nach diesem Aufbereitungsschritt als ein „schwefelfreies“ konzentriertes Gas vor, das Ausgangsmaterial bzw. Substrat für die nächste Produktionsstufe ist, der fermentativen Erzeugung von PHB-Grundstoff. Dieser Verfahrensschritt gliedert sich in drei Stufen, wobei nur zwei in der Substrat-Prozesskette liegen: die Vermehrung der Mikroorganismen und die Produktbildung von PHB. Die Züchtung und Reinhaltung des natürlichen Stammes geschieht außerhalb der Prozesskette.

Nach dem Fermentationsprozess findet eine Aufkonzentration statt, d.h. unnötiges Wasser wird abgetrennt und zurückgeführt. Damit kann eine verbesserte Transportwürdigkeit des

Grundstoffes erzielt werden und die nächste Stufe der Aufbereitung findet statt. Ein klassischer Weg ist die Extraktion vermittels Lösungsmitteln in mehrstufigen Verfahren oder im Gegenstromverfahren. Dazu findet nach einer Vorextraktion, d.h. dem Knacken der Zellhülle, das eigentliche Herauslösen der PHB statt. Zurück bleibt die Zellhülle mit Resten von PHB (alles biologisch abbaubar) und dem PHB im Lösungsmittel gelöst. Nach einer weiteren Aufkonzentration und Entfernen des Lösungsmittels (ggf. über Fällung) liegt das PHB als Granulat vor.

Die eigentlichen Planungs- und Implementationsprobleme sind nicht die biologischen Prozesse oder die Steuerung der einzelnen Anlagen sondern liegen im Zusammenspiel der Verfahrensschritte im ganzen System. Ziel ist entweder die kontinuierliche Herstellung des PHB-Granulats in definierter Qualität und Menge oder je nach Marktlage die komplette Umlenkung in andere Produkte mit anderen Produkteigenschaften. Da parallel Verstromung gefahren wird, können mehr oder weniger Anteile in die Verstromung aber auch in die Kunststoff-Grundstoffproduktion gesteuert werden. Aus anlagentechnischer Sicht (z.B. Wirkungsgrad) kann damit im Suboptimum gefahren werden, während sich eine derart gelenkte Produktion ökonomisch rechnet. Ein weiteres Ziel ist die Austauschbarkeit von Prozessschritten gegen andere oder deren Kombination. Weiterhin ist vorstellbar und gängige Technik, dass PHB nicht ausschließlich über die Biogasstrecke hergestellt wird, sondern auch andere Substratprozessketten erschlossen werden, beispielsweise die über Methanol oder Saccharosen und deren Derivate. Dazu werden die Verfahren in sich gemischt, d.h. beide Substrate werden gleichzeitig eingesetzt im gleichen Verfahren (bzw. Verfahrensschritt) oder aber ein separater parallelläufiger Prozessschritt ergänzt den schon existierenden. D.h. beispielsweise, dass Methan und Saccharose im selben Fermenter verstoffwechselt werden oder parallel eine Fermentation ausschließlich mit dem Substrat Saccharose aufgelegt wird. Letzterer Schritt würde eine Biogasproduktion obsolet machen, benötigt allerdings ein anderes Aufbereitungsverfahren für den Rohstoff Saccharose. Die Herstellung über das Substrat Saccharose kann auch wieder in die Verfahrenskette zur Methanol-Herstellung eingebunden sein und liefert wiederum ein alternatives Produkt. Alle Halbprodukte (Halbfabrikate) wandern dann wieder in die Aufbereitung und Extraktion. Somit entfällt die Abhängigkeit von einer Rohstoffquelle.

Die räumliche Verteilung von Anlagenteilen und die logistische Verknüpfung bringen zusammen mit den o.a. Systemen einige Kostenvorteile. Neben der Lösungsmittlextraktion gibt es wiederum andere Verfahren, die nicht so aufwendig sind, dafür aber die entsprechenden Reinheitsgrade des PHB nicht liefern können, der Bestimmungsfaktor für die Produktqualität ist. Damit ändern sich Produktqualität und der Produktpreis des Kunststoffgranulates. Für das komplette Anlagenschema sei hier nochmals auf Abbildung 12 hingewiesen.

9.3 Klassifikation produktiver Systeme

Eine Klassifikation ist ein Ordnungsschema, in das man produktive Systeme, wie sie in der Realität vorkommen, entsprechend ihrer charakteristischen Merkmale einordnen kann. Diese Merkmale werden vorrangig an dem Transformationsvorgang festgemacht, der für die Produktion durchgeführt wird. Aber auch die Eingabegrößen und deren Produkte sind relevant.

Eine erste Orientierung über den Transformationsprozess lässt sich aufgrund der hauptsächlich eingesetzten Produktionsvorgänge vornehmen. Sie unterscheiden sich in technische, biologische und geistige Vorgänge.

Die Prozesse und Prozessketten der Herstellung von Biokunststoffen sind überwiegend technische Prozesse. Sie beruhen auf physikalischen, chemischen und biologischen Gesetzmäßigkeiten. Hauptunterschiede sind in der Fertigungs-, Verfahrens- und Energietechnik.

Die Fertigungstechnik beschreibt die Produktion von Stückgütern. Sie ist hier nicht Gegenstand der Betrachtung.

Weit wichtiger ist die Verfahrenstechnik bei der Herstellung von Fließ- und Schüttgütern wie sie auch bei der PHB-Herstellung besteht. Ein anderes typisches Beispiel ist die Erdölraffinerie, bei der Gase, Flüssigkeiten und Granulate zu diesen Gütern zählen. Auch hier wird die Produktion in drei Stufen unterschieden:

1. die Gewinnung von Rohstoffen,
2. die Verarbeitung der Zwischen- und Vorprodukte sowie
3. die Herstellung des Endproduktes oder der Endprodukte.

Wärmeenergie und elektrische Energie werden im Produktionsprozess nicht nur auf vielfältige Weise eingesetzt, sondern sind selber auch Ergebnisse industrieller Produktionsvorgänge und müssen ggf. abgeführt werden, wie die Kühlung im Fermentationsprozess.

In der Energietechnik werden diese Vorgänge beschrieben, in Form von Transformationsprozessen. In einem Kohlekraftwerk wird beispielsweise Energie, die in fossilen Ausgangsprodukten vorliegt, in elektrische Energie und Wärme umgewandelt.

In der nachfolgenden Abbildung 27 sind die Produktionsprozesse nach Verfahrensarten aufgeteilt dargestellt.

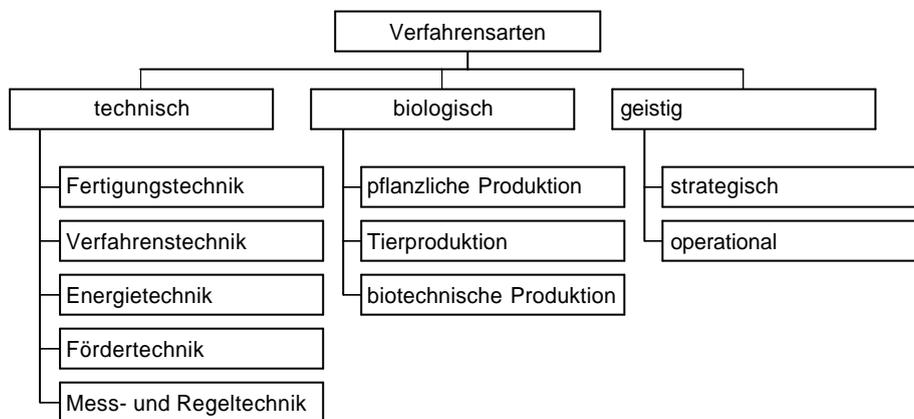


Abbildung 27: Verfahrensarten von Produktionsvorgängen

Weitere Überlegungen beziehen sich in erster Linie auf eine technisch basierte Produktion. So lassen sich weitere Unterscheidungen nach den eingesetzten Maschinen (z.B. Fermenter, Separatoren) und Anlagen und der Art ihres Einsatzes bei der Produktion herleiten. In dieser Klassifikationsphase zeigen sich erhebliche Unterschiede im Grad der Unschärfe. Das hängt mit den hier verknüpften Verfahren und deren Grad der Unschärfe zusammen.

Die Organisationsform der Fertigung bezieht sich auf die räumliche Anordnung der Betriebsmittel und Arbeitsplätze in Hinblick auf die Bearbeitungs- bzw. Herstellvorgänge, die von der Produktion gefordert werden.

Von grundlegender Bedeutung ist die Unterscheidung in eine funktionsorientierte und eine materialflussorientierte Anordnung der Betriebsmittel.

- Werkstattfertigung liegt dann vor, wenn funktionsgleiche oder funktionsähnliche Maschinen räumlich in Gruppen zu Werkstätten zusammengefasst werden.

- Reihenfertigung liegt vor, wenn Maschinen materialflussorientiert, im Sinne des notwendigen Produktionsablaufs angeordnet sind und Werkstücke, auch lose, nur nach Bedarf weiterbewegt werden.
- Fließfertigung liegt vor, wenn die Werkstücke aufgrund technischer Erfordernisse weiterbewegt werden.

Reihenfertigung liegt beispielsweise in vielen Bereichen der Möbelfabrikation vor, während die Erdölraffinerie ein Beispiel für Fließfertigung ist. Im Landwirtschaftsbetrieb liegt oft eine Mischung beider Fertigungsarten vor. Die Abbildung 28 gibt eine weitere Unterteilung der Organisationsformen der Fertigung wieder. Die Beispiele sind jeweils mit nach rechts abknickenden Verbindungslinien gekennzeichnet.

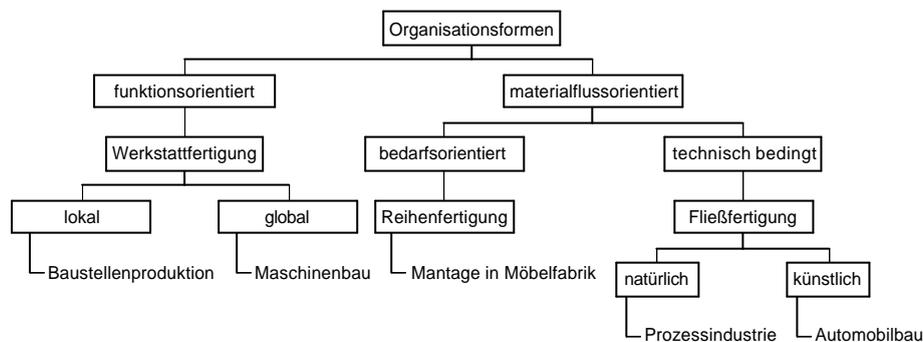


Abbildung 28: Organisationsformen der Fertigung

Ein weiterer Aspekt des Transformationsvorganges ist der Wiederholungsgrad der Produktion innerhalb einer Planungsperiode. Das sind sogenannte Fertigungstypen der Produktion.

- Einzelfertigung liegt vor, wenn nur eine Mengeneinheit einer Produktart hergestellt wird, z.B. PHB mit Co-Substrat.
- Serienfertigung liegt vor, wenn mehrere Produktarten in mehreren Mengeneinheiten auf der selben Anlage gefertigt werden.

Wird nun von einer Produktart auf eine andere gewechselt, ist eine Umrüstung der Maschinen bzw. Anlagen nötig. Massenproduktion bezeichnet den Umstand, dass die Betriebsmittel ununterbrochen nur von einer Produktart genutzt werden (für den Lowcost-Bereich der PHB-Produkte). Die nachfolgende Abbildung 29 gibt wiederum einen Überblick, der mit Beispielen angereichert ist. Die Beispiele sind jeweils mit nach rechts abknickenden Verbindungslinien gekennzeichnet.

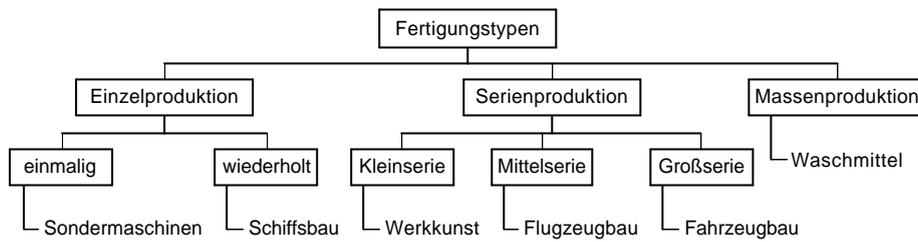


Abbildung 29: Fertigungstypen in der Produktion

Es gibt noch wesentlich mehr Unterscheidungsmerkmale zur Gliederung des Transformationsvorganges, die in der Abbildung 30 zusammengefasst sind. Dazu zählen die Struktur und die Kontinuität des Materialflusses sowie die Zahl der Arbeitsgänge und die Variabilität ihrer Abfolge.

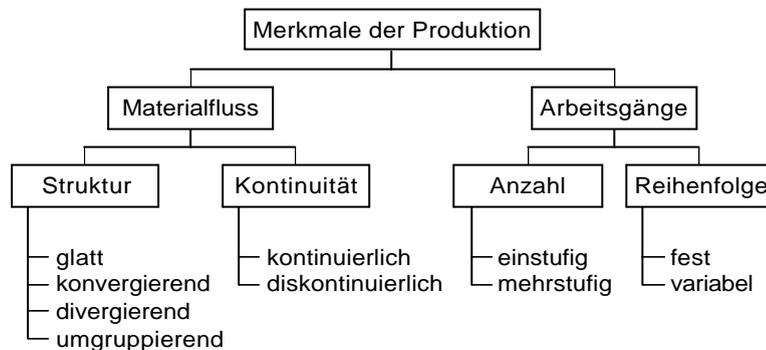


Abbildung 30: Andere Merkmale des Transformationsvorganges

Analog zur Typisierung der Produktionsprozesse ist eine Klassifizierung der Produkte möglich. Bestimmte Produktklassen sind typisch für bestimmte Prozesstypen. Fließgüter sind beispielsweise typisch für Produkte einer Fließfertigung wie sie bei der Fermentation vorliegt; in einer Werkstattfertigung werden überwiegend Stückgüter hergestellt. Die Produkte lassen sich charakterisieren nach:

- Art:.....materiell oder immateriell,
- Gestalt:.....Fließgüter oder Stückgüter,
- Anzahl:Einprodukt oder Mehrprodukt,
- Verwandtschaftsgrad:.....Arten oder Sorten, und
- Produktionsauslösung:.....Kundenauftrag oder Lagerfertigung.

Das Ziel ist nun die Beschreibung eines Produktionssystems. Dazu werden im einzelnen alle Merkmale geprüft und entschieden, ob eine Zugehörigkeit gegeben ist oder nicht. Das Ergebnis eines solchen Vorgehens lässt sich mit Hilfe eines sogenannten Profils beschreiben und grafisch darstellen.

Nach dieser Strukturierung wird die in Abbildung 12 dargestellte Gesamtanlage zerlegt und auf entsprechende Standorte verteilt.

Am Beispiel Sachsens kann von einem Aufkommen an Biogas von 209 Mio. m³ /a über die landwirtschaftliche Tierhaltung ausgegangen werden. Unberücksichtigt bleibt das sonstige Biomasseaufkommen aus der Landwirtschaft und aus kommunalen Herkünften, zu dem auch Stoffe aus Kläranlagen zählen.

Regierungsbezirk Land	Biogas- auf- kommen Mio. m ³ /a	Energiegehalt bei 62 % Methan (20 MJ/m ³)		Biogasauf- kommen m ³ /d
		bei 55 % P/V* Mio. MJ/a	bei 30 % P/V* Mio.	
Regierungsbezirk Chemnitz	84,44	759,94	1.182,12	231.342
Regierungsbezirk Dresden	74,68	655,68	1019,93	204.603
Regierungsbezirk Leipzig	48,18	433,63	674,54	132.000
Sachsen	209,06	1.881,50	2.926,78	572.767

Tabelle 7: Geschätztes Biogasaufkommen in Sachsen¹³⁹

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das Biomasseaufkommen mindestens noch verdoppeln lässt.

Der im Kapitel 8 vorgestellte Prototyp hat einen täglichen Biogasbedarf von 32.000 m³.

¹³⁹ Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): 2. Sächsische Biogastagung, 28. September 2000, S. 7



Abbildung 31: Standorte von Biogasanlagen in Sachsen¹⁴⁰

Unter Berücksichtigung der Topographie können durchaus 10 Anlagen in Sachsen aufgebaut werden, die Biogas zur Kunststoffherstellung in Verbindung mit Verstromung produzieren. Damit könnten pro Jahr 8.700 t PHB produziert werden. Eine zentrale Aufarbeitung mit der Output-Kapazität von 26 t PHB/d auf der Basis von Lösungsmitteln ist eine überschaubare Größenordnung.

10 Stoff- und Energiebilanzen

Grundlagen der Stoff- und Energiebilanzen sind die Erhaltungssätze für die zu bilanzierenden Größen. D.h., die Summe der in ein Bilanzgebiet eintretenden Ströme minus der Summe der aus dem Bilanzgebiet austretenden Ströme einer Menge und die Differenz zwischen im Bilanzgebiet erzeugten und vernichteten Menge ist gleich der zeitlichen Änderung dieser Menge innerhalb des Bilanzgebietes (Apparate, Apparatekombinationen, Anlage, Volumenelement).¹⁴¹ Bei der weiteren Vorgehensweise sind die Unterschiede zwischen physikalischen und chemisch/biologisch getriebenen Ansätzen zu beachten. Die Physik

¹⁴⁰ <http://www.biomasse-info.net/index2.htm> Übersichtskarte des Fachverbandes Biogas e.V.

¹⁴¹ Vgl. Bockhardt, H. – D., et al.: a.a.O., S. 33

benutzt zur Darstellung der Bilanzen **massenbezogene**, die Chemie hingegen **stoffmengenbezogene** Größen.

Die dargestellten Stoff- und Energiebilanzen werden auch für die Verknüpfung der vorerst betriebswirtschaftlich als „relativ vorzüglich“ dargestellten Prozessketten mit der ökologischen Bewertung benötigt (Kosten: bewerteter Güterverzehr). Beim additiven Umweltschutz sind die Bilanzen durch zusätzliche Stoff- und Energiebeiträge zu erweitern. Für den neuerdings bevorzugten integrierten Umweltschutz ist die ökologische Bewertung der Prozessketten wie im nächsten Kapitel durchzuführen, wenn sie sich auf wenige wichtige Parameter beschränkt. Die nicht berücksichtigten Kosten der Umweltinanspruchnahme werden in beiden Formen des Umweltschutzes verschieden sein (ähnliche Problematik wie bei der Zuordnung von Gemeinkosten in der Deckungsbeitragsrechnung).

Zu ergänzen ist hier, dass der immer wieder geforderte holistische Ansatz (die ganzheitliche Betrachtung) im konzeptionellen Rahmen der verteilten Produktion mit ihren zu erwartenden erweiterten und alternativen Kombinationsmöglichkeiten der Prozesse eine differenziertere ökologische Bewertung der benutzten Prozessketten (und der möglichen Gesamtstruktur) erforderlich macht (dieses kann erst in einem zu erstellenden Feinkonzept detaillierter dargestellt werden).

10.1 Schematische Darstellung der Stoff- und Energienetzwerke

Die beschriebenen Anlagen gehen von der Andienung von Biomasse aus, die wie in der Abbildung 12 beschrieben, für die Herstellung von Biogas genutzt werden. Am Ende der Prozesskette steht das fertige Produkt PHB, das Rohstoff für die kunststoffverarbeitende Industrie ist. PHB kann ebenso konfektioniert (customized) werden wie beispielsweise PP oder Hart-PVC, um die Eigenschaften der nachgefragten Rohstoffe für die Kunststoffindustrie anbieten zu können.

Das Gesamtkonzept unseres Ansatzes geht von der Kopplung mehrerer, zunächst ausgewählter Stoff- und Energienetzwerke aus, die in der Abbildung 32 schematisch wiederzufinden sind. Die Netzwerkstruktur ist ein Hinweis auf die anzustrebende Kreislaufstruktur. Ein Stoffflussschema würde die Zusammenhänge nicht strukturerhaltend problemorientiert abbilden können und würde damit der Komplexität des Problems nicht gerecht. „...die Schwierigkeit einer ökologischen Bewertung von ... Verfahren“ liegt „in der

Notwendigkeit einer ganzheitlichen Betrachtungsweise So ist zu berücksichtigen, dass die Gesichtspunkte der Kategorie Stoffvariablen nicht getrennt von anderen Gesichtspunkten zu sehen sind.“¹⁴²

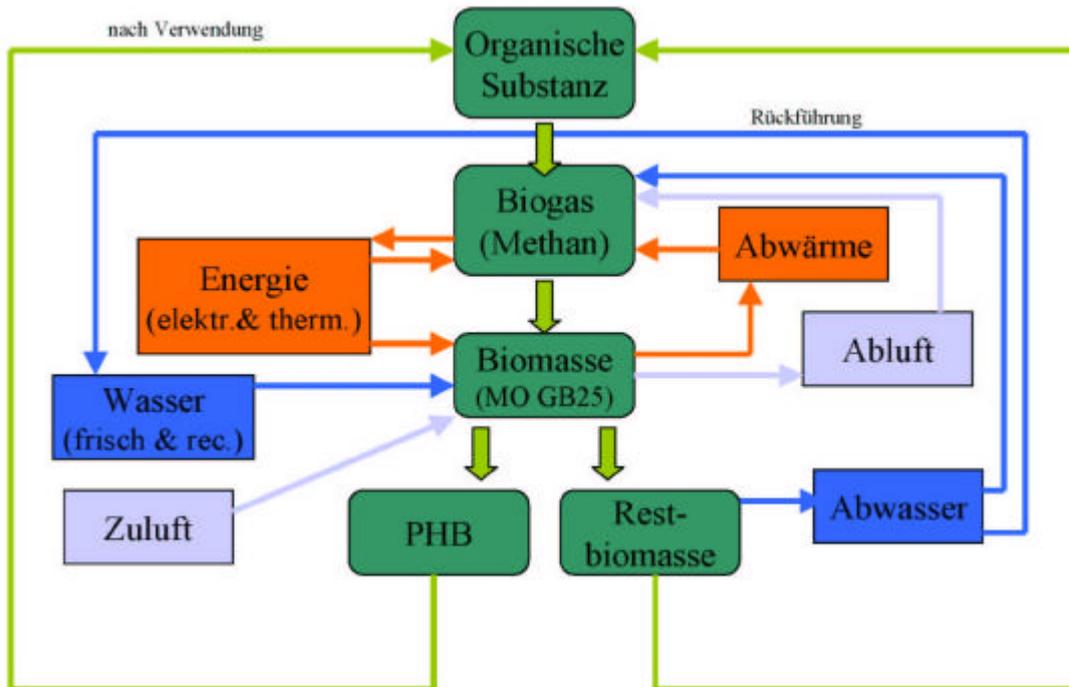


Abbildung 32: Abbildung ausgewählter Stoff- und Energienetze der konzipierten Gesamtanlage

Zunächst gilt unsere Aufmerksamkeit den vereinfachten Prozessschritten der PHB-Synthese: die organischen Substanzen, die beispielsweise Abfallprodukte der Landwirtschaft oder auch kommunale Abfälle sind, werden in der Biogasanlage in Biogas (Methan und Begleitgase) umgewandelt. Das entstandene Methan wird in einem weiteren Prozessschritt (Fermentationsphase) von der Biomasse (Mikroorganismus *Methylocystis species* GB25) als Kohlenstoffquelle genutzt, um zu wachsen, sich zu vermehren und/oder PHB zu akkumulieren. Die nach der Abtrennung der PHB entstandene Restbiomasse wird als Substrat recycelt und in den Prozess der Biogasherstellung zurückgeführt. Eine andere Verbindung geht über eine Rückführung gebrauchter PHB-Materialien (z.B. Kunststoffverpackungen), besonders die der Lebensmittelindustrie, wo das Füllgut (Lebensmittel) in direktem Kontakt zur Verpackung steht, die dadurch schwer zu reinigen ist. Das vorgestellte

¹⁴² Vgl. Kostka, S.: Umweltmanagementsysteme in der chemischen Industrie: Wege zum produktionsintegrierten Umweltschutz, Berlin, Heidelberg, 1997, S. 58

Rückführungsszenario setzt nur eine allgemeine Kennzeichnung als kompostierbares Material, jedoch keine separate Sammlung der gebrauchten Verpackungen voraus, da wir das schon bestehende Kompostentsorgungssystem nutzen können.

Es lässt sich kein geschlossener Wasserkreislauf darstellen: maximal kann ein Rückführgrad (RFG) von 67 % erreicht werden. Das Abwasser wird, sofern keine toxischen Lösungsmittel Anwendung finden, in die Biogasanlage eingespeist.

Die nach der Fermentation verbleibende methanhaltige Abluft gelangt unter Zugabe von Frischluft in das Blockheizkraftwerk (BHKW), wo eine vollständige Verbrennung des (Rest)Methans erfolgt.

Im BHKW wird sowohl elektrische als auch thermische Energie erzeugt. Erstere kann im Prozess selbst verbraucht und, falls ein Überschuss vorhanden ist, ins Netz abgegeben und verkauft werden. Im Gesamtprozess entsteht viel Abwärme, die aufgrund ihrer geringen Temperaturdifferenz zur Umgebung nicht weiter genutzt und im Kühlturm entsorgt wird. Die thermische Energie aus dem BHKW kann in alle endothermen Prozesse einfließen. Es entsteht sogar ein Überschuss, dessen Anwendung in unserer Prozessführung noch nicht weiter verfolgt wird.

10.2 Gasbilanz von der Biogaserzeugung bis zur Verbrennung

Abbildung 33 veranschaulicht die Gasbilanz von der Biogaserzeugung mit anschließender –reinigung über die Fermentation bis zur anschließenden Abgasverbrennung im Blockheizkraftwerk. Der in der Frischluft enthaltene Sauerstoff (O_2) und das Kohlendioxid (CO_2) werden bilanziert. Die im Gasgemisch enthaltenen weiteren Gase wie z.B. Stickstoff, die selbst an der Reaktion nicht teilnehmen, sind in der Betrachtung weggelassen worden.

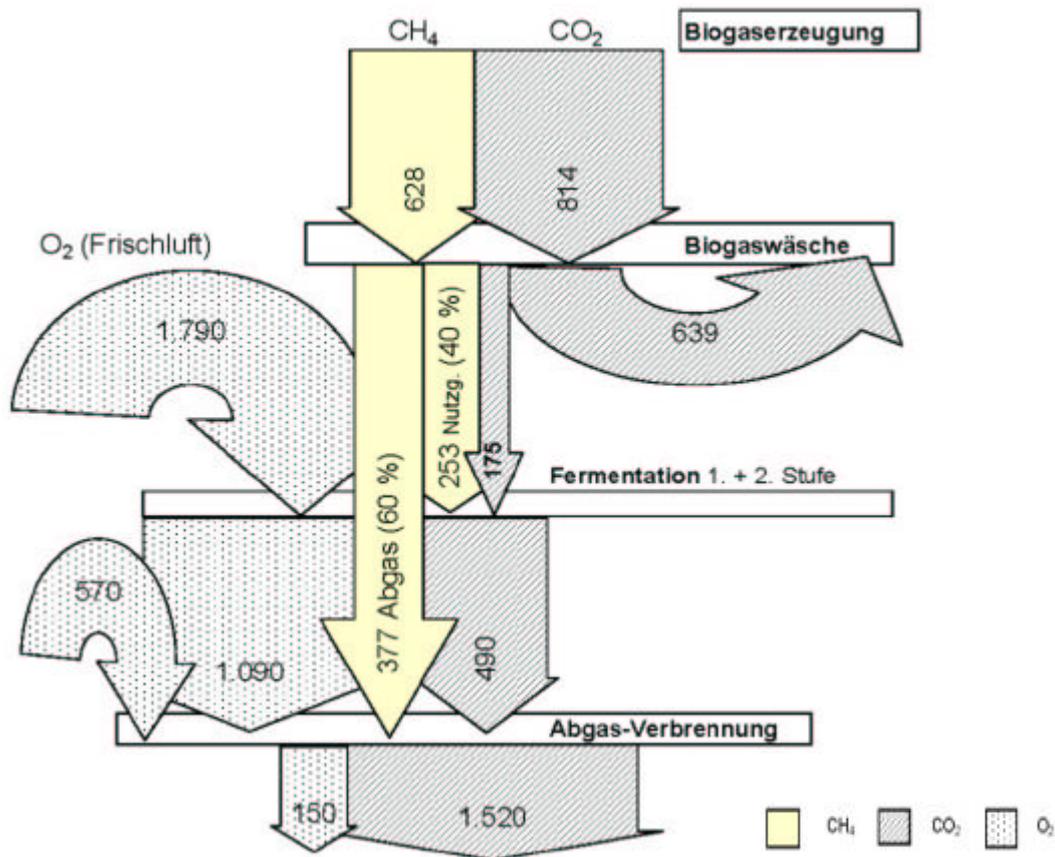


Abbildung 33: Gasbilanz, Angaben in [kg/h]¹⁴³

Das erzeugte Biogas (66 Vol.-% CH₄, 34 Vol.-% CO₂) enthält einen höheren Massenanteil (Masse-%) von CO₂ als von CH₄.

In einer angenommenen Gaswäsche (z.B. Gaswäsche CSFR 400-08/HD80 der Fa. NaturGas Handels GmbH) werden ca. 78 % des CO₂ aus dem Gas vor dem Eintritt in die Fermentation entfernt. Es ergibt sich für das aufbereitete Biogas ein CO₂-Gehalt von 10 Vol.-%. Dadurch verringert sich ein möglicher inhibierender Einfluss durch das CO₂, gleichzeitig steigt der Partialdruck des Substrates CH₄.

Während der Fermentation nimmt durch die Tätigkeit der Mikroorganismen der CO₂-Gehalt in der Gasphase zu (in beiden Stufen zusammen um 313 kg/h), der O₂-Gehalt nimmt entsprechend ab.

¹⁴³ modifiziert nach Otto, G., Mitarbeiter der ASG

In der Fermentation selbst werden unter den von uns vorgegebenen Bedingungen (Stoffübergang und Triebkräfte) in beiden Stufen nur etwa 40 % des Substrates CH_4 ausgenutzt; die restlichen 60 % des Methans werden in einem nachgeschalteten BHKW verbrannt und durch Einspeisung ins bestehende Energienetz „verstromt“. Um die Brennbarkeit des Abgases zu gewährleisten, muss weiterer Luftsauerstoff im ausgewogenen Verhältnis vor der Verbrennung zugesetzt werden. Dies erfolgt automatisch im Rahmen der Steuerung des BHKW und wurde in der Gasbilanz mit berücksichtigt.

Bei restloser Verbrennung enthält das Abgas kein CH_4 , es verbleibt ein geringer Rest von O_2 (150 kg/h). Dominant ist im Abgas das Verbrennungsendprodukt CO_2 in einer Menge von 1.520 kg/h.

Höhere Auszehrgrade wären theoretisch und auch technisch möglich, insbesondere mit dem von uns favorisierten Tauchstrahlfermenter durch Erhöhung des Systemdruckes, aber prozessführungsbedingt nicht sinnvoll. Die Begründung liegt im Gesamtkonzept und dem Abgasentsorgungsproblem: wir erhalten in dieser Prozessführung ein brennbares Gas und sparen damit eine Rückführung sowie eine Entsorgung der methanhaltigen Abluft.

10.3 Wasserbilanz für Fermentation und Separation

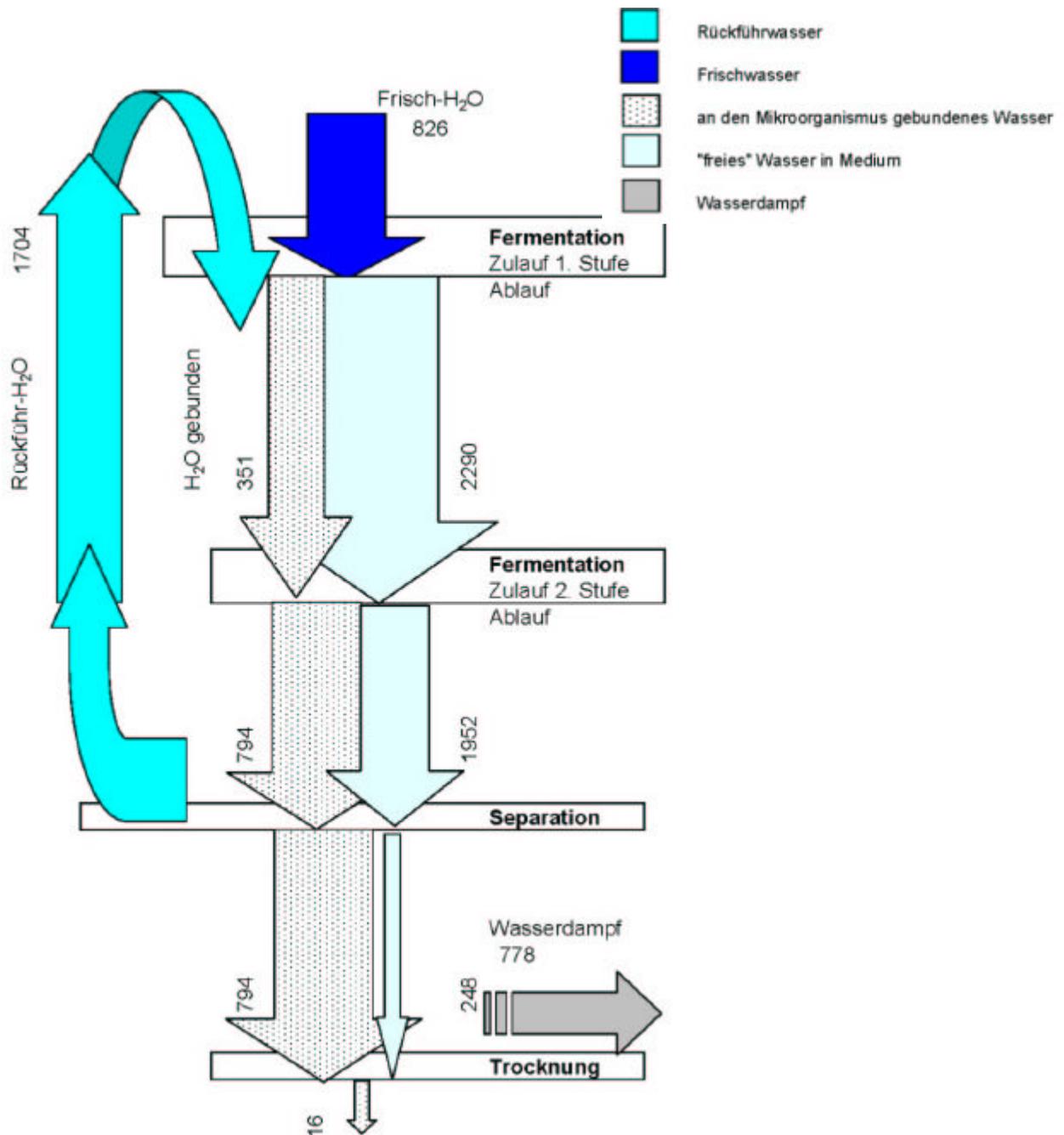


Abbildung 34: Wasserströme im Fermentationsprozess und der nachfolgenden Aufarbeitung in [kg/h]

Bei den von uns designeten Prozessketten sind die Herstellung von Biogas und der fermentative Prozessteil der PHB-Herstellung bis zum Ablauf aus der letzten Stufe der Fermentation sehr wasserintensiv. Es lassen sich bei einer Verkopplung von Biogasherstellung und PHB-Fermentation der weitaus größte Teil des Prozesswassers zurückführen.

Aufgrund der vielfältigen Wassergehaltsunterschiede bei den Ausgangsprodukten (z.B. organischen Abfälle) für die Herstellung von Biogas, haben wir uns auf die Darstellung der Fermentationsprozesskette beschränkt.

Gemäß den stöchiometrischen Berechnungen beträgt die Wasserproduktion nach den Vorgaben im Mengenfließschema¹⁴⁴ für die 1. Stufe 195,68 kg/h, für die 2. Stufe 267,45 kg/h, zusammen 463,13 kg/h.

Der Wasseraustrag ist von der Verdunstung abhängig. Die Verdunstung im Begasungsprozess lässt sich näherungsweise abschätzen, indem der relative Feuchtigkeitsgehalt der Zuluft mit 60 % (Mittelwert), der der Abluft mit 100 % angenommen wird. Die Sättigungskonzentration für Wasserdampf in Luft beträgt 0,04625 kg/m³ bei der Fermentationstemperatur von T = 38°C.¹⁴⁵ Bei einem Gasdurchsatz von 2.700 m³/h in der 1. Stufe errechnet sich ein Wasserverlust von - 31,81 kg/h. In der 2. Stufe beträgt der Verlust -51,93 kg/h bei einem stündlichen Durchsatz von 4.266 m³ Luft.

Die Bilanz für die Fermentation beträgt demnach 379,39 kg H₂O/h, um die der Frischwasserbedarf von 825,64 kg/h (siehe Abbildung 34 oben, Werte gerundet) theoretisch gesenkt werden könnte. Dieser Wert variiert aber je nach den meteorologischen Bedingungen des Anlagenstandortes und deren Auswirkungen auf die angesaugte atmosphärische Luft. Weder eine regionale Verteilung noch jahreszeitliche Schwankungen sind berücksichtigt.

Es können am Ende der betrachteten Prozesskette der Separation relativ große Mengen an Wasser zurückgewonnen werden, der Rückführgrad beträgt ca. 67 %.

In der Abbildung 34 ist die Wasserbilanz schematisch dargestellt, aufgeteilt nach Frisch- und Rückführwasser sowie dem an den Mikroorganismus gebundenen und freien Wasser (entspricht dem den Mikroorganismus umgebenden Medium). Evident wird der große Teil an Rückführwasser und der Verlust, der durch die Trocknung entsteht.

Da bei der Trocknung das Wasser in Form von Wasserdampf abgeführt wird, werden auch große Energiemengen ausgetragen. Für die Sprühtrocknung von 1 kg H₂O werden ca. 5.000 kJ benötigt. Bei einer angenommenen zu verdampfenden Wassermenge von 777 kg/h ergibt sich ein Energieaufwand von 1.080 kW. Ein erweitertes Szenario kann die

¹⁴⁴ siehe Anhang, Abbildung 52 und Abbildung 53

¹⁴⁵ Kuchling, H.: Tabellenbuch d. Physik, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München Wien, 2001, S. 663

Rückführung des Dampfes unter Berücksichtigung von Verlusten in vorgelagerte Prozessketten sein und eine damit einhergehende Rückgewinnung von Wasser und Energie.

10.4 Energiebilanz von der Biogaserzeugung bis zur Verbrennung

In der Energiebilanz werden die elektrische Energie, Wärme und chemische Energie betrachtet. Wie in der Gasbilanz konnten die Biogaserzeugung und –reinigung sowie die Fermentation und anschließende Abgasverbrennung im BHKW erfasst werden. Zusätzlich konnten die Energieströme in der Aufarbeitung mit berücksichtigt werden. Die dieser Bilanz zugrunde liegenden Werte sind der Tabelle 20 im Anhang zu entnehmen. Bei der Elektroenergie wird (außer in der Biogasanlage) im gesamten Prozess die zum Steuern und Regeln, für Beleuchtung usw. benötigte Energie vernachlässigt, da sie nur einen verschwindend geringen Anteil im Vergleich zur direkten Prozessenergie ausmacht. Bei der chemischen Energie wurde nur der Anteil in die Untersuchung einbezogen, der in andere Energieformen umgewandelt wird bzw. diese ersetzt.

Die hier verwendeten Angaben beschreiben den Energieumsatz pro Stunde, daher die Maßeinheit in kW.

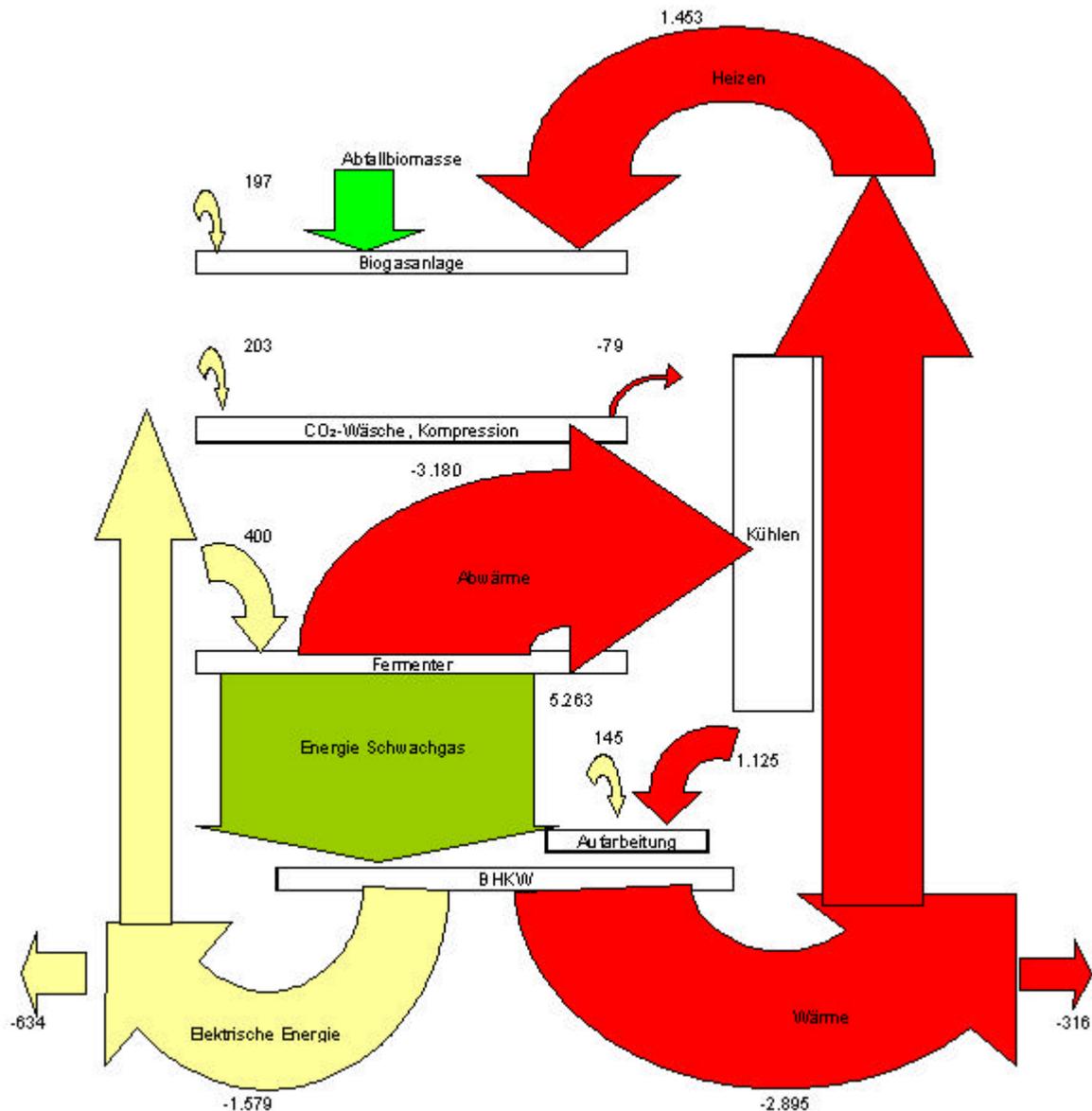


Abbildung 35: Abschätzende Energiebilanz in [kW]

10.4.1 Energie der Biogasanlage einschließlich CO₂- Wäsche und Kompression

Für die Biogasanlage muss Wärme bereitgestellt werden, um den Reaktor auf Betriebstemperatur zu halten. Da direkte Angaben des Anbieters zur Reaktorheizung nicht zur Verfügung standen, wurde aus allgemeinen Angaben zu Biogasanlagen über das Verhältnis

von elektrischer Leistung zu Heizleistung¹⁴⁶ auf die erforderliche Heizleistung rückgeschlossen. Es müssen 1.453 kW zur Heizung des Biogasreaktors aufgebracht werden. Diese Wärme wird im Blochheizkraftwerk zur Verfügung gestellt.

Von der großen Menge an chemischer Energie, die in Form des Ausgangssubstrates in die Biogasanlage eingespeist wird, sei hier der Anteil der Restbiomasse erwähnt, der nach der Aufarbeitung im Biogasreaktor verwertet wird. Das sind 87,75 kg/h, aus denen ca.43 m³/h Biogas erzeugt werden können (3 % des gesamten Bedarfs an Biogas).

Zur Prozesssteuerung müssen ca. 7,5 % der erzeugten elektrischen Leistung, die bei vollständiger Verbrennung des Biogases entstünden, bereitgestellt werden, nämlich 197 kW.

Für die Kompression und die Reinigung des Biogases müssen 203 kW an elektrischer Leistung aufgewendet werden¹⁴⁷. Die Kompressoren sind aufgrund der Wärmeentwicklung zu kühlen. Sie erzeugen 79 kW Abwärme, die im Kühlturm entsorgt wird.

10.4.2 Energie im Fermentationsprozess

Der Betrieb der drei Tauchstrahlfermentoren erfordert zusammen 400 kW elektrische Leistung für die Pumpen.

Die in den Fermentoren entstehende Reaktionswärme (H) ist nach Muttzall¹⁴⁸ bei aeroben Fermentationsprozessen direkt proportional der Menge des übergegangenen, d.h. des verbrauchten Sauerstoffes, es gilt: $\Delta H = 14,4 \text{ MJ/kg O}_2 = 4,0 \text{ kWh/kg O}_2$.

Auf Basis der Daten der konzipierten Anlage ergibt sich folgende Berechnung:

Stufe 1: $m[\text{O}_2] = 292,91 \text{ kg O}_2/\text{h}; \quad \Delta H = 1.171 \text{ kW}$

Stufe 2: $m[\text{O}_2] = 413,69 \text{ kg O}_2/\text{h}; \quad \Delta H = 1.655 \text{ kW}$

Reaktionswärmeleistung für Fermentation: $\Delta H_F = 2.826 \text{ kW}$.

Hinzu kommt noch die Wärmemenge, die durch die mechanische Leistung der Pumpensysteme des Tauchstrahlfermenters an das Fermentationsmedium abgegeben wird. Diese

¹⁴⁶ Jäckel, K., Scholz, V., Reinhold, G.: Situation und Tendenzen der Biogaserzeugung in Sachsen, Brandenburg und Thüringen, in: TU Bergakademie Freiberg (Hrsg.): 7. Internationale Fachtagung 2001, Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Tagungsband 6./7.September 2001

¹⁴⁷ Angebot von eco Naturgas GmbH vom 18.11.01

¹⁴⁸ Muttzall, K.: Einführung in die Fermentationstechnik, Behr's Verlag, Hamburg, 1993, S. 52

beträgt nach Jagusch¹⁴⁹ innerhalb des hier interessanten Leistungsbereiches $\approx 0,5 \text{ kWh/kg O}_2$.

Es folgen:

1. Stufe: $m[\text{O}_2] = 292,91 \text{ kg O}_2/\text{h}; \quad \Delta H = 146 \text{ kW}$

2. Stufe: $m[\text{O}_2] = 413,69 \text{ kg O}_2/\text{h}; \quad \Delta H = 207 \text{ kW}$

Die gesamte mechanische Leistungsaufnahme (abzuführende Wärme) beträgt $\Delta H_P = 353 \text{ kW}$.

Gesamtwärmebilanz: $\Delta H_{\text{ges}} = \Delta H_F + \Delta H_P = 3.179 \text{ kW}$.¹⁵⁰

Diese Wärme muss, da sie bei niedrigen Temperaturen anfällt, im Kühlturm entsorgt werden.

Während der Fermentation werden nur 40 % des Methans in Biomasse umgewandelt. Die verbleibenden 60 % ($526 \text{ m}^3/\text{h}$) beinhalten bei einem Heizwert von 10 kWh/m^3 eine Leistung von 5.263 kW , die im Blockheizkraftwerk umgesetzt werden.

10.4.3 Energie im Blockheizkraftwerk

Bei der Verbrennung des Methans werden ca. 30 % der Energie in Elektroenergie umgewandelt¹⁵¹, das sind hier 1.579 kW ¹⁵². Damit kann der Eigenbedarf an elektrischer Leistung (zusammen 945 kW) gedeckt werden. Der Rest von 624 kW steht zur Einspeisung ins Netz zur Verfügung. Weitere 55 % können als Wärmeenergie ausgekoppelt werden. Es stehen also für Heizzwecke 2.895 kW an thermischer Leistung zur Verfügung. Die restlichen 15 % sind als Verluste zu verbuchen.

10.5 Energie- und Massenbilanz in der Extraktion

Im konkreten Fall kann das Bilanzgebiet ein Apparat, eine Apparatekombination, eine komplette Chemieanlage oder aber ein mikroskopisches Volumenelement darstellen.

Hier wird der Fall einer diskontinuierlichen Einstufenextraktion von PHB bilanziert.

¹⁴⁹ Jagusch, L., Schönherr, W.: Das Tauchstrahlbegasungsverfahren, ein ökonomisches Verfahren mit vielen Einsatzmöglichkeiten, in: Chem. Technik, 24, 1972, S. 68–72

¹⁵⁰ Berechnungen nach Otto, G.; Mitarbeiter der ASG

¹⁵¹ Vgl. Jäckel, K., et al. a.a.O.

¹⁵² Mit einer Kontrollrechnung, in der angenommen wird, dass durchschnittliches Biogas 60% Methan enthält und einen Verstromungsfaktor von $1,7 \text{ kWh/m}^3$ Biogas hat, erhält man: $526,35 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{h} * 100 \text{ m}^3 \text{ Biogas}/60 \text{ m}^3 \text{ CH}_4 * 1,7 \text{ kWh/m}^3 \text{ Biogas} = 1.491 \text{ kW}$. Das stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen sehr gut mit der obigen Abschätzung überein.

10.5.1 Massenbilanz für den Wertstoff PHB

Bei der Extraktion verteilt sich die Masse des in der Biomasse enthaltenen PHB auf die Raffinat- und die Extraktphase. Das kann mit folgender Gleichung ausgedrückt werden:

$$\text{Gleichung 16: } m_{0PHB} = m_{BTS} \cdot g_{PHB} = m_{PHB}(R) + m_{PHB}(E)$$

Dabei bedeuten m_{0PHB} , m_{BTS} , g_{PHB} , $m_{PHB}(R)$, $m_{PHB}(E)$ die Startmasse des PHB, die Masse der Biotrockensubstanz, deren PHB-Gehalt, die Masse des PHB-Rückstandes im Raffinat, die Masse der extrahierten PHB.

Bei einer angenommenen Variante der PHB-Herstellung mit $110,70 \frac{kg}{h}$ PHB ergibt sich in der diskontinuierlichen Einstufenextraktion bei einem PHB-Gehalt von 60 % und einem Extraktionsgrad von 35 % folgende Massenbilanz für den Wertstoff PHB:

$$m_{PHB}(E) = 110,70kg * 0,35 = 38,74kg$$

$$m_{PHB}(R) = 71,96kg$$

Die Masse der extrahierten PHB beträgt in dieser Variante 38,74 kg pro Stunde.

Bei einem Extraktionsgrad von 90 % ergibt sich hingegen die folgende Massenbilanz:

$$m_{PHB}(E) = 110,70kg * 0,9 = 99,63kg$$

$$m_{PHB}(R) = 11,07kg$$

Die Massenangaben sind wieder auf die Stunde bezogen. Die im Raffinat zurückbleibende Menge $m_{PHB}(R)$ ist jeweils als Verlust zu betrachten.

10.5.2 Energie- und Wärmebilanz

Bei der Energiebilanz werden nur die zu- und abgeführten Wärmemengen berücksichtigt; es wird die Wärmebilanz erstellt.

Im Falle der Extraktion von gefriergetrockneter Biotrockenmasse sind die Wärmeabfuhr bei der Gefriertrocknung (GT) der im Fermenter mit einer bestimmter Temperatur gewonnenen BTS und die Wärmezufuhr bei der Erwärmung des eingesetzten Lösungsmittels auf deren Siedetemperatur zu betrachten.

Die Wärmebilanz lautet dann für die gesamte dem System aus der Biotrockenmasse (mit PHB) und dem Lösungsmittel zu/abgeführte Wärmemenge: $\Delta Q_{Ges} = \Delta Q_{GT} + \Delta Q_S$

ΔQ_{Ges} ist die dem System zu/abgeführte gesamte Wärmemenge.

Die entzogene Wärmemenge bei der Gefriertrocknung ergibt sich zu:

$$\text{Gleichung 17} \quad \Delta Q_{GT} = m_{BTS} \cdot c_{p,BTS} (T_{BTS,F} - T_{GT}) + \Delta Q_{Subl}.$$

ΔQ_{GT} , $c_{p,BTS}$, $T_{BTS,F}$, T_{GT} , ΔQ_{Subl} sind die abgeführte Wärmemenge bei der Gefriertrocknung, die spezifische Wärme der BTS bei konstantem Druck p, die Temperatur der BTS mit der Fermentertemperatur, die Temperatur der gefriergetrockneten Biotrockenmasse und die Sublimationsenergie.

Die dem Lösungsmittel zugeführte Wärmemenge ergibt sich zu:

$$\Delta Q_S = m_{LM} \cdot c_{p,LM} \cdot (T_{LM,S} - T_{LM,RT}).$$

ΔQ_S , m_{LM} , $c_{p,LM}$, $T_{LM,S}$, $T_{LM,RT}$ sind die zugeführte Wärmemenge bei der Erwärmung des Lösungsmittels bis zur Siedetemperatur, die Masse des Lösungsmittels, die spezifische Wärme des Lösungsmittels bei konstantem Druck p, die Siedetemperatur des Lösungsmittels und die Raumtemperatur.

Für die Sprühtrocknung und die Lufttrocknung können die Wärmebilanzen analog aufgeschrieben werden.¹⁵³

Anschließend an die obige Variante sei hier die Extraktion sprühgetrockneter Biotrockenmasse mit dem Lösungsmittel 1,2 Dichlorethan als Zahlenbeispiel vorgestellt.

Dabei hat die spezifische Wärme des Extraktionsmittels 1,2-DCE den Zahlenwert $1,30 \frac{J}{g \cdot K}$.

Die Siedetemperatur von 1,2-DCE ist $83^\circ\text{C} = 356,15^\circ\text{K}$. Die zugeführte Wärmemenge bei der Sprühtrocknung von BTS (mit einem angenommenen Wassergehalt von 60 – 70 Gew.-%)

beträgt $4.000 - 6.000 \frac{kJ}{kg}$ (Mittelwert: $5.000 \frac{kJ}{kg}$). Die Masse der Biotrockensubstanz beträgt

197,7 kg/h. Die Masse des eingesetzten Lösungsmittels 1,2-DCE ist bei den benutzten Laborwerten der Extraktion das Zehnfache der Masse der bei 38°C fermentierten Biotrockensubstanz, also in der o.g. Variante 1.977,0 kg.

¹⁵³ Es handelt sich um die Abschätzungen des Energiebedarf der Sprühtrocknung. In einer Feinstudie müssen noch detailliertere Betrachtungen durchgeführt werden.

So ergibt sich bei einem Wasserverlust in der Trocknung von 777,71 kg/h (siehe Abbildung 55 im Anhang) die zugeführte Wärmemenge der Sprühtrocknung:

$$\Delta Q_{ST} = 777,71 \text{ kg} \cdot 5000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 3.888.550,00 \text{ kJ}$$

Die zugeführte Wärmemenge durch das Erhitzen des Lösungsmittels 1,2-DCE auf die Siedetemperatur von 83 °C beträgt:

$$\Delta Q_S = 1.977,0 \text{ kg} \cdot 1,3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \cdot 63 \text{ K} = 161.916 \text{ kJ}$$

Zugeführt wird dem System insgesamt die Wärmemenge:

$$\Delta Q_{Ges} = (3.888.550 + 161.916) \text{ kJ} = 4.050.466 \text{ kJ} = 1.125 \text{ kWh}.$$

10.5.3 Diskontinuierliche Mehrstufenextraktion (n-fach-Extraktion)

Wird die obige Prozedur ohne Änderung n-fach wiederholt, dann ist in der o.g. Näherung die Energie- und Wärmebilanz um den Faktor n zu erweitern!

Bei der Massenbilanz ist zur Berechnung der Masse des extrahierten PHB und der Masse des PHB-Rückstandes (und der Masse des PHB-Verlustes) entweder die Formel der Nernstverteilung oder die Korrekturformel zu benutzen.

Die typischen Stufenzahlen sind in diesem Fall 2 oder 3 oder 4.

Im realistischen Fall der 2-Stufen-Extraktion mit 1,2-DCE mit einem angenommenen Extraktionsgrad von 50 % und einem PHB-Gehalt von 60 % ist entsprechend der Gleichung 16 die Massenbilanz in der o.g. angenommenen Variante entsprechend zu reformulieren:

$$184,95 \text{ kg} \cdot 0,60 = 110,97 \text{ kg} \approx 55,48 \text{ kg} + 55,48 \text{ kg}.$$

Die extrahierte PHB-Masse ist in dieser angenommenen Variante 55,48 kg.

11 Vergleichende Betrachtungen zum Primärenergiebedarf und der CO₂-Emission

Eindeutige und umfassende Darstellungen eines Produktlebenszyklus für PHF konnten in der Literatur nicht gefunden werden. Es existieren vereinzelte Studien und abschätzende vergleichende Betrachtungen, in denen lediglich der Primärenergiebedarf und der Beitrag zur CO₂-Emission (CO₂ gilt als klimawirksames Treibhausgas) während der Herstellung und der

Abfallbeseitigung bewertet werden. In den sonst sehr detaillierten Berichten des UFZ¹⁵⁴ werden keine Angaben zur Abgasentsorgung gemacht, obwohl im Gesamtprozess zwingend Methanabgas anfällt. Methan ist bekanntlich eines der hochwirksamen Treibhausgase. Innerhalb des hier vorgestellten Anlagendesigns wird Methan vollständig entlang der Verfahrenskette im BHKW entsorgt. Es kann aufgrund des derzeitigen Charakters der Studie noch keine Ökobilanz im Sinne der ISO-Norm 14040 ff. erstellt werden, die selbstverständlich erst Bestandteil einer Feinstudie sein kann. Einen Lösungsweg bietet die Betriebswirtschaft mit Stichproben basierten Bilanzierungen.

11.1 Abschätzende Umweltbeeinflussung für PHF - Datenausgangslage

Eine abschätzende ökologische Bilanzierung von Polymerwerkstoffen auf der Basis biologisch hergestellter Polyhydroxyfettsäuren (PHF) im Vergleich zu Hochdruckpolyethylen oder High Density Polyethylene (HDPE) und Polystyrol (PS) findet sich bei Luck.¹⁵⁵ Anhand weniger ökologischer Kenngrößen wird auf der Basis verfügbarer Daten versucht, PHF-Produkte und Produkte aus konventionellen Kunststoffen in ihrem Beitrag zur Umweltbelastung zu bewerten. Die Studie betrachtet den Primärenergiebedarf in Verbindung mit dem Beitrag zum Treibhauseffekt in Form von CO₂-Emissionen für die Produktion und Nutzung des Kunststoffgranulats einschließlich der Herstellung der Fermentationssubstrate und der Entsorgung der Produkte nach dem Gebrauch. Als mögliche Entsorgungswege werden die Restmüllfraktion, die Entsorgung über das Duale System Deutschland und die Müllverbrennung betrachtet. Es wurden ebenso die Energieerzeugung und die Transportaufwendungen berücksichtigt. Dabei kommen für PHF vier verschiedene Fermentationssubstrate in Betracht: Glucose auf Stärkebasis, Saccharose aus Rübenzucker, Methanol und Methan aus fossilen Rohstoffen. Die zwei gebräuchlichsten Wege der Aufarbeitung der PHF-haltigen Zellen, nämlich enzymatischer Aufschluss und Extraktion mit Lösungsmitteln wurden einbezogen. Obwohl einige Faktoren wie z.B. Produkteigenschaften, CO₂-Steuern usw. nicht berücksichtigt sind, wurden eindeutige Aussagen zu ökologisch sensiblen Bereichen der PHF-Herstellung und Entsorgung gemacht.

¹⁵⁴ Vgl. die verschiedenen Literaturstellen der UFZ-Autoren.

¹⁵⁵ Luck, T.: Feasibility-Studie Polyhydroxyfettsäuren – Kurzdarstellung der Ergebnisse, Fraunhofer Institut Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München, 1996, S. 18ff.

Einen Überblick über die Kennwerte und die betrachteten Prozessstufen bietet nachfolgende Tabelle 8:

	Primärenergiebedarf [MJ/kg]	GWP ¹⁵⁶ [kgCO ₂ /kg]
Substratvorkette [Bezug: kg _{Substrat}]		
Glucose	17,9	1,02
Saccharose	22,4	1,26
Methanol _(fossil)	42,1	1,83
Methan _(fossil)	54,8	0,34
Fermentation [Bezug: kg _{PHF}] (incl. Substratvorkette)		
Glucose	54,1	3,09
Saccharose	68,0	3,83
Methanol _(fossil)	210,4	9,15
Methan _(fossil)	272,0	1,71
Produktaufbereitung [Bezug: kg _{PHF}]		
enzymatisch	12,0	0,71
Lösungsmittlextraktion		
Substrat: Methan _(fossil)	301,0	15,95
Substrat: Methanol _(fossil)	299,0	15,89
Granulatherstellung [Bezug: kg _{PHF}]	4,5	0,27
Entsorgung [Bezug: kg _{PHF}]		
Glucose, Saccharose (organ.)		
Restmüllfraktion	-1,3	5,13
Müllverbrennungsanlage	-3,6	0,09
Methan, Methanol _(fossil)		
Restmüllfraktion	-1,3	6,25
Müllverbrennungsanlage	-3,6	1,78

Tabelle 8: Ausgewählte Kenngrößen der PHF-Erzeugung unterteilt nach Produktlebensabschnitten¹⁵⁷

Weiterhin konnten für die Prozessstufe der Entsorgung nachfolgende Werte einer anderen Literaturquelle entnommen werden. Besonders hervorzuheben ist hier die Erweiterung um den Aspekt der Kompostierung und die Betrachtung der petrochemischen Kunststoffe HDPE und PS:

¹⁵⁶ Global warming potential – Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt

¹⁵⁷ Vgl. Luck, T.: a.a.O., S. 21

Entsorgung [Bezug: kg _{PHF}]	Primärenergiebedarf [MJ/kg]	GWP [kgCO ₂ /kg]
PHF aus Glucose, Saccharose (organ.)		
Restmüllfraktion	-1,3	5,1
Müllverbrennungsanlage	-3,6	0,09
Kompostierung		0,003
PHF aus Methan, Methanol (fossil)		
Restmüllfraktion	-1,3	6,3
Müllverbrennungsanlage	-3,6	1,8
Kompostierung		1,6
Petrochemische Kunststoffe		
HDPE + Duales System	46,5	0,51
HDPE + Müllverbrennung	65,3	3,3
PS + Duales System	67,1	0,72
PS + Müllverbrennung	84,1	3,5

Tabelle 9: Ausgewählte Kenngrößen im Bereich der Entsorgung von PHF und der petrochemischen Kunststoffe HDPE und PS¹⁵⁸

Daraus lassen sich nun sowohl der Primärenergiebedarf als auch die CO₂-Emissionen für verschiedene Verfahren der PHF-Erzeugung und -Entsorgung ermitteln und vergleichen.

	Primärenergiebedarf [MJ/kg]	GWP [kgCO ₂ /kg _{Produkt}]
PHF Glucose, enzymatische Aufarbeitung, Restmüllfraktion	69,3	9,2
PHF Methanol _(fossil) , Lösungsmittel-aufarbeitung, Restmüllfraktion	512,6	31,6
PHF Methan _(fossil) , Lösungsmittel-aufarbeitung, Restmüllfraktion	576,2	24,2
HDPE Duales System	46,5	1,4
PS Duales System	67,1	2,3
PHF Glucose, enzymatische Aufarbeitung, Müllverbrennung	67,0	4,2
HDPE + Müllverbrennung	65,3	4,2
PS + Müllverbrennung	84,1	5,1

Tabelle 10: Primärenergiebedarf und CO₂-Emission ausgewählter PHF und petrochemischer Kunststoffe

Veranschaulicht ergibt sich folgende Abbildung für den Primärenergiebedarf:

¹⁵⁸ Vgl. Heyde, M.: Ecological considerations on the use and production of biosynthetic biodegradable polymers, in: Polymer Degradation and Stability 59, 1998, S. 6

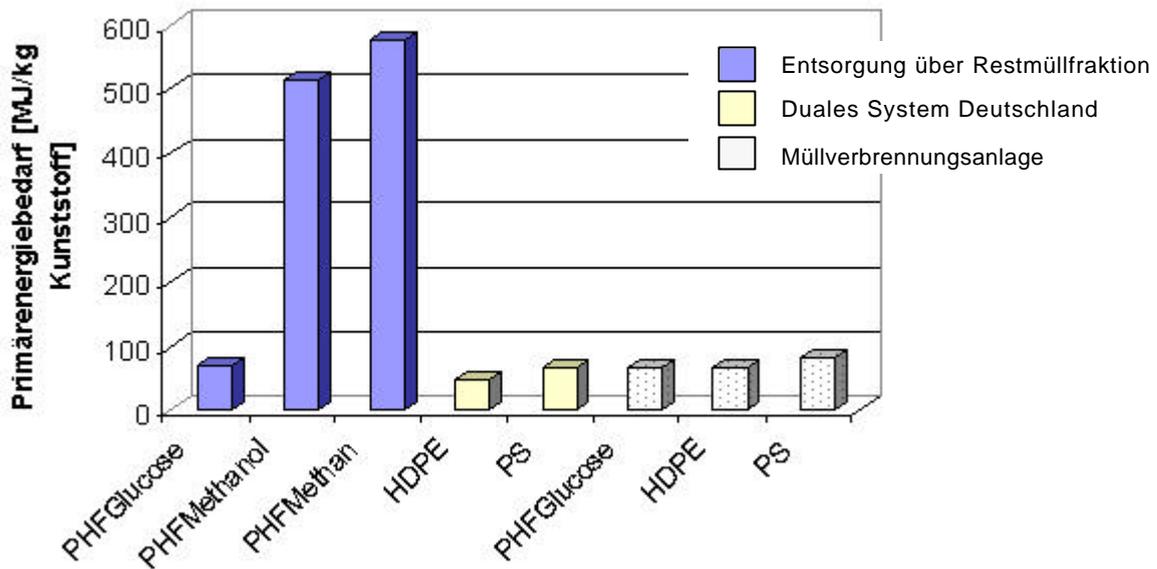


Abbildung 36: Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS¹⁵⁹

Der auffallend große Energiebedarf bei der Herstellung von PHF aus Methanol und Methan als C-Quelle fossiler Herkunft ergibt sich zum einen in der Fermentation selbst und zum anderen in der Produktaufbereitung, die in der Studie mittels Lösungsmittlextraktion erfolgte. PHF aus Glucose wurde in diesem Beispiel auf enzymatischem Weg gewonnen. Somit ist dieser Vergleich nicht ganz gerechtfertigt, da unterschiedliche Aufarbeitungsvarianten für PHF ausgewählt wurden. Weiterhin ist nicht ersichtlich, welche Fermenter zur Anwendung kamen. Ausgehend vom Zeitpunkt der Erstellung der Studie und der gängigen Technik ist anzunehmen, dass es sich um Rührfermenter handelt. Beim Einsatz eines Tauchstrahlfermenters ergäbe sich im Gegensatz zum Rührfermenter eine deutliche Energieeinsparung, da ersterer sich gerade durch einen hohen Stoffübergang bei geringem Energieeinsatz auszeichnet.

Die Abbildung des GWP, also des Beitrages zum anthropogenen Treibhauseffekt, ergibt in etwa ein ähnliches Bild:

¹⁵⁹ Vgl. Luck, T.: a.a.O., S. 21f

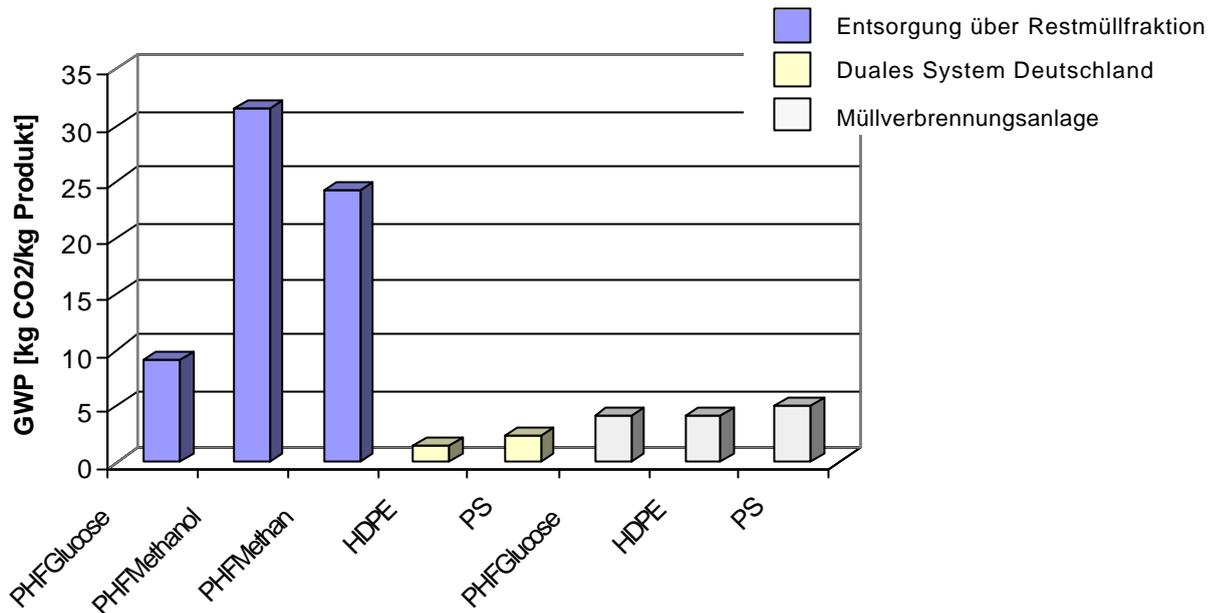


Abbildung 37: GWP für PHF im Vergleich zu HDPE und PE

Zusammenfassend wird in o.g. Studie festgestellt, dass die Verwendung von Substraten aus fossilen Quellen ungünstiger als die Produktion aus nachwachsenden Kohlenhydraten abschneidet und eine Aufarbeitung mit Lösungsmitteln deutlich höhere Umweltbelastungen (Faktor 20) verursacht als eine enzymatische Aufarbeitung. Eine Restmüllentsorgung der PHF über die Deponie führt aufgrund des Methanbildungspotentials zu einem erhöhten Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt und kann durch eine Kompostierung vermindert werden. Ob die Kompostierung allerdings gegenüber der Verbrennung zu bevorzugen wäre, konnte in dieser Arbeit nicht belegt werden. Eine Verbrennung wäre aus energetischer Sicht günstiger, da die im Produkt gebundene Energie auf diese Weise noch genutzt wird.¹⁶⁰

Wir können die Punkte in der o.g. Studie nicht nachvollziehen und damit die negative Einstellung zur PHF-Herstellung nicht bestätigen. In der nachfolgend geführten Diskussion werden dazu verschiedene Varianten betrachtet und eindeutige Aussagen gemacht, die auch die ökologische „Vorzüglichkeit“ darstellen.

¹⁶⁰ Vgl. Luck, T.: a.a.O., S. 18ff

11.1.1 Variantenbetrachtung

Durch weitere Überlegungen und Annahmen können die vorhandenen Daten modifiziert und neu bewertet werden. Wir beziehen uns auf die im Kapitel 11 zitierte Literatur sowie die darin enthaltenen Tabelle 8 und Tabelle 9.

11.1.1.1 Variante 1: Enzymatische Aufarbeitung und Einsatz eines Tauchstrahlfermenters

Unter Zuhilfenahme der in der Studie von Luck veröffentlichten Werte ergibt sich bei einer Produktion von PHF, die **alle** auf enzymatischem Weg gewonnen werden, ein etwas anderes Bild. Der Primärenergiebedarf für PHF auf der Basis von Methanol reduziert sich demnach um 299 MJ/kg, der für PHF aus Methan um 301 MJ/kg. Dafür werden für eine enzymatische Aufarbeitung 12 MJ/kg PHF angesetzt.¹⁶¹ Zusätzlich wurde abgeschätzt, dass 25 % der für den Fermentationsprozess notwendigen Energie durch den Einsatz eines Tauchstrahlfermenters eingespart wird.¹⁶²

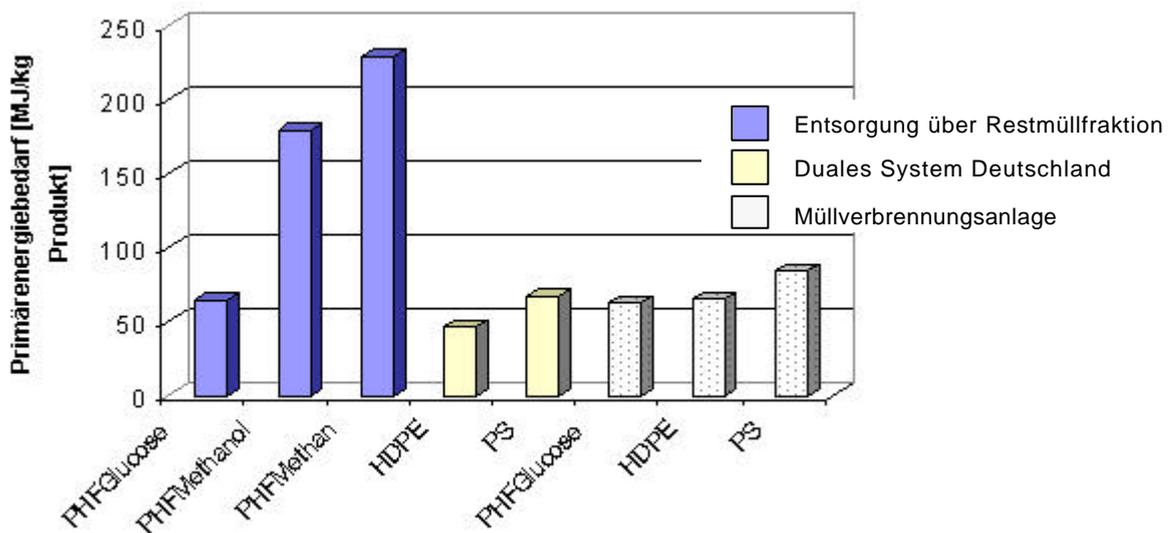


Abbildung 38: Variante 1: Korrigierter Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS:

Als Ergebnis dieser Betrachtung ergibt sich eine Reduzierung des Primärenergiebedarfs für PHF aus Methanol auf 36 % des Ausgangswertes, für PHF aus Methan auf 40 %. Dabei ist

¹⁶¹ Vgl. Luck, T.: a.a.O., S. 21

¹⁶² pers. Mitteilung: W. Schönherr, Biotechnikum Böhlen, 04.02.2002

der Energiebedarf noch um das fast 5fache höher als der von HDPE im günstigsten Fall (d.h. bei einer Entsorgung über das Duale System Deutschland).

Negativ schlägt immer noch zu Buche, dass Methan in diesem Beispiel aus fossilen Quellen gewonnen wird.

Entsprechend ändern sich die CO₂-Emissionswerte:

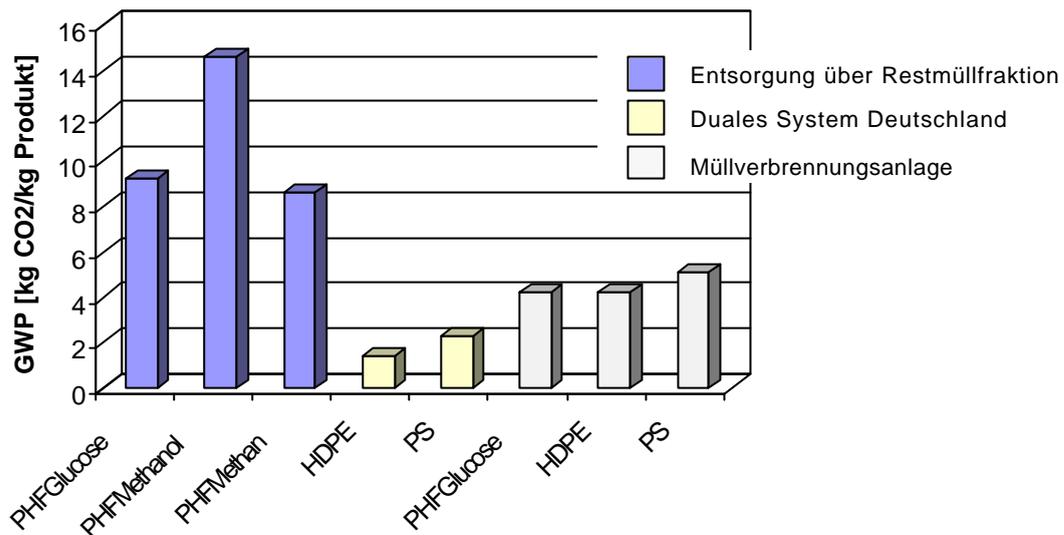


Abbildung 39: Variante 1: Korrigierte CO₂-Emission für PHF im Vergleich zu HDPE und PS

11.1.1.2 Variante 2: Ausgangsstoff ist Methan aus organischen Rohstoffen

Eine Abschätzung des Einsparpotentials für den Fall, dass Methan aus organischen Abfällen stammt, wird nachfolgend aufgezeigt. Der Primärenergiebedarf für das aus fossilen Quellen gewonnene Methan liegt nach Luck et al. bei 54,8 MJ/kg.¹⁶³ Da in der vorgestellten Anlage die PHF-Produktion in einer bereits bestehenden Biogasanlage oder in einem Klärwerk vorgesehen ist, fällt für die Bereitstellung des organischen Abfalls keine zusätzliche Energie an. Die Werte für die Biogasanlage einschließlich der CO₂-Wäsche und der Kompression des Biogases können der Energiebilanz entnommen werden. Werden stündlich 628,26 kg CH₄ erzeugt und entstehen aus 1 kg CH₄ 0,4 kg PHB, so ergibt sich ein Primärenergiebedarf in der

¹⁶³ Vgl. Luck, T.: a.a.O., S. 21

Substratvorkette von 26,55 kJ/kg PHB¹⁶⁴. Damit verringert sich der Gesamtprimärenergiebedarf für PHB auf der Basis von Methan organischen Ursprungs auf 204,65 MJ/kg PHB, das entspricht nur noch dem 4,4fachen von HDPE.

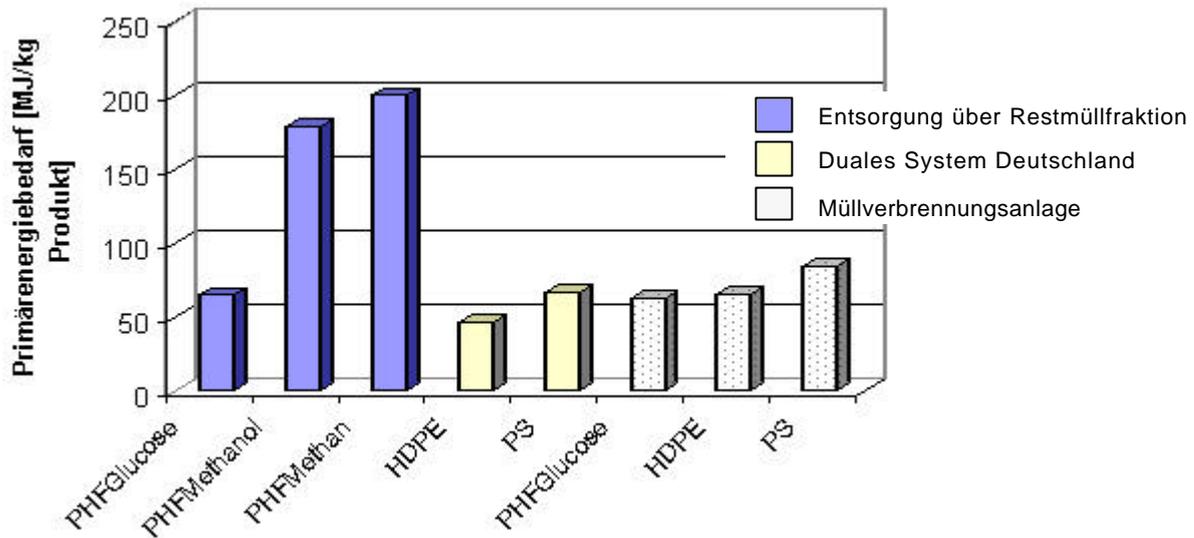


Abbildung 40: Variante 2: Korrigierter Primärenergiebedarf für PHF im Vergleich zu HDPE und PS

Es gelingt damit eine weitere Reduzierung des Bedarfs an Primärenergie auf 36 % des Ausgangswertes. Mit einem absoluten Bedarf an Primärenergie von ca. 205 kJ/kg PHF ist dieser allerdings noch sehr hoch.

Der Vollständigkeit halber auch hier die Abbildung der entsprechenden CO₂-Emission:

¹⁶⁴ vgl. dazu Tabelle 20: Der Energiebilanz zugrunde liegenden Werte der Gesamtanlage im Anhang

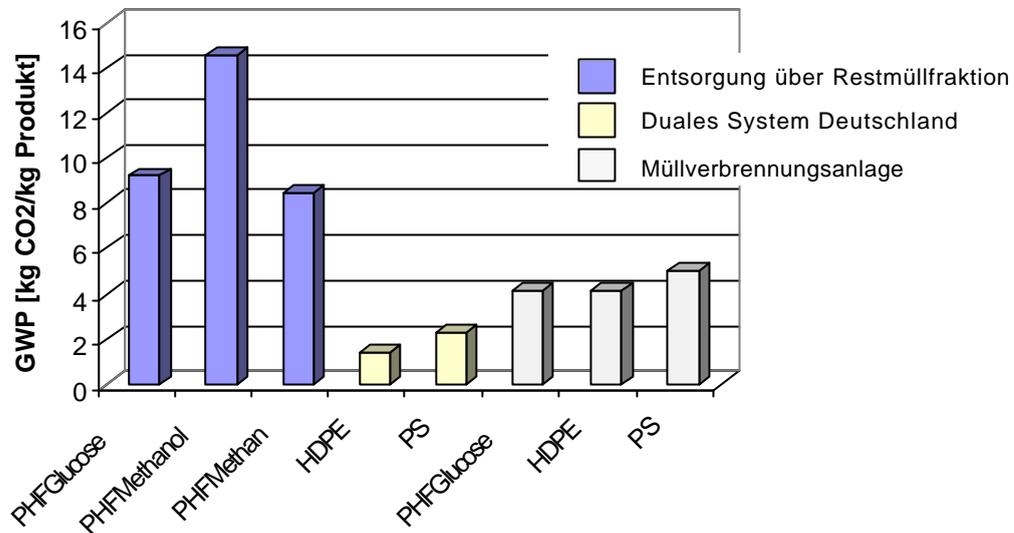


Abbildung 41: Variante 2: Korrigierte CO₂-Emission für PHF im Vergleich zu HDPE und PS

Damit hält eine PHB-Produktion aus der Sicht des Primärenergiebedarfs und der CO₂-Emission dem Vergleich mit HDPE oder PS noch nicht stand, aber die Ausgangswerte konnten deutlich verbessert werden durch:

- einen Einsatz von Methan aus organischen Rohstoffen (organische Abfälle),
- eine enzymatische Produktaufbereitung und
- Nutzung moderner energieeffizienter technologischer Entwicklungen, z.B. dem Tauchstrahlfermenter.

Anmerkung zu dieser Quelle: Trotz intensiver Bemühungen ist es nicht gelungen, die vollständige Studie „Abschätzende Ökobilanzen zu Polymerwerkstoffen auf der Basis biologisch erzeugter Polyhydroxyfettsäuren (PHF)“ einzusehen, die laut Aussagen des Verfassers der Kurzdarstellung seit Sommer 1996 dem Projektträger zugeleitet wurde. Eine Anfrage dort brachte kein Ergebnis. Deshalb konnten die in der uns vorliegenden Kurzfassung dargestellten Werte nicht geprüft werden. Zudem beinhaltet die Kurzfassung kein Literaturverzeichnis.

Unberücksichtigt geblieben ist, dass sich bei einer Kompostierung (z.B. Trockenfermentation mit Methangewinnung und Einspeisen in den beschriebenen PHB-Fermenter) ein weiterer stofflicher Energiegewinn einstellt.

11.2 Abfallmanagement: Primärenergiebedarf und CO₂-Emission bei verschiedenen Entsorgungswegen

Bei Heyde¹⁶⁵ wird ein Produkt aus den drei Werkstoffen PHB, PE und PS miteinander verglichen und darauf geachtet, dass die hergestellten Produkte die gleichen Gebrauchseigenschaften haben. Es handelt sich um einen Abfallbeutel in Folieausführung mit nicht angegebener Materialstärke. Dabei geht Heyde davon aus, dass 1 kg PHB mit genau 1 kg PE bzw. PS vergleichbar sind. Hier liegt nach unserer Ansicht der Kritikpunkt dieser Betrachtung, da nicht ersichtlich ist, ob mit der selben Menge an PHB die gleichen Materialeigenschaften erreichbar sind (Anmerkung: höhere Dichte des PHB-Ausgangsmaterials).

Drei verschiedene Möglichkeiten der Abfallentsorgung werden betrachtet: die konventionelle, eine 100%ige Verbrennung und die Kompostierung. Eine konventionelle Abfallbeseitigung meint die Sammlung über den Restmüll: 70 % Deponierung und 30 % Verbrennung.

Abbildung 42 verdeutlicht das Ergebnis.

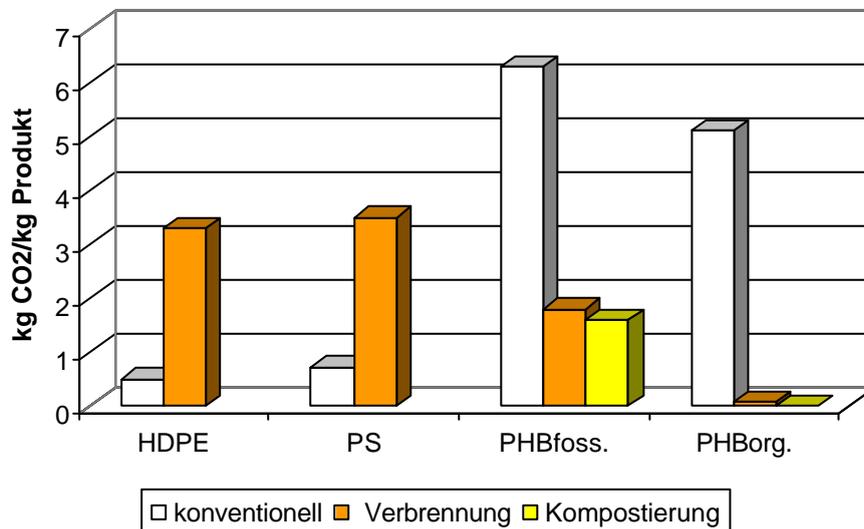


Abbildung 42: Beitrag zum anthropogenen Treibhauseffekt bei der Abfallbeseitigung

Bei einer konventionellen Abfallbehandlung der bioabbaubaren PHB ist der Einfluss auf den anthropogenen Treibhauseffekt höher als bei petrochemischen Kunststoffen. Unter den anaeroben Bedingungen der Deponierung entsteht außerdem noch Methan. Es wird davon

¹⁶⁵ Vgl. Heyde, M.: a.a.O., S. 6

ausgegangen, dass ein Methanmolekül 21-mal so klimawirksam wie ein CO₂-Molekül¹⁶⁶ ist. Trotzdem trägt Methan nur zu ca. 19 % zum anthropogenen Treibhauseffekt bei, mit der Begründung, dass CO₂ wegen der hohen Mengen und der längeren Verweilzeit in der Atmosphäre eine höhere Wichtung hat. Hingegen ist bei einer Verbrennung oder Kompostierung von PHB der Beitrag zum Treibhauseffekt bilanzmäßig um ein Vielfaches geringer. Große Unterschiede zwischen PHB verschiedener Herkünfte gibt es dann, wenn die C-Quelle aus nachwachsenden Rohstoffen stammt (z.B. Glucose). Dann sinkt die saldierte CO₂-Emission nahezu auf Null. Die geringsten CO₂-Emissionen treten bei einer Kompostierung auf.

Unberücksichtigt geblieben ist in dieser Quelle, dass bei einer Herkunft der C-Quelle aus Abfallstoffen (z.B. Klärschlamm) sogar eine „negative CO₂-Emissionen“ unterstellt werden muss.

11.3 Die Herstellung von (Bio)-Kunststoff und der Bedarf an Energie nach Gerngroß

Gerngroß et al.¹⁶⁷ stellen die energetische **und** stoffliche Nutzung fossiler Rohstoffe bei der PHF- sowie PLA-Erzeugung im Vergleich mit den ausgewählten Kunststoffen Polyethylen (PE), Polyethylenterephthalat (PET) und Nylon gegenüber (siehe Abbildung 43). Allerdings wird nur ein Teil des Produktlebenszyklus, nämlich der Herstellungsteil, ausgehend vom Substrat über das Granulat bis zum Rohstoff für die weiterverarbeitende Industrie, betrachtet. Die Entsorgung ist ausgeblendet. Neben dem Bedarf an Prozessenergie für die Herstellung der Kunststoffe wird berücksichtigt, dass der fossile Rohstoff zu einem Teil stofflich im petrochemischen Kunststoff enthalten ist. Alle Angaben beziehen sich auf den Einsatz fossiler Rohstoffe wie Erdöl bzw. -gas. Es wird unterschieden in die Prozessenergie, die der Werkstoff für die Herstellung benötigt und den stofflichen Anteil, der sich im petrochemischen Kunststoff wiederfindet.

¹⁶⁶ Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft: Kursbuch Umwelt „Ökologie und Landwirtschaft im Spannungsfeld“, Dezember 2000, S. 26

¹⁶⁷ Gerngross, T. U., Slater, S. C.: How green are plastics?, in: Scientific American, August 2000, S. 24-29

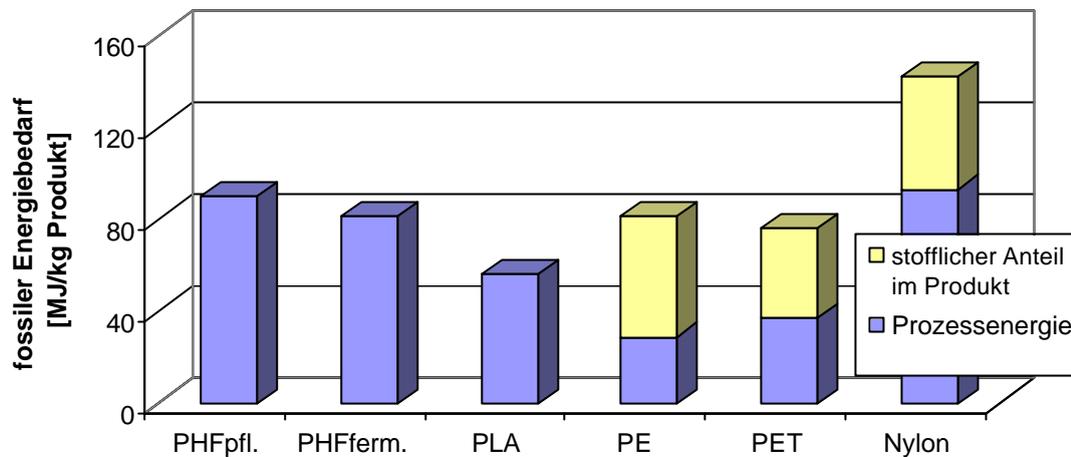


Abbildung 43: Eingesetzte fossile Energie zur Herstellung von je 1 kg Kunststoff¹⁶⁸

Es zeigt sich, dass der Prozessenergieaufwand für die PHF-Produktion in transgenen Pflanzen und einer anschließenden Lösungsmittlextraktion 90 MJ/kg Kunststoff beträgt. Damit ist der Energieaufwand um mehr als das 3fache höher als der energetische Aufwand für die Herstellung von 1 kg PE. Die Herstellung von 1 kg PHF auf fermentativem Weg über das Substrat Zucker, verbraucht ca. 10 MJ weniger. Der Energieverbrauch liegt aber noch deutlich höher als der der aufgeführten petrochemischen Kunststoffe. PET, das Anwendung als Material für Getränkeflaschen findet, ist zusätzlich mit aufgeführt, da es ähnliche Eigenschaften wie PLA aufweist.

So kann nicht weiter angenommen werden, dass die Herstellung von PHF in transgenen Pflanzen fossile Rohstoffe schont. Ein möglicher Weg aus diesem Dilemma wäre die Nutzung alternativer erneuerbarer Energien wie Solar- oder Windenergie.

Wird berücksichtigt, dass der fossile Rohstoff auch werkstofflich in den petrochemischen Kunststoff übergeht, dann ergibt sich: PE und PHF (auf fermentativem Weg hergestellt) werden vergleichbar. Beide benötigen jetzt zu ihrer Herstellung insgesamt 81 MJ Primärenergie pro kg Kunststoff.

In der angeführten Beispielanlage (Kapitel 8), deren PHB-Herstellung in eine bestehende Biogasanlage eingebunden ist, werden nach unseren Schätzungen 1.579 kWh/h elektrische Energie erzeugt, verbraucht werden davon ca. 945 kWh/h, so dass ein Überschuss von

¹⁶⁸ Vgl. Gerngross, T. U., et al. a.a.O., S. 26

634 KWh/h entsteht. Es handelt sich nicht um fossile Energie, also wird kein Beitrag zum Treibhauseffekt geleistet. Dieser Überschuss muss der hier erzeugten PHB bilanztechnisch gutgeschrieben werden.

11.4 Schätzung des Prozessenergiebedarfs für den Prototyp

Ausgehend von den in der Energiebilanz ermittelten Werten (siehe Tabelle 20) kann für die konzipierte Anlage (Prototyp) in der Basisvariante der Prozessenergiebedarf für die PHB-Erzeugung grob abgeschätzt werden:

	Primärenergiebedarf [MJ/kg]
Methanbereitstellung	26,55
Fermentation	14,45
Aufarbeitung	45,90
Kompostierung	0,00
Summe	86,90

Tabelle 11: Prozessenergiebedarf für den Prototyp

Für die Fermentation wird im Vergleich zu den oben beschriebenen Verfahren der Studien weit weniger Energie benötigt.

Die folgende Tabelle fasst die relevanten Werte zusammen, die in Abbildung 44 dargestellt sind:

Bezeichnung	Bemerkung	Primärenergiebedarf [MJ/kg Kunststoff]	Quelle
PHF Glucose	Enzymatische Aufarbeitung, Restmüll	66,10	Luck et al., 1996
PHF Methan, fossil	Enzymatische Aufarbeitung, Restmüll	201,45	Luck et al., 1996
PHF Methan, organ.	Lösungsmittelextraktion, Kompostierung	86,90	ASG
PE	Energetischer und stofflicher Anteil im Produkt	81,00	Gerngroß et al., 2000

Tabelle 12: Ausgewählte Kunststoffe und deren Primärenergiebedarf

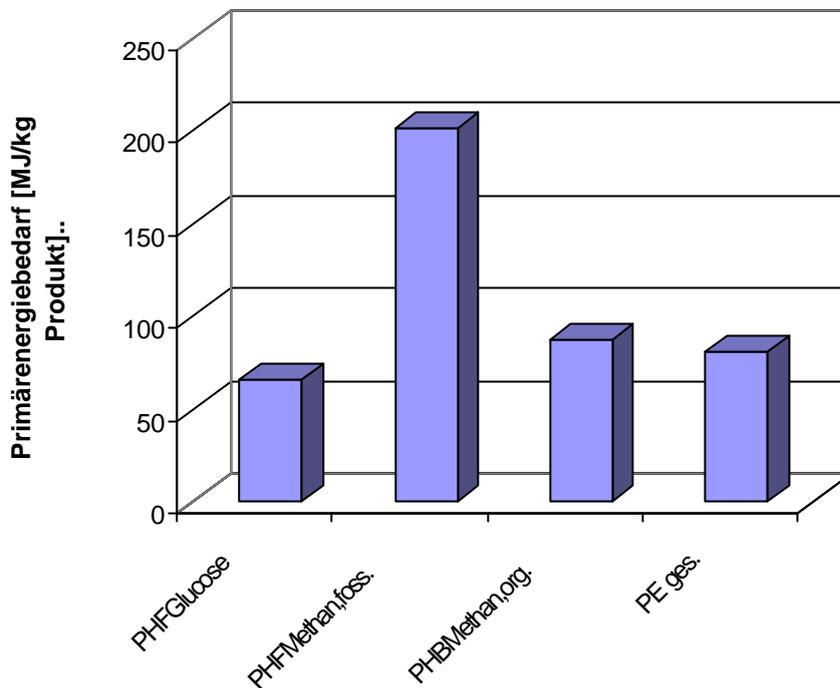


Abbildung 44: Prozessenergiebedarf für die PHB-Erzeugung auf der Basis von Methan aus organischen Rohstoffen im Vergleich zu PHF aus Glucose und fossilem Methan sowie PE

Es wird ersichtlich, dass durch die Nutzung organischer Substanzen als Ausgangsstoffe für die Fermentation, verbunden mit optimierten Prozessketten (z.B. die Suche nach dem effizientesten Fermenter) ähnliche Energiewerte wie bei der Herstellung konventioneller Kunststoffe erreicht werden. Für die Herstellung von 1 kg PE werden nach Gerngross et al. 81 MJ, für die Herstellung von 1 kg PHB aus Methan organischen Ursprungs nach unseren Berechnungen nur noch 86,9 MJ fossile Energie benötigt ohne Berücksichtigung eines rechnerischen Energiegewinns aus einem entsorgungspflichtigen Abfallstoff.

Den niedrigsten Prozessenergiebedarf dieser Literaturquelle (bestes Ergebnis) erzielt PHF auf der Basis von Glucose. Dazu wird ein anderer Mikroorganismus benötigt, das Substrat liegt diesem in flüssiger und nicht in gasförmiger Form wie Methan vor. Damit ergeben sich völlig andere Verbrauchskennziffern und nicht die Notwendigkeit des Einsatzes eines Tauchstrahlreaktors, da dieser gerade für den Einsatz gasförmiger Substrate zur Verbesserung der Stoffübergangsbedingungen entwickelt wurde. Da unser Konzept von der Andienung von Biomasse (aus entsorgungspflichtigen Rohstoffen) und der Einbindung der PHB-Herstellung in eine Biogasanlage ausgeht, ist ein Vergleich von Methan mit Glucose an dieser Stelle nicht machbar.

12 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung: Erlös- und Kostensituation

Angeblich ist der hohe Herstellungspreis ein Hinderungsgrund für die massenweise Produktion von Biokunststoffen, z.B. PHB und damit einer Substitution herkömmlicher Kunststoffe auf petrochemischer Basis.¹⁶⁹

Optimierungen sind wie in allen anderen Systemen in technologischen als auch wirtschaftlichen und wirtschaftspolitischen Bereichen möglich und notwendig. Das stellt kein Novum da, nur wird in vielen Publikationen dieser Aspekt unberechtigterweise vergessen.

12.1 Technologisches Potential zur Optimierung

Es ergeben sich vielfältige Ansatzpunkte für eine Optimierung der Herstellung:

- Verbesserungen an den Eigenschaften des Mikroorganismus (Gentechnik, Züchtung): z.B. Erhöhung des maximalen intrazellulären PHB-Gehaltes; Einsatz von Mikroorganismen mit einem hohen Ausbeutekoeffizienten bezüglich der Kohlenstoff-Quelle (C-Quelle); Verringerung der Zykluszeit; durch Einsatz von Cosubstraten Akkumulation eines Copolymers mit definierten Eigenschaften; Gewinnung von Koppelprodukten (z.B. Lipiden); ein „Verstoffwechselln“ mehrerer kombinierbarer C-Quellen (z.B. Methan und Methanol)
- Optimierung des Verfahrens der Fermentationstechnologie bzw. –strategie: Entwicklung von optimierten Fed-Batch- oder kontinuierlichen Strategien
- Optimierung der Produktabtrennung und –reinigung
- Verteilte Produktion (siehe Kapitel 9)
- Koppelproduktion: z.B. fallen in einer Algenanlage, die zur CO₂-Wäsche dienen kann, β -Carotine (Farbstoffe) an
- Einbeziehung neuer, z.B. nachwachsender Rohstoffe oder organischer Abfälle als Ausgangsstoffe der Fermentation und damit Erstellen eines ökologisch sinnvollen Stoff- und Energie-Kreislaufs

¹⁶⁹ Diverse Publikationen, u.a. vom UFZ, geben der Massenproduktion von PHB keine Chance. Vgl. Stottmeister et al.: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt (Zusammenfassung): Biotechnologische Herstellung von Polymeren mit spezifischen Wirksamkeitseigenschaften, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, 01.07.1997-31.12.1999, S. 1

- Erhöhung der Kapazitäten (scale up) und damit Verringerung der Produktionskosten durch Einfluss auf Planungs-, Rohstoff-, Investitionskosten.

12.2 Wirtschaftliche bzw. wirtschaftspolitische Einflüsse

Neben den Optimierungsmöglichkeiten am Verfahren, der Technologie und am Mikroorganismus selbst sollen die Einflüsse von Wirtschaft und Politik mit berücksichtigt werden:

- Einfluss des Marktes auf den Einsatz nachwachsender Rohstoffe und organischer Abfälle durch Knappheit und Kostenerhöhung fossiler Rohstoffe, Einwirkungen des Umweltbewusstseins auf den Bedarf
- Konkurrenzfähiger Substitutionspreis und evtl. Alleinstellungsmerkmale der PHB (wie geringe Sauerstoff- bei hoher Wasserdampfdurchlässigkeit) können zur Verdrängung auf dem schon gesättigten Markt beitragen.
- Änderungen in den derzeitigen gesetzlichen Rahmenbedingungen durch Fördermaßnahmen (direkt oder indirekt) des Gesetzgebers: Zahlung von Fördermitteln, indirekte Förderung durch Flächenstilllegung, CO₂-Steuer, Verpackungssteuer, DSD-Gebühr, Grenzwerte und Kontingente bei Emissionen¹⁷⁰ usw.
- Registrierung des Polymers z.B. als Verpackung für Lebensmittel (Zulassung).¹⁷¹

12.3 Überschlagsberechnung der Kosten für die PHB-Produktion

Das statische Modell bildet die Kostensituation einer Anlage ab. Es beschreibt mit seinen funktional hinterlegten Abhängigkeiten die Zusammenhänge einer integrierten Produktion, wie sie beispielsweise bei der Erdölraffination zu finden ist oder auch bei Prozessen in der Landwirtschaft.

Die Gesamtkosten der Produktion setzen sich aus den fixen Kosten (z.B. Investitionskosten), die vom Outputniveau unabhängig sind und den variablen Kosten (z.B. Betriebskosten, Gemeinkosten während des Betriebes der Anlage) zusammen.

¹⁷⁰ Harting, T.: Wirtschaftlichkeit der Herstellung von kompostierbaren Kunststoffgranulaten auf der Basis agrarischer Rohstoffe, Peter Lang, Europäischer Verlag der Wissenschaften, 1999, S.83ff

¹⁷¹ Hänggi, U. J.: Requirements on bacterial polyesters as future substitute for conventional plastics for consumer goods, in: FEMS Microbiology Reviews 16 (1995), S. 213

Im Folgenden wird auf Kostenpositionen eingegangen, die im Wesentlichen die PHB-Herstellung bestimmen. Zugrunde liegt die im Kapitel 8.2 „Die Fermentation“ konzipierte Anlage.

12.3.1 Investitionskosten und Abschreibungen

In der Literatur konnten Angaben über Investitionskosten für PHB-Fermentationsanlagen auf der Basis unterschiedlicher Mikroorganismen (einschließlich einer Extraktion mit chlorhaltigen Lösungsmitteln) gefunden werden. Für die Herstellung von PHB mittels *Alcaligenes latus* auf der Basis von Saccharose sind bei einer Jahresproduktion von 100.000 t Gesamtinvestitionen von 239 Mio. € nötig.¹⁷² Bei einem Abschreibungssatz von 5 % (Nutzungsdauer von ca. 15 Jahren) ergeben sich hier Abschreibungen in Höhe von 0,12 €/kg PHB. Für die jährliche Herstellung von 2.850 t PHB mittels *Escherichia coli* auf der Basis von Glukose werden Investitionen von 16,3 Mio. € angesetzt. Daraus ergeben sich unter den gleichen Bedingungen wie oben Abschreibungen in Höhe von 0,29 €/kg PHB.¹⁷³ In beiden Beispielen wurde der Abschreibungsbetrag für Gebäude vernachlässigt, da die Investitionskosten für Gebäude im Verhältnis zur Anlage als geringfügig eingestuft werden können (ca. 12 %). O.g. Abschreibungsgrößen sollen in diesem Zusammenhang als Richt- bzw. Vergleichswerte dienen.

Schätzung der Investitionskosten für die konzipierte Anlage: Eine Faustformel besagt, dass für komplette industrielle monoseptische batch-Fermentationsanlagen einschließlich der Aufarbeitung (ohne Energieversorgung und Grundstück) bei einem Fermentervolumen von 200 m³ zwischen 35.790 und 81.807 €/m³ Investitionskosten entstehen. Für kleinere Fermenter und kompliziertere Aufarbeitungsprozesse gelten höhere Werte.¹⁷⁴ Deswegen wurden die Kosten, die als Ausgangsgröße für die Berechnung dienen, mit 66.470 €/m³ angenommen.

¹⁷² Lee, S. Y., Choi, J.: Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*, in: Polymer Degradation and Stability 59, 1998, S. 391

¹⁷³ Vgl. Choi, J., et al.: a.a.O., S. 338, 341: der geringere Produktionsausstoß führt hier zu höheren Investitionskosten

¹⁷⁴ Vgl. Muttzall, K.: a.a.O., S. 255

Mit Hilfe der Formel

$$\text{Gleichung 18} \quad \frac{\text{Kosten2}}{\text{Kosten1}} = 0,3 \cdot \frac{\text{Größe2}}{\text{Größe1}} + 0,7 \cdot \left(\frac{\text{Größe2}}{\text{Größe1}} \right)^{0,6-0,7}$$

sowie vorliegender Investitionskosten für den Wachstums- und Produktbildungsfermenter, wurden die Anlagenkosten ermittelt.¹⁷⁵ Zusätzlich sind die Investitionskosten für die Biogasanlage einschließlich der Gasreinigung sowie der erhöhte Aufwand für einen Explosionschutz und die Einrichtungen der Mess- und Regeltechnik (mit einem Aufschlag von 20 %) bedacht. Die Anlagenkosten für die hier vorgestellte Anlage werden auf 16,2 Mio. € geschätzt. Davon fallen auf die Gebäude ca. 2,3 Mio. € Unter Beachtung der unterschiedlichen Abschreibungen für die Anlage (5 %) und Gebäude (3 %) ergeben sich bei einer Jahresproduktion von 872 t PHB Abschreibungsbeträge von ca. 0,87 €/kg PHB. Unter Beachtung der Degression sind die Investitionskosten für die Extraktion mit ca. 60 %, die der Fermentation mit ca. 40 % der gesamten Investitionssumme berücksichtigt.

12.3.2 Betriebskosten

Betriebskosten sind die im laufenden Betrieb entstehenden Kosten, wie z.B. Material- und Personalkosten. Sie umfassen ebenfalls einen Fixkostenanteil (z.B. Instandhaltung der Anlage, Versicherungen, „Steuern“ und Abgaben, Verwaltung und Overhead, Lizenzen), anteilige Gemeinkosten sowie variable Kosten (Roh- und Hilfsstoffe, Energie, Abfall, Laborleistungen).

Für eine genauere Betrachtung wurden einige der möglichen Kosten ausgewählt. Dies betrifft vor allem jene Kostenanteile, die in vergleichbaren Anlagen die Gesamtkosten wesentlich bestimmen.

Finanzierungskosten

Die Finanzierungskosten wurden mit 5 % aus der Hälfte der Summe der Investitions- und Vorratskosten ermittelt und betragen demnach 0,47 €/kg PHB. Die Vorratskosten ergeben sich zu 5 % aus dem geplanten Umsatz.

¹⁷⁵ Es liegt ein Angebot einer Fachfirma für Fermenterbau, die nicht Projektbeteiligte ist, bei der ASG vor. Das Angebot ist in Menge, Umfang und Kostendetaillierung so genau, dass diese Anlage gebaut werden könnte.

Reparatur und Unterhalt

Reparatur und Unterhalt sind feste Größen und betragen 3 % der Investitionssumme, in der Basisvariante fallen dafür Kosten von 0,56 €/kg PHB an. Sie werden nicht über die Abschreibungen berücksichtigt und fließen zusätzlich als Kosten ein.

Rohstoffkosten: C-Quelle

Die Rohstoffkosten werden vorrangig über die Kosten der C-Quelle bestimmt, während die Kosten für die zusätzlich benötigten Nährstoffe und Mineralien dagegen vernachlässigbar sind, sofern sie nicht verfahrensbedingt in großen Mengen zugegeben werden müssen.

Um die Kosten der C-Quelle richtig schätzen zu können, ist eine Bewertung des Bruttoeinkaufspreises allein nicht ausreichend. Der Preis wird deshalb in Verbindung mit dem Ausbeutekoeffizienten betrachtet. Für den Fermentationsprozess sind dann die ausbeutebezogenen Substratkosten relevante Entscheidungsgrößen.

In der folgenden Tabelle sind die verwendeten Substrate der aufgeführten Beispielprozesse abgebildet.

Parameter	Kosten für Fermentations- substrat [€/kg]	Ausbeute PHB/Substrat [kg/kg]	Ausbeutebezogene Substratkosten [€/kg PHB]
Glucose	0,41-0,61	0,33	1,24 – 1,86
Saccharose	0,36	0,42	0,86
Methan	0,05-0,18	0,55	0,09-0,33

Tabelle 13: Ausbeutebezogene Substratkosten für alternative Fermentationssubstrate¹⁷⁶

Die ausbeutebezogenen Kosten für Methan sind bei dieser Betrachtungsweise am günstigsten. Bei der Berechnung der Rohstoffkosten für die konzipierte Anlage wurden die Herstellungskosten des Biogases mit 0,05 €/m³ angenommen. Damit ergeben sich inklusive der Gaswäsche (ca. 0,03 €/m³), einem Auszehrfaktor für Methan von 0,4 und einem Ausstoß von 99,63 kg PHB/h Rohstoffkosten für Methan von 1,06 €/kg PHB.

¹⁷⁶ Vgl. Luck, T., et al.: a.a.O., S. 75 sowie eigene Berechnungen

Hilfsstoffe bzw. Lösungsmittel in der Extraktion

Bei der Lösungsmittlextraktion werden bei einer angenommen und in der Literatur sowie über Praxisinformationen gesicherten Lösungsmittelrückgewinnung von 85 % noch große Mengen an Lösungsmitteln verbraucht. Für die Vorextraktion betrifft das Methanol, für die Extraktion Dichlorethan und die anschließende Fällung Aceton. Der Kostenanteil beträgt 2,42 €/kg PHB für die Basisvariante.

Energiekosten

Da es sich bei der Fermentation um einen energieintensiven Prozess handelt, nehmen die Energiekosten einen wesentlichen Anteil der Betriebskosten bzw. variablen Kosten ein.

In der nachfolgenden Tabelle findet sich die Zusammenstellung der spezifischen Energiekosten (nur auf die Fermentation bezogen) vergleichbarer Verfahren: Die Angaben zum *Alcaligenes eutrophus* (Zeneca-Prozess) wurden als Beispielrechnung der Feasibility-Studie entnommen. Die beiden anderen dargestellten Beispiele sind unter dem Abschnitt Investitionskosten schon zitiert.

Parameter \ Prozess	<i>Alcaligenes eutrophus</i>	<i>Alcaligenes latus</i>	<i>Escherichia coli</i>
Fermentationszeit [h]	115	20	39
max. Zelldichte [g/l]	50	112	110
durchschnittl. PHB-Gehalt [%]	75	88	77,3
PHB-Konzentration [g/l]	37,5	98,56	85,03
Produktivität [g/l*h]	0,33	4,93	2,18
Raum-Zeit-Ausbeute [kg/m ³ d]	7,83	118,27	52,33
durchschnittl. Leistungsaufnahme Rührfermenter [kW/m ³]	2,5	2,5	2,5
Energiebedarf [kWh/kg PHB]	7,67	0,51	1,15
Energiekosten [€/kWh]	0,08	0,08	0,08
spezif. Energiekosten [€/kg PHB]	0,61	0,04	0,09

Tabelle 14: Zusammenstellung der Ermittlung der spezifischen Energiekosten für ausgewählte Prozesse¹⁷⁷

¹⁷⁷ Vgl. Luck, T., et al.: a.a.O., S. 75 sowie Lee, S. Y., Choi, J.: Effect of fermentation performance on the economics of poly(3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*, in: Polymer Degradation and Stability

Zu den spezifischen Energiekosten, die im Fermentationsprozess anfallen, sind die für Trocknungs- und Aufarbeitungsprozesse hinzuzunehmen. Nach Literaturangaben lassen sich die Gesamtenergiekosten auf ca. 0,77-1,53 €/kg PHB schätzen.¹⁷⁸

Für unsere Anlage ergeben sich die Energiekosten wie folgt: der spezifische Energiebedarf eines Tauchstrahlfermenters ist abhängig vom Sauerstoffeintrag und beträgt ca. 0,5 kWh/kg O₂. Hinzu kommt die abgeschätzte benötigte Energie für Kompressoren, Pumpen, Gebläse usw., soweit uns diese Daten zur Verfügung standen. Mit einem Energiepreis von 0,08 €/kWh fallen insgesamt Kosten von 0,54 €/kg PHB an, wenn davon ausgegangen wird, dass die Energie zugekauft werden muss.

Personalkosten

Bei der relativ geringen Größe der konzipierten Anlage sollten 4 Personen im 3-Schicht-Betrieb arbeiten und 2 im Tagdienst. Der Jahresverdienst wurde mit 38.347 €/Mitarbeiter angenommen. Es ergeben sich für die Anlage Personalkosten von 0,62 €/kg PHB.

12.3.3 Verstromungserlös

Der Verstromungserlös ergibt sich aus der oben erwähnten Tatsache, dass das Methan im Biogas aufgrund der Stoffübergangsbedingungen nur zu ca. 40 % ausgezehrt und damit nicht vollständig verwertet werden kann. Das wird nun dahingehend genutzt und ist in das Konzept der Anlage eingearbeitet, dass das aus der Fermentation entstehende „Schwachgas“, welches immer noch explosiv und brennbar ist, durch Anreicherung mit Luft im BHKW verstromt wird. Das Biogas hat einen Verstromungsfaktor von 1,7 kWh/m³. So ergeben sich 1,39 €/kg PHB Erlös aus der Verstromung.

12.3.4 Amortisationsdauer

Die Amortisationsdauer ist eine investitionsentscheidungsrelevante Größe. Sie ist die Periode, nach der über erwirtschaftete Erträge die Aufwendungen abgedeckt sind.

Im einfachsten Fall wird die Amortisationsdauer oder synonym Amortisationszeit durch den Quotienten aus den gesamten Investitionskosten und dem Nettoertrag pro Jahr ermittelt.

59, 1998 und Choi, J., Lee, S.Y.: Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation, in: Bioprocess Engineering 17, 1997

¹⁷⁸ Vgl. Luck, T., et al.: a.a.O., S.77

Unter Zugrundelegung der oben angenommenen Werte und wie in Tabelle 26 (Anhang) ersichtlich, ergibt sich für die beschriebene Gesamtanlage eine Amortisationszeit von 14,5 Jahren. Die Rendite beträgt 6,9 %.

Unter Berücksichtigung des Verstromungserlöses, allerdings nicht unter Beachtung der unterschiedlichen Abschreibungszeiträume der einzelnen Anlagenteile (wie z.B. Biogasanlage oder Gaswäsche), ergibt sich eine Amortisationszeit von ca. 7 Jahren bei einer relativ hohen Rendite von 14,4 %.

12.4 Zusammenstellung der Herstellungskosten

Für die konzipierte Anlage (künftig als Basisanlage bzw. Basisszenario bezeichnet) ergeben sich nun folgende Herstellungskostenpositionen in €/kg sowie die Gesamtkosten, differenziert in mit/ohne Verstromungserlöse:

Abschreibungen	0,87
Finanzierung	0,47
Reparatur/Unterhalt	0,56
Personal	0,62
Energie/Wasser	0,56
Rohstoffe	1,06
Hilfsstoffe	2,42
Herstellungskosten	6,55
Verstromungserlöse	1,39
Gesamtkosten	5,16

Mit den Herstellungskosten von 6,55 €/kg PHB in unserer Basisvariante erreichen wir den vom UFZ angegebenen Preis für PHB. An dieser Stelle wird der Anspruch auf Konkurrenzfähigkeit noch nicht erhoben. Es wurde lediglich nachgewiesen, unter welchen Bedingungen ein machbarer Herstellungspreis für PHB erreicht werden kann (im Sinne einer Modellvalidierung). Im Weiteren wird nach Optimierungsmöglichkeiten gesucht.

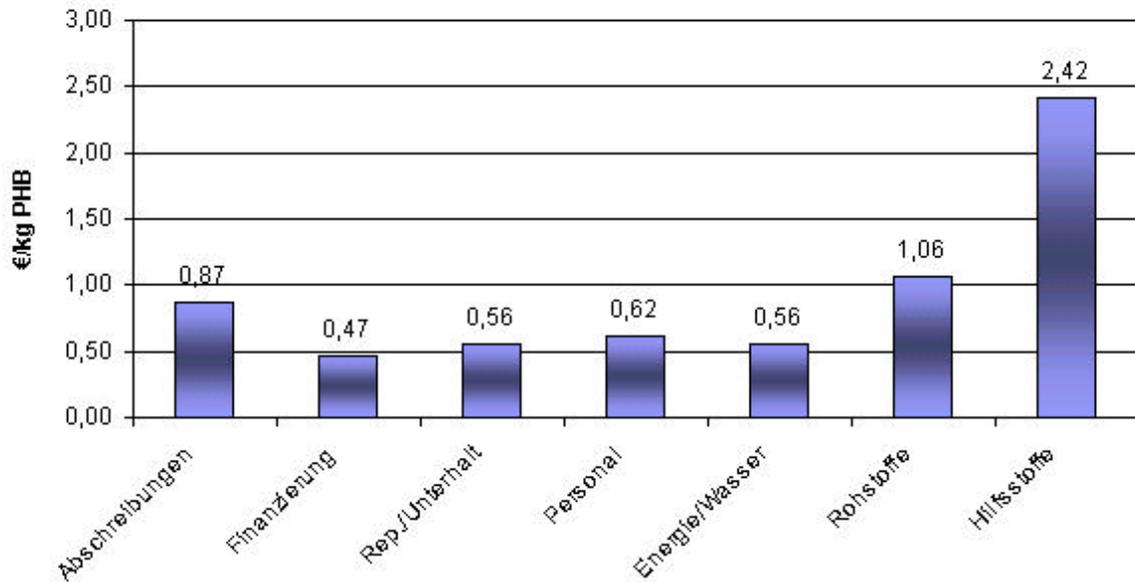


Abbildung 45: Kostenanteile für die konzipierte Anlage in der Basisvariante

Den größten Kostenanteil nehmen dabei die Hilfsstoffe ein, die überwiegend in der Extraktion als Lösungsmittel gebraucht werden. Der nächst größere Anteil sind die Kosten für die Rohstoffe bzw. das Substrat Methan, obwohl es im Gesamtprozess selbst erzeugt wird. Die Abschreibungen stehen an dritter Stelle. Sie sind zwar eine kalkulatorische Größe, spiegeln aber die Investitionssumme wider. Danach rangieren die Personalkosten, die eine fixe Größe darstellen und nicht verbrauchsabhängig sind. Energie- und Wasserkosten stehen mit den Reparatur- und Unterhaltskosten gleich. Finanzierungskosten nehmen den kleinsten Anteil der betrachteten Gesamtkosten ein.

12.5 Szenarienplan – Testen von verschiedenen veränderten Parametern

Die oben dargestellten Daten und Berechnungen zur Gesamtanlage wurden alle im statischen Modell in Excel (siehe Anhang, Tabelle 21 ff.) erfasst und miteinander logisch und/oder funktional verknüpft. Dies erlaubt die unmittelbare Beurteilung und Auswertung der Auswirkungen von Parameteränderungen.

Ausgehend vom Basisszenario und den Überlegungen zum Optimierungspotential wurde ein Szenarienplan erstellt, der 9 Szenarien und 3 Zwischenszenarien enthält. Durch eine Änderung der Eigenschaften des Mikroorganismus wie z.B. einer Erhöhung des PHB-Gehaltes auf 80 % kann ein höherer Ausstoß an PHB in der Anlage verwirklicht werden. Die

Auswirkungen einer Maßstabsvergrößerung, d.h. eines scale up, auf die Kostenverteilung werden ausgenutzt. Weiter wird aufgezeigt, welche Auswirkungen eine diskontinuierliche Fahrweise auf den Gesamtprozess hat. Es wird völlig auf die Extraktion verzichtet, in der Annahme, dass der Markt ein entsprechendes Produkt annimmt. Verfahrenstechnisch kann mit einem veränderten Ausnutzungsgrad (hier: Auszehrgrad)¹⁷⁹ des Methans experimentiert werden, wenn davon ausgegangen wird, dass dementsprechend leistungsfähige Fermenter zur Verfügung stehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Der Gesamtpreis ergibt sich aus der Differenz des Herstellungspreises und des Verstromungserlöses. Die fett markierten Gesamtpreise stellen die zu erreichende bzw. die unterbotene Zielgröße dar.

	veränderter Parameter	Herstell.preis Gesamtpreis	
		[€/kg PHB]	
Basis		6,55	5,16
SZ 1	PHB-Gehalt 80 %, (geringere CTS-Menge)	5,43	4,43
ZS 1	PHB-Gehalt von 80 % und 10faches Fermentervolumen	3,51	2,51
ZS 2	PHB-Gehalt 80 %, 10faches V_F , Red.d. Extraktion um 60%	2,23	1,23
SZ 2	PHB-Gehalt 70 % (gleiche CTS-Menge)	4,98	3,85
ZS 3	SZ 1 + SZ 2, PHB-Gehalt 94 %	4,24	3,37
SZ 3	Menge an Biogas wird reduziert (Auszehrgrad 0,3)	6,91	5,05
SZ 4	Diskontinuierliche Fahrweise	6,99	5,59
SZ 5	ohne Extraktion, PHB-Gehalt 55 %	3,00	1,60
SZ 6	ohne Extraktion, PHB-Gehalt 63 %	2,52	1,28
SZ 7	Scale up: 3.700 m ³ Fermenter, ca. 160.000 t PHB/a	4,03	2,64
SZ 8	Scale up und PHB-Gehalt 80 %	2,91	1,91
SZ 9	Scale up, PHB-Gehalt 80 %, Red. d. Extraktion um 40 %	2,18	1,18

Tabelle 15: Szenarienplan und Ergebnisse

Es ergeben sich eine Bandbreite möglicher Herstellungspreise von 2,18 €/kg PHB unter Ausnutzung des Scale up (160.000 t/a bei einem PHB-Gehalt von 80 % und einer Reduzierung der Extraktionskosten um 40 %) bis zu 6,99 €/kg PHB bei einem batch-Betrieb (6 h Rüstzeit). Der Gesamtpreis schwankt zwischen 5,59 und 1,18 €/kg PHB.

Dabei sind noch keine substitutionspolitischen Maßnahmen berücksichtigt.

¹⁷⁹ Dieser Ausnutzungsgrad ergibt sich dadurch, dass Methan als gasförmiges Substrat den Gesetzmäßigkeiten des Stoffüberganges unterworfen ist.

Anhand des Zwischenszenario 2 soll die Vorgehensweise exemplarisch beschrieben werden.

12.5.1 Entwicklung des Zwischenszenario 2

Ausgehend von der Basis wurde zunächst durch die Änderung der Produktivität im Wachstumsprozess, die mit 6,5 kg CTS/t/h festgelegt war, das Wachstum der Zelltrockenmasse verringert. In der gleichen Zeiteinheit wächst weniger CTS heran, die mehr PHB aufnehmen kann (z.B. durch den Einsatz von Gentechnik). Durch die unveränderten Parameter im Produktbildungsprozess erhöhte sich damit der PHB-Gehalt um 25 % auf ca. 80 %. Es wurde in der 1. Fermentationsstufe weniger Biogas (und damit Methan) verbraucht. In der Spanne zwischen $Pr_1=1$ kg CTS/t/h und 6 kg CTS/t/h nimmt die benötigte Biogasmenge um ca. 32 % ab. Dies hat Auswirkungen sowohl auf die Betriebskosten als auch auf die Investitionskosten, da die Investitionskosten der Biogasanlage an die benötigte Biogasmenge gebunden sind. Der Gesamtpreis sinkt von 5,08 €/kg auf 4,27 €/kg (um ca. 16 %). Es zeigte sich auch eine Abnahme des Verstromungserlöses, aber nicht im gleichen Maße wie bei den Herstellungskosten.

Bedingungen				Ergebnisse						
V _F 1.St.	Pr ₁	V _F 2.St.	Pr ₂	Biogas- menge gesamt	PHB- Gehalt	PHB Menge	Herstell- preis	Verstro- mungs- erlös	Gesamt- preis	
m ³	kg CTS/t/h	m ³	kg PHB/t/h	m ³ /h	%	t/a	€/kg PHB	€/kg PHB	€/kg PHB	
20	6,5	20	4,1	1332,26	55,78	872,76	6,55	1,39	5,16	
20	6	20	4,1	1290,65	57,75	872,76	6,43	1,35	5,08	
20	5,5	20	4,1	1249,03	59,85	872,76	6,30	1,31	5,00	
20	5	20	4,1	1207,42	62,12	872,76	6,18	1,26	4,91	
20	4,5	20	4,1	1165,80	64,57	872,76	6,05	1,22	4,83	
20	4	20	4,1	1124,19	67,21	872,76	5,93	1,18	4,75	
20	3,5	20	4,1	1082,57	70,09	872,76	5,80	1,13	4,67	
20	3	20	4,1	1040,96	73,21	872,76	5,68	1,09	4,59	
20	2,5	20	4,1	999,34	76,64	872,76	5,55	1,05	4,51	
20	2	20	4,1	957,73	80,39	872,76	5,43	1,00	4,43	
20	1,5	20	4,1	916,11	84,54	872,76	5,31	0,96	4,35	
20	1	20	4,1	874,50	89,13	872,76	5,18	0,92	4,27	

Tabelle 16: Szenario 1: Bedingungen und Ergebnisse

Ausgehend von der Überlegung, dass es für einen Mikroorganismus aufgrund physiologischer Prämissen eine Höchstgrenze für die Akkumulation von PHB gibt, wurde dieser auf 80 % festgelegt. In der Literatur sind sogar noch höhere Werte angegeben.¹⁸⁰ Der Zusammenhang zwischen dem PHB-Gehalt und den Herstellkosten wird in nachfolgender Abbildung verdeutlicht:

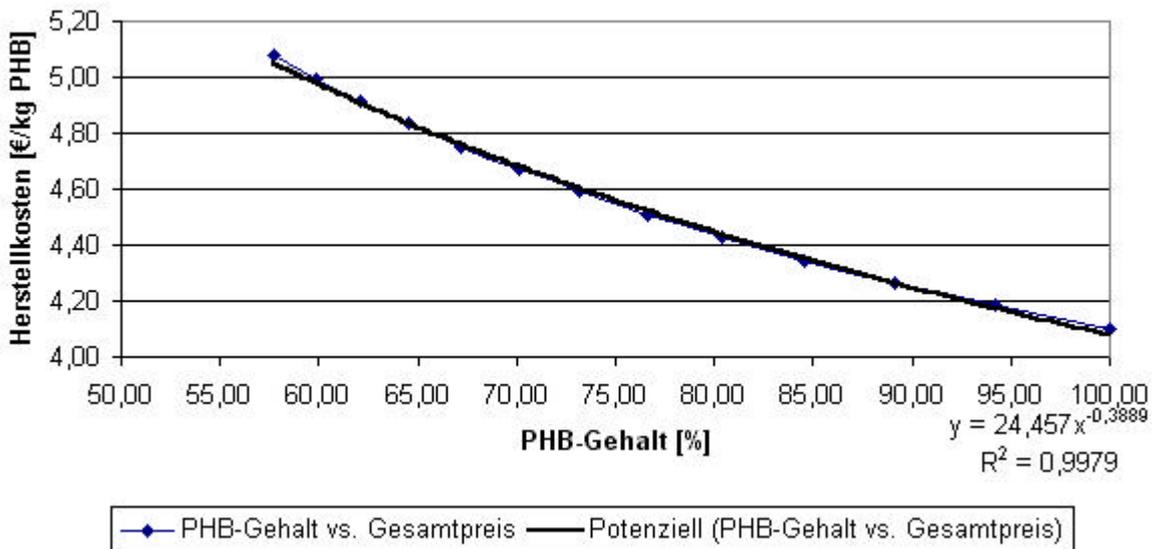


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen PHB-Gehalt und Gesamtpreis

Bis zu einem PHB-Gehalt von 100 % wurde die theoretische Betrachtung fortgesetzt. Das würde bedeuten, dass kein Wachstum der Mikroorganismen stattfindet und in der 1. Stufe kein Biogas (Methan) verbraucht wird, was praktisch völlig irrelevant ist. Es wird aber deutlich, dass mit einer Erhöhung des PHB-Gehaltes ein Grenzwert von 4,00 €/kg PHB nicht unterschritten werden kann.

Damit ist die Zielgröße von 1,28 €/kg PHB noch nicht erreicht.

Zunächst wird im Zwischenszenario 1 die Kapazität verzehnfacht. Das bringt in etwa eine Halbierung des Gesamtpreises auf 2,51 €/kg PHB.

Im Zwischenszenario 2 werden zusätzlich die Extraktionskosten um 60 % reduziert. Nun erreichen wir damit einen Gesamtpreis von 1,23 €/kg PHB. Die Reduzierung der

¹⁸⁰ einen PHB-Gehalt von 88,3% beschreiben: Lee, S. Y., et al.: a.a.O., 1998, S. 388

Extraktionskosten kann damit begründet werden, dass eine Suche nach Ersatz der bisherigen kostenintensiven chlorhaltigen Lösungsmitteln erfolgreich ist (siehe die aufgeführten Beispiele am Ende des Kapitels 8.3.3.3). Zum anderen wird angenommen, dass gerade auf dem Gebiet der Extraktion Einsparungen möglich werden, die im technischen Fortschritt begründet sind (siehe Kapitel 8.3.3.3).

Die mögliche Anlage mit ihrer nun neu definierten Kostenverteilung kann wie folgt aussehen:

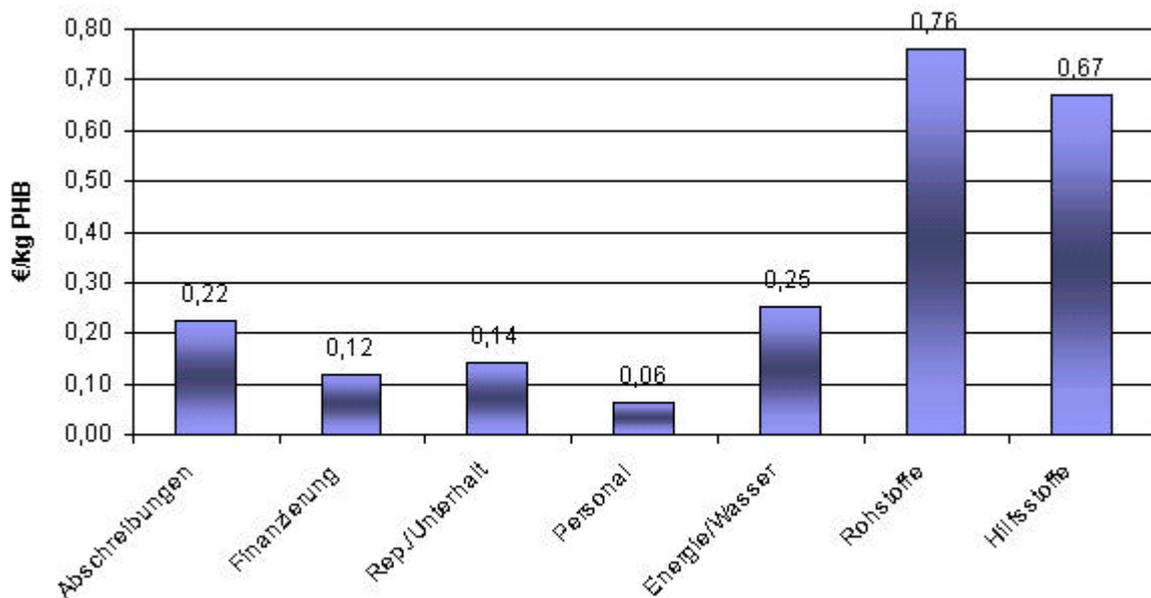


Abbildung 47: Kostenanteile einer möglichen Anlage (Zwischenszenario 2)

Im Vergleich zur Abbildung 45, die das Basisszenario darstellt, fällt auf, dass nun die Rohstoffe den größten Anteil bilden. Danach folgen die Hilfsstoffe und bestätigen damit Literatursagen, die bei einem Scale up die wachsende Bedeutung kostengünstiger Substrate hervorheben.¹⁸¹ Allerdings liegen die Energie- und Wasserkosten nun höher als die kalkulatorischen Kosten für die Abschreibung. Die Personalkosten, die vorher noch einen vorderen Platz einnahmen, sind sehr zurückgefallen. Bei einer Verzehnfachung des Fermentervolumen ist noch keine Personalaufstockung nötig.

¹⁸¹ Choi, J., et al.: a.a.O., S. 341

12.5.2 Vergleich des Zwischenszenario 2 mit der Basisvariante

	Basis [€/kg PHB]	Variante [€/kg PHB]	Abweichung um [%]
Abschreibungen	0,87	0,22	75
Finanzierung	0,47	0,12	74
Rep./Unterhalt	0,56	0,14	75
Personal	0,62	0,06	90
Energie/Wasser	0,56	0,25	55
Rohstoffe	1,06	0,76	28
Hilfsstoffe	2,42	0,67	72
Herstellungspreis	6,55	2,23	66
Verstromungserlös	1,39	1,00	28
Gesamtpreis	5,16	1,23	76

Tabelle 17: Vergleich der Basisvariante mit dem Zwischenszenario 2

Die fixen Kosten weichen um den gleichen Prozentsatz ab, während die variablen Kosten sich unterschiedlich ändern. Die größten Einsparungen gelangen im Bereich der Personalkosten, da vereinbart ist, dass das Stammpersonal auch in der Lage ist, Fermenter mit dem zehnfachen Volumen zu betreuen. Auch bei den Kosten für die Hilfsstoffe können Einsparungen erreicht werden, so dass sich ein um 76 % verringerter Gesamtpreis ergibt.

12.6 Betrachtung von Grenzfällen:

Subvention des Rohstoffpreises: Wenn die Erzeugung des Biogases inklusive der Gaswäsche nichts kosten würde, der Rohstoffpreis praktisch auf Null fällt, betragen die Herstellungskosten in der Basisvariante noch 5,49 €/kg, der Gesamtpreis 4,10 €/kg PHB. Erhöht man nun den PHB-Gehalt auf 78 %, fallen noch 4,25 bzw. 3,23 €/kg PHB an. Eine Verzehnfachung des Fermentervolumen auf 200 m³ und eine Einsparung von 20 % der Extraktionskosten führen zu Preisen von 2,25 bzw. 1,23 €/kg PHB. Bei Fermentervolumen von 100 m³ und um 30 % reduzierte Extraktionskosten beträgt der Herstellungspreis 2,27 €/kg, der Gesamtpreis 1,25 €/kg PHB.

Wie realistisch allerdings eine völlige Subventionierung der Erzeugung des Methan ist, bleibt dahingestellt.

Maßstabsvergrößerung: Ein Scale up bis zur angenommenen Ersatzmenge für PP (und darüber hinaus) verringert die Herstellungskosten um ca. 38 %, während die PHB Menge um das 185fache ansteigt. Es ergibt sich ein "Gesamt(Grenz)preis" von ca. 2,60 € der auf diesem Weg nicht zu unterbieten ist.

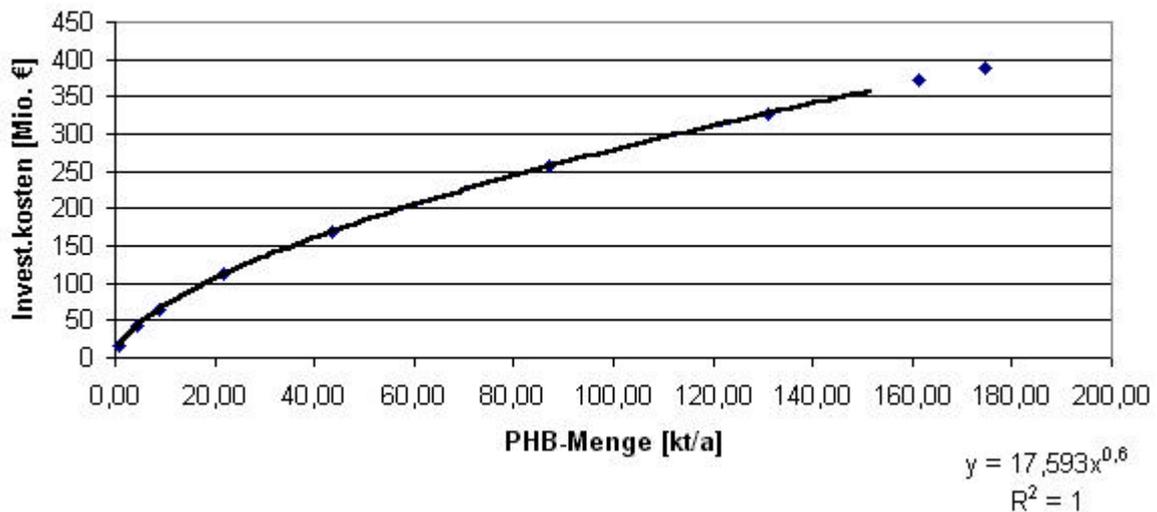


Abbildung 48: Zusammenhang von PHB-Menge pro Jahr und Investitionskosten

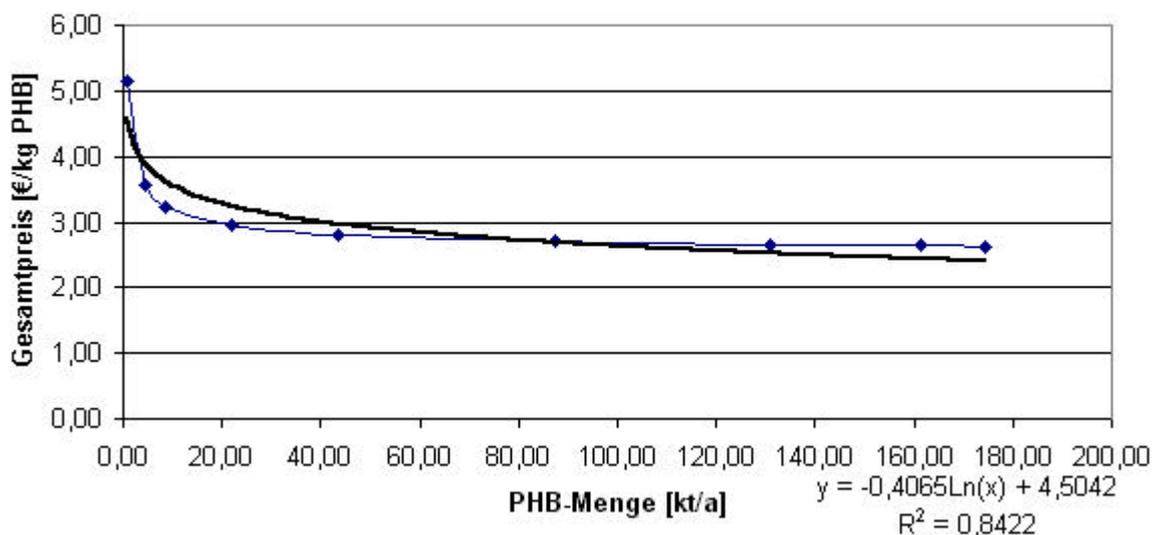


Abbildung 49: Zusammenhang zwischen PHB-Menge pro Jahr und Gesamtpreis

Die Einsparungen, die bei einer Maßstabsvergrößerung zustande kommen, werden durch eine verhältnismäßige Reduzierung der fixen Kosten erreicht. Die verbrauchsabhängigen Positionen wie die Rohstoffkosten pro kg PHB bleiben konstant.

Es können bei diesem Szenario noch Verbesserungen am Mikroorganismus vorgenommen werden, z.B. eine Erhöhung des PHB-Gehaltes auf 80 %, was einen Gesamtpreis von 1,91 €/kg PHB bringt, aber nicht die Zielgröße erreicht.

Auszehrgrad: Die Stoffübergangstheorie bestimmt den Auszehrgrad des gasförmigen Methans im Fermenter. Es existieren sehr kurze Kontaktzeiten (< 10 s) der fein dispergierten Gasbläschen mit dem Mikroorganismus. Bestimmte Partialdrücke müssen aufrechterhalten werden, um die Triebkraft des Gases zu gewährleisten. Damit ist der Auszehrgrad zum einen physikalisch/physiologisch begründet und zum anderen durch die technischen Möglichkeiten wie einer Erhöhung des Systemdrucks oder eines verstärkten Energieeinsatzes zur Erhöhung der Stoffübergangseffizienz bestimmt. Die technisch machbaren Grenzen liegen bei maximalen Ausnutzungsgraden der Gase von deutlich weniger als 90-95 %, in der Basisvariante wird von 40 % ausgegangen.

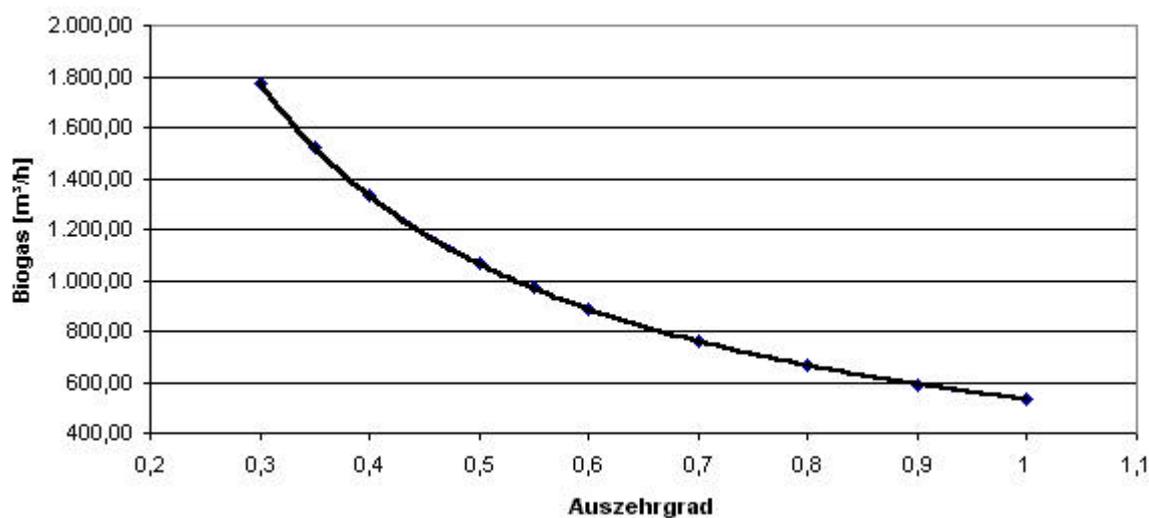


Abbildung 50: Zusammenhang von Auszehrgrad des Methan und der benötigten Biogasmenge

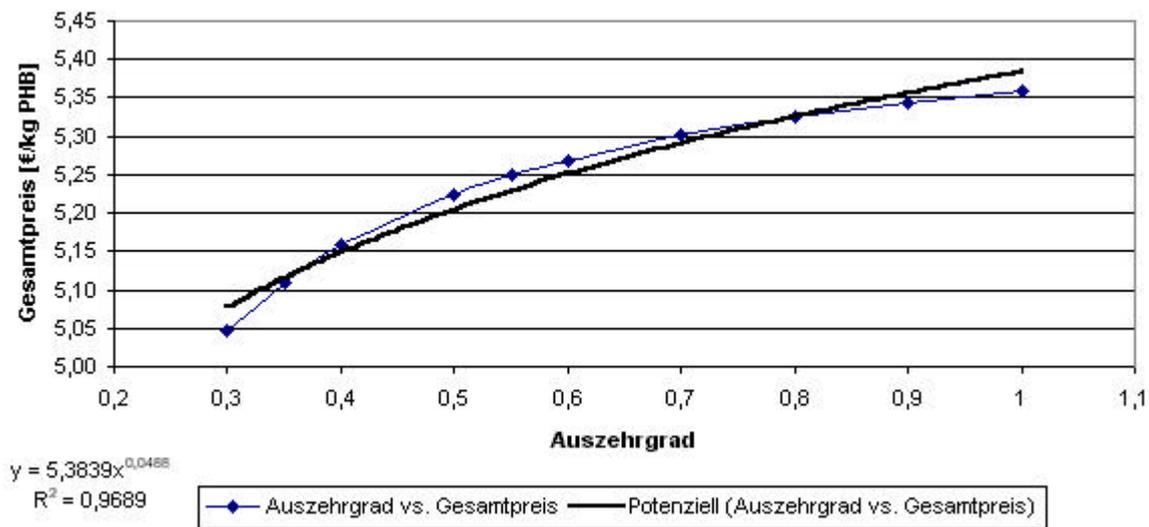


Abbildung 51: Zusammenhang von Auszehrgrad des Methan und dem Gesamtprice

Der Gesamtprice für die Herstellung der PHB erhöht sich mit einem erhöhten Auszehrgrad. Dabei kommt zum Tragen, dass der Verstromungserlös Teilkonzept der Gesamtanlage ist. Wenn der Auszehrgrad in der Anlage zunimmt, nehmen die Einnahmen aus der Verstromung derart ab, dass der Gesamtprice zunimmt.

12.7 Zusammenfassung

Zusammenfassend können folgende Bedingungen für eine Herstellung von PHB mit einem Zielprice von 1,28 €/kg bzw. darunter angegeben werden:

- eine Vergrößerung des Fermentervolumen mit einer gleichzeitigen Erhöhung des PHB-Gehaltes und einer Reduzierung der bisherigen Extraktionskosten bzw. Einsatz anderer, einfacherer Extraktionsverfahren
- Verzicht auf eine Extraktion (oder enzymatische Aufarbeitung) unter Einhaltung der Parameter der Basisvariante, d.h. eine Direktverpressung der getrockneten PHB-haltigen Biomasse (möglichst mit hohen PHB-Gehalten), sofern dafür Anwendungsmöglichkeiten gefunden werden
- Bei dezentralen kleineren Fermentationsanlagen und einer ausgefeilten Logistik kann die Extraktion auch zentral stattfinden.

13 Rohstoff- und Zielmarkt

Wir gehen davon aus, dass bei einer derzeit jährlichen Produktionsmenge von 1,5 Mio. t PP mindestens 10 %, also 150.000 t durch PHB bzw. PHV ersetzt werden können. Dieser Wert kommt zum einen durch Schätzung der sächsischen Verhältnisse zustande, wo minimal 121 Mio. m³ und maximal 209 Mio. m³ Biogas im Jahr zur Verfügung stehen, dementsprechend 9.570 t bzw. max. 16.530 t PHB erzeugt werden können. Auf Deutschland hochgerechnet, wird nun angenommen, dass es möglich ist, die 10 bis 15-fache Menge an PHB zu erzeugen. Zum anderen ergibt sich die ersetzbare Menge an PP durch den derzeitigen Verwendungszweck von Kunststoffen im Verpackungssektor, der zu bis 30 % in kurzlebigen Produkten liegt.¹⁸²

Folgende Überlegungen sind bei der Auswahl der Verwendungsmöglichkeiten für PHB bzw. PHV (Anwendungsbeispiele siehe Tabelle 18) berücksichtigt:

1. Mit seinen Eigenschaften ist PHB „zu schade“ für reine Wegwerfartikel und wäre zudem für die Herstellung kurzlebiger Güter (Zeitraum < 1 Jahr) geeignet.
2. Am Ende der Produktlebenszeit soll die Bioabbaubarkeit genutzt werden. Eine thermische Verwertung (Energie) nutzt keine neuen Wege und wird hier nicht weiter betrachtet. Es wird davon ausgegangen, dass das Produkt aus PHB nach dem Gebrauch entweder in eine Biogasanlage zurückgeführt oder an Ort und Stelle kompostiert wird.
3. Die Biokompatibilität bzw. Ungiftigkeit kann auch ein Kriterium sein, z.B. bei Babyartikeln und medizinischen Anwendungen.
4. Über die Veränderung der Gebrauchseigenschaften bei Dauergebrauch liegen noch keine Erfahrungen vor. Gerade für die Bereiche Bau, Elektrik/Elektronik und Automobilindustrie wurden hochresistente konventionelle Kunststoffe entwickelt, die schwer bis nicht abbaubar sind. Besonders eine Langzeitstabilität ist Grundvoraussetzung für einen gefahrlosen Einsatz in diesen Bereichen¹⁸³. Ebenso problematisch, besonders bezüglich der mechanischen Stabilität, wäre der Einsatz als Geldkarte. Demzufolge sind diese Anwendungsbereiche zunächst einzugrenzen, bis Erfahrungen über den Langzeiteinsatz von PHB unter den verschiedensten

¹⁸² Vgl. Hänggi, U. J.: a.a.O., S. 215

¹⁸³ Vgl. Harting, T.: a.a.O., S. 45

Umweltbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit etc.) vorliegen. Eine Ausnahme bildet die Innenraumverkleidung von Automobilen¹⁸⁴.

5. PHB bzw. seine Copolymerisate sind als Thermoplast spritzguss- und blasformfähig.¹⁸⁵ Eine großtechnische Folienproduktion wurde bisher noch nicht realisiert. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer niedrigen Schmelzeviskosität von PHB und der bisherigen Preishöhe. Deshalb wurden keine Anwendungen für PHB-Folien mit aufgenommen.
6. Ein sinnvolles Einsatzgebiet von PHB ist die Sensorik: „Drucksensoren (Tastaturen, Druck-, Dehnungs- und Beschleunigungsmessgeräte, Materialprüfung, Stoßwellensensoren, medizinische Diagnostik)“.¹⁸⁶

Damit kann der Zielkorridor für eine Massenproduktion beschrieben werden. Wenn von den in Deutschland im Jahr 2000 produzierten 15,5 Mio. t Kunststoffen 25 % im Verpackungssektor eingesetzt wurden¹⁸⁷, so ergibt sich ein Marktvolumen von 3,87 Mio. t. Davon wurden 25 % für kurzlebige Güter eingesetzt, das sind ca. 968.000 t, wobei mit der uns vorstellbaren Substitutionsmenge ca. 1/6 des Verpackungssektors bedient werden können.

Chancen für den Einsatz von PHB in der Fahrzeugindustrie: Die Autoindustrie hat sich der *freiwilligen Selbstverpflichtung zur Rücknahme von Altfahrzeugen* mit dem Ziel verschrieben, die abzulagernden Restmengen aus Altfahrzeugen bis 2002 auf 15 % und bis 2015 auf 5 % zu reduzieren. Dem stehen Untersuchungen entgegen, die herausfanden, dass einer werkstofflichen Verwertung nur ca. 40 % der in einem Fahrzeug eingesetzten Kunststoffe zugänglich sind. Der Anteil der Kunststoffe im Auto betrug Anfang der 70er Jahre ca. 5 Gew.-%, heute durchschnittlich 10-12 % und bei neuen Fahrzeugen schon 15 %.¹⁸⁸ Einsatzgebiete für Kunststoffe am Auto sind: Innenteile 47 %, Außenteile 22 %, Elektrik/Licht 11 %, Motorraum 20 %. Ein durchschnittliches Auto kann bis zu 2.000 verschiedene Kunststoffbauteile enthalten, wobei ca. 1.000 Teile Verbindungselemente

¹⁸⁴ Baudisch, I., Thieroff, Ch., Krajewski, P.: Spritzgießen biologisch abbaubarer Werkstoffe. Seminarunterlagen, Kunststoffzentrum Leipzig, Oktober 2001

¹⁸⁵ Vgl. Baudisch, I. et al., a.a.O.

¹⁸⁶ Vgl. Babel, W., et al.: a.a.O., S. 114

¹⁸⁷ www.vke.de/text/deutsch/dat.htm 27.05.01

¹⁸⁸ www.vke.de Kunststoff im Automobil, Einsatz und Verwertung, 01.12.2000

darstellen. Die Kleinteile nehmen insgesamt 60 % des Gesamteinsatzes der verwendeten Kunststoffe ein.

100 kg Gewichtsreduzierung bewirken eine Verringerung des Kraftstoffverbrauches um 0,4 bis 0,6 l/km. „Der Tag, an dem ein Auto leichter ist als die Personen und die Gepäckstücke, die es befördert, ist nicht mehr fern. ...könnte es Autos geben, die weniger als 500 kg wiegen und damit Ressourcen sparen und die Umwelt entlasten.“¹⁸⁹

Die bei einer Rückgewinnung von Kunststoffen auftretenden Probleme wie z.B. die oftmals nicht ausreichenden Werkstoffmengen für eine Aufbereitung im Recyclingbetrieb, mangelnde Sortenreinheit oder fehlende Absatzmöglichkeiten für aufbereitete Rezyklate, wirken einschränkend. Daher muss von einem maximal erreichbaren Anteil der werkstofflichen Verwertung von 15-20 % ausgegangen werden. Das Ziel, weniger als 5 % eines Altautos auf die Deponie zu geben, kann mit werkstofflicher Verwertung nicht erreicht werden.

Die durchschnittliche Lebensdauer eines Autos stieg von 11 (1970) auf ca. 15 Jahre (heute). 1998 wurden in Deutschland etwa 5,5 Mio. Kfz zugelassen. Insgesamt fahren 41,7 Mio. PKW auf den Straßen. Die Stilllegungen betragen jährlich 3 Millionen, wobei durch Exporte tatsächlich nur 1,5 Mio. Altautos in Deutschland der Verwertung zugeführt werden.

An dieser Stelle ist Forschungsbedarf zu definieren, wobei geprüft werden sollte, inwieweit PHB durch mögliche Zusatzstoffe auch den strengen Sicherheitsbestimmungen (z.B. der Nichtentflammbarkeit) gerecht werden kann.

¹⁸⁹ www.vke.de/text/deutsch/verk.htm

Anwendungsgebiet	Beispiele
Haushaltartikel	Kisten, Bottiche, Wäschekörbe ¹⁹⁰ , - klammern; Küchengeschirr, Tiefkühl- und Eiswürfelbehälter, Trinkhalme, Werkzeugkoffer, Vorratsdosen „Tupperware“ ¹⁹¹ , Einweggeschirr und –besteck, Frischhalte- und Butterdosen, Trinkflaschen für Babys, Nuckel; Campingartikel, Eimer, Schüsseln, Badartikel: Zahnputzbecher, Seifenschalen, Zahn- und Handbürsten, Einwegrasierer,
Autozubehör	Konsolen, Ablagen, Türinnenverkleidung, Kofferraumauskleidung
Verpackungen	Verpackungsbehälter, Eisbehälter, Margarine- und Joghurtbecher, Umverpackungen, Behälter für Kleinteile, für die Pharmaindustrie, Schraubverschlüsse, Deckel ¹⁹² ; Getränkeflaschen ¹⁹³ ; Spulen und Hülsen ¹⁹⁴ ; Flaschen für Kosmetika, Flüssigseifen und Flüssigwaschmittel, Cremedosen, Klickverschlüsse
Pharmazie und Landwirtschaft	Arzneidepot für Mensch und Tier, Einwegspritzen, Insektizid- und Pestiziddepot in Granulatform, Pflanztöpfe und –schalen ¹⁹⁵
Büromaterialien, Möbelzubehör und Spielzeug	Lampen, Stuhlsitze, Kugelschreiber, Filzstifte, Füllhalter, Tintenpatronen, Lineale, Röhrchen für Kugelschreiberminen, Plastspielzeug aller Art
Elektrik, Elektronik	Isolatoren ¹⁹⁶ ; Kabelschellen, Abstandhalter ¹⁹⁷ ; Magnetkarten (Kopier-, Besucher-, Mitgliedskarten, Schlüsselkarten für Zugangssysteme);
Sport	Surfbretter, Kajaks ¹⁹⁸ , Golf-Tees ¹⁹⁹

Tabelle 18: Anwendungsbeispiele

¹⁹⁰ Vgl. Harting, T.: a.a.O., S. 44¹⁹¹ www.hunold-knoop.de/kunststoffarten.htm (12.11.2001)¹⁹² Vgl. Carlowitz, B.: a.a.O., S. 46 f.¹⁹³ Holmes, P.A.: Biologisch abbaubarer thermoplastischer Kunststoff. In: Gummi Fasern Kunststoffe 7, 1987, 40, S. 380¹⁹⁴ Vgl. Harting, T.: a.a.O., S.44¹⁹⁵ Vgl. Holmes, P.A.: a.a.O., S. 380¹⁹⁶ Vgl. Korn, M.: a.a.O., S. 174¹⁹⁷ Vgl. Carlowitz, B.: a.a.O., S. 17 f.¹⁹⁸ Vgl. Carlowitz, B.: a.a.O., S. 17 f.¹⁹⁹ Vgl. Baudisch, I. et al.: a.a.O.

14 Zusammenfassung

Die Arnold-Sommerfeld-Gesellschaft e.V. wurde vom Umweltbundesamt beauftragt, die ökologische Verträglichkeit und ökonomische Machbarkeit der Herstellung von PHB zu demonstrieren.

Das Projektziel der seit November 2000 bearbeiteten „Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren“ war die Erbringung des Nachweises der ökonomischen Machbarkeit für die Zielgröße von 1,28 Euro/kg für ein ökologisch sinnvolles konkurrenzfähiges Produkt PHB unter Zuhilfenahme digitaler Modelle und Simulation.

Damit ist eine Erweiterung „optimierter“ Verfahrensketten erforderlich, erweitert über die Vorprodukte und Ausgangsprodukte bzw. Rohstoffe hinaus. Die Potentiale der Kostenreduktion für die Produktion des Endproduktes (PHB-Granulat bis hin zum Customized Product) waren in einer Kombination von Ausgangsprodukten bzw. Rohstoffen (z. B. Methan), den Produktionsverfahren und verfahrenspflichtigen Auflagen zu suchen.

Das Modell ist anhand der Vorgaben von EON und BIT, die solche Anlagen bauen, und unserem hausinternen Anlagenexperten erstellt worden (vgl. Abbildung 12). Die Modellierung (Prototyp) und Simulation von Produktions- und Fertigungsprozessen zur Herstellung von PHB (Varianten) mit AweSim konnten damit realitätsbezogen gestaltet werden.

Die ökonomische Vorzüglichkeit der ausgewählten Varianten wurde dabei mit der ökologischen Verträglichkeit (Bewertung) verknüpft.

Die Hinweise der modernen Literatur²⁰⁰ zu dieser Thematik ergaben schon tendenziell, dass bei erfolgreicher technischer Weiterentwicklung zukünftig auch für PHF größere Anteile in den weniger anspruchsvollen, aber größeren Märkten zu realisieren sind.

Die ökonomischen Szenarien belegen detailliert die Zielpreisrealisierung bis zu den angestrebten 1,28 Euro. Es wird die ökonomisch bedingte Konkurrenzfähigkeit der biotechnologisch hergestellten Polyhydroxybuttersäure (PHB) mit dem im Eigenschaftsprofil vergleichbaren konventionellen Kunststoff Polypropylen (PP) aufgezeigt.

In diesem Zusammenhang wurden u.a. die zugänglichen Extraktionsdaten formelmäßig abgebildet (Korrekturformel, Stofftransportgleichung, **zukünftige Feinmodellierung**). Das

²⁰⁰Vgl. u. a. Kopf, N.: Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen – Polyhydroxybutyrat- und Stärke Kunststoffe – Abschätzungen zum kumulierten Energieaufwand und zu CO₂-Emissionen, Universität Karlsruhe (TH), 1998, S. 36

Simulationsmodell der fermentativen Herstellung von PHB, die als Granulat einen Biokunststoff darstellt, ist mit einer Basis von verfügbaren realistischen Daten untersetzt. Folgender Ausgangsstoff, organischer „Rohstoff“ bzw. Wertstoff wurde beispielsweise verwendet: Methan als Substrat aus landwirtschaftlichen Abfällen, in einer Biogasanlage gewonnen oder bei der Aufbereitung von Klärschlämmen angefallen.

Am fertigen Modell der Fermentation können verschiedenste Szenarien ausprobiert werden, ohne dass tatsächlich ein Aufwand, wie im Labormaßstab üblich, entsteht.

Aus der ökonomischen Zielstellung heraus können folgende Bedingungen für eine Herstellung von PHB mit einem Zielpreis von mindestens 1,28 €/kg angegeben werden:

- Eine Vergrößerung des Fermentervolumen ($> 20 \text{ m}^3$) mit einer gleichzeitigen Erhöhung des PHB-Gehaltes ($> 55 \%$) und einer Reduzierung der bisherigen Extraktionskosten bzw. Einsatz anderer, einfacherer Extraktionsverfahren mit dem Ziel der Massenproduktion.
- Verzicht auf eine Extraktion (oder enzymatische Aufarbeitung) unter Einhaltung der Parameter der Basisvariante, d.h. eine Direktverpressung der getrockneten PHB-haltigen Biomasse (möglichst mit hohen PHB-Gehalten), bzw. eine Optimierung der Extraktion.
- Bei dezentralen kleineren Fermentationsanlagen und einer ausgefeilten Logistik kann die (Lösungsmittel-) Extraktion genutzt werden (zentral, größere Reinheitsgrade).

Neben den technischen Details wurde ebenfalls der „Rohstoffmarkt“ organischer Wertstoffe und der Absatzmarkt, derzeit mit dem Ziel der PP-Substitution, betrachtet. Dabei sind noch nicht die Alleinstellungsmerkmale der von uns produzierten PHB berücksichtigt, was eine weitere Marktöffnung ermöglicht.²⁰¹

Derzeit kann PHB in ausgewählten Verfahrensstrecken mit einem Betrag von 1,28 €/kg PHB produziert werden. Dies gelingt und kann noch unterboten werden insbesondere mit einer ausgefeilten Logistik (Verteilte Produktion), wie sie auch in der Automobilindustrie zum Einsatz kommt. Das kann detailliert aber nur in einer Feinstudie nachgewiesen werden.

Eine regionale Realisierbarkeit der ökonomischen Szenarien im Konzept der Verteilten Produktion wurde mit dem Datenspektrum im Land Sachsen überprüft und schon erste

²⁰¹ Dazu liegt die Studie eines großen niederländischen Biokunststoffverarbeiters vor.

Strukturierungsvorschläge für die „Verteilte Produktion“ (Massenproduktion – zentrale oder dezentrale Strukturierung – übliche Aufbereitungsverfahren) angegeben.

Bei der Betrachtung des Primärenergiebedarfs und der CO₂-Emission bei der Herstellung von PHF unter dem Aspekt der Entsorgung fällt zunächst der relativ große Anteil der Primärenergie und damit der CO₂-Emission für PHF aus fossilen Quellen auf. Es konnte gezeigt werden, dass diese Werte (bezogen aus Literatur) auf 36 % der Ausgangswerte verringert werden können bei Einsatz von Methan organischen Ursprungs, bei Verwendung eines leistungsfähigeren Fermenters (Tauchstrahlfermenter) sowie einem enzymatischen Zellaufschluss und einer Kompostierung nach dem Gebrauch. Die ersten Grobschätzungen des Energiebedarfs für den konzipierten Prototyp ergeben einen Energiebedarf für die Biogasbereitstellung einschließlich der –reinigung, der Fermentation und einer anschließenden Aufarbeitung durch Lösungsmittelextraktion von ca. 87 MJ/kg PHB. Damit wird eine Vergleichbarkeit mit der Erzeugung von 1 kg PE möglich, welches für seine Herstellung 81 MJ/kg energetisch als auch stofflich benötigt. Es ist davon auszugehen, dass PP äquivalent zu PE zu betrachten ist und sich dadurch die gleichen Aussagen ergeben.

Die im Projekt dargestellten Zusammenhänge haben gezeigt, dass es möglich ist, PHB sowohl zu einem günstigen Preis als auch ökologisch sinnvoll zu produzieren. Diese Aussage ist extrem prozessketten- und rohstoffherkunftssensitiv. Daher sind hier nur die Vorteile der Errichtung einer Anlage zur PHB-Herstellung zusammengefasst:



<ul style="list-style-type: none"> • Landwirtschaftliche Nutzung stillgelegter Flächen (z.B. nachwachsende Rohstoffe) • Schaffen regionaler Arbeitsplätze und Wertschöpfung • Infrastrukturförderung des ländlichen Raumes • Kostengünstige Abfallverwertung • Zukunftssicherung der Ressourcen • Innovationsförderung 	<ul style="list-style-type: none"> • Ersatz fossiler Rohstoffe (Schonung der Ressourcen) • CO₂-Neutralität (Beitrag zum Klimaschutz) • Kreislaufwirtschaftssystem • Vermeidung neuen Abfallaufkommens (Bioabbaubarkeit spart Deponieraum)
--	--

Wesentlich für die Konkurrenzfähigkeit des PHB auf dem Kunststoffmarkt ist dabei, dass das Biopolymer auf Anlagen der kunststoffverarbeitenden Industrie weiterverarbeitet werden kann.

Alternative verfahrenstechnische Vorschläge und Hinweise wurden im Zusammenhang mit den ökonomischen und ökologischen Vor- und Nachteilen der ausgewählten Szenarien und der Literaturhinweise ansatzweise diskutiert. Das betrifft insbesondere die physikalische Aufarbeitung oder andere Verfahrenskombinationen zum Zellaufschluss. Sie sind natürlich auch im Kontext der möglichen Kombinationen der Prozesse in der Verteilten Produktion zu bewerten, zu nutzen oder weiterzuentwickeln.

Weitere wissenschaftliche Anforderungen für ein schlüssiges Biokunststoffkonzept ergeben sich (vom Grobkonzept zum Feinkonzept):

Reine PHB ist in der Fachliteratur einschließlich seiner Kristallstruktur, physikalischen und chemischen Eigenschaften gut untersucht. Die Eigenschaftsmodifizierung von PHB hin zu

einem mehr duktilen Verhalten befindet sich jedoch noch im Stadium der Grundlagenforschung. Insbesondere liegen wenig Daten zur Änderung der mechanischen Eigenschaften durch Zusatzstoffe vor.

Für die Anwendung als Massenkunststoff sind jedoch komplexe, maßgeschneiderte Rezepturen für den jeweiligen Anwendungsfall notwendig. Allein für PVC finden sich in der Fachliteratur über zehn Richtrezepturen für die jeweiligen Anwendungsfälle vom Fensterprofil über die Weichfolie bis zur Mineralwasserflasche.²⁰² Für PHB sind solche „komplexen Rezepturen“ mit zwei und mehr Komponenten kaum untersucht worden. Das ist ein eklatanter Mangel aller vorherigen Forschungsarbeiten, die eine Anwendung zum Ziel hatten.

Weiterhin sind vor einem Einsatz als Massenkunststoff umfangreiche Prüfungen notwendig, die von den mechanischen Daten Zugfestigkeit, Reißdehnung, E-Modul, Schlagzähigkeit über Alterungsverhalten und Witterungsbeständigkeit bis zur Entflammbarkeit, Verschleißfestigkeit und Oberflächenhärte reichen.²⁰³ Erweiterte Betrachtungen zu den Umweltauswirkungen und damit die Erstellung einer Ökobilanz nach den ISO-Normen 14040-14042 wird als sinnvoll betrachtet. In der Ökonomie werden Bilanzen auf der Basis von Stichproben erstellt, die als erwartungswerttreue, kostengünstige Alternativen angesehen werden können.

Die Dimension:

Diese Studie bildet die Ausgangsbasis für die Dimensionierung einer entsprechenden Anlage. Es kann eine designte Produktionsstrecke (im Projekt begonnen und in der Feinmodellierung zu erweitern und zu konkretisieren) aufgebaut werden:

Um die ökonomische Dimension zu verdeutlichen: Es kann im Vergleich zur Verstromung von Biogas ein um Faktor 100 erhöhter Erlös erzielt werden (ohne Betrachtung der Investitionskosten). Das konnte die ASG am Szenario „Organische Substanz in Sachsen“ nachweisen (15 Mio. € aus Verstromung versus 1.500 Mio. € aus Kunststoffen).²⁰⁴

²⁰² Becker, G.W., Braun, D.: Kunststoff-Handbuch 2/1 Polyvinylchlorid. Carl Hanser Verlag, München Wien 1986, S. 530 ff.

²⁰³ Dr. Winkler, Projektgruppe der ASG, 15.03.2002

²⁰⁴ interne Studie für Dr. F. Petzold, Gesellschaft für Wissens- und Technologietransfer der TU Dresden mbH, 2002

Zukunft:

Es handelt sich im späteren Ausbau **nicht** um eine einzige Großanlage, sondern um ein System der „Verteilten Produktion“. Dabei sind die einzelnen Anlagen an die jeweiligen Produktionsstandorte und –gegebenheiten angepasst und logistisch verknüpft.

Aus Evaluierungsergebnissen der GA-Förderung lassen sich daraus Arbeitsmarktdaten sowie Lohnsummen und Steuereffekte ableiten. Dazu gibt es explizite Ergebnisse beim Institut für Arbeitsmarkt- und Berufsforschung der Bundesanstalt für Arbeit. Da wir wissen, dass ein riesiges Biomasseaufkommen in den zukünftigen Beitrittsgebieten der EU, beispielsweise in Polen und Tschechien, vorhanden ist, lassen sich große Exportchancen errechnen.

Es wird ein Politikum werden, ob Biokunststoffe ähnlich behandelt werden wie beispielsweise Strom aus nachwachsenden Rohstoffen.

15 Anhang

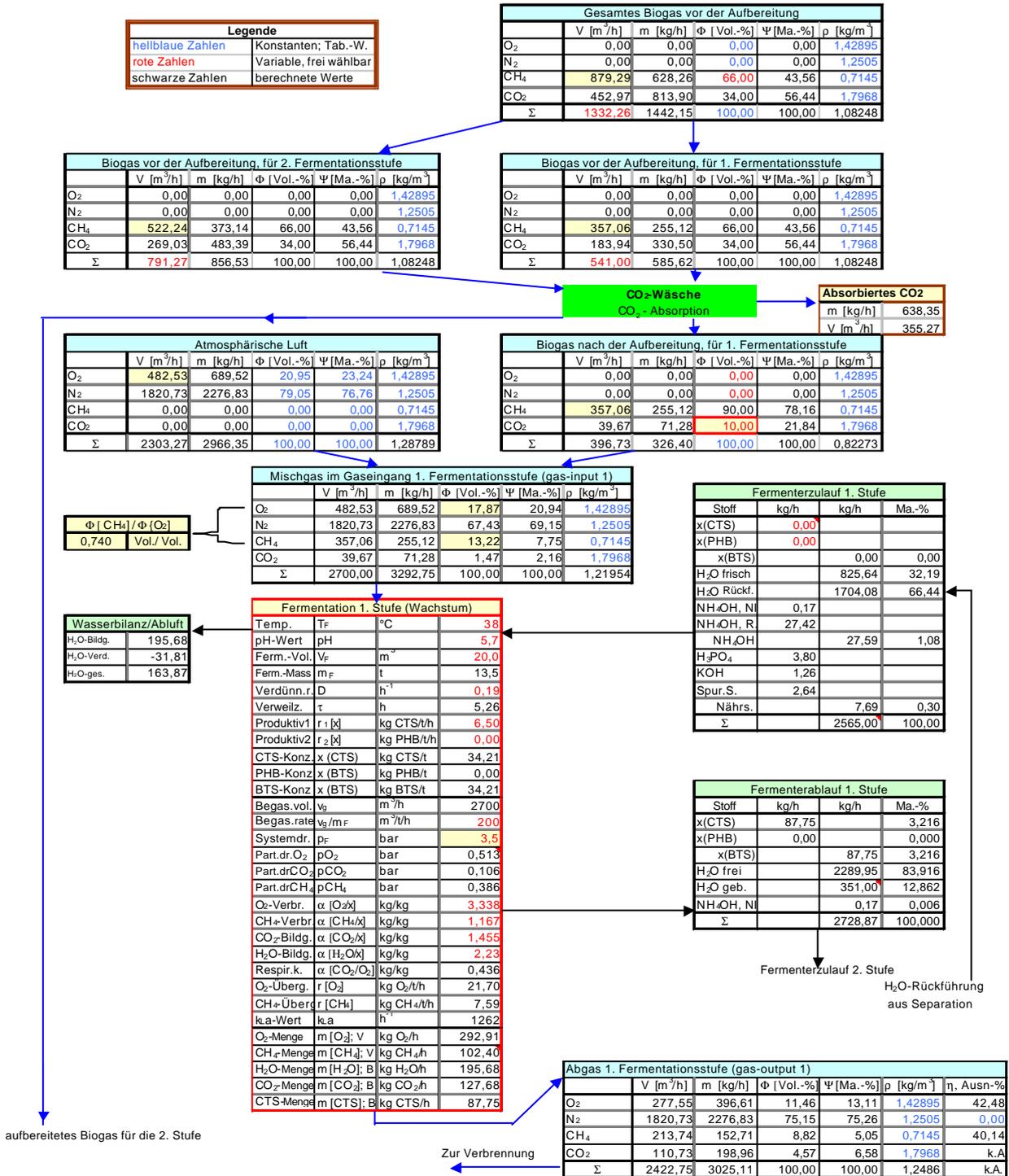


Abbildung 52: Mengenfließschema 1. Stufe (Teil 1)

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

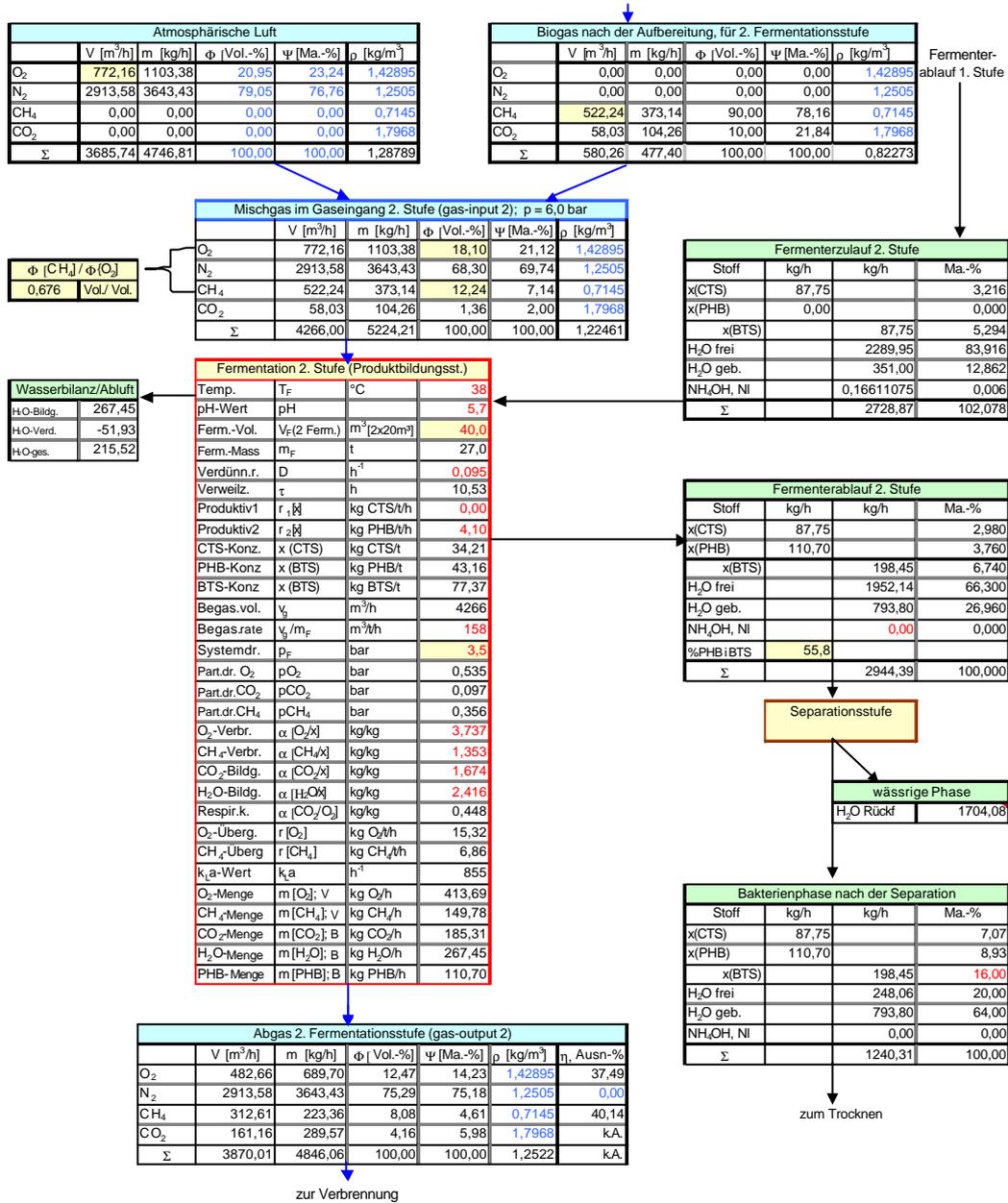


Abbildung 53: Fortsetzung Mengenfließschema 2. Stufe (Teil 2)

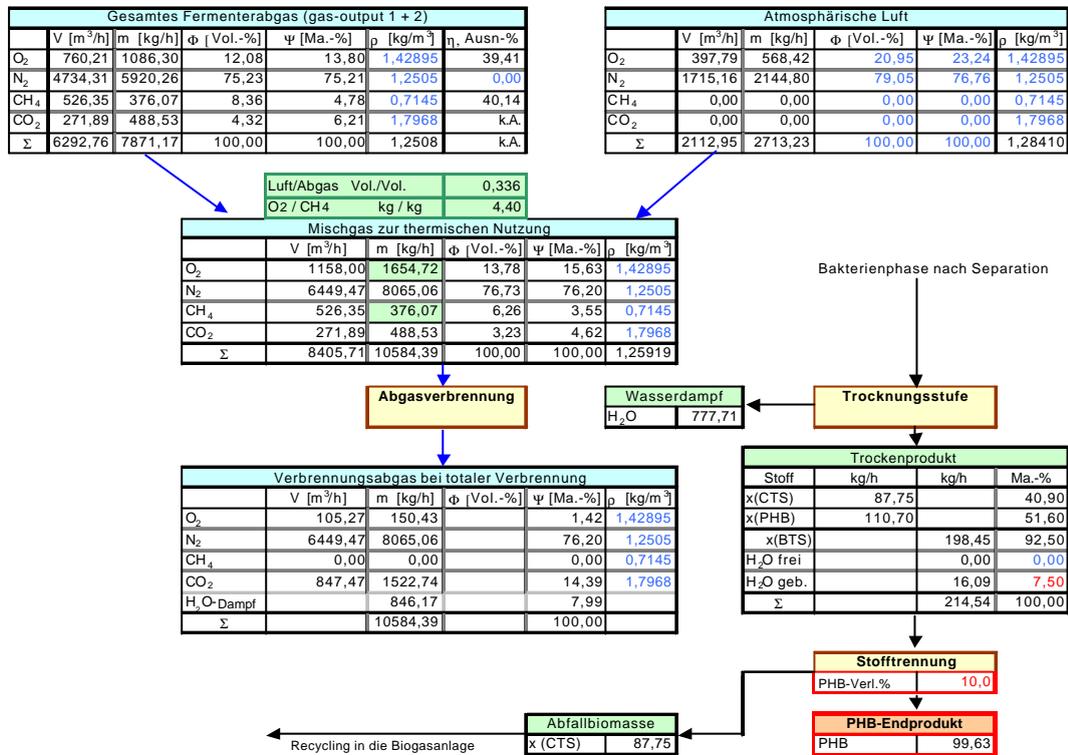


Abbildung 54: Fortsetzung Mengenfließschema Verbrennung, Aufarbeitung (Teil 3)

Energiebilanz kWh/h	
Reaktionswärme 1.St	1171,64
Reaktionswärme 2.St	1654,74
Reaktionswärme ges.	2826,38
mech. Leistungseintrag 1. St.	146,45
mech. Leistungseintrag 2. St.	206,84
mech. Leistung ges.	353,30
Summe Abwärme	3179,68

Wasserbilanz, kg/h	
frisch 1. St.	825,64
Rückführw.	1704,08
Entst. 1. St.	163,87
Entst. 2. St.	215,52
Verl. Trock.	777,71
Bedarf ges.	2529,72
Rf.-grad [%]	67,36

Biogasbilanz		
	m ³ /h	kg/h
Zufuhr ges.	1332,26	1442,15
Abgas	6292,76	7871,17
Preis €/m ³	0,049	
Kosten €/h	65,28	
Kosten €/kg PHE	0,66	

Methanbilanz	
1.St., kg/h	255,12
2.St., kg/h	373,14
Σ kg/h	628,26
PHB, kg/h	99,63
Y _{PHB/CH₄}	0,16
α[CH ₄ /PHB]	6,31

Gasbilanz				
[kg/h]	CO ₂	CH ₄	O ₂	N ₂
Biogas orig.	813,90	628,26	0,00	0,00
Biogas beh.	175,55	628,26	0,00	0,00
Luft 1. St.	0,00	0,00	689,52	2276,83
Ferm1, Eing.	71,28	255,12	0,00	0,00
Ferm1, Ausg.	198,96	152,71	396,61	2276,83
Luft 2.St.	0,00	0,00	1103,38	3643,43
Ferm2, Eing.	104,26	373,14	0,00	0,00
Ferm2, Ausg.	289,57	223,36	689,70	3643,43
F.1/2, Ausg.	488,53	376,07	1086,30	5920,26
Luft Verbr.	0,00	0,00	568,42	2144,80
Gas v. Verbr	488,53	376,07	1654,72	8065,06
Gas n. Verbr.	1522,74	0,00	150,43	8065,06

Abbildung 55: Bilanzen aus Mengenfließschema

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

	A	B	C	J	K	L	M	N	T	U	V	W	
1	Quelle								BIT			ASG	
2	Bezeichnung			F1V10	F1V5	F1V12	F2V8	F2V12	02/01	03/01	04/01		
3	Szenario			SZ 1	SZ 2					SZ 5	SZ 6	SZ 7	
4	Allgemeine Daten												
5	Bakterienstamm			Methylocystis spec. GB 25					M.sp. GB 25	25	M.sp. GB 25	M.sp. GB 25	
6	Temperatur	°C				38			k.A.	k.A.	k.A.	38	
7	Zykluszeit	h	29,88	29,88	29,88	29,88	29,88		36	30	30		Chargenzeit
9	Wachstumsphase												
10	Ausbeutekoeff. CH ₄	kg CH ₄ /kg BM				1,25				1,5		1,167	
11	Ausbeutekoeff. O ₂	kg O ₂ /kg BM				3,57				4,4		3,338	
12	Prozessführung					kontl.			kontl.	kontl.		kontl.	
13	Durchflussrate	h ⁻¹				0,17				k.A.		0,19	
14	Wachstumszeit	h				5,88			24	6	6	5,3	
15	max. Wachstumsrate	h ⁻¹				0,29				0,29			
16	Anzahl der Fermenter	Stk.				1				1		1	
17	Fermentergröße	m ³				k.A.			30	20	20	20	
19	pH-Wert					5,7				7		5,7	
21	Begasung	l/h		3000 - 6000			300 - 600			k.A.		2700	
22	Rührer	min ⁻¹		1400			400			k.A.			
23	Druck	bar				<= 3				k.A.		3,5	
25	Gelöstsaauerstoff	% Sätt.				<= 15				10 - 20			
26	Stickstoffkonzentration	mg/l				k.A.				k.A.			
29	Biomassekonz. (Ende)	g/l				48,2			55	55	65	26,95	DM-konz (S)
30	Menge Biomasse (Ende)	g	1928,0	1928,0	1928,0	192,8	192,8		990	660	677,5	461,84	Masseninhalt
32	Fermenterablauf (gesamt)	h	6,80	6,80	6,80	0,68	0,680		750	2000	2250	2665	Masseninhalt
33	Biomasseproduktion	kg/h	0,328	0,328	0,328	0,033	0,033		41,25	110	146,25	67,75	Fermenterab
34	Biomasseproduktion	g/min										1462,50	
35	O ₂ -Bedarf	kg/h	1,442	1,442	1,442	0,144	0,144		181,500	484,000	643,500	292,91	Ekonossepec
36	Methan-Bedarf	wh/h	0,571	0,571	0,571	0,057	0,057		66,297	230,126	305,962	102,40	Ekonossepec
37	spezif. Ausbeutekoeff.	g/g CH ₄				0,8						0,6669	

Abbildung 56: Auszug aus Grundtabelle Fermentation

Microsoft Excel - Grundtabelle020116

Daten Bearbeiten Ansicht Einfügen Format Extras Daten Fenster Z. Ausgab

100%

A1 =VERKETTEN("max:",Pivot3!B5,"Mo+",Pivot3!C5,"PHB",":")

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	max,100Mo+100PHB,	117	135	1	0	0	0	0	1317		
2	117Mo+135PHB<=1317,	334	374	0	1	0	0	0	4635		
3	334Mo+374PHB<=4635,	14	0	0	0	1	0	0	160		
4	14Mo+0PHB<=160,	-146	-167	0	0	0	1	0	100000000		
5	-146Mo+167PHB<=100000000,	-100	-100	0	0	0	0	1	0		
6	LP										
7	Löschen										
8											
9	Pivot Element = [1, 1]	117	135	1	0	0	0	0	1317		
10	-(334)R1 + (117)R2	0	-1332	-334	117	0	0	0	102417		
11	-(14)R1 + (117)R3	0	-1690	-14	0	117	0	0	262		
12	-(146)R1 + (117)R4	0	171	146	0	0	117	0	1,17E+10		
13	-(100)R1 + (117)R5	0	1600	100	0	0	0	117	131700		
14											
15											
16											
17		1	1,15384614	0,00954701	0	0	0	0	11,2564106		
18		0	-1332	-334	117	0	0	0	102417		
19		0	-1690	-14	0	117	0	0	262		
20		0	171	146	0	0	117	0	1,17E+10		
21		0	15,3646149	0,06470066	0	0	0	1	1125,64099		
22											
23											
24											
25	mo = 11,25641										
26	phb = 0										
27											
28	Max = 1125,641										
29											
30											
31											
32											

Grundtabelle / Pivot3 / Simplex / Daten / SzenarioPlan / SzenarioPlan2 / simuLok / simula /

Bereit

Start Norton Syst... Präsentation... Brother HL-1... Microsoft... Abschlussb

16:37

Abbildung 57: Auszug aus der Berechnung mit dem LP-Tableau

Schlüsselbegriffe	Patent-Nr./ Tag d. Veröffentlichung	Erfinder	Anmelder
Cyclische Kohlensäureester als Lösungsmittel	DE 27 012 78 A1 21.07.1977	anonymus	Agroferm AG (CH)
Extraktion durch Erhitzen über 100°C unter Druck, Druckentlastung und Separierung der PHB von den Zelltrümmer	EP 00 463 35 A3 24.02.1982	Holmes	ICI – Imperial Chemical Industries PLC
Extraktion mit teilweise halogenisiertem Kohlenwasserstoff (1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Chloroform) und Entfernung der Lipide mit Aceton oder Methanol als Nichtlöser für PHB	EP 15123 B1 22.12.1982	Holmes et. al	ICI – Imperial Chemical Industries PLC
Essigsäureanhydrid als Extraktionsmittel	DD 229428 A1 06.11.1985	Schmidt, Biedermann, Schmiechen	Akademie der Wissenschaften der DDR
Verfahren zur Gewinnung von PHB aus getrockneter Bakterienbiomasse mit Azeotropen aus 1,2-Dichlorethan und Methanol oder Ethanol	DD 239609 A1 01.10.1986	Schmidt, Schmiechen et. al.	Akademie der Wissenschaften der DDR
Ethyllactat als Extraktionsmittel	DE 195 334 59 C1 28.11.1996	Sela, Metzner	Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
Methylacetat als Extraktionsmittel	DE 196 237 78 A1 18.12.1997	Metzner, Sela, Schaffer	Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
Mechanischer Zellaufschluss, Extraktionsmittel: Essigsäure	DE 197 127 02 A1 01.10.1998	Sembritzki, Sela, Metzner	Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
Halogen freie Lösungsmittel (Alkohole, Esther etc.) zur Gewinnung von Copolymeren	WO 98/46782 A1 22.10.1998	Kurdikar et. al	Monsanto Company
Gewinnung eines Homo- oder Copolymers mit 1-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)	DE 199 553 81 C1 22.02.2001	Schumann, Wendlandt	Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Enzymatisch-chemisches Verfahren (variierbar) zur Gewinnung von PHF bzw. deren Copolymeren (Dithionit-Salz, Wasserstoffperoxid, Chelatbildner, Tenside, Enzyme, Lysozyme)	DE 100 135 14 A1 27.09.2001	Schumann, Müller	Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Tabelle 19: Patentübersicht (Auszug): Gewinnung der PHB bzw. deren Copolymeren

	El. Leistung [kW]		Therm. Leistung [kW]		Biomasse	
Methanbereitstellung						
Biogasanlage CO ₂ -Wäsche + Kompression	Prozessenergie	197	Heizung	1.453		
	Kompressoren	150	Komp.abwärme	-79		
	Pumpen	37				
	sonstiges	16				
	Gesamt	203				
Fermentation					Restmethan in m ³ /h	526,35
1. Stufe	Pumpe	200	der Mikroorganismen	-1.172	mit einer Leistung in kW	5.263
			aus mech. Einspeisung	-146		
2. Stufe	Pumpen	200	der Mikroorganismen	-1.655		
			aus mech. Einspeisung	-207		
	Gesamt	400	Gesamt	-3.180		
BHKW	El. Output	-1.579	Therm. Output	-2.895		
Aufarbeitung	Zentrifuge	65	Sprühtrocknung	1.125	CTS in kg/h	87,75
	Sprühtrockner	80			entspricht Biogas in m ³ /h	43,875
	Gesamtsumme	945	Gesamtsumme	2.578		
		-1.579		-2.895		
	Überschuss	-634	Überschuss	-316		

Primärenergiebedarf [MJ/kg]			
Methanbereitstellung (MJ/kg CH ₄)	2,29		8,33
Methanbereitstellung (MJ/kg PHB)	5,74		20,82
Fermentation	14,45		
Aufarbeitung	5,24		40,66
Summe	25,43		61,47

Methanbereitstellung	28,55
Fermentation	14,45
Aufarbeitung	45,90
Gesamtsumme	86,90

Tabelle 20: Der Energiebilanz zugrunde liegenden Werte der Gesamtanlage in der Basisvariante

festgelegte Parameter		
1. Stufe		
Fermentervolumen	m ³	20
Produktivität	kg CTS/t/h	6,5
2. Stufe		
Fermentervolumen	m ³	20
Produktivität	kg PHB/t/h	4,1
CH ₄ -Gehalt Biogas	%	66
Auszehrgrad des CH ₄		0,40
Herstellkosten Biogas	DM/m ³	0,095
Extraktion		1
Aufbereitungsgrad	%	90
Rüstzeit	h	0

Tabelle 21: Überblick über das statische (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: festgelegte Parameter

Parameter	Dimension	Eingabe	Rechenwert	Dimension	
1. Stufe Biomasseanzucht					
Anzahl Fermenter		1			
Befüllgrad	%	90			
Dichte	kg/ m ³	750			
Fermentermasseneinhalt	t		13,5		
Durchflussrate	h ⁻¹	0,19			
CTS-Konzentration	kg CTS/ t		34,21		
Begasungsrate	m ³ /t/h	200			
Begasungsvolumen	m ³ /h		2700	m ³ /min	45,00
O ₂ -Verbrauch (stöchiometrisch)	kg O ₂ /kg CTS	3,338			
O ₂ -Menge	kg O ₂ /h		292,91	kg O ₂ /min	4,88
CH ₄ -Verbrauch (stöchiometrisch)	kg CH ₄ /kg CTS	1,167			
CH ₄ -Menge	kg CH ₄ /h		102,40	kg CH ₄ /min	1,71
CTS-Menge	kg CTS/h		87,75	kg CTS/min	1,46
2. Stufe Produktbildung					
Anzahl Fermenter		2			
Befüllgrad	%	90			
Dichte in Prod. -bildung	kg/ m ³	750			
Fermentermasseneinhalt	t		27		
Durchflussrate	h ⁻¹	0,095			
PHB-Konzentration	kg PHB/ t		43,16		
Begasungsrate	m ³ /t/h	170			
Begasungsvolumen	m ³ /h		4590	m ³ /min	76,50
O ₂ -Verbrauch (stöchiometrisch)	kg O ₂ /kg PHB	3,737			
O ₂ -Menge	kg O ₂ /h		413,69	kg O ₂ /min	6,89
CH ₄ -Verbrauch (stöchiometrisch)	kg CH ₄ /kg PHB	1,353			
CH ₄ -Menge	kg CH ₄ /h		149,78	kg CH ₄ /min	2,50
PHB-Rohmenge	kg PHB/h		110,7	kg PHB/min	1,85
BTS-Menge gesamt	kg BTS/h		198,45	kg BTS/min	3,31
PHB-Gehalt	%		55,78		
PHB-Menge nach Extraktion	kg PHB/h		99,63	kg PHB/min	1,66

Tabelle 22: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: festgelegte Parameter mit Berechnungen

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

Ergebnisse	Dimension	Eingabe	Rechenwert	Dimension	
O ₂ -Übergangsmenge gesamt (stöch.)	kg O ₂ /h		706,60		
Ausdehnungsgrad des O ₂		0,45			
Betriebszeit der Anlage	h / a		8760		
BTS-Menge im Jahr	t BTS/a		1738,422		
PHB-Menge im Jahr	t PHB/a		872,76		
PHB Ausbeute	g/l		32,32		
Abfallbiomasse	t BTS/a		865,66	kg BTS/h	98,82
Wärme/Energie					
Wärmemenge gesamt	kWh/h		2826,38		
Energiepreis	DM/kWh	0,16			
Energiekosten für TSF	DM/a		501.371,83		
Gaswäsche: Kompressoren, Pumpen, Gebläse (bei 98 % Auslastung)	kWh	1742714,4			
Energiekosten für Gaswäsche	€/a		282.319,73		
Biogasanlage Anschlussleistung	kWh	876.000			
Energiekosten für Biogasanlage	€/a		141.912,00		
Biogas					
Ausdehnungsgrad des CH ₄		0,40			
Biogasmenge 1. Stufe	m ³ /h		541,00		
Biogasmenge 2. Stufe	m ³ /h		791,27		
Begasungsrate 1. Stufe	m ³ /t/h		40,07		
Begasungsrate 2. Stufe	m ³ /t/h		29,31		
Biogasmenge gesamt	m ³ /h		1332,26	m ³ /d	31.974,31
Herstellkosten Biogas	€/m ³	0,095		m ³ /a	11.670.622
Kosten Biogas ges.	€/a		1.108.709,05		
durchschnittliche Biogasmenge 2. Stufe	m ³ /kg PHB		7,15		
durchschnittliche Biogasmenge 1. Stufe	m ³ /kg CTS		6,17		
Verstromungserlös	DM/kWh	0,2			
Verstromungsfaktor	kWh/m ³ Biogas	1,7			

Tabelle 23: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: Ergebnisse (Teil 1)

Ergebnisse	Dimension	Eingabe	Rechenwert	Dimension	
Gaswäsche					
Gaswäsche Biogas	DM/m ³	0,06	700.237,30		
Wasser					
Zulauf ges. 1.Stufe	m ³ /h		2,57		
Frischwasser 1. Stufe	m ³ /h		1,26		
Zulauf 2.Stufe	m ³ /h		2,57		
Frischwasser 2. Stufe	m ³ /h		0,00		
Frischwasserbedarf ges.	m ³ /h		1,26		
Mengenpreis	DM/m ³	3,05			
Wasserpreis ges.	DM/a		33.580,52		
Abwasser	m ³ /h		1,31		
Extraktion - Lösungsmittel					
Methanol	DM/a		661.720,13	2 stufig, 1:5, 15 % Lösungsmittelverlust	
Dichlorethan	DM/a		3.129.159,60	2 stufig, 1:10, 15 % Verlust	
Aceton (Fällung)	DM/a		335.701,92	1 stufig, 1:1, 15 % Verlust	

Tabelle 24: Fortsetzung Ergebnisse

Kostenzusammenstellung	Dimension	Eingabe	Rechenwert		
fixe Kosten			linear	degressiv	T€
Investitionen	TDM		31.385,90	31.710,56	16.213,35
davon Anlagen	TDM		27.079,30		13.845,42
Gebäude	TDM	0,146	4.631,26		2.367,93
Vorräte	TDM	0,05	109,09		55,78
Abschreibungen	TDM		1.492,90		763,31
Finanzierungskosten	TDM		795,49		406,73
Reparaturkosten/Unterhalt	TDM	0,03	951,32		486,40
variable Kosten					
Personal (4*3 Schichten+2 Normal)	TDM	75	1050,00		536,86
Energie	TDM/a		925,60		473,25
Wasser	TDM/a		33,58		17,17
Hilfsstoffe (für Extraktion)	TDM/a		4126,58		2.109,89
Biogasherstellung (Rohstoff)	TDM/a		1808,95		924,90
Gesamtkosten				%	
Abschreibungen	TDM		1.492,90	13,35	763,31
Finanzierung	TDM		795,49	7,11	406,73
Reparatur/Unterhalt	TDM		951,32	8,51	486,40
Personal	TDM		1.050,00	9,39	536,86
Energie/Wasser	TDM		959,18	8,58	490,42
Hilfsstoffe	TDM		4.126,58	36,90	2.109,89
Rohstoffe	TDM		1.808,95	16,17	924,90
Gesamtkosten	TDM		11.184,42	100	5.718,50

Tabelle 25: Auszug aus statischem (Excel)-Modell der Wirtschaftlichkeitsberechnung: Kostenzusammenstellung (Teil 1)

Einzelaufstellung der Kostenanteile		Rechenwert		T€
Abschreibungen	DM /kg PHB	1,71		0,87
Finanzierung	DM/kg PHB	0,91		0,47
Rep./Unterhalt	DM/kg PHB	1,09		0,56
Personal	DM/kg PHB	1,20		0,62
Energie/Wasser	DM/kg PHB	1,10		0,56
Rohstoffe	DM/kg PHB	2,07		1,06
Hilfsstoffe	DM/kg PHB	4,73		2,42
Herstellungskosten PHB		12,82		6,55
Verstromungseinnahmen	DM/kg PHB	2,73		1,39
Ausgaben	TDM	11.184,42		5.718,50
Einnahmen aus Verstromung	TDM	2.380,81		1.217,29
gepl. Umsatz/Erlös aus Verkauf	TDM	2.181,90		1.115,59
Gewinn/Verlust	TDM	-6.621,72		-3.385,63
Ammortisationszeit	A	14,5	6,9	
Rendite	%	6,88	14,39	

Tabelle 26 Fortsetzung Kostenzusammenstellung

Implementationsstudie zur biotechnologischen Produktion von Biopolymeren

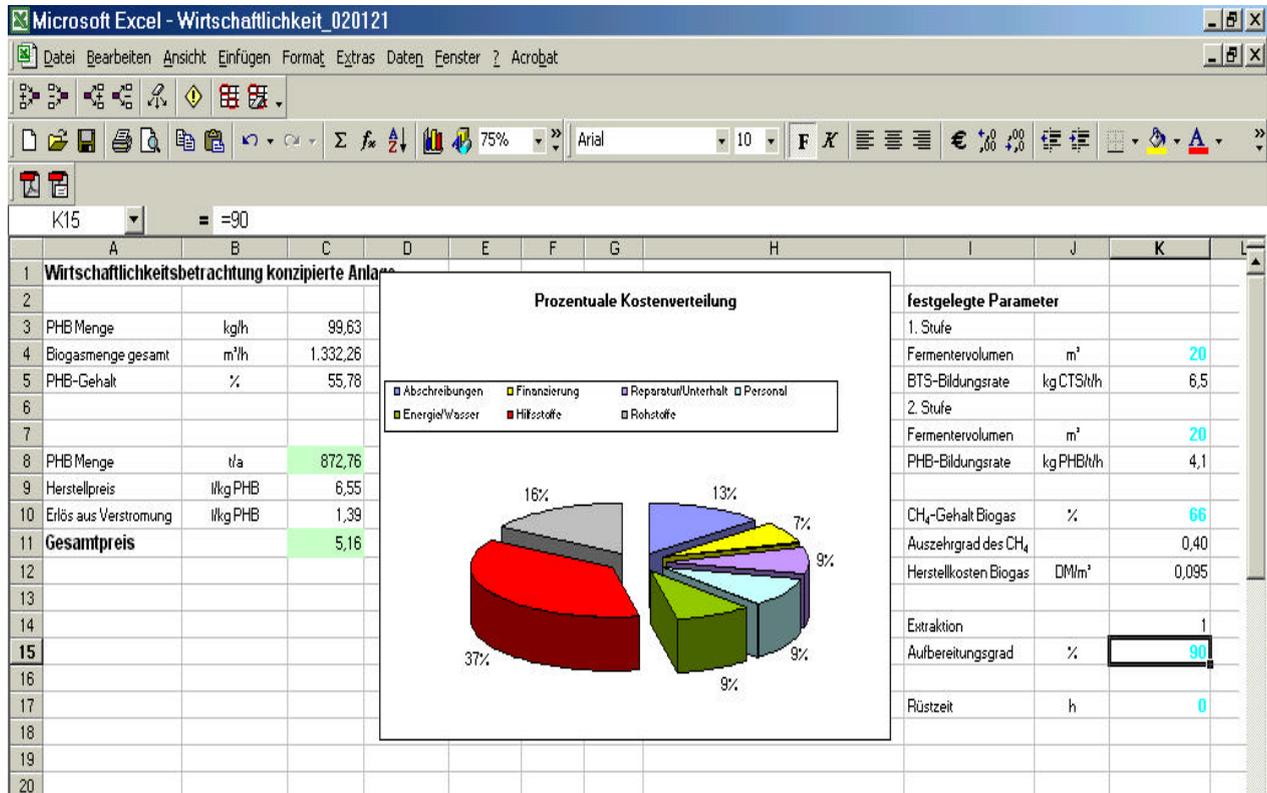


Abbildung 58: Auszug aus dem Excel-Modell

Zum Abschnitt „Aufarbeitung, Produktisolierung und Extraktion“

Zur Ableitung hydrodynamischer Grundgleichungen aus der kinetischen Boltzmann-Gleichung

Wie schon im Abschnitt „Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichung“²⁰⁵ als Modellgleichung“ ausgeführt wurde, lassen sich durch ein integrales Mittelungsverfahren aus der bekannten Boltzmann-Gleichung hydrodynamische Grundgleichungen als Bilanzgleichungen ableiten. Die Bilanzgleichungen nehmen eine sehr einfache Form an, wenn die zugehörigen physikalischen Größen A_i , z.B. die Masse eines Moleküls, die drei Komponenten des Schwerpunktimpulses der zusammenstoßenden Moleküle oder die gesamte kinetische Energie der stoßenden Teilchen, erhalten bleiben (Erhaltungssätze der Masse, des Impulses und der Energie).

Der Erhaltungssatz der Masse z.B. enthält die sogenannte „Kontinuitätsgleichung“ der Hydrodynamik.²⁰⁶ Sie ist die in makroskopischen Begriffen formulierte Bedingung für die

Erhaltung der Masse: $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$, wobei der Nabla-Operator $\vec{\nabla}$ und der Vektor der

Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} mit der Massendichte des Teilchengases ρ in dieser hydrodynamischen Gleichung verknüpft sind. Zu beachten ist allerdings, dass zuerst die

Verteilungsfunktion $f(\vec{r}, \dots, t)$ bestimmt, d.h. die Boltzmann-Gleichung gelöst werden muss.

Oft werden geeignete Näherungslösungen der Boltzmann-Gleichung, z.B. die Relaxationszeitnäherung, oder das elementare kinetische Teilchengasmodell mit der Berücksichtigung der Teilchenstöße (mittlere Stoßzeit) benutzt.

Fraktionale Diffusionsgleichungen für die anomale Diffusion

Die fraktionalen Diffusionsgleichungen beschreiben in besonders einfacher Weise die Phänomene der anomalen Diffusion. Sie stellen bei eindimensionaler Formulierung einen kontinuierlichen Übergang zwischen der Fickschen Diffusionsgleichung und der Wellengleichung dar, in dem die Ordnung der zeitlichen Differentiation kontinuierlich geändert wird. Zusätzlich zur o.g. Kontinuitätsgleichung benötigt man auch im

²⁰⁵ Eisenberg, W.: Verallgemeinerte Boltzmann-Gleichungen und die zellulären Automaten, in: Eisenberg, W. et al: Synergie, Syntropie, nichtlineare Systeme, Leipzig: Verl. Im Wiss.-Zentrum. H3. SoftComputing, 2000, S. 55

²⁰⁶ Reif, F.: Statistische Physik und Theorie der Wärme, Berlin, New York, de Gruyter, 1987, S. 624

eindimensionalen Fall eine konstitutive Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen Stromdichte $j(x,t)$ und Dichte $\mathbf{r}(x,t)$ herstellt. Das erste Ficksche Gesetz

$j(x,t) = -D \frac{\partial \mathbf{r}(x,t)}{\partial x}$ ist eine konstitutive Gleichung. Der „Diffusionskoeffizient“ D

($D \equiv \mathbf{I}$) ist dabei eine „Materialkonstante“, die sich mit den Abmessungen des Systems räumlich und mit chemischen Veränderungen zeitlich verändern kann.²⁰⁷ Durch Einsetzen des ersten Fickschen Gesetzes in die Kontinuitätsgleichung folgt das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial \mathbf{r}(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathbf{r}(x,t)}{\partial x^2}.$$

C. Cattaneo konnte 1948 die folgende Diffusionsgleichung für die normale Diffusion

molekularkinetisch ableiten: $\frac{\partial \mathbf{r}(x,t)}{\partial t} + \mathbf{t} \frac{\partial^2 \mathbf{r}(x,t)}{\partial t^2} - D \frac{\partial^2 \mathbf{r}(x,t)}{\partial x^2} = 0$.²⁰⁸ Die spezifische Zeit

\mathbf{t} berücksichtigt die Endlichkeit der charakteristischen Geschwindigkeit v bei der Diffusion.

Es gilt: $D = v^2 \mathbf{t}$. Cattaneo formulierte auch den Zusammenhang zur Boltzmannschen Stoßdynamik, wobei \mathbf{t} proportional zur endlichen Zeit zwischen zwei Stößen ist. Der Grenzübergang ($\mathbf{t} \rightarrow 0$ mit $D = \text{const.}$) liefert wieder die Ficksche Diffusionsgleichung. Zur Beschreibung der anomalen Diffusion wird eine modifizierte Ficksche Diffusionsgleichung

verwendet, z. B. die zeit-fractionale Diffusionsgleichung²⁰⁹: $\frac{\partial \mathbf{r}(x,t)}{\partial t} = D \mathbf{J}_{0,t}^{1-b} \left(\frac{\partial^2 \mathbf{r}(x,t)}{\partial x^2} \right)$,

wobei $\mathbf{J}_{a,x}^b(f(x)) = \left(\frac{d}{dx} \right)^b \frac{1}{\Gamma(\mathbf{h}-\mathbf{b})} \int_a^x \frac{f(y)}{(x-y)^{b-\mathbf{h}+1}} dy$ ist und $\mathbf{h} = \text{Re}(\mathbf{b}) + 1$ für $\text{Re}(\mathbf{b}) \geq 0$.

Für $\text{Re}(\mathbf{b}) < 0$ ist $\mathbf{h} = 0$.

Es gibt natürlich auch orts-fractionale und orts- und zeitfractionale Diffusionsgleichungen.²¹⁰

Mit einer fraktionalen Diffusionsgleichung lässt sich z.B. die gebremste Diffusion von Wasser in biologischen Systemen beschreiben.²¹¹

²⁰⁷ Südland, N.: Fraktionale Diffusionsgleichungen und Foxsche H-Funktionen mit Beispielen aus der Physik, Diss. der Univ. Ulm 2000, S.15ff.

²⁰⁸ Vgl. Südland, N.: a.a.O., S.17ff.

²⁰⁹ Vgl. Südland, N.: a.a.O., S.28ff.

²¹⁰ Vgl. Südland, N.: a.a.O., S.29ff.

²¹¹ Köpf, M., Corinth, C., Haferkamp, O., Nonnenmacher, T. F.: Anomalous diffusion of water in biological issues. Biophys. J., 70(6), 1996, S. 2950–2958,

Zum Stofftransport (Stoffübertragung)

Die Arten der Stoffübertragung in der Natur (z.B. Mikroorganismus) und der Industrie (Kühlturm, Extraktionsapparat) sind sehr verschieden. Trotzdem lassen sich grundlegende Arten des Stofftransports bei inhomogener systemarer Stoffverteilung unterscheiden: der molekulare (Ruhsystem, laminare Strömung), der turbulente (turbulente Strömung) und konvektive (Überlagerung von Strömungs- und Dichtefeld in der Strömung).²¹² Die Aufstellung des konvektiven Terms ist weitgehend identisch mit der Ableitung der Kontinuitätsgleichung.²¹³ Die Turbulenz ist ein Vielteilchentransporteffekt. Im Ruhsystem ist allein der molekularer Stofftransport möglich. Daher ist die gewählte Extraktionsmethode und der Extraktionsapparat mitbestimmend für den Stoffübergangskoeffizienten.

Zunächst sei festgestellt, dass die Art der Abhängigkeit des Koeffizienten von den physikalischen Größen experimentell ermittelt werden muss (nur Spezialfälle sind einfach lösbar). Der Stoffübergang des Polyesters lässt sich mit einem allgemeinen kinetischen Ansatz für die diffusive Stoffübertragung formulieren:

$$\frac{dm_{Pol,Zelle}(t)}{dt} = \mathbf{b} * A_{Zelle} (c_{Pol,Zelle}(t) - c_{Pol,Lösung}(t)).$$

Die Massenänderung des Polyesters in den Zellen ergibt sich als Produkt des Stoffübergangskoeffizienten, der Zellaußenflächen und der Differenz der Polyesterkonzentrationen in der Zelle und im Lösungsmittel.

Zur Ableitung der Nernstverteilung

Die Gleichgewichtsverteilung für niedrige Extraktstoffmengenanteile zwischen zwei Phasen, der Extrakt- und der Raffinatphase, x_E^E, x_E^R , lässt sich aus der Gleichheit der chemischen Potentiale²¹⁴ im Gleichgewicht der beiden Phasen ableiten: $\mathbf{m}^E = \mathbf{m}^R$. Daraus folgt: $\mathbf{m}^{*E} + RT \ln x_E^E = \mathbf{m}^{*R} + RT \ln x_E^R$ und die Nernstverteilung $x_E^E = K * x_E^R$.

Für konzentrierte Lösungen sind anstelle der Konzentrationen oder Stoffmengenanteile die Aktivitäten einzusetzen. Tritt Assoziation oder Dissoziation auf, dann ergeben sich

²¹² Bockhardt, H-D., Güntzschel, P., Pöetschukat, A.: Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure, Dtsch. Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 1997, S. 264ff.

²¹³ Jakubith, M.: Chemische Verfahrenstechnik. Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen. – Weinheim, New York, Basel, Cambridge, VCH, 1991, S.118

²¹⁴ Vgl. Jakubith, M.: a.a.O, S. 482

modifizierte Nernstverteilungen (siehe Tabelle unten).²¹⁵ Die einfache Nernstverteilung gilt für ideal verdünnte Fluide. In der Physik wird die Massendarstellung der Verteilung (siehe Extraktion) bevorzugt. Der Bezug zur Boltzmann-Verteilung ist auch hier offensichtlich. Die Verknüpfung der Stofftransportmodellierung mit der Nernstverteilung ist bei geeigneten Zeitkonstanten der Stofftransportarten möglich (siehe z.B. Stofftransport in Membransystemen).

Modifizierte Nernstverteilungen im Überblick

Extrakt in Raffinatphase gelöst	Extrakt in Extraktphase gelöst	Verteilungsgesetz
ohne Änderung	ohne Änderung	$\frac{x_E^R}{x_E^E} = K$
Dissoziation	ohne Änderung	$\frac{x_E^R(1-w)}{x_E^E} = K_D$
ohne Änderung	Assoziation	$\frac{x_E^R}{(x_E^E(1-w^*))^{\frac{1}{2}}} = K_A$
Dissoziation	Assoziation	$\frac{x_E^R(1-w)}{(x_E^E(1-w^*))^{\frac{1}{2}}} = K_{D,A}$

Die Größen w und w^* sind der Dissoziations- bzw. der Assoziationsgrad des Extraktes E.

Zum Stofftransport in Membransystemen²¹⁶

Die für die Extraktion bedeutsame Zellwanddynamik wird mitbestimmt durch den Stofftransport in Membransystemen. In einfachen Fällen kann der unter dem Einfluss eines Konzentrationsgefälles ablaufende Stofftransport durch eine Membran formal wie eine Diffusion behandelt werden. Die Anwendbarkeit der Diffusionsgesetze wird jedoch im

²¹⁵ Vgl. Jakubith, M.: a.a.O., S. 372

²¹⁶ Adam, G., Länger, P., Stark, G.: Physikalische Chemie und Biophysik. 3.A. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995, S. 302

Allgemeinen durch die komplexe stoffliche Beschaffenheit des Membransystems eingeschränkt. Das wichtigste Strukturelement der Biomembran ist die Lipidmatrix. Für lipidlösliche Stoffe können das 1. Ficksche Gesetz der Diffusion und das Verteilungsgesetz, z.B. die Nernstverteilung, der Stoffe zwischen zwei Phasen benutzt werden. Dieser „Bergabtransport“ im Konzentrationsgefälle wird als passiver Transport bezeichnet. Für einen „Bergauftransport“ gegen das Konzentrationsgefälle und damit gegen einen Gradienten des chemischen Potentials, ist ein zusätzlicher Energieaufwand (Stoffwechselenergie) notwendig. Diese Art des Transports, der aktive Transport, ist unerlässlich für zahlreiche lebenswichtige Vorgänge in zellulären Systemen. Bei der Diffusion von Ionen wird darüber hinaus elektrische Ladung transportiert, so dass auch ein Gradient des elektrischen Potentials überwunden werden muss.

Literatur

1. Aceñol, P. P.: Methode zur Durchführung betrieblicher Situationen, Effiziente Optimierung der diskreten Simulation, 1996,
2. Ackermann, C.: Recycling von Kunststoffabfällen aus langlebigen Gebrauchsgütern der Branchen Automobil- und Elektroindustrie, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co, Berlin 1996
3. Adam, G., Länger, P., Stark, G.: Physikalische Chemie und Biophysik, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1995
4. Asenjo, J. A., Suk, J. S.: Kinetics and models for the bioconversion of methane into intracellular polymer, Poly- β -Hydroxybutyrate (PHB), in: Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 15 (1985), S. 225 – 234
5. Babel, W., Ackermann, J.-U., Breuer, U.: Physiology, Regulation, and Limits of the Synthesis of Poly(3HB), in: Biopolyesters. With contributions by numerous experts (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology Vol. 71), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 2001
6. Babel, W., Riis, V., Hainich, E.: Mikrobielle Thermoplaste: Biosynthese, Eigenschaften und Anwendung, in: Plaste und Kautschuk, 37. Jahrgang, April 1990, Heft 4, S. 109 – 115
7. Babel, W.: Methanol als Substrat für biotechnische Prozesse, URANIA (Gesellschaft zur Verbreitung wissenschaftlicher Kenntnisse), DDR 1985
8. Baehr, H. D.: Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen, Berlin, Heidelberg, New York, London, Mailand, Paris, Springer Verlag, 2000
9. Baudisch, I., Thieroff, Ch., Krajewski, P.: Spritzgießen biologisch abbaubarer Werkstoffe. Seminarunterlagen, Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Oktober 2001
10. Baudisch, I.: Einführung in die Thematik biologisch abbaubare Werkstoffe, Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Skripten zum Seminar Spritzgießen biologisch abbaubarer Werkstoffe 11.10.2001
11. Becker, G.W., Braun, D.: Kunststoff-Handbuch 2/1 Polyvinylchlorid. Carl Hanser Verlag, München Wien 1986
12. Biedermann, J.: Züchtung und Optimierung von *Pseudomonas spec.* 2nIII zur Trinkwassernitrifikation, Diss. Universität Hohenheim, 1994
13. Bisswanger, H.: Enzymkinetik. Theorie und Methoden, Wiley-VCH, 2000

14. Blumenauer, H., Pusch, G.: Technische Bruchmechanik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart, 1993
15. BMWV (Hrsg.), Herstellung von Biokunststoffen auf der Basis landwirtschaftlicher Rohstoffe, Wien 1998
16. Bockhardt, H.-D., Güntzschel, P., Poetschukat, A.: Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 1997
17. Böhm, C.: Untersuchung von Polyvinylchlorid und Polyhydroxybuttersäure als Matrixbildner für peroral applizierbare Arzneiformen mit gesteuerter Arzneistofffreisetzung, Halle/Saale: Diss., 1990
18. Borchering, A.: Verfahrensentwicklung zur Herstellung von Pflanzenproteinfraktionen mit thermoplastischen Eigenschaften zur Verwendung als Grundstoffe für technische Polymere, Fraunhofer Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München 1996
19. Bossel, H.: Modellbildung und Simulation. Konzepte, Verfahren und Modelle zum Verhalten dynamischer Systeme; ein Lehr- und Arbeitsbuch mit Simulationssoftware, Braunschweig, Wiesbaden 1992
20. Brauer, H. (Hrsg.): Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik, Band 2: Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Berlin: Springer, 1996
21. Brelloch, A., Schmolke, A., Wolff, H.: Substitution chemisch-technischer Prozesse durch biotechnische Verfahren am Beispiel ausgewählter Grund- und Feinchemikalien, Forschungsbericht 298 67 411, Texte 16/01, Umweltbundesamt Berlin, 2001
22. Breuer, U.: *Methylobacterium rhodesianum* als Produzent von Polyhydroxybuttersäure (PHB) und Exopolysacchariden (EPS), Universität Leipzig, 1997
23. Briese, B. H.: Charakterisierung der Poly-(3-Hydrobutyrat)-Depolymerase A aus *Pseudomonas lemoignei*, Diss. Georg-August-Universität Göttingen, 1997
24. Carlowitz, B.: Kunststofftabellen, Carl Hanser Verlag, München Wien 1995
25. Choi, J., Lee S. Y.: Factors affecting the economics of polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation, In: Appl Microbiol Biotechnology (1999) 51, S. 13-21
26. Choi, J., Lee, S. Y.: Efficient and economical recovery of Poly(3-Hydrobutyrate) from recombinant *Escherichia coli* by simple digestion with chemicals, in: Biotechnology and Bioengineering, Vol. 62, No. 5, March 5, 1999, S. 546 – 553

27. Choi, J., Lee, S. Y.: Process analysis and economic evaluation for Poly(3-hydroxybutyrate) production by fermentation, in: Bioprocess Engineering 17, 1997, S. 335-342
28. Christiansen, D.-T.: Mikrobielle Kinetik der Polyhydroxyfettsäuresynthese, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2000
29. Cubasch, U., Kasang, D.: Anthropogener Klimawandel, Justus Perthes Verlag Gotha GmbH 2000
30. Cypionka, H.: Grundlagen der Mikrobiologie, Berlin: Springer, 1999
31. DD 239609 A1, 26.07.1985, Verfahren zur Gewinnung von Poly- β -hydroxybuttersäure aus getrockneten Bakterientrockenmassen, Schmidt, J., Schmiechen, H., Rehm, H., Trennert, M., Akademie der Wissenschaften der DDR
32. DE 19619084 C2, 6.11.1997, Verfahren zur Herstellung von Poly- β -hydroxybuttersäure und Copolymeren, Wendlandt, K.-D., Jechorek, M., Stottmeister, U., Helm, J., Rogge, G., Knaak, E., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
33. DE 19623778 A1, 18.12.1997, Verfahren zur Gewinnung von Polyhydroxyalkansäuren, Metzner, K., Sela, M., Schaffer, J., Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
34. DE 19712702 A1, 01.10.1998, Verfahren zur Gewinnung von Polyhydroxyalkanoaten, Sembritzki, T., Sela, M., Metzner, K., Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH
35. DE 19721243 C2, 19.11.1998, Verfahren und Anlage zur effizienten energetischen und stofflichen Nutzung von Biogas, Bäzold, D., Kretschmer, A., Menschel, C., Panning, F., Scharr, S., Wendlandt, K.-D., Jechorek, M., Stottmeister, U., Münker, T., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Energy of Nature – Projektgesellschaft für umwelttechnische Anlagensysteme Leipzig mbH
36. DE 19955381 C1, 22.02.2001, Verfahren zur Gewinnung eines Homo- oder Copolymers einer Poly- β -hydroxyalkansäure (PHA) aus Biomasse, Schumann, D., Wendlandt, K.-D., UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
37. Durner, R., Zinn, M., Withold, B., Egli, E.: Accumulation of poly[(R)-3-hydroxyalkanoates] in *Pseudomonas oleovorans* during growth in batch and chemostat culture with different carbon sources, in: Biotechnology and Bioengineering, Vol. 72, No. 3, Februar 5, 2001, S. 278 – 288
38. eco Naturgas GmbH: Angebot vom 18.11.01

39. Eisenberg, W. et al.: Synergie, Syntropie, nichtlineare Systeme, H3 – Leipzig: Verl. Im Wiss.-Zentrum. H. 3. SoftComputing. – 2000
40. EP 46 335, 24.02.1982, Extraction of poly(beta-hydroxybutyric-acid), Holmes, P. A., Jones, E., Imperial Chemical Industries PLC
41. Förstner, U.: Umweltschutztechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1995
42. Gerngross, T. U., Slater, S. C.: How green are plastics?, in: Scientific American, August 2000, S. 24-29
43. Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz – KrW-/AbfG) vom 27.09.1994
44. Glick, B. R., Pasternack, J. J.: Großtechnische Proteinproduktion mit gentechnisch veränderten Mikroorganismen, Molekulare Biotechnologie, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford, 1995
45. Gorenflo, V.: Entwicklung und Optimierung eines Produktionsverfahrens zur Herstellung neuartiger 4HV-haltiger Biopolyester im Pilotmaßstab, Dissertation, Westfälische W.-Münster-Universität, Shaker Verlag, Aachen, 2000
46. Grossmann, W. D., Eisenberg, W., Meiß, K.-M., Multhaup, T. (Hrsg.): Nachhaltigkeit, Peter Lang GmbH, Europäischer Verlag der Wissenschaften, Frankfurt am Main, 1999
47. Hänggi, Fa. Biomer, Schreiben vom 27.02.2001
48. Hänggi, U. J.: Requirements on bacterial polyesters as future substitute for conventional plastics for consumer goods, in: FEMS Microbiological Reviews 16 (1995), S. 213 - 220
49. Harting, Th.: Wirtschaftlichkeit der Herstellung von kompostierbaren Kunststoffgranulaten auf der Basis agrarischer Rohstoffe, Peter-Lang-Verlag, 1998, Europäische Hochschulschriften
50. Hartley, P.: Abbaubare Polymere aus dem Fermenter, in: BioEngineering 3, 1987, S. 66-68
51. Hauer, E.: Aufarbeitung von Bioprodukten durch Extraktion, Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, Dissertation, Oktober 1992

52. Hazenberg, W., Withold, B.: Efficient production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoates) from octane by *Pseudomonas oleovorans*: economic considerations, in: Appl Microbiol. Biotchnol. (1997) 48, S. 588 - 596
53. Heyde, M.: Ecological considerations on the use and production of biosynthetic biodegradable polymers, in: Polymer Degradation and Stability 59, 1998, S. 3-6
54. Heyer, J.: Der Kreislauf des Methan, Akademie-Verlag Berlin, 1990
55. Hillier, F., Liebermann, G.: Operations Research, München, Wien, 1988
56. Hirschberg, H.-G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit, Berlin: Springer, 1999
57. Holmes, P.A.: Biologisch abbaubarer thermoplastischer Kunststoff. In: Gummi Fasern Kunststoffe 7, 1987, 40, S. 377-381
58. Hopp, V.: Stoff- und Energieumsatz. Praktische Chemie für Ingenieure, VCH-Wiley, 1997
59. Hustede, E.: Speicherung von Polyhydroxyfettsäuren in schwefelfreien Purpurbakterien: Charakterisierung der Polymere und der PHB-Synthase-Gene sowie Beziehung zur Photoproduktion von Wasserstoff, Göttingen: Unitext-Verlag, 1992
60. Ishizaki, A., Tanaka, K., Taga, N.: Microbial production of poly-D-3-hydroxybutyrate from CO₂, in: Appl Microbiol Biotechnol 2001, 57, S. 6-12
61. Jäckel, K., et al, Situation und Tendenzen der Biogaserzeugung in Sachsen, Brandenburg und Thüringen, Tagungsband Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Freiberg 9/01
62. Jackson, A.T: Verfahrenstechnik in der Biotechnologie, Berlin: Springer, 1993
63. Jagusch, L., Schönherr, W.: Das Tauchstrahlbegasungsverfahren, ein ökonomisches Verfahren mit vielen Einsatzmöglichkeiten, in: Chem. Technik, 24, 1972, S. 68 – 72
64. Jakubith, M.: Chemische Verfahrenstechnik. Einführung in die Reaktionstechnik und Grundoperationen., VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991
65. Jakubith, M.: Grundoperationen und chemische Reaktionskinetik, Wiley VCH 1998
66. Kalbe, J., Koch, R.: Kriterien für biologisch abbaubare Kunststoffe. In: Spektrum der Wissenschaft, Digest 1/2000, Moderne Chemie II, S. 84 – 87

67. Kopf, N.: Kunststoffe aus nachwachsenden Rohstoffen – Polyhydroxybutyrat- und Stärke Kunststoffe – Abschätzungen zum kumulierten Energieaufwand und zu CO₂-Emissionen, Universität Karlsruhe (TH), 1998
68. Kopp, Ch: Herstellung und Charakterisierung von bastverstärktem Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat), Berlin: Diss., 1998
69. Korn, M.: Nachwachsende und bioabbaubare Materialien im Verpackungsbereich, Verlag Roman Kovar, München 1993
70. Kostka, S.: Umweltmanagementsysteme in der chemischen Industrie: Wege zum produktionsintegrierten Umweltschutz, Berlin, Heidelberg, 1997
71. Krischer, O., Kast, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, In: Trocknungstechnik, Erster Band, Springer-Verlag, J. A., Berlin, Budapest, 1992
72. Kuchling, H: Tabellenbuch d. Physik, Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag München Wien, 2001
73. Leaf, T. A., Science, F.: Metabolic modeling of Polyhydroxybutyrate biosynthesis, in: Biotechnology and Bioengineering, Vol. 57, No. 5, March 5, 1998, S. 557 - 570
74. Lebensräume, Magazin UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Ausgabe 2, Juni 1998
75. Lee, S. Y., Choi, J., Wong, H. H.: Recent advances in polyhydroxyalkanoate production by bacterial fermentation: mini review, in: International Journal of Biological Macromolecules 25 (1999), S. 31 - 36
76. Lee, S. Y., Choi, J.: Effect of fermentation performance on the economics of poly (3-hydroxybutyrate) production by *Alcaligenes latus*, in: Polymer Degradation and Stability 59 (1998), S. 387 – 393
77. Lee, S. Y.: Plastics bacteria? Progress and prospect for polyhydroxyalkanoate production in bacteria, in: Trends Biotechnology, November 1996 (Vol. 14), S. 431 – 438
78. Lindner, Compopure Stärke AG, 10.05.2001
79. Lotter, S., Stegmann, R.: Verfahren zur anaeroben Behandlung organischer Siedlungsabfälle, S. 215-228, in: Thomé-Kozmiensky, K. J.: Biogas Anaerobtechnik in der Abfallwirtschaft, EF-Verlag für Energie- und Umweltschutz GmbH, Berlin, 1989
80. Luck, T., Mäurer, A., Menner, M., Starnecker, A., Spitzer, B., Utz, H.: Feasibility-Studie zur Abschätzung des Marktpotentials neuer Polyhydroxyfettsäuren (PHF), Fraunhofer

- Institut für Lebensmitteltechnologie und Verpackung, Abschlussbericht FKZ: 0310571-5, München, 1996
81. Luck, T.: Feasibility-Studie Polyhydroxyfettsäuren – Kurzdarstellung der Ergebnisse, Fraunhofer Institut Lebensmitteltechnologie und Verpackung, München, 1996
 82. Ludwig, A: Synthese und Untersuchung von funktionalisierten Poly-3-hydroxycarbonsäuren als biologisch abbaubare Kunststoffe, Ulm: Diss. 1995
 83. Malmcrona-Friberg, K.: Tunlid, A.; Marden, P; Kjelleberg, St.; Odham, G., Chemical changes in cell envelope and poly- β -hydroxybutyrate during short term starvation of a marine bacterial isolate, in: Archives of Microbiologie, Vol. 144, No. 4, May 1986, S. 340 – 345
 84. Marr, R.: Extraktion von Poly-HB, Fax vom Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, September 2001
 85. Meiß, K.-M.: Ein Simulationsmodell zur Beurteilung der ökonomisch-ökologischen Umweltverträglichkeit landwirtschaftlicher Betriebe (anhand von regionalen und einzelbetrieblichen Beispielen), Aachen, Shaker Verlag, 1996
 86. Meiß, K.-M.: Simulationsmodelle zur Optimierung der Polyhydroxybuttersäure-Synthese (Biopolymere) mit methanotrophen Bakterien, In: Biosystemtechnik, Kaden, H. (Hrsg.), Innovationsforum Waldheim, 2002, S. 21 - 27
 87. Ministerium für Landwirtschaft, Umweltschutz und Raumordnung des Landes Brandenburg (Hrsg.): Biogas in der Landwirtschaft, Potsdam, 2000
 88. Monsanto Agrar Deutschland GmbH, Schreiben vom 30.05.2001
 89. Müller, R.-J.: Bioabbaubare Kunststoffe – High-Tech Materialien im Einklang mit der Natur?, In: Umwelttechnik Forum 11.Jg., 3/96
 90. Muttzall, K.: Einführung in die Fermentationstechnik, Behr's Verlag, Hamburg 1993
 91. Neuschulz, M.: Ein Simulationsmodell zur Darstellung der Polyhydroxybuttersäure-Synthese mit methanotrophen Bakterien, Hochschule Mittweida, Fachbereich Mathematik/Physik/Informatik, Diplomarbeit 2001
 92. Pedros-Alio, C., Mas, J.; Guerrero, R.: The influence of poly- β -hydroxybutyrate accumulation on cell volume and buoyant density in *Alcaligenes eutrophus*, in: Archives of Microbiologie, Vol. 143, No. 2, November 1985, S. 178 – 184
 93. Pfeil, A.: Biologisch abbaubare Kunststoffe, Renningen-Malmsheim: Expert-Verlag, 1994

94. Pöhland, H.-D., Hühn, H.-J., Klarmann, H., Prause, M., Soyez, K.: High Performance Bacterial Fermentation Process with two Gaseous Substrates, in: Acta Biotechnol. 12, 1992, S. 17 – 25
95. Poirier, Y., Nawrath, Ch., Somerville, Ch.: Production of Polyhydroxyalkanoates, a Family of Biodegradable Plastics and Elastomers, in Bacteria and Plants, in: Biotechnology Vol 13, February 1995, S. 142-150
96. Präve, P., Faust, U., Sittig, W., Sukatsch, D. A.: Handbuch der Biotechnologie, R. Oldenbourg Verlag München Wien 1994
97. Pries, A.: Untersuchung zur Regulation der PHF-Akkumulation, der Mobilisation und zur Granulum-Morphologie in *Alcaligenes eutrophus*, Göttingen: Diss. 1992
98. Primrose, S. B.: Biotechnologie: Grundlagen, Anwendungen, Perspektiven, Spektrum der Wissenschaft, Heidelberg, 1990
99. Primrose, S.B.: Großtechnische Mikrobenezucht, Biotechnologie, Grundlagen, Anwendungen, Perspektiven. Heidelberg: Spektrum der Wissenschaft, 1999
100. Pritsker, A. Alan B.: Introduction to Simulation and Slam II, New York: Systems Publishing Corporation, 1986
101. Pritsker, A. Alan B.; Sigal C.E.; Jack, R.D., Papers: Experiences, Perspectives, 1989
102. Pritsker, A., O'Reilly, J., LaVal, D.: Simulation with Visual SLAM and AweSim, John Wiley & Sons, New York, 1997
103. Rieser, M.: Grundlagen und Berechnungsmethoden der thermischen Trenntechnik: Extraktion, Technische Universität Graz, Diplomarbeit, September 96
104. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (Hrsg.): 2. Sächsische Biogastagung, 28. September 2000
105. Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft, Bereich Leipzig: Liste mit Betreibern von Biogasanlagen, 10.10.2001
106. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft: Kursbuch Umwelt „Ökologie und Landwirtschaft im Spannungsfeld“, Dezember 2000
107. Schindler, J.: Die Synthese von Poly- β -hydroxybuttersäure durch *Hydrogenomonas* H 16: Die zu β -Hydroxybutyryl-Coenzym A führenden Reaktionsschritte, Archiv für Mikrobiologie, Band 49, 1964, S. 236 – 255

108. Schlee, D., Kleber, H.-P., Hrsg.: Biotechnologie, Teil II, in: Wörterbücher der Biologie, Gustav Fischer Verlag Jena, 1991
109. Schlünder, E. U., Thurner, F.: Destillation, Absorption, Extraktion. – Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1995
110. Schlünder, E. U.: Einführung in die Stoffübertragung, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1984
111. Schröter, W., Lautenschläger, K.-H., Bibrack, H., Schnabel, A.: Chemie, VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1986
112. Schumann, D., Müller, R. A., Münker, T.: Optimierung der Aufarbeitung von PHB/PHA-Biomassen, Umweltbiotechnologisches Zentrum, 01.07.1997 bis 31.12.1999, Teilprojekt III zum Forschungsbericht Biotechnologische Herstellung von Polymeren mit spezifischen Werkstoffeigenschaften
113. Sinclair, C. B., Kristiansen B., Bu'Lock, J. D.: Fermentationsprozesse, Kinetik und Modelling, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1993
114. Sir Napier Shaw in: Odum, E. P.: Grundlagen der Ökologie, Bd. 1, Stuttgart, New York, 1980
115. Sommer, K., Wünsch, K.-H., Zettler, M.: Wissensspeicher Chemie, Volk und Wissen Verlag GmbH Berlin, 1996
116. Staniszewski, Michael, Über die Eignung von Poly-(3-Hydroxybuttersäure-co-3-Hydroxyvaleriansäure)-Copolymeren als Kohlenstoffquelle und Besiedlungsoberfläche beim Einsatz in Fettreaktoren bei der mikrobiellen Trinkwasseraufbereitung, Grauer, Stuttgart 1999
117. Starnecker, A., Menner, M., Spitzer, B., Luck, T.: Bioabbaubare Kunststoffe, In: EP 9/94
118. Starnecker, A., Menner, M.: Kinetics of aerobic microbial degradation of aliphatic polyesters, In: DECHEMA Vol. 133, VCH Verlagsgesellschaft 1996
119. Statistisches Jahrbuch für die BRD, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden 1999
120. Stegmann, A.: Erarbeitung eines Kombinationsverfahrens aus Biotransformation und Hochdruckextraktion zur Gewinnung des Vanille Aromas, Diss. TU Berlin, 1955
121. Steinbüchel, A., Fuchtenbusch, B.: Bacterial and other biological systems for polyester production, in: TIBTECH Oktober 1998, Vol 16, S. 419-427

122. Steinbüchel, A.: Thermoplastisch verformbare und biologisch abbaubare Polyester aus Bakterien: geeignete Werkstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen, in: Chemie in Labor und Biochemie, 44. Jahrgang, 1993, S. 378 – 384
123. Stottmeister, et al.: Abschlussbericht zum Forschungsprojekt (Zusammenfassung): Biotechnologische Herstellung von Polymeren mit spezifischen Werkstoffeigenschaften, UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, 01.07.1997-31.12.1999
124. Südland, N.: Fraktionale Diffusionsgleichungen und Foxsche H-Funktionen mit Beispielen aus der Physik, Dissertation der Universität Ulm, 2000
125. Syrjakow, M.: Verfahren zur effizienten Parameteroptimierung von Simulationsmodellen, Aachen, Shaker Verlag, 1997
126. Tänzer, W.: Biologisch abbaubare Polymere, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart, 2000
127. Thieroff, Ch.: “Biopolymere” - Eigenschaften und Anwendungen, Kunststoff-Zentrum in Leipzig gGmbH, Seminarunterlagen, 11.10.2001
128. Tratz, W.: Untersuchungen zur Steigerung der wertstoffspezifischen Selektivität bei der Hochdruckextraktion von Arzneipflanzen, Dissertation der TU Erlangen-Nürnberg, 1999
129. TU Bergakademie Freiberg (Hrsg.): 7. Internationale Fachtagung 2001, Energetische Nutzung nachwachsender Rohstoffe, Tagungsband 6./7.September 2001
130. UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH: Lebensräume, Ausgabe 2, Juni 1998
131. Verband kunststofferzeugende Industrie e.V., Kunststoff kann man wiederverwerten, Teil 1: werkstoffliche, rohstoffliche und energetische Verwertungswege, 1998
132. Verband kunststofferzeugende Industrie e.V., Kunststoff kann man wiederverwerten, Teil 2: Ökologie und Ökonomie, 1999
133. Verband Kunststofferzeugende Industrie e.V.: Die Zukunft hat einen Namen: das Zeitalter der Polymere, August 2000
134. Vojta, G., Vojta, M.: Teubner-Taschenbuch der statistischen Physik, B. G. Teubner , Stuttgart, Leipzig, 2000
135. Völker, M.: Kreislaufwirtschaft in der Automobilindustrie: Institutionelle Struktur und industrielle Organisation, Diss. Julius-Maximilian-Universität Würzburg, 1999

136. Wendlandt, K. D., Jechorek, M., Helm, J.: Erarbeitung von Verfahrensgrundlagen zur Synthese von Polyhydroxyalkansäuren, speziell PHB, auf der Basis von Methan. Abschlussbericht Teil 4 zum Verbundprojekt „Synthese und Abbau von Biopolymeren“. Bundesministerium für Bildung und Forschung, Förderkennzeichen 0310575. 1996, 11/94 – 04/96
137. Westermann, K. (Hrsg.): Verpackung aus nachwachsenden Rohstoffen, Vogel, Würzburg 1994
138. Witte, Th.; Claus, Th.; Helling, C.: Simulation von Produktionssystemen mit SLAM, Bonn: Addison-Wesley-Publishing Company, 1994
139. Wittenberger, W., Fritz, W.: Physikalisch-chemisches Rechnen mit einer Einführung in die höhere Mathematik, Springer-Verlag, Wien, New York, 1991
140. Wobken, W. (Hrsg.): Kunststoff-Lexikon, München Wien, Hanser, 1998

Internetadressen

http://rzinet.gbf-braunschweig.de/erge.../deutsch/sektion_c/c4/c4-2deutsch.html

<http://www.biomasse-info.net/index2.htm>

www.angelfire.com/ne/mazin/degradable.html

www.biomer.de

www.bmu.gv.at/luft/luftreinhaltung/kapitel_09.html

www.buwal.ch/klima/d/klimaproblematik_01.htm

www.cargill.com/today/releases/011100.htm

www.ecbag.de

www.energie-umwelt.de

www.fnr.de/de/nr/nrprdgr0.htm

www.gruener-punkt.de

www.hunold-knoop.de/kunststoffarten.htm

www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/STAERKE/baw.htm

www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/STAERKE/baw.htm

www.inaro.de/Deutsch/ROHSTOFF/industrie/STAERKE/carmen.htm

www.kern-gmbh.de

www.rediff.com

www.statistik-bund.de/presse/deutsch/pm/p0371112.htm

www.statistik-bund.de/presse/deutsch/pm/p0422052.htm

www.ufz.de/%28de%29/stab/oea/presse/plastik.html

www.umweltbundesamt.de

www.vke.de