Evaluation von Herstellprozessen alternativer Kraftstoffe durch mikrobielle Photosynthese

Eine techno-ökonomische Betrachtung

Der Fakultät für Biologie der Universität Bielefeld zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) vorgelegte Dissertation

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Olaf Kruse

Vorgelegt von Dipl.-Ing. Gesa Ulrike Dorit Lippky aus Aurich

August 2017

Veröffentlichungen über den Inhalt der Arbeit sind nur mit schriftlicher Genehmigung der Volkswagen AG zugelassen.

Die Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Dissertation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen AG.

Kurzfassung

Mit Abnahme der fossilen Reserven steigt der Bedarf an erneuerbaren Energieträgern insbesondere für die Automobilindustrie. Die mikrobielle Photosynthese ermöglicht die Produktion sowohl von flüssigen als auch von gasförmigen biogenen Kraftstoffen, die mit den gebräuchlichen Verbrennungsmotoren und der heutigen Versorgungsinfrastruktur (Tankstellen, Pipelines) weitestgehend kompatibel sind. In dieser Arbeit werden verschiedene Herstellprozesse biogener Kraftstoffe mit Fokus auf die mikrobielle Photosynthese in ein techno-ökonomisches Modell integriert und im Hinblick auf ökologische, technologische und ökonomische Parameter analysiert und verglichen.

Betrachtet wird die Produktion von Biokraftstoffen der Generation 1 (Zuckerdicksaft, Getreide & Rapsöl) bis hin zu Generation 4 (biomassefrei, direkte Kraftstoffproduktion mit Cyanobakterien). Die Prozessbetrachtung der Generation 1 & 2 dient dabei zur Validierung des Modells im Vergleich zu aktuellen Marktpreisen, da diese alternativen Kraftstoffe (Biodiesel, Bioethanol und HVO (engl. Hydrotreated Vegetable Oil = wasserstoffbehandelte Pflanzenöle)) schon am Markt verfügbar sind. Insgesamt werden 10 Kraftstoffproduktionsprozesse gegenüber gestellt, wobei für die mikrobielle Photosynthese zum einen zwei Produktionsweg von Ethanol über Cyanobakterien sowie vier Pfade zu biogenem Diesel über Algenbiomasse betrachtet werden. Das erzeugte Modell ist jedoch in der Lage durch Variation der Prozessschritte und der Produktionsparameter weitere Produktionspfade darzustellen.

Die Berechnung der Investitionskosten der Anlagen zeigt, dass für die Produktion von 200.000 t/a Kraftstoff wie erwartet die Kosten der für die Produktion der klassischen Biokraftstoffe aus Zuckerdicksaft, Getreide und Rapsöl deutlich geringer ausfallen als für Algenkraftstoffe was u.a. auf die höheren Kosten für die Aufstellung der Kultivierungssysteme zurückzuführen ist. Die Kraftstoffkosten für die geschlossenen Systeme belaufen sich bei den getroffenen Annahmen für Ethanol auf ca. 4,20 - 4,77 EUR/t_{OE} bzw. 2,26 - 2,57 EUR/L, während die auf Algenbiomasse beruhenden Prozesse Kraftstoffkosten zwischen 3,01 - 17,71 EUR/t_{OE} bzw. 2,32 - 13,33 EUR/L (Biodiesel über Umesterung und über hydrothermale Verflüssigung) verursachen. Zu beachten ist dabei, dass sowohl die Investitions- als auch die Produktionskosten stark von den gewählten Prozessparametern und den Kosten für Rohstoff- und Betriebsstoffe abhängen. Auch die Einrechnung vom Erlös erzeugter Nebenprodukte kann die Kosten drastisch senken.

Im Zuge dieser Arbeit werden die Abhängigkeiten und Einflüsse der verschiedenen ökologischen und verfahrenstechnischen Parameter auf den Prozess und die Ökonomie identifiziert, analysiert und im erstellten Modell berücksichtigt. Diese Dissertation soll damit einen schnellen und einfachen Vergleich neuer Prozesse zur Erzeugung von biogenem Kraftstoffen und der Einordnung gegenüber im Markt integrierter, alternativer Kraftstoffe ermöglichen. Dafür sind verschiedene Prozessschritte zur Erzeugung von verschiedensten alternativen Kraftstoffen von Generation 1 bis Generation 4 im Modell integriert und erlauben eine einfache Variation verschiedener Prozessparameter. Des Weiteren soll das Verständnis für Prozess, Ökonomie und Ökologie von verschiedenen Kraftstoffen auf Grundlage mikrobieller Photosynthese gegeben werden.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die folgende Dissertation "Evaluation von Herstellprozessen alternativer Kraftstoffe durch mikrobielle Photosynthese" selbstständig angefertigt habe, keine Textbausteine von Dritten oder eigener Prüfungsarbetein ohne Kennzeichnung übernommen und alle von mir benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe.

Ort, Datum

Gesa Lippky

Gedruckt auf alterungsbeständigem Papier $^{\circ\circ}$ ISO 9706

Inhaltsverzeichnis

Ku	rzfass	sung		iii
Ab	bildu	ngsverze	eichnis	ix
Ta	beller	iverzeic	hnis	xi
Sy	mbolv	verzeich	nis	xv
Ab	kürzu	Ingsverz	eichnis	xvii
1	Einle 1.1 1.2	eitung Zielse Aufba	tzung	$egin{array}{c} 1 \\ 3 \\ 4 \end{array}$
2	Biolo2.12.2	Degie - S Oxyge 2.1.1 2.1.2 2.1.3 2.1.4 Stoffw 2.2.1 2.2.2 2.2.3 2.2.4 2.2.5 2.2.6 2.2.7	tand des Wissens und der Technik ene Photosynthese - Einlagerung von Energie und CO_2 Photosynthetische Prokaryoten	9 9 10 12 13 18 27 27 29 30 33 36 36 36 37
3	Stan 3.1	d des V Konst 3.1.1 3.1.2 3.1.3 3.1.4 3.1.5	Vissens und der Technik - Verfahrenstechnik ruktionsmerkmale der Reaktorsysteme	 39 42 43 44 45 45 47

		3.1.6	Energie				51
			3.1.6.1	Begasung und Durchmischung			52
			3.1.6.2	Wärmemanagement			54
		3.1.7	Bewertu	ngskriterien der Reaktorleistung			56
	3.2	Downs	streampro	zess			58
		3.2.1	Abtrenn	ung direkter Produkte			59
		3.2.2	Biomasse	e Ernte			61
			3.2.2.1	Schwerkraftsedimentation			63
			3.2.2.2	Flokkulation			63
			3.2.2.3	Flotation			65
			3.2.2.4	Zentrifugation			65
			3.2.2.5	Filtration			66
			3.2.2.6	Elektrische Verfahren			66
			3.2.2.7	Vergleich der Verfahren zur Ernte der Biomasse			67
		3.2.3	Weiterve	rarbeitung der Biomasse			68
4	Moto	orische I	Eignung al	s Kraftstoff - Vergleich biogener Kraftstoffe			73
_	äı						
5	Okor	nomisch	e Analyse				81
	5.1	Schätz	ung des C	Gesamtinvestitionskapital	•	• •	83
	5.2	Equip	nentkoste	n	•	• •	85
	5.3	Schätz	ung der F	Produktionskosten	•	• •	90
		5.3.1	Eduktko	sten: CO_2	•		90
		5.3.2	Betriebs	mittel	•		93
	5.4	Koster	ivergleich	und Bewertung der Prozesse	•		96
	5.5	Fläche	npotentia		•	• •	107
6	Dilar						117
0	6 1		ilonz				110
	0.1 6 9	Wegge	nializ rhilonz		•	• •	119
	0.2	Franci	obilong		•	• •	122
	0.3 6.4	Nährat	editaliz .	sung Stiekstoff und Phogphor	•	• •	124
	0.4	manis	Johrversorg	gung - Stickston und Enosphor	•	• •	120
7	Zusa	mmenfa	assung und	l Ausblick			131
	7.1	Zusam	menfassu	ng			131
	7.2	Ausbli	ck				134
	•						
An	hang						135
А	Anha	ang zur	Biologie				137
	A.1	Transr	nission .		•		137
	A.2	Photos	synthetisc	he Effizienz und Produktivität	•		138
	A.3	Enzym	ıklassen .		•		139

В	Anha B.1 B.2	ang zur Verfahrenstechnik Ernteverfahren	141 142 143
С	Anha	ang zur Kostenaufstellung	145
	C.1	Gesamtinvestitionskapital TCI	145
	C.2	Zuschlagsfaktoren	148
	C.3	Beschreibung der einzelnen Kostenbestandteile des TPC	150
	C.4	Preisindizes	152
	C.5	Wechselkurs	154
D	Anha	ang zur Bilanzbetrachtung	157
	D.1	Energiebilanz	157
Lit	eratu	rverzeichnis	161

Abbildungsverzeichnis

1.1	Verschiedene Produktionsverfahren zur Kraftstoffproduktion aus ter- restrischer Biomasse	5
12	Pilotanlage der Firma Joule Unlimited in Hobbs New Mexiko USA	6
1.2	Design und Aufhängung der Beaktorbeutel in der Pilotanlage der Firma	0
1.0	Algenol Biofuels in Fort Meyers Florida USA	6
14	Mögliche Produktionsverfahren zu Kraftstoffen aus Algenbiomasse und	0
1.1	die direkte Produktion von Ethanol	7
91	Hierarchische Organisationsebenen der Strukturkomponenten der Photo-	
2.1	synthese in Eukarvoten	9
22	Aufbau von Eukarvoten und Prokarvoten	10
$\frac{2.2}{2.3}$	Relative Absorptionsspektren von Chloropyhll - In viva (a) und in vitra	10
2.0	(b) Messungen	11
24	Endosymbiontentheorie	12
$\frac{2.1}{2.5}$	Zusammensetzung des Photosystems II von Cvanobakterien (a) und	14
2.0	Grünalgen (b)	13
2.6	Lichtabhängige Reaktionen der Photosynthese	15
2.7	Redoxsysteme - Elektronentransport in der Thylakoidmembran bei der	10
	Photosynthese.	16
2.8	Verteilung der Sonneneinstrahlung über das Lichtspektrum	20
2.9	Reflexionsverlust des Sonnenlichts auf offenen Wasserflächen	23
2.10	Schematisch Darstellung der Stoffwechselwege zu verschiedenen alter-	-
	nativen Kraftstoffen.	27
2.11	Syntheseweg vom Pyruvat zum Ethanol	28
2.12	Syntheseweg vom Pyruvat zu Alka(e)nen	30
2.13	Synthesewege zu höheren Alkoholen in Cyanobakterien ausgehend vom	
	Pyruvat	31
3.1	Beispiele für Aufstellungsorte von Open Pond Reaktorsysteme	41
3.2	Verschiedene Bauformen für Photobioreaktoren	42
3.3	Tannenbaum Reaktor der Firma Gicon	44
3.4	Untergetauchte Photobioreaktoren	45
3.5	Reaktorabschattung durch Photovoltaikzellen	47
3.6	Licht-Kinetik von <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48
3.7	Vertikale gegen horizontale Ausrichtung	49
3.8	Abnahme des Lichtintensität über die Schichtdicke bei unterschiedlichen	
	Zellkonzentrationen	50

3.9 3.10 3.11	Blasenverteilung in Meerwasser bei Begasung mit 154 und 518 W/m^3 Durchschnittliche jährliche Lichteinstrahlung nach Breitengrad Theoretischer Produktionsprozess zur Produktion von Ethanol und	51 58
5.11	Alka(e)nen	59
3.12	Energiebedarf zur Ethanolabtrennung in Abhängigkeit von der Etha- nolkonzentration	60
3.13	Blockdiagramm der verschiedenen Erntemethoden für eine zweistufige Aufkonzentrierung	62
$5.1 \\ 5.2$	Preisindizes chemischer Anlagen von 2002-2015	87
53	Clobale Standarte pach Lichteinstrahlung	89 100
5.4	Potentialkarte für offene (a) und geschlossene (b) Algenanlagen unter	103
5.5	Vergleich der Wirkungsgradketten der direkten Produktion von Ethanol und Dieselsubstituten mit der Produktion von Ethanol, Diesel und Biomethan aus terrestrische Biomasse sowie CNG mittels Strom aus Photovoltaik	112
6.1	Graphische Darstellung der EROI-Werte von verschiedenen Rohstoffen für die Produktion biogener Kraftstoffe	118
6.2	CO ₂ -Reduktionspotential im Vergleich zu fossilem Kraftstoff und die einzuhaltenden Grenzwerte nach der europäischen "Renewable Energy Directive"	120
6.3	Unterteilung in Reserven und Ressourcen	120 127
6.4	Mittelwerte der Phosphorgehalte von verschiedenen Energiepflanzen,	100
6.5	Cyanobakterien und <i>Chlorella Vulgaris</i>	129 130
C.1	Vergleich der Kaufkraftparität (KKP) mit den wechselkursangepass- ten Kostenindizes für den amerikanischen Markt (CEPCI) und dem europäischen Markt (VCI) von 2002 bis 2015	152

Tabellenverzeichnis

2.1	Photosynthese Effizienz (PE) für C3- und C4-Pflanzen, Algen und	
	Cyanobakterien, sowie von Photovoltaik(PV)-Modulen	26
2.2	Produktion von Ethanol in Cyanobakterien	29
2.3	Produktionslevel an Alkanen und Alkenen	30
2.4	Produktionslevel an Isobutanol, 1-Butanol und 2-Metyhl-1-butanol und	
	die Toleranz bezüglich des entstandenen Produkts	32
2.5	Photonenbedarf, absorbierte Energie, chemische Energie und theo- retische photosynthetische Effizienz (PE) des Stoffwechselweges so- wie überschlägige Flächenausbeuten bei einer Einstrahlung von 1,85 \cdot 10 ⁶ kg/m ² /a für verschiedene Produkte	35
3.1	Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von offenen (Open Pond)	10
	und geschlossenen Reaktorsystemen (PBR)	40
3.2	Ubersicht des benotigten Energieeinsatzes für Durchmischung und	•
2.2	Begasung für verschiedene Photobioreaktoren	53
3.3	Photosynthetische Effizienz (PE) von verschiedenen Reaktortypen	57
3.4	Bewertung der verschiedenen Filtrationsverfahren	67
3.5	Vergleich verschiedener Verfahren zur Algenernte	68
4.1	Ausschnitte aus den Normen DIN EN 590 für Dieselkraftstoff. DIN EN	
	228 für Ottokraftstoffe und DIN EN 14214 für Biodiesel	74
4.2	Ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften zu Die-	
	selkraftstoffen im Vergleich zur Kraftstoffnorm DIN EN 590 für Diesel	
	und DIN EN 14214 für Biodiesel	76
4.3	Vor- und Nachteile von Dieselsubstituenten als Kraftstoff	77
4.4	Ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften zu Otto-	
	kraftstoffen im Vergleich zur Ottokraftstoffnorm DIN EN 228	78
4.5	Vor- und Nachteile von Alkohol als Kraftstoff	79
51	Gesamtinvestitionskapital TCI mit den %-Anteil vom fiven Investiti-	
0.1	onskapital FCI und den in der Arbeit verwendeten %-Anteile	84
5.2	Zuschlagsfaktoren zur Berechnung fixer Investitionskosten (FCI) aus	01
0.2	den gelieferte Equipmentkosten	84
5.3	Kosten für verschiedene Folien	87
5.4	Zusammensetzung der gesamten Produktionskosten (TPC)	91
5.5	Mittelwerte der Abtrennungskosten für CO ₂ aus Industrieanlagen und	01
	Kraftwerken	92

5.6	Stöchiometrische Kosten von CO_2 pro t Kraftstoff	94
5.7	Kosten der Betriebsmittel	95
5.8	Verwendete Basisparameter für den Vergleich der betrachteten Prozesse	98
5.9	Gesamtinvestitionskapital TCI für die Produktion von jeweils ca. $200.000\mathrm{t}/$	a
	Bioethanol, Biodiesel und HVO aus terrestrischer Biomasse, Algen und	
	Cyanobakterien.	101
5.10	Zusammensetzung der gesamten Produktionskosten TPC für die Pro-	
	duktion von jeweils ca. $200.000 \mathrm{t/a}$ Bioethanol, Biodiesel und HVO aus	
	terrestrischer Biomasse, Algen und Cyanobakterien.	102
5.11	Kosten des betrachteten Kraftstoffes	103
5.12	Parametervariation der Kostenkalkulation für Kraftstoffe aus mikrobi-	
	eller Photosynthese	105
5.13	Standortkriterien für den Bau von Anlagen zur Produktion von photo-	
	trophen Mikroorganismen	108
5.14	Potential der Landflächen innerhalb der EU und mögliche Biomasse-	
	ausbeuten	110
5.15	Standortauswahlkriterien und Indikatoren für Potentialklassenbewertung	111
5.16	Potentielle Flächen für Algenanlagen in Europa	113
61	CO ₂ -Emission bei der Herstellung verschiedener Betriebsmittel Mate-	
0.1	rialien und Rohstoffe für Biodieselproduktionsanlagen sowie der Ver-	
	brennung von Kraftstoffen	121
6.2	Mittelwert der THG-Emissionen bei der Produktion der Algen <i>Chorella</i> .	
0	Nannochloropsis salina und eines generischen Süßwasserstammes	122
6.3	Wasser- und Landbedarf sowie Flächenausbeute verschiedener Pflanzen	
	und Mikroalgen	124
6.4	Energiegehalt pro Fläche	125
6.5	Energieinput für die Herstellung von Nährstoffen in kWh/t _{Produkt}	126
6.6	Geschätzte Phosphor(P-)menge in verschiedenen Stoffströmen, die in	
	Deutschland jährlich verloren geht.	127
	v 0	
A.1	Transmissionskoeffizient - auch Brechungsindex genannt - verschiedener	
	Materialien bei einer Wellenlänge von 589,3 nm bei 20 °C $\ldots \ldots$	137
A.2	Uberblick zur photosynthetischen Effizienz (PE), der Volumen- und	
	Flächenproduktivität	138
A.3	Enzymhauptklassen der EC-Nummern	139
R 1	Vergleich verschiedener Ernteverfahren	142
B.1 R 2	Manningfaktor für verschiedene Oberflächen	143
D.2		110
C.1	Gesamtinvestitionskapital TCI mit den %-Anteil vom fixen Investiti-	
	onskapital FCI und den in der Arbeit verwendeten %-Anteile \hdots	146
C.2	Zuschlagsfaktoren für Anlagen basierend auf typischen Prozentsätzen	
	für fest-flüssig Anlagen für den Vergleich mit auf Biomasse beruhenden	
	Kraftstoffen	148

C.3	Zuschlagsfaktoren für Anlagen basierend auf typischen Prozentsätzen	
	für flüssig Anlagen	149
C.4	VCI Preisindizes chemischer Anlagen in Europa ab 2000	153
C.5	Wechselkurs von US-Dollar (US\$) zu Euro ab 2000	154
C.6	Lokale, mittlere Sonneneinstrahlung pro Jahr für verschiedene Stand- orte und die mittlere Tagestemperatur für die Tagesstunden und den gesamten Tag	155
D.1	EROI-Werte für die Produktion biogener Kraftstoffe aus verschiedenen Rohstoffen im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen	158

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Beschreibung
Griechise	che Buchs	taben
$\Delta G^{0'}$	kJ/mol	molare Standartenthalpie
η	-	Wirkungsgrad
$\stackrel{\cdot}{\lambda}$	nm	Wellenlänge
μ	l/d	spezifische Wachstumsrate
	,	
Große la	teinische l	Buchstaben
А	m/s	Fläche
Ε	kJ	Energie
E	kJ	Energiegehalt von Photonen
V	m^3	Volumen
Kleine la	teinische	Buchstaben
С	m/s	Ausbreitungsgeschwindigkeit
d	cm	Dicke
$d_{\rm L}$	cm	Freier Lichtweg
h	$_{\rm Js}$	Plancksches Wirkungsquantum
v	Hz	Frequenz
Tiefgeste	ellte Indize	es
abs	-	absorbiert
chem	-	chemisch
F	-	Grundfläche
KS	-	Kraftstoff
LSA	-	Lichtsammelapparat
\max	-	Maximum / maximal
\min	-	Minimum / minimal
PE	-	Photosynthetische Effizienz
R	-	Reaktor

Abkürzungsverzeichnis

ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index
Chl a	Chlorophyll-a-Molekül
CFPP	Cold Filter Plugging Point (dt. Temperaturgrenzwert der Filtrierbarkeit)
CNG	Compressed Natural Gas (dt. komprimiertes Erdgas)
DAF	Dissolved Air Flotation (dt. Entspannungsflotation)
DNS	Desoxyribonukleinsäure
EPA	Environmental Protection Agency (Umweltschutzbehörde der USA)
FAME	Fatty Acid Methyl Ester (dt. Fettsäuremethylester)
FCI	Fixed Capital Investment (dt. fixe Investitionskosten)
FPA	Flat Panel Airlift (dt. Plattenreaktor)
GMO	Genetically Modified Organism (dt. gentechnisch veränderter Organismus)
GVR	Gewinnvergleichsrechnung
HAO	Hydrotreated Algae Oil (dt. wasserstoffbehandeltes Algenöl)
HTL	Hydrothermal Liquification (dt. Hydrothermale Verflüssigung)
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil (dt. wasserstoffbehandeltes Pflanzenöl)
IR	Infrarot
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung
MOZ	Motor-Oktanzahl
$NADP^+$	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (oxidiert Form)
NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (reduzierte Form)
Opex	Operational Expenditure (dt. Betriebskosten)
PAR	Photosynthetic Active Radiation (dt. photosynthetisch aktive Strahlung)
PBR	Photobioreaktor
PC	Polycarbonat
PE	Photosynthetische Effizienz
PET	Polyethylenterephthalat
\mathbf{P}_i	Phosphat (chem. Formel Phosphat-Anion $= PO_4^{3-}$)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PQ	Plastochinon
PS I	Photosystem I
PS II	Photosystem II
PVC	Polyvenylchlorid
ROZ	"Researched" Oktanzahl
TCI	Total Capital Investment (dt. Gesamtkapitalbedarf)
THG	Treibhausgas
TM	Trockenmasse
TPC	Total Product Cost (dt. gesamten Produktionskosten)
VCI	Verband der Chemischen Industrie e.V.
VCSS	Vapor Compression Steam Stripping (dt. Dampfkompressions-Strippung)

$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
C_4H_9OH Butanol $C_6H_{12}O_6$ Glucose (C6-Zucker) CO_2 Kohlenstoffdioxid e^- Elektron H^+ Wasserstoffproton H_2 Wasserstoff H_2O WasserNStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzyme aar Aycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductase adh Alkoholdehydrogenase (aus S. elongatus) $adhA$ Alkoholdehydrogenase (aus S. cerevisiae) adh^2 Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae) ado Aldehyd-deformylierung-oxigenase
$C_6H_{12}O_6$ Glucose (C6-Zucker) CO_2 Kohlenstoffdioxid e^- Elektron H^+ Wasserstoffproton H_2 Wasserstoff H_2O WasserNStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzyme aar Aycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductase adh Alkoholdehydrogenase (aus <i>S. elongatus</i>) $adhA$ Alkoholdehydrogenase (aus <i>Z. mobilis</i>) $adh2$ Alkoholdehydrogenase II (aus <i>S. cerevisiae</i>) adc Aldehyddecarboxylase ado Aldehyd-deformylierung-oxigenase
CO_2 Kohlenstoffdioxid e^- Elektron H^+ Wasserstoffproton H_2 Wasserstoff H_2O WasserNStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
e^- Elektron H^+ Wasserstoffproton H_2 Wasserstoff H_2 OWasser N Stickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzymeaar $Aycl-ACP$ -reductase bzw. $Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase$
H^+ Wasserstoffproton H_2 Wasserstoff H_2O Wasser N Stickstoff O_2 Sauerstoff P PhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
H_2 Wasserstoff H_2O WasserNStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
H_2O WasserNStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adoAldehyd-deformylierung-oxigenase
NStickstoff O_2 SauerstoffPPhosphorEnzyme
O2 PSauerstoff PhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductase adhadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
PPhosphorEnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
EnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
EnzymeaarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
aarAycl-ACP-reductase bzw. Acyl-(aycl-Carrier-Protein-)reductaseadhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
adhAlkoholdehydrogenase (aus S. elongatus)adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
adhAAlkoholdehydrogenase (aus L. lactis)adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
adhBAlkoholdehydrogenase (aus Z. mobilis)adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
adh2Alkoholdehydrogenase II (aus S. cerevisiae)adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
adcAldehyddecarboxylaseadoAldehyd-deformylierung-oxigenase
ado Aldehyd-deformylierung-oxigenase
adhE2 bifunktional Aldehyd/Alkoholdehydrogenase
ahas Acetohydroxy acid synthase
alsS Acetolacetatesynthase (aus <i>B. subtilis</i>)
AtoB Acetyl-CoA acetyltransferase (aus $E. \ coli$)
cat Katalase
cimA Citramalatsynthase (aus M. jannaschii)
crt Crotonase
<i>hbd</i> 3-Hvdroxybutryl-CoA Dehvdrogenase
ilvC Acetohydroxy-acid isomeroreductase auch Acetolacetatesynthase (aus <i>E. coli</i>)
ilvD Dihydroxyacid dehydratase (aus <i>E. coli</i>)
kdc 2-Ketoaciddecarboxylase (aus L. lactis)
<i>kivd</i> Ketoisovaleratdecarboxylase bzw. 2-Ketoaciddecarboxylase (aus L. lactis)
<i>leuABCD</i> Isopropylmalatesynthase mit Untereinheit A.B.C und D
<i>leuB</i> Isopropylmalatdehydrogenase
leuCD Isopropylmalatisomerase
pdc Pvruvatdecarboxvlase (aus Z. mobilis)
<i>ter</i> Crotonyl-CoA-Reduktase bzw. Trans-2-enovl-CoA-reductase (aus <i>T. denticola</i>)
<i>yqhD</i> Alkoholdehydrogenase (aus <i>E. coli</i>)

1 Einleitung

Laut der EU Richtlinie "zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen" von 2009 [1], auch bekannt als EU-RED¹, müssen alle Mitgliedsstaaten der EU bis 2020 ihren Energieverbrauch zu 20 % aus erneuerbaren Energien decken, wobei der Transportsektor mit Ausnahme des Luftverkehrs mindestens 10 % seines Bedarfs abdecken muss. Des Weiteren wird die Reduktion der Treibhausgasemissionen um 20 % im Vergleich zu 1990 und eine Steigerung der Energieeffizienz um 20 % gefordert [1]. Regenerativ erzeugte Kraftstoffe können einen wichtigen Beitrag zur Einhaltung der Verwendung von erneuerbaren Energien im Transportsektor sowie zur Minderung der Treibhausgasemissionen und des Kohlenstoffdioxid (CO_2)-Ausstoßes von Fahrzeugen mit Verbrennungskraftmaschinen leisten. Durch die zunehmende Klimawandel-Diskussionen wurden regenerative Kraftstoffe immer mehr in den Blick der Öffentlichkeit gerückt. Beim Vergleich von regenerativen Kraftstoffen und fossilen Kraftstoffen werden die folgenden Vorteile genannt:

- Einsatz erneuerbarer Rohstoffe.
- Geringere Emission von toxischen Stoffen bei der Verbrennung der Kraftstoffe. Fossile Kraftstoffe können schädliche, krebserregende und giftige Bestandteile enthalten [2, 3].
- CO₂, das bei der Verbrennung im Motor entsteht, wurde zuvor beim Wachstum der Biomasse aufgenommen.

Zu letzterem Punkt ist jedoch zu berücksichtigen, dass fossiler Kraftstoff ursprünglich auch auf Biomasse basiert und somit ebenfalls nur so viel CO_2 freigesetzt wird, wie bei der Entstehung der Biomasse aufgenommen wurde. Jedoch ist dieses CO_2 dem Kreislauf schon sehr lange entzogen, wogegen bei den heutigen Biokraftstoffen nur eine kurzfristige Einlagerung von CO_2 erfolgt und dieses somit dem Kreislauf nicht langfristig entzogen wird. Zudem benötigt die Einlagerung von CO_2 in Biomasse für Biokraftstoffe wesentlich länger als die Freisetzung der selben Menge CO_2 durch die Verbrennung. Die regenerativen Kraftstoffe werden dabei in verschiedenen Gruppen bzw. Generationen unterteilt. Dazu zählen:

• konventionelle Biokraftstoffe, die z.B. auf pflanzliche Stärke, Zucker oder Ölen basieren (mit Produkten wie Ethanol, Fettsäuremethylester (FAME² bzw. "Bio-

¹ EU Richtlinie 2009/28/EG, kurz EU RED für "Renewable Energy Directive".

² FAME steht für die englische Form "Fatty Acid Methyl Ester".

diesel")) oder Biogas und in Konkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln stehen ("Tank oder Teller"),

- fortgeschrittene Biokraftstoffe, die Abfall- und Reststoffe wie Cellulose und Hemicellulose (Stroh und Pflanzen-/Erntereste) oder Altfette verwenden (mit Produkten wie Ethanol, Fischer-Tropsch(FT)¹-Kraftstoff und Altfettmethylester) und keine Konkurrenz zu Nahrungs- und Futtermitteln darstellen, jedoch eine Flächenkonkurrenz aufrufen können,
- Algenkraftstoffe, welche über CO₂ als Substrat Biomasse erzeugen, welche zu Ethanol (Fermentation), Biodiesel (Umesterung, Pyrolyse) oder Methan (Biogasanlage) verarbeitet werden können und nicht auf Agrarflächen angewiesen sind, und
- biomassefreie Kraftstoffe, die nicht mehr auf Biomasse basieren bzw. diese nur noch als Katalysator ansehen und CO₂ als Substrat verwenden (mit möglichen Produkten wie Ethanol und Biodiesel).

Die Umstellung auf Biokraftstoffe ist zudem im ersten Schritt wesentlich unkomplizierter als die Umstellung auf Elektrofahrzeuge, da vorhandene Antriebssysteme (Verbrennungsmotor) und Infrastrukturen (Tankstellen) ohne großen Aufwand weiter genutzt werden können. Kraftstoffe erster und zweiter Generation weisen verschiedene Nachteile auf, weshalb weitere Alternativen gesucht werden. Zu den häufig genannten Nachteilen zählen:

- Konkurrenz mit der Lebensmittel- und Faserproduktion um Agrarflächen
- Hoher Wasser- und Düngerbedarf
- Entstehung großer Monokulturen
- Regional eingeschränkte Marktstrukturen
- Geringe Effizienz²

Im Angesicht einer stetig wachsenden Weltbevölkerung und einer stetig sinkenden Agrarfläche zur Ernährung dieser, stellen die Gruppen der Algenkraftstoffe und vor allem der biomassefreien Kraftstoffe, die gegenüber den konventionellen und fortgeschrittenen Biokraftstoffen einen deutlich verminderten Flächenbedarf aufweisen, eine interessante Lösung dar.

¹ Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird kohlenstoffhaltiges Material zunächst vergast und anschließend unter Einsatz von Katalysatoren u.a. zu synthetischen Kraftstoffen, den sogenannten FT-Kraftstoffen, umgewandelt. In diesem Fall wird auch von Biomass-to-Liquid (BtL)-Verfahren gesprochen.

² Ein Beispiel für die geringe Effizienz ist, dass auch die Umwandlung der gesamten Maisproduktion der US in Bioethanol nur 13,8 % des nationalen Benzinbedarfes der USA decken würde [4].

Phototrophe Organismen können mit den Substraten CO_2 , Wasser (H₂O) und Sonnenenergie eine Kohlenstofffixierung betreiben. Die Photosysteme I und II liefern dabei die ersten biochemischen Zwischenprodukte, die im Anschluss in Kraftstoffkomponenten verstoffwechselt werden. Dabei ist ihr Wirkungsgrad gegenüber Pflanzen höher. Derzeit läuft eine große Anzahl an Forschungsaktivitäten, die die Untersuchung und Entwicklung sowie Bewertung solcher System zum Ziel haben. Eines der größten Probleme zu Studien zur Ökonomie von Algenkraftstoffen ist jedoch die derzeitig schlechte Datengrundlage zu realen Prozessdaten. Information zu Produktionsanlagen, die Algen im kommerziellen Maßstab züchten, sind kaum zu erhalten und öffentlich nicht zugänglich, wodurch eine Überprüfung von Aussagen und der Vergleich von Systemen erschwert wird. Offene Systeme wie Ponds stellen eine der ältesten und simpelsten Methoden zur Produktion von Algen dar und weisen dementsprechend die größte Informationsdichte auf. Vergleichende Untersuchungen zu Wirkungsgraden, Herstellverfahren, Potentialen und vor allem Kostenstrukturen sind jedoch häufig nicht aussagefähig, da viele Untersuchungen nur auf theoretischen Betrachtungen bzw. hypothetischen Anlagen, Hochrechnungen von Laboranlagen oder Daten von unterschiedlichen Standorten beruhen und unterschiedliche Prozesspfade und Produkte betrachten. Diesen Arbeiten mangelt es zudem an einer einfachen Umsetzbarkeit, da viele Prozesse auf sehr detaillierter Basis ermittelt werden ("Bottom up") und daher sehr zeit- und arbeitsintensiv sind.

1.1 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Schaffung eines techno-ökonomischen Modells, in dem durch Aneinanderreihung und einfache Anpassung von verfahrenstechnischen Grundoperationen eine vergleichende Einordnung von Verfahren zur Herstellung von Kraftstoffkomponenten mit phototrophen Organismen ermöglicht wird. Diese Einordnung erfolgt auf Basis von Kosten und Wirkungsgraden.

Am Ende wird ein Vergleich verschiedener Herstellverfahren von Biokraftstoffen der Generation 1 (zucker-, stärke und ölhaltiger Biomasse) bis zu Generation 4 (biomassefrei) erfolgen. Die Kraftstoffproduktion aus Generation 1 und 2 dient dabei aufgrund der besseren Datenverfügbarkeit zur Validierung des Models im Vergleich zu aktuellen Marktpreisen. Zudem sind nachfolgende Prozesse, wie beispielsweise die Umesterung von Ölen oder die Fermentation von Biomasse, in Bezug auf die Anlagenkosten in ähnlichen Bereichen anzusiedeln. Für die Algenkraftstoffe wird die Produktion von Biodiesel in offenen und geschlossen Systemen und die Produktion von wasserstoffbehandeltem Algenöl (HAO, engl. Hydrotreated Algae Oil) betrachtet, während die biomassefreien Kraftstoffe durch eine kontinuierliche Produktion von Ethanol unter Verwendung von Cyanobakterien abgebildet werden. Durch die kontinuierliche Produktion und die Unterdrückung des Wachstums der Mikroorganismen sollen Energie und Nährstoffe eingespart werden.

Für das Kalkulationsmodell werden die Herstellprozesse in unterschiedliche Module

unterteilt, die für neue Prozesse beliebig kombiniert werden können. Dadurch wird eine schnelle und unkomplizierte erste Abschätzung zu Investitions- und Betriebskosten sowie zu Produktionsmenge verschiedener Prozesse möglich. Bislang wurde in Studien die direkte Produktion von Ethanol mit Cyanobakterien kaum betrachtet und Vergleiche zwischen Verfahren mit unterschiedlichen Produkten nur eingeschränkt durchgeführt. Um einen Vergleich mit alternativen Kraftstoffen 1 und 2 Generation zu ermöglichen, werden diese Prozesse ebenso in das Kalkulationsprogramm implementiert, wodurch der Vergleich von verschiedene Verfahren und Produkte auf der selben Datengrundlage schnell und einfach ermöglicht wird.

1.2 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit ist in sieben Kapitel unterteilt. Im zweiten Kapitel zum Stand des Wissens und der Technik der Biologie werden zunächst die zugrundeliegenden Prozesse innerhalb der Mikroalgen beschrieben und die theoretischen und praktischen Grenzen basierend auf physikalischen und biologischen Prozessen aufgezeigt. Im dritten Kapitel wird der Stand des Wissens und der Technik bezüglich der Verfahrenstechnik - von der Kultivierung über die Abtrennung der Zwischenprodukte bis hin zur Aufbereitung der verschiedenen Kraftstoffe - erläutert. Es werden zudem die Betrachtungsumfänge und Parameter für die verschiedenen dargestellten Anlagen erläutert und spezifiziert. Anschließend wird im Kapitel 4 kurz auf die motorische Eignung verschiedener möglicher Kraftstoffe aus phototrophen Mikroorganismen eingegangen und in Bezug zu fossilen und aktuellen Biokraftstoffen gesetzt. Im ersten Teil des Kapitels 5 folgt die Erläuterung der ökonomischen Grundlagen für die Kostenkalkulation der Prozesse beruhend auf der Schätzung der Gesamtinvestition (TCI, engl. Total Capital Investment) und der Schätzung der Produktionskosten (TPC, engl. Total Product Cost), bevor die Aufstellung der Equipment- und Betriebsmittelkosten der einzelnen Prozessschritte aufgezeigt wird. Im Kapitel 6 werden abschließend Auswirkungen auf die CO₂-, Wasser- und Energiebilanz sowie die Versorgung mit Nährstoffen diskutiert.

Betrachtete Verfahren

In dieser Arbeit werden insgesamt 10 Kraftstoffproduktionsprozesse miteinander verglichen, wobei die Produkte Ethanol, Biodiesel und wasserstoffbehandelte Algenöle (HAO) bzw. Pflanzenöle (HVO, engl. Hydrotreated Vegetable Oil) entstehen. Es werden zwei biomassefreie Verfahren zur Herstellung von Ethanol unter Verwendung von Cyanobakterien und vier Verfahren unter Verwendung von Algenbiomasse mit der Biokraftstoffproduktion aus Zuckerdicksaft (Ethanol), Getreide (Ethanol) und Rapsöl (Biodiesel und HVO) verglichen (Abb. 1.1). Bei der direkten Produktion von Ethanol mittels genetisch veränderter Cyanobakterien wird die Produktion in geschlossenen Reaktoren mit horizontaler (Abb. 1.2) und vertikaler Ausrichtung (Abb. 1.3) betrach-



tet, basierend auf den Anlagen der Firmen Joule Unlimited¹ und Algenol Biofuels².

Abbildung 1.1: Verschiedene Produktionsverfahren zur Kraftstoffproduktion aus terrestrischer Biomasse. Von oben: Fermentation zu Ethanol aus Zuckerrüben, Getreide (Stärke) und Lignocellulose (z.B. Stroh); Biodieselproduktion (FAME) aus Rapsöl mittels Öl-Extraktion und anschließender Umesterung; Herstellung von wasserstoffbehandltem Pflanzenöl (HVO) im Anschluss an eine Öl-Extraktion

Für auf Algenbiomasse beruhende Prozesse werden offene Systeme, sogenannte Open Ponds, für die Algenzucht verwendet sowie zum Vergleich mit geschlossenen Systemen die Produktion von Biodiesel in einem vertikalen Photobioreaktor. Nach der Produktion der Algenbiomasse wird die gesamte Algenbiomasse über eine Hydrothermale Verflüssigung (HTL, engl. Hydrothermal Liquification) zu Biodiesel verarbeitet oder das Öl wird nach Abtrennung aus der Biomasse über Umesterung zu Biodiesel oder über Hydrierung zu HVO umgesetzt (Abb. 1.4). Im Gegensatz zu den direkten Verfahren, die Cyanobakterien einsetzen, werden bei diesen Verfahren in der Regel Algen verwendet, da diese aufgrund ihrer Größe leichter abzuernten sind. Wie in Abbildung 1.4 zu sehen ist, kann die Algenbiomasse nach der Abtrennung vom Medium direkt einer HTL zugeführt werden. Die US amerikanische Firma Sapphire Energy³ verfolgt

¹ www.jouleunlimited.com

² www.algenol.com

³ www.sapphireenergy.com/







Abbildung 1.3: Design und Aufhängung der Reaktorbeutel in der Pilotanlage der Firma Algenol Biofuels in Fort Meyers, Florida, USA [6]

dieses System und verarbeitet nach eigenen Angaben die gesamte produzierte Algenbiomasse ihrer Anlage zu Algen-Rohöl [7], welches von klassischen Öl-Raffinerien weiterverarbeitet werden kann. In dieser Arbeit wird die Weiterbehandlung des Öls über Hydrotreatment¹ und anschließendes Hydrocracking² zu Diesel betrachtet.

¹ Verfahren der Petrochemie zur Entfernung von Unreinheiten wie z.B. Schwefel und Stickstoff unter Einsatz von Wasserstoff.

² Hydrocracking = Ein katalytisches Verfahren der Petrochemie zur Spaltung von langkettigen Kohlenwasserstoffketten in kürzere Ketten unter Anwesenheit von Wasserstoff.



Abbildung 1.4: Mögliche Produktionsverfahren zu Kraftstoffen aus Algenbiomasse und die direkte Produktion von Ethanol. Von oben: Produktion von Otto- und Dieselkraftstoffen über Produktion eines Algen-Rohöls und die Weiterverarbeitung in klassischen Öl-Raffinierien mittels Hydrotreatment und Hydrocracking; Biodieselproduktion über Umesterung von Algenöl; Herstellung von wasserstoffbehandeltem Algenöl (HAO) mittels Hydrierung; Erzeugung von Biogas/Biomethan aus der Restbiomasse; direkte Produktion von Ethanol und Abtrennung des Ethanols aus dem Kultivierungsmedium

2 Biologie - Stand des Wissens und der Technik

Alle photosynthetischen Organismen, von Bakterien bis hin zu höheren Pflanzen, weisen in den molekularen und supramolekularen Ebenen (Abb. 2.1) der zur Absorption der Lichtenergie und deren Umwandlung in chemische Energie genutzten Strukturen große Ähnlichkeiten auf [8].





Der photosynthetische Lichtsammelkomplex ist auf einer vesikulären Membran fixiert, die zwei Kompartimente der Zelle separiert, das innen liegende Lumen und das Zellplasma.

Im Nachfolgenden werden zunächst die oxygenen Photosynthese und die daraus resultierenden Stoffwechselwege und Wirkungsgrade näher erläutert, bevor auf die möglichen Veränderungen mittels Biotechnologie und synthetischer Biologie eingegangen wird.

2.1 Oxygene Photosynthese - Einlagerung von Energie und CO₂

Bei der oxygenen Photosynthese werden Energie und Kohlenstoffdioxid (CO_2) in Form von organischen Stoffen (z.B. Glucose ($C_6H_{12}O_6$)) gebunden (Gl. 2.1) und gleichzeitig Sauerstoff (O_2) für die aerobe Atmung produziert. Diese Produkte stehen über die Nahrungskette höheren Lebewesen als Biomasse- und Energiequelle zur Verfügung, womit die oxygene Photosynthese einen der ältesten und bedeutendsten Stoffwechselprozesse auf der Erde darstellt.

$$6 \operatorname{CO}_2 + 12 \operatorname{H}_2 O \xrightarrow{Licht} \operatorname{C}_6 \operatorname{H}_{12} O_6 + 6 \operatorname{O}_2 + 6 \operatorname{H}_2 O \tag{2.1}$$

Für die Produktion von Treibstoffen aus phototrophen Mikroorganismen werden Mikroalgen und Bakterien verwendet. Diese beiden Gruppen weisen nahezu identische Wege zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie und schließlich die gewünschten Endprodukte auf, unterscheiden sich jedoch in ihrem strukturellen Aufbau.

2.1.1 Photosynthetische Prokaryoten

Prokaryoten, zu denen Bakterien und Archaeen zählen, sind Einzeller oder einfache Mehrzeller, deren Desoxyribonukleinsäure (DNS) nicht in einem Zellkern vorliegt, sondern nur in einer kernähnliche Struktur, dem Nucleoid (Abb. 2.2).



Abbildung 2.2: Aufbau von Eukaryoten und Prokaryoten [9]

Einige Gruppen der Prokaryoten haben photosynthetische Formen entwickelt, in denen die Photosynthese in einer vesikulären Thylakoidmembran stattfindet, die frei im Cytoplasma (Zellplasma) vorliegt. Zu den Hauptgruppen der photosynthetischen Bakterien zählen die folgenden vier [8]:

- Chlorobiaceae (bzw. grüne Schwefelbakterien)
- *Thiorhodaceae* (bzw. Purpurschwefelbakterien)
- Athiorhodaceae (-)
- Cyanobakterien (bzw. Blaualgen (veraltet, umgangssprachlich))

Alle photosynthetischen Prokaryoten gehören zu einer heterogenen Gruppe und unterscheiden sich lediglich in drei Punkten voneinander: ihrer Pigmentzusammensetzung, den verwendeten Reduktionsmitteln und ihrer Struktur. So verwenden beispielsweise grüne Schwefelbakterien (*Chlorobiaceae*) und Purpurschwefelbakterien (*Thiorhodaceae*), wie die Namen andeuten, zum einen Schwefelverbindungen (H_2S , S oder SO_3^{2-})¹ oder Wasserstoff (H_2) als Reduktionsmittel und produzieren zum anderen oxidierte Schwefelverbindungen als ein Nebenprodukt [8].

Für die Produktion von alternativen Kraftstoffen über Photosynthese ist insbesondere die Gruppe der Cyanobakterien von besonderem Interesse, da diese bei der Photosynthese Wasser als Reduktionsmittel nutzen und Kohlenstoffdioxid reduzieren, um daraus Sauerstoff und Kohlenhydrate zu bilden. Die Gruppe der gramnegativen Cyanobakterien umfasst circa 2.000 Arten, die ein- bis mehrzellig auftreten und zwischen $0,2 - 2 \mu m$ groß sind [10].

Aufgrund ihrer Pigmentzusammensetzung sind Cyanobakterien für die photosynthetische Produktion von Wertstoffen von großem Interesse, da sie in der Lage sind ein größeres Lichtspektrum als die meisten Algen zu nutzen. Dies liegt daran, dass sie neben dem grünen Farbstoff Chlorophyll auch Phycobiline enthalten, welche selbst das Lichtspektrum der sogenannten Grünlücke von Chlorophyll (siehe Abb. 2.3), die zwischen 490 bis 620 nm liegt, absorbieren können. Zu den Phycobilinen zählen das rote Pigmente Phycoerythrin und Phycocyanin², welches purpur bis kobaltblau erscheint.



Abbildung 2.3: Relative Absorptionsspektren von Chloropyhll (Chl) - In vivo (a) und in vitro (b) Messungen. (a) In vivo Absorptionsspektren für den Prokaryoten Prochloron didemni und die Cyanobakterien Synechocystis PCC6803, Acaryochloris marina und ein Chlorophyl (Chl) f-haltiges Cyanobakterium. (b) In vitro Absorptionsspektren von Chlorophyll a, b, d und f in Methanol. Nach [11].

¹ $H_2S =$ Schwefelwasserstoff, S = Schwefel und $SO_3^{2-} =$ Sulfition.

² Phycocyanin ist für die häufig auftretende Blaufärbung von Cyanobakterien verantwortlich, die zu der Bezeichnung von Cyanobakterien als "Blaualgen" führte. Je nach Verhältnis der Phycobilin Pigmente zueinander, können aber auch andere Färbungen wie grün oder schwarz auftreten.

2.1.2 Photosynthetische Eukaryoten

Zu den photosynthetischen Eukaryoten zählen die Gruppen der Algen und Pflanzen. Bei den betrachteten photosynthetischen Algen handelt es sich um eine heterogene Gruppe, die sich im Wesentlichen durch die Zusammensetzung ihrer Farbpigmente unterscheidet.

Im Vergleich zu Prokaryoten sind die Zellen der Eukaryoten in verschiedene Kompartimente unterteilt, wie zum Beispiel Zellkern, Mitochondrium und Chloroplasten (Abb. 2.2). Der Zellkern, in welchem die DNS der Eukaryoten vorliegt, wird als das Unterscheidungskriterium zwischen Prokaryoten und Eukaryoten herangezogen, da alle Eukaryoten einen separaten Zellkern haben, während andere Kompartimente nicht zwangsläufig auftreten. Beispielsweise findet in den Chloroplasten die Photosynthese statt, jedoch betreiben nicht alle Eukaryoten Photosynthese.

Die Kompartimente der Mitochondrien und der Chloroplasten weisen die Besonderheit auf, dass sie über eine eigene DNS und Ribosomen verfügen. Der strukturelle Aufbau der Chloroplasten ähnelt dabei stark der Struktur von Cyanobakterien. Wie bei diesen findet die Photosynthese in einer vesikulären Thylakoidmembran statt, die das Lumen umschließt und vom Zellplasma, bzw. in diesem Fall dem Stroma, abtrennt. Aus dieser Ähnlichkeit und dem Umstand, dass lediglich die Kompartimente der Chloroplasten und der Mitochondrien eine Doppelmembran aufweisen, entwickelte sich die Endosymbiontentheorie. Diese geht davon aus, dass eine Symbiose von Cyanobakterien und Proteobakterien mit Eukaryoten stattgefunden hat, die über die Evolution und nach verschiedenen Anpassungen der Prokaryoten, zu einer festen Eingliederung in der heutigen Form als Chloroplasten und Mitochondrien¹ innerhalb von photosynthetischen Eukaryoten geführt hat (Abb. 2.4). Einige dieser Anpassungen führten u.a. dazu, dass die Chloroplasten der Grünalgen nur noch Chlorophyll-Pigmente enthalten und keine Phycobiline mehr.



Abbildung 2.4: Endosymbiontentheorie - Darstellung der Entstehung eines photosynthetischen Eukaryotens (v.l.n.r.) durch die Endosymbiontentheorie, durch die Aufnahme eines Proteobakteriums (Bildung der Mitochondrien) und eines Cyanobakteriums (Bildung der Chloroplasten). Nach [12].

¹ Mitochondrien kommen im Gegensatz zu Chloroplasten in nahezu allen Eukaryoten vor. Nur wenige Ausnahmen, wie einige Protozoen, existieren.

2.1.3 Photosystem I und II - die Lichtsammelapparate

Der grundlegende Prozess der Photosynthese ist die Absorption von Photonen aus dem Licht und die Überführung der enthaltenen Energie in chemische Energie. Zu diesem Zweck werden Lichtsammelapparate, die sogenannten Photosysteme, verwendet, die über Lichtquanten ein chemisches Intermediat erzeugen, welches einen höheren Energiezustand aufweist. Die Photosysteme sind in der Thylakoimembran angeordnet und besteht im Wesentlichen aus zwei Bereichen: Den Antennenpigmenten und dem Reaktionszentrum.

Die Antennenpigmente von Cyanobakterien bestehen aus bis zu 300 Farbstoffmolekülen wie Chlorophyll und Phycobilinen, die die Energie der auftreffenden Photonen des Lichtes absorbieren und mit dieser Elektronen (e⁻) anregen. Diese Anregungsenergie wird von den Antennenpigmenten über ein bestehendes Energiegefälle an das Reaktionszentrum übertragen (Abb. 2.5), wo anschließend das angeregte und somit energiereiche Elektron auf einen chemischen Akzeptor übertragen wird. Die entstandene Elektronenlücke am oxidierte Reaktionszentrum treibt indirekt die Wasserspaltung an, bei der Elektronen frei werden.





Die verschiedenen Pigmentmoleküle, aus denen sich die Antennen zusammensetzen, können Energie aus unterschiedlichen Bereichen des Lichtspektrums absorbieren und diese an ein Reaktionszentrum übertragen. Bei allen Organismen, die photosynthetisch Sauerstoff erzeugen, besteht das Reaktionszentrum aus einem aktiven Chlorophyll-*a*-

Protein-Komplex¹. Das aktive Chlorophyll-a-Molekül (Chl a) des Komplexes ist das einzige Chlorophyllmolekül innerhalb der Photosysteme, welches nicht nur Lichtenergie absorbieren, sondern diese auch in photochemische Energie überführen kann.

Der Absorptionsbereich der verschiedenen Chlorophylltypen, die im Photosystem von Grünalgen enthalten sein können (Abb. 2.5, (b)), reicht insgesamt von etwa 400 bis 700 nm, wobei im Bereich von 490 bis 620 nm keine Absorption stattfindet, sondern das grüne Licht gestreut wird². Dieser Bereich wird als Grünlücke bezeichnet und ist für die typische grüne Farbe von Pflanzen sowie den meisten Algen verantwortlich (Abb. 2.3). Bei Cyanobakterien spielt die Grünlücke aufgrund der enthaltenen Phycobiline keine Rolle (siehe Kapitel 2.1.1). Der Anteil der Strahlung des Lichtspektrums der für die Photosynthese verwendet werden kann, wird als PAR (Abkürzung für engl. "Photosynthetic Active Radiation") bezeichnet und stellt je nach angenommenem Wellenlängenbereich 40 - 50 % der gesamten Einstrahlung dar [13–15].

An der Photosynthese sind zwei verschiedene Photosysteme beteiligt, die anhand der Absorptionsmaximum ihrer Reaktionszentren in das Photosystem I und II unterteilt werden. Das Photosystem I wird auch als P700 bezeichnet, da das Reaktionszentrum aus einem Chlorophyll-*a*-Protein-Komplex mit einem Absorptionsmaximum von 700 nm besteht. Beim Photosystem II treten verschiedene Absorptionsmaxima auf, so liegt es bei den meisten Algen und höheren Pflanzen bei 680 nm, während Cyanobakterien und Rotalgen einen Wert von 670 nm aufweisen [8, 16].

Für den Ablauf der Photosynthese werden das Photosystem I und II benötigt, da beide in einer Reaktionskette zusammenspielen. Wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist, wird zunächst durch Lichtphotonen das Photosystem II (PS II) angeregt und auf ein höheres Energieniveau gehoben (PS II^{*}). Dabei werden Elektronen (e⁻) angeregt und an einen Akzeptor übertragen, der dadurch reduziert wird. Dieser Akzeptor ist der Erste in einer Kette von Redoxsystemen³, welche Elektronen an das Photosystem I (PS I) übertragen (Abb. 2.7, links).

Dieser Elektronentransport ist möglich, weil das Redoxpotential innerhalb der Kette der Redoxsysteme von System zu System abnimmt, wodurch ein Energiegefälle entsteht, dem die Elektronen folgen. Durch das Abwandern der Elektronen vom Photosystem II entsteht dort eine Elektronenlücke, welche durch Elektronen gefüllt wird, die

¹ Bei photosynthetisch aktiven Bakterien der Gruppen *Thiorhodaceae* (Purpurbakterien) und *Chlorobiaceae* (grünen Schwefelbakterien) wird das Reaktionszentrum durch einen Bacteriochlorophyll*a*-Protein-Komplex gebildet.

² Die obere und untere Grenze des photosynthetisch nutzbaren Bereichs des Lichtspektrums können sich je nach Organismus aufgrund der enthaltene Pigmente unterscheiden. Für Cyanobakterien ist ein Bereich zwischen 570 - 670 nm (PS II) üblich, während die meisten höheren Pflanzen aufgrund der Grünlücke nur einen Bereich zwischen 650 - 680 nm abdecken [8]. Bestimmte Purpurbakterien können dagegen einen Bereich von 400 - 1020 nm nutzen.

³ Als Redoxsystem wird ein Molekül bezeichnet, welches stetig zwischen seinem oxidiertem und reduziertem Zustand wechselt [16].



Abbildung 2.6: Lichtabhängige Reaktionen der Photosynthese

bei einer Redoxreaktion von Wasser¹ an einem Mangan-Calcium (Mn₄Ca)-Komplex, welcher im PS II eingebettet ist, freigesetzt werden [8, 16, 17]. Gleichung 2.2 zeigt die Redoxreaktion des Wasser, wobei Sauerstoff (O₂), ein Wasserstoffproton (H⁺) sowie 4 Elektronen (e⁻) entstehen.

$$2 \text{ H}_2\text{O} \to \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4 \text{ e}^-$$
 (2.2)

Das zur Redoxsystemkette I zählende Molekül Plastochinon (PQ) ist in der Lage, während des Elektronentransport Protonen durch die Thylakoidmembran ins Lumen zu transportieren. Hintergrund ist, dass PQ nicht fest innerhalb der Thylakoidmembran verankert ist, sondern entsprechend der Ladungsunterschiede zwischen Zellplasma und Lumen in der Membran von der äußeren zur inneren Seite diffundieren kann. Dazu nimmt PQ an der Seite des Zellplasmas zwei Elektronen sowie zwei Protonen auf und wird zu Plastochinol (PQH₂). Dieses diffundiert in der Thylakoidmembran zum Rieske-Fe-S-Zentrum (FeS_R), wo es ein Elektron übergibt, während das zweite

¹ Die Spaltung des Wassers während der Photosynthese wird oft auch als Photolyse bezeichnet, da eine Photolyse die Spaltung von Wasser durch Lichtenergie ist. Es handelt sich dabei jedoch nicht um eine Photolyse im eigentlich Sinne, da das Wasser nicht direkt durch Lichtenergie aufgespalten wird, sondern eine Redoxreaktion an einem Mn₄Ca-Komplex stattfindet, welches Elektronen an das PS II abgibt. Die Lichtenergie treibt damit indirekt die Spaltung des Wassers an, da sie ein abwandern der Elektronen e⁻ vom PS II (Elektronensog) bewirkt. Zu bemerken ist, dass der genaue Mechanismus der Wasserspaltung am Mn₄Ca-Komplex bis heute noch nicht geklärt ist.

Elektron an ein verknüpftes Cytochrom f (Cyt f) geleitet wird. Das Cytochrom f transportiert das Elektron im sogenannten Q-Zyklus zurück zur Stromaseite und gibt es erneut an PQ ab [18]. Auf diesem Weg wird das zweite Elektron recycelt, weil dass in der Redoxsystemkette folgende Plastocyanin nur ein Elektron aufnehmen kann. Der beschriebene linearen Elektronentransport über die Redoxsytemkette I überträgt somit, unter Berücksichtigung des Q-Zyklus, pro transportiertem Elektron drei Protonen ins Lumen [19]. Durch den Transport der Protonen erhöht sich die

Redoxystemkette I

Redoxystemkette II



Abbildung 2.7: Redoxsysteme - Elektronentransport in der Thylakoidmembran bei der Photosynthese.

Phe = Phaeophytin; Q_A und Q_B = Formen vom Plastochinon; PQ = Plastochinon; Cyt f = Cytochrom f; PC = Plastocyanin; Chl a = Chlorophyll a; PhQ = Radikal vom Plastochinon; FeS_x = Eisen-Schwefel-Moleküle; Fd = Ferredoxin

Protonenkonzentration und bildet ein Konzentrationsgefälle zwischen Lumen und Zellplasma, das von dem in der Thylakoidmembran vorkommenden ATP-Synthase genutzt wird, um Adenosintriphosphat (ATP) aus Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat (P_i) zu produzieren.

$$ADP + P_i \rightarrow ATP + H_2O$$
 (2.3)

Dieser Prozess zur ATP Synthese wird als Photophosphorylierung bezeichnet und erzeugt mit ATP einen der beiden Energieträger, die bei der Photosynthese gebildet werden.

Am Ende der Redoxsystemkette I steht das PS I von dem, im angeregtem Zustand (PS I^{*}), die Elektronen über eine zweite Redoxsystemkette (Abb. 2.7, rechts) zum Ferredoxin transportiert werden. Dort werden diese, zusammen mit den bei der Wasserspaltung entstandenen Wasserstoffprotonen H⁺ (Gl. 2.2)¹, genutzt, um Nico-tinamidadenindinukleotidphosphat (NADP⁺) zu reduzieren:

$$NADP^{+} + 2 H^{+} + 2 e^{-} \rightarrow NADPH + H^{+}$$

$$(2.4)$$

¹ Die Photolyse findet auf der Innenseite der Thylakoidmembran statt. Die erzeugten Protonen werden durch die ATP-Synthase unter Produktion von ATP durch die Thylakoidmembran ins Zellplasma geleitet, wo sie dem Ferredoxin für eine weitere Reaktion zur Verfügung stehen.

Neben dem bisher beschriebenen linearen Elektronentransport gibt es einen zyklischen Elektronentransport, bei dem die Elektronen am Ferredoxin nicht an NADP⁺ sondern zurück zum PQ übertragen werden, wo sie ebenfalls für den Transport von Protonen ins Lumen genutzt werden [8, 16]. Dieser Prozess zur ATP-Synthese wird als zyklische Photophosphorylierung bezeichnet.

Die so erzeugten Energieträger $NADPH + H^+$ und ATP stellen im weiteren Stoffwechselweg die Energie für die Einlagerung des Kohlenstoffdioxid in Glucose bereit (Gl. 2.1).

Molare Standardenthalpie $\Delta G^{0'}$ von NADPH + H⁺ [20, 21]:

$$\Delta G_{\rm NADPH+H^+}^{0'} = +218.0 \ \frac{\rm kJ}{\rm mol}$$
(2.5)

Molare Standardenthalpie $\Delta G^{0'}$ der ATP aus ADP [20, 21]:

$$\Delta G_{ATP}^{0'} = +30.5 \frac{kJ}{mol}$$
(2.6)

Die Photolyse des Wassers (Gl. 2.2) erzeugt pro Mol Sauerstoff zwei Mol NADPH + H⁺, während die Menge des gebildeten ATP vom Ablauf des Q-Zyklus abhängt. Bei vollständigem Ablauf werden insgesamt drei Mol ATP gebildet, bei unvollständigem lediglich zwei Mol ATP. Somit ergibt sich für die endergonische Lichtreaktion¹ ein minimaler und maximaler Energieertrag:

$$2 \text{ mol} \cdot 218 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 2 \text{ mol} \cdot 30,5 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 497 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \ (bzw. \ 527,5 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \ \text{für} \ 3 \ \text{mol} \ \text{ATP}) \ (2.7)$$

Während der Bildung eines Glucose-Moleküls mit 6 C-Atomen durch die Photosynthese werden somit insgesamt 12 Mol NADPH + H⁺ und in Abhängigkeit vom Q-Zyklus mindestens 12 Mol und maximal 18 Mol ATP erzeugt, womit sich die folgende minimale und maximale chemische Energie E_{chem} ergibt:

$$E_{\text{chem,min}} = 12 \text{ mol} \cdot 218,0 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 12 \text{ mol} \cdot 30,5 \ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.982,0 \text{ kJ}$$
(2.8)

$$E_{chem,max} = 12 \text{ mol} \cdot 218,0 \ \frac{kJ}{mol} + 18 \text{ mol} \cdot 30,5 \ \frac{kJ}{mol} = 3.165,0 \text{ kJ}$$
(2.9)

Zum Vergleich: Laut der Photosynthese-Gleichung (Gl. 2.1) wird aus 6 Mol CO_2 1 Mol Glucose. Für diese Fixierung des Kohlenstoffdioxids wird unter Standardbedingungen eine Energie von 2.872 kJ benötigt [21, S.279].

Die für die Bildung des $NADPH + H^+$ und ATP benötigte Energie wird über die Photosysteme I und II in Form von Photonen aus dem Licht aufgenommen, deren

¹ Endergonisch = Energie aufnehmend.

Energiegehalt E in kJ von der Wellenlänge λ in nm abhängt:

$$E = hv$$

mit: $v = \frac{c}{\lambda}$ (2.10)

wobei h für das Plancksche Wirkungsquantum von $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js, v für die Frequenz in Hz und c für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle in $2,99792458 \cdot 10^8$ m/s stehen.

Energie eines Photons:

- $E(\lambda = 670 \text{ nm}) = 2,967 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ (PS II, Cyanobakterien)}$
- $E(\lambda = 680 \text{ nm}) = 2,923 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ (PS II, Algen)}$
- $E(\lambda = 700 \text{ nm}) = 2,840 \cdot 10^{-19} \text{ J} \text{ (PS I)}$

Durch Multiplikation mit der Avogadro-Konstante 6,022 * 10^{23} mol⁻¹ ergeben sich für ein Mol Photonen der unterschiedliche Wellenlängen:

- $E(\lambda = 670 \text{ nm}) = 178,7 \text{ kJ}$ (PS II, Cyanobakterien)
- $E(\lambda = 680 \text{ nm}) = 176,0 \text{ kJ} \text{ (PS II, Algen)}$
- $E(\lambda = 700 \,\mathrm{nm}) = 171.0 \,\mathrm{kJ} \;(\mathrm{PS} \;\mathrm{I})$

Pro gebildeten Sauerstoffmolekül werden theoretisch acht Photonen von den beiden Photosystemen aufgenommen (Gl. 2.11). Dabei werden Kohlenstoffdioxid und Wasser zu Formaldehyd (CH_2O) und Sauerstoff umgesetzt.

$$CO_2 + H_2O + 8 \text{ Photonen} \rightarrow CH_2O + O_2$$
 (2.11)

Aufgrund der Ineffizienz der Photosysteme wird jedoch davon ausgegangen, dass neun bis 10 Photonen benötigt werden [22]. Mit der Annahme von acht bis 10 Photonen ergibt sich beispielsweise für Cyanobakterien die absorbierte Energie E_{abs} in kJ für die Bildung von sechs Mol Sauerstoff zu:

$$E_{abs,min} = \frac{178,7 \text{ kJ} + 171,0 \text{ kJ}}{2} \cdot 8 \cdot 6 = 8.392,8 \text{ kJ}$$
(2.12)

$$E_{abs,max} = \frac{178,7 \text{ kJ} + 171,0 \text{ kJ}}{2} \cdot 10 \cdot 6 = 10.491,0 \text{ kJ}$$
(2.13)

2.1.4 Photosynthetische Effizienz (PE)

Die photosynthetische Effizienz (PE, auch photosynthetische Umwandlungseffizienz (engl. Photo Conversion Efficiency (PCE)) ist gleichbedeutend mit dem Wirkungsgrad der Photosynthese η_{PE} und ergibt sich aus dem Quotienten der chemische Energie E_{chem} in kJ, die für die Fixierung von Kohlenstoffdioxid in Glucose, Öl oder anderer Biomasse
benötigt wird und der, durch den Lichtsammelapparat, absorbierten Energie E_{abs} [8, 13]:

$$PE = \eta_{PE} = \frac{E_{chem}}{E_{abs}}$$
(2.14)

Diese Formel entspricht dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik und stellt durch ihren Einfluss auf die Limitierung der Algenproduktion das wichtigste hier betrachtete physikalische Gesetz dar. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die PE je nach gewählter Bilanzgrenze stark unterscheidet. Grund dafür ist, dass in realen Systemen durch Verluste nicht 100 % des Sonnenlichtes auf den Lichtsammelapparat trifft und genutzt werden kann. Diese Verluste müssen im Nenner von Gleichung 2.14 eingerechnet werden.

Für Cyanobakterien ergibt sich bezogen auf den Lichtsammelapparat mit $E_{abs, 670nm}$ (Gl. 2.12 und Gl. 2.13) ein minimaler und maximaler Wirkungsgrad $\eta_{PE,LSA,min/max}$ von:

$$\eta_{\text{PE,LSA,min}} = \frac{\text{E}_{\text{chem,min}}}{\text{E}_{\text{abs,max}}} = \frac{2.982,0 \text{ kJ}}{10.491,0 \text{ kJ}} \approx 0,284 \stackrel{\frown}{=} 28 \%$$
(2.15)

$$\eta_{\text{PE,LSA,max}} = \frac{\text{E}_{\text{chem,max}}}{\text{E}_{\text{abs,min}}} = \frac{3.165,0 \text{ kJ}}{8.392,8 \text{ kJ}} \approx 0.377 \stackrel{\frown}{=} 38 \%$$
(2.16)

wobei $\eta_{\text{PE,LSA,min}}$ mit seinen 28 % als der theoretisch erreichbare angesehen wird, da die Ineffizienz des Photosyntheseapparates nicht vernachlässigt werden kann. Die restliche Energie geht in Folge der Ladungstrennung in den Photosystemen unvermeidlich als Wärme verloren, um die Rekombination des angeregten Chlorophyll-*a* mit dem abgegeben Elektron zu vermeiden [20].

Ein ähnlicher Berechnungsansatz bestimmt zunächst über die, zur Fixierung von einem Mol CO₂ in CH₂O, erforderliche Energie $E_{\rm CH_2O}$ in kJ/mol die benötigte Anzahl an Photonen. Für die Energie $E_{\rm CH_2O}$ wird ein ein Mittelwert von 482,2 kJ/mol verwendet, berechnet aus verschiedenen Literaturwerten, die sich im Bereich von 470 - 496 kJ/mol [14, 23] bewegen. Für die Wellenlänge von 670 nm (PS II) und 700 nm (PS I) werden - wie nachfolgend zu sehen - drei Photonen benötigt (Gl. 2.17).

$$482.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} / \frac{(171.0 + 178.7)}{2} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.76 \approx 3 \text{ Photonen}$$
(2.17)

Unter Berücksichtigung der acht (bzw. zehn) Photonen, die bei der Bildung von einem Sauerstoffmolekül aufgenommen werden (Gl. 2.11), ergibt sich ein minimaler Wirkungsgrad von 28% (bzw. bei 8 Photonen von 37,5%).

Die PE in temperierten Klimazonen liegt bei terrestrischen Pflanzen in der Regel unter 1 %. Bei Mikroalgen werden Werte um 5 % Umsetzung von Sonnenenergie in Biomasse erwartet [24, 25]. Diese Werte sind kleiner als die berechneten Werte, da nur ein Teil der Energie des Lichtspektrums für die Photosynthese genutzt wird. Die photosynthetisch aktiven Strahlung (PAR) wird in der Regel als der Bereich von 400 - 700 nm des Lichtspektrums bezeichnet. Abbildung 2.8 zeigt die Verteilung der Sonneneinstrahlung über die Wellenlängen für den idealen Schwarzen Körper¹ sowie für die extraterrestrische und terrestrische Sonnenstrahlung. Erkennbar ist, dass ein Großteil der Energie im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes 380 bis 780 nm liegt.

Zur Kalkulation des prozentualen Anteils der PAR (%PAR) wird zunächst die Kurve der Lichtintensität als Funktion der Wellenlängen $(E_{solar}(\lambda))$ mit Hilfe des SMARTS Models [28, 29] bei klarem Himmel berechnet [13].

$$\% PAR = \frac{PAR \text{ Energie}}{\text{Energie - ges. Lichtspektrum}} \cdot 100$$
$$= \frac{\int_{\lambda=400 \text{ nm}}^{700 \text{ nm}} E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda=0 \text{ nm}}^{4000 \text{ nm}} E_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda} \cdot 100$$
(2.18)

Es ergibt sich ein %PAR von ca. 45,8% [13]. In der Literatur wird in der Regel von Werten zwischen 45 - 49% ausgegangen [14, 15, 30–32]. Beachtet werden muss jedoch, dass obwohl der gesamte Bereich von 400 - 700 nm als "photosynthetische Aktiv"



Abbildung 2.8: Verteilung der Sonneneinstrahlung über das Lichtspektrum [27]

¹ Idealer thermische Körper, der auftreffende Strahlung jeglicher Wellenlänge und jedes Einfallswinkels vollständig absorbiert. Der schwarze Körper ist zudem ein diffuser Strahler, dessen spektrale Strahldichte richtungsunabhängig ist und von der Wellenlänge und der thermodynamischen Temperatur abhängig [26].

bezeichnet wird, viele Mikroorganismen aufgrund der Grünlücke nur die Wellenlängen am Randbereich nutzen (siehe *Grünlücke* in Kapitel 2.1.1). Nachfolgend wird für Pflanzen ein Wirkungsgrad von 45 % verwendete und für Cyanobakterien ein Wert von $47 \%^1$.

Unter Berücksichtigung der Ineffizienz der Photosynthese und somit dem Wirkungsgrad von 28 % und Annahme eines maximalen PAR von 45 % ergibt sich damit eine theoretische Photosynthese Effizienz $\eta_{\text{PE,theo}}$ von ca. 12,6 %².

$$\eta_{\text{PE,theo}} = \eta_{\text{min}} \cdot \text{PAR} = 28\% \cdot 45\% = 12.6\%$$
(2.19)

Der theoretische photosynthetische Wirkungsgrad basiert somit auf der Effizienz der Photosynthese und der zur Verfügung stehenden Lichtenergie. Aufgrund der getroffenen Annahmen wird ersichtlich, dass es keinen eindeutigen Wert gibt. Auf Ebene des Mikroorganismus muss der Energieeinsatzes für den Erhaltungsstoffwechsel berücksichtigt werden, der sich je nach Spezies zwischen 5 - 30 % der maximal aufgenommenen Energie bewegen kann [33, S.49]³. Für Cyanobakterien und Algen werden Werte zwischen 10 % und 12 % angegeben [8, 33, 34]. Gerade aufgrund der unterschiedlichen Nutzung des Lichtspektrums und des stark variierenden Bedarfs für den Erhaltungsstoffwechsel ist es nicht möglich einen einheitlichen Wert für Algen oder Cyanobakterien zu bestimmen.

Reflexion

Bevor das Licht auf die Mikroorganismen trifft, treten Verluste durch Umweltbedingungen auf, wie z.B. Wolken und Schmutzpartikel in der Luft. Nachfolgend wird die PE an einem klaren, sonnigen Tag berechnet (siehe Tab. 2.1) und somit nur ein Verlust durch Reflexion berücksichtigt. Reflexion tritt an der Grenzfläche zwischen zwei Stoffen auf. Bei lichtdurchlässigen Stoffen, wie er bei der Kultivierung von Algen beim Reaktor eingesetzt wird, wird zudem der Verlust durch Transmission, also beim durchtreten durch den Stoff, berücksichtigt. Das Verhältnis zwischen Reflexion und Transmission hängt unter anderem vom Einfallswinkel und Beschaffenheit der Grenzfläche ab. Im hier betrachteten Fall geht es um die Grenzflächen Luft/Wasser (Open Pond), Luft/Reaktormaterial/Wasser (Photobioreaktor) sowie Luft/Blatt (Pflanze). Als Vereinfachung werden Werte für eine Wellenlänge verwendet. Für die Reflexion direkt bei Auftritt auf die Pflanze oder den Mikroorganismen wird ein Wert von 10 % angenommen [31], wobei zum größten Teil Energie aus dem grüne Wellenlängenbereich

¹ Durch die enthaltenen Phycobiline, können Cyanobakterien - im Gegensatz zu den meisten Grünpflanzen - auch einen Teil des grünen Lichtspektrums nutzen (siehe Kap. 2.1.1).

² Hier wird nicht der theoretisch maximale Wirkungsgrad von 38% (Gl. 2.16) verwendet, da die Ineffizienz nicht vernachlässigt werden kann.

³ Für höhere Pflanzen kann der Erhaltungsstoffwechsel einen größeren Anteil ausmachen, z.B. geht Zhu *et al.* (2008) [31] von einem Energieverlust in höheren Pflanzen von 68 % aus.

reflektiert wird.

Die Anteil der Transmission und der Reflexion an Grenzflächen können unter Verwendung der Transmissionskoeffizienten n der Unterschiedlichen Stoffe für verschiedene Wellenlängen berechnet werden. Für einen senkrechten Lichteinfall gilt: Für die Grenzfläche Luft/Polyethylen (PoE) ergibt sich, unter Verwendung der Transmissionskoeffizienten für die Wellenlänge $\lambda = 589,3$ nm bei 20 °C, ein Reflexionsanteil von:

$$R = \left(\frac{n_{\text{Luft}} - n_{\text{PoE}}}{n_{\text{Luft}} + n_{\text{PoE}}}\right)^2 = \left(\frac{1 - 1.5}{1 + 1.5}\right)^2 = 0.04 \doteq 4\%$$
(2.20)

Die meisten klaren Plastiken, die für den Bau von Reaktoren in Frage kommen, haben Transmissionskoeffizienten um 1,5 (siehe Anhang Tab. A.1). Mit dem Wert 1,33 für Wasser ergibt sich für die Grenzflächen Plastik/Wasser und Wasser/Luft ein Reflexionsanteil von ca. 0,4% und 2%. Für einen Photobioreaktor (PBR) mit der Grenzfläche Luft/Reaktor/Wasser ergibt sich in Summe ein Reflexionsanteil von 4,4%. Diese Werte gelten jedoch nur für senkrecht auffallendes Licht und erhöhen sich in Abhängigkeit vom Breitengrad. Weyer et al. (2009) bestimmten - beruhend auf solaren, geometrischen Gleichungen - zwei Parameter zur Betrachtung der Reflexion an der Wasseroberfläche von Open Ponds: Reflexion in Abhängigkeit vom Winkel der Sonneneinstrahlung und die vorhergesagte Sonneneinstrahlung unter Annahme eines wolkenlosen Himmels für jeden Breitengrad zu jeder Tageszeit an jedem Tag des Jahres [13]. Abbildung 2.9 zeigt die Ergebnisse von Weyer et al. (2009) für die täglichen Verluste an Energie durch Reflexion für verschiedene Breitengrade im Sommer und im Winter [13]. Die Reflexionsverluste steigen umso flacher der Einfallswinkel ist, womit der Idealfall - also der geringste Reflexionsverlust, der theoretisch ein Wert von Null ist - auftritt, wenn die Sonne direkt im Zenit steht und die Strahlung lotrecht auftritt. Dieser Idealfall tritt bei Open Ponds in der Praxis nicht auf, da schon geringfügige Wellenbewegungen, wie sie durch die Durchmischung und Wind hervorgerufen werden, den Einfallswinkel ständig verändern. So kann bei starken Wellenbewegungen (offenes Meer) der reflektierte Anteil um bis zu 60 % höher liegen, als der Einfallswinkel der Sonne vorgibt [35]. Reflexionen treten an der Grenzfläche zwischen zwei Stoffen auf, bei offenen Systeme also an der Grenze von Luft und Wasser, während in geschlossenen Systemen an den Grenzschichten zwischen Luft und Reaktor und zwischen Reaktor und Medium auftritt. Damit muss der Reflexionswert in Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Sonne und unter Berücksichtigung des Reaktoraufbaus gewählt werden und liegt höher als bei offenen Systemen. Da in dieser Arbeit Anlagen für Europa¹ betrachtet werden, wird von einem mittleren Verlust von 10% für OP bzw. 15% für PBR ausgegangen [5, 13, 36].

¹ Europa umfasst den Breitengradbereich von ca. 36° (Puenta de Tarifa) bis 70° (Nordkinn).



Abbildung 2.9: Reflexionsverlust des Sonnenlichts auf offenen Wasserflächen für verschiedene Breitengrade im Winter und Sommer, nach [13]

Respiration

Pflanzen und Algen verlieren durch Respiration, auch Zellatmung genannt, in den Mitochondrien Energie, indem in der Nacht Biomasse als Energiequelle wieder abgebaut wird. Die Verlustmenge hängt dabei von der Wachstumsgeschwindigkeit und der Tages- und Nachttemperatur ab [37] und unterscheidet sich dabei stark nach Art des betrachteten Organismus. Nachfolgend wird hier von einem Wert von 30% für Pflanzen und Algen ausgegangen, da von minimalen Verlustne zwischen 20 bis 30% [34, 36] ausgegangen wurde. Für Cyanobakterien wird der Wert vernachlässigt, da diese über keine Mitochondrien verfügen und somit der Stofftransport in diese entfällt. Die Respiration findet direkt in der Zelle statt, bereitet aber weniger Verluste. Zudem wird in dieser Arbeit im Fall der Cyanobakterien der direkte Produktionsprozess zu den gewünschten Produkt betrachtet, weshalb Verluste durch Atmung vernachlässigt werden.

Photorespiration

Die Photorespiration, auch Lichtatmung genannt, findet man in Organismen, die oxygene Photosynthese betreiben und tritt im Calvin-Zyklus während der CO₂-Fixierung auf. Dabei wird anstelle eines CO₂-Moleküls Sauerstoff fixiert und Glycolat gebildet. Durch den Verbrauch von ATP zur Fixierung des Sauerstoffs verringert sich die Leistung der Photosynthese [16, 34]. Die Photorespiration wird durch hohe CO₂-Konzentrationen gehemmt und führt zu einem Verlust von ca. 40 % für Algen und C3-Pflanzen. C4-Pflanzen und Cyanobakterien verfügen dagegen über einen Mechanismus zur aktiven Anreicherung von CO₂ in der Zelle, wodurch das Auftreten von Photorespiration verhindert wird und die Verluste vernachlässigbar sind. Für die aktive Anreicherung von CO₂ innerhalb der Zelle wird ein Verlust von 28 % verwendet [36].

Vergleich der photosynthetischen Effizienz von Organismen

In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Verluste aufgeführt und machen deutlich, das zum einen die Unterschiede zwischen Pflanzen, Algen und Cyanobakterien nicht sehr groß sind und zum anderen das berechnete PE-Werte im großen Maße abhängig von den getroffenen Annahmen sind. Allgemein gültige Aussagen zum PE sind nicht möglich und müssen von Fall zu Fall angepasst werden. Dies wird auch im Vergleich mit berechneten Daten aus der Literatur deutlich, bei denen für Algen und Cyanobakterien große Spannen von 1,5 - 8,1 [5, 24, 25, 38–45] zu finden sind (siehe Anhang A.2). Bei sehr hohen Werten muss kritisch hinterfragt werden, welche Verluste betrachtet wurden und welche Annahmen dafür getroffen wurden. Des Weiteren unterscheiden sich die berechneten Werte stark von unter realen Bedingungen gemessenen Werten, was die Ungenauigkeit der Berechnungen für biologische Systeme offensichtlich macht und bestätigt, dass der maximal theoretische Wirkungsgrad nur eine bedingte Aussagekraft besitzt. Unter realen Bedingungen im Freiland erreichen Pflanzen Werte unter 1 %, während unter realistischen Bedingungen für Algen ein Werten von 5%nachgewiesen und höhere Werte bis zu 10 % im Labor unter optimalen Bedingungen gemessen wurden [24, 25, 31, 37, 46, 47]. Für die Ermittlung der PE ist jedoch - wie in Tabelle 2.1 gezeigt - die gewählte Bilanzgrenze (Zelle, Reaktor, Installation) von entscheidender Bedeutung, da mit Zunahme des Bilanzraumes die Effizienz abnimmt. Des Weiteren weisen Algen und Cyanobakterien eine höhere Effizienz auf, da jede Zelle photosynthetisch aktiv ist, während bei Pflanzen nur bestimmte Zellen aktiv sind, während Zelle wie z.B. die Wurzel für 8 - 52% des von Pflanzen während der Atmung freigesetzten CO_2 verantwortlich sind [48]. Der Großteil der durch die Atmung in den Wurzeln erzeugten Energie wird zum Transport von Wasser und Nährstoffen durch die Pflanze benötigt.

Die höheren PE-Raten, also die bessere Ausnutzung des Lichtes durch Algen und Cyanobakterien im Vergleich zu C3- und C4-Pflanzen, resultieren in der Regel in wesentlich höheren Flächenproduktivitäten. Weyer et al. berechnen beispielsweise ein theoretische Maximum an Algenöl zu 354.000 L/ha/a [13] für einen Standort am Aquator. Die Kalkulation basiert auf einer Large-Scale Produktion von Algenöl über Photosynthese, wobei künstliche Beleuchtung und zusätzlicher Input wie beispielsweise Zucker zum heterotrophen Wachstum vernachlässigt wurden. Aufgrund der Annahme von perfektem Wetter und atmosphärischen Bedingungen sowie maximaler Effizienzen stellt das Ergebnis die theoretisch maximale Ausbeute dar. Dies stellt im realen Versuch aufgrund der Annahme maximaler Effizienzen und perfekten Bedingungen ein unerreichbares Ziel dar. Zemke *et al.* berechneten dagegen das theoretische Maximum zu 230.000 L/ha/a und zogen dazu die jährliche Einstrahlung für einen Standort im Südwesten der USA heran [49]. Es wird deutlich, dass bei der Berechnung der maximalen Produktionsrate der gewählte Standort und die damit zugrunde liegende jährlich Einstrahlung beim Vergleich von Produktionsraten berücksichtigt werden muss, da bei gleichen Parametern der Studien die selbe Größenordnung erzielt werden. Gegenüber dem theoretischen Maximum geben Weyer *et al.* als beste, real erreichte Werte 40.700 - 53.200 L/ha/a an [13], während Zemke et al. angibt, dass real zu erreichenden Wert von maximal 158.000 L/ha/a zu erwarten sind [49]. Real gemessene Werte aus der Literatur liegen bei Werten zwischen 2.300 - 136.900 L/ha/a [23, 25, 37, 50–68].

Photovoltaik-System

Die Berechneten PE Werte werden folgend mit der Effizienz von Photovoltaik-Systemen verglichen, da die Anlagen zur Kultivierung von Algen und Cyanobakterien um die selben Flächen konkurrieren.

Die Effizienz von Solarzellen ist stark vom verwendeten Halbleitermaterial abhängig und kann im Bereich von 9,2 bis 46 % [69, 70] liegen. Für die höhere Effizienz werden verschiedene Halbleitermaterialien kombiniert oder hochpreisige Halbleiter wie Gallicium verwendet, während die kommerziell am häufigsten eingesetzten Silicium-Solarzellen Effizienzen zwischen 13,4 % und 27,6 % aufweisen. Einzelne Solarzellen werden in Module zusammengefasst, welche schließlich in Systemen aufgestellt werden, wobei die Effizienz - genau wie bei der Betrachtung von Mikroorganismen - von der Zelle hin zum System abnimmt¹ [71].

Vergleich der energetischen Nutzung des Sonnenlichtes durch PV- und mikrobielle Anlagen

Aus Tabelle 2.1 wird ersichtlich, dass PV-Anlagen die Energie des Sonnenlichtes deutlich besser Nutzen als Pflanzen oder Mikroorganismen die Photosynthese betreiben. Selbst das theoretische Maximum von 12% liegt weit unter den Werten kommerzieller PV-Anlagen.

Die besser Ausnutzung der Solarenergie (siehe Tab. 2.1) muss jedoch in Relation zu den unterschiedlichen Produktionsprozessen und den erzielten Produkten gesehen werden. Es ist nicht ausreichend allein den Wirkungsgrad der Lichtausnutzung zu betrachten und danach die beiden Systeme zu bewerten. Eine ganzheitliche Betrachtung unter Berücksichtigung der Produktionsanlagen (Material, Kosten, Lebenszeit) und den Eigenschaften des Produktes (beispielsweise auch anhand von Transport- und Lagerfähigkeit) ist erforderlich.

Der größte Kostenfaktor bei Photovoltaikanlagen ist der Herstellungsprozess, da die meisten Zellen größtenteils aus Silizium bestehen und daher geringe Materialkosten aufweisen. Ein weiter Kostenfaktor, der berücksichtigt werden muss, ist die Speicherung des erzeugten Stromes, für den teure Stromspeicher benötigt werden. Bei der Kultivierung von Mikroorganismen werden für die Lagerung der Produkte, sei es Biomasse oder alkoholische Produkte, dagegen vergleichsweise billige (Tank-)Lager benötigt. Ein Problem der Stromindustrie ist derzeit das Fehlen von großen Stromspeichern, die vor allem die schwankende Einspeisung von grünem Strom abpuffern können. Grüner Strom - vor allem aus Wind- und Solarenergie - ist starken Schwankungen unterworfen, basierend auf der Abhängigkeit von Wetterlage und Tageszeit. Das existierende Stromnetz ist nicht auf stark schwankende Netzspannungen ausgelegt, weshalb durch die erhöhte Zufuhr von erneuerbaren Energien die Störanfälligkeit in

¹ Beim Vergleich von Effizienzen ist daher zu beachten, welche Bilanzgrenze betrachtet wird.

den letzten Jahren zugenommen hat. Der in PV-Anlagen erzeugte Strom kann für die Automobilindustrie nutzbar gemacht werden, indem ein Elektrolyseur angeschlossen wird, der Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufspaltet. Der produzierte Wasserstoff kann direkt als Kraftstoff verwendet oder über eine Methanisierung zu Methan umgewandelt werden. Letzteres entspricht dem Kraftstoff CNG (komprimiertes Erdgas, engl. Compressed Natural Gas). Diese Umwandlungsprozesse sind alle mit einem gewissen Wirkungsgradverlust verbunden, wodurch die Effektivität von Strom als alternative Antriebsenergie absinkt. Die effektivste Verwendung des grünen Stromes, stellt die direkte Verwendung in Elektroautos (BEV, engl. Battery Electrical Vehicle) dar, ist aber aufgrund fehlender Marktdurchdringung, Infrastruktur und Speichermedien zum derzeitigen Zeitpunkt keine sinnvolle Alternative. Für den Automobilsektor sind flüssige und gasförmige Kraftstoffe von großem Vorteil, da zum einen die nötige Infrastruktur und Lagermöglichkeiten (Tanklager, Kavernenspeicher) in ausreichender Form existieren und zum anderen aufgrund der höheren Energiedichten, welche im Vergleich zu Batterien (ca. 30 min an Schnellladesäulen) wesentlich geringere Lade-/Tankzeiten (ca. 5 min) haben und zudem der Tank ein geringeres Volumen und weniger Gewicht aufweist, als ein Batterie mit vergleichbarer Energiedichte.

			organische Prod	lukte	Strom
	C3	C4	Alge	Cyanobakterie	PV-System
Verluste			(Open Pond)	(PBR)	
Total	100	100	100	100	100
PAR	55	55	55	53	Solarzelle:
Reflexion & Transmission	10	10	10	10	9,2 - 46^a
Reflexion an Oberfläche			10	15	
Photochemische	15	15	15	15	PV-Modul
Ineffizienz	10	10	10	10	(kommerziell):
Kohlenhydratsynthese ^{b}	62	62	62	62	15
Photorespiration	40	0	40	0	
Respiration	30	30	30	0	$CPV-Modul^{c}$
CO ₂ -Anreicherung	0	28	0	28	(kommerziell):
Lichtsättigung &	20	20	20	20	30
Inhibierung	20	20	20	20	(kommerziell):
PE	4,4	$5,\!3$	6,6	6,7	$15 - 30^d$

Tabelle 2.1: Photosynthese Effizienz (PE) für C3- und C4-Pflanzen [31, 36], Algen und Cyanobakterien [5, 13, 38], sowie von Photovoltaik(PV)-Modulen [69–71].

^a Spanne von Effizienzen unterschiedlicher (Forschungs-)Solarzellen [69, 70].

^b Effizienz nach Gleichung 2.13, da die Ineffizienz als extra Punkt aufgeführt ist.

 c CPV = Concentrated PV, das einfallenden Licht wird auf einen kleineren Bereich konzentriert.

^d Wirkungsgrad in Abhängigkeit von gewählter Photovoltaik.

2.2 Stoffwechselwege

Algen und Cyanobakterien verfügen über verschiedene Stoffwechselprodukte, die als möglicher Ersatz der heutigen Kraftstoffe dienen können. Abbildung 2.10 zeigt eine schematische Übersicht über die zur Zeit am meisten erforschten Stoffwechselwege zu alternativen Kraftstoffen für Diesel- und Ottomotoren sowie Wasserstoff für Brennstoffzellen.



Abbildung 2.10: Schematisch Darstellung der Stoffwechselwege zu verschiedenen alternativen Kraftstoffen. 3 PGA = 3-Phosphoglycerat, 3PGlyA = 3-Phosphoglycerinaldehyd, F-1,6-bisP = Fructose-1,6-bisphosphat, F6P = Fructose-6-phosphat, G6P = Glucose-6phosphat, PEP = Phosphoenolpyruvat, RuBP = Ribulose-1,5-bisphosphat

Um eine Optimierung der gewünschten Produkte zu erreichen, müssen die involvierten Gene und Proteine identifiziert und Ihre Regulierungssysteme erforscht werden. Nur wenn die gesamte Prozesskette verstanden wird, lässt sich die Produktionsrate effektiv erhöhen.

2.2.1 Ethanol - C_2H_5OH

Einige Algen und Cyanobakterien sind in der Lage Ethanol unter dunklen und anaeroben Bedingungen über einen Fermentationsprozess zu synthetisieren [72–74]. Dieser Prozess dient jedoch nur dem Überleben des Organismus und wird unter Licht vollständig inhibiert [75]. Das obligatorisch fermentative Bakterium Zymononas mobilis verfügt dagegen über einen Stoffwechselweg vom Pyruvat zum Ethanol, der weder durch die Anwesenheit von Sauerstoff noch durch Licht inhibiert wird und sich auf Cyanobakterien übertragen lässt. Auch andere Bakterien können Ethanol synthetisieren. Der Vorteil von Z. mobilis ist, dass es vorwiegend Ethanol als Fermentationsprodukt synthetisiert [72, 76].

Die Ethanol-Synthese wird, wie Gleichung 2.21 zeigt, dabei durch zwei Enzyme katalysiert: Pyruvatdecarboxylase $(pdc, EC 4.1.1.1)^1$ und Alkoholdehydrogenase (adh, EC 1.1.1.1) [72, 77, 78]. Diese Enzyme bzw. das Isoenzym² Alkoholdehydrogenase II (adhB, EC 1.1.5.5) werden aus dem Bakterium Z. mobilis entnommen und über ein Vektorsystem in Cyanobakterien eingebracht.

$$Pyruvat \xrightarrow{pdc} Acetaldehyd \xrightarrow{adh} Ethanol$$
(2.21)

Wie in Abbildung 2.11 zu sehen, wird im ersten Syntheseschritt CO_2 abgespalten und im zweiten Schritt Wasserstoff von NADH aufgenommen, um Ethanol zu erzeugen.





Deng und Coleman (1999) [72] stellten zum ersten Mal einen gentechnisch konstruierten oxygenen photoautotrophen Mikroorganismus vor, der Ethanol produziert. Sie übertrugen dazu die Enzyme pdc und adhB aus Z. mobilis in den Süßwasserstamm Synechococcus elongatus PCC7942³ [72].

In späteren Studien wurde zunächst auf den Süßwasserstamm Synechocystis spirulina PCC6803 zurückgegriffen [80] und nachfolgend auf den Einbau von adhB verzichtet und stattdessen die Alkoholdehydrogenase aus Synechocystis sp. überexpressioniert [81, 82]. Grund ist die deutlich höhere Aktivität von adhB im Bezug auf die Rückreaktion von Ethanol unter Anwesenheit des Cofaktors NADH im Vergleich zur Alkoholdehydrogenase aus Synechocystis sp. [81]. Die auf diesem Weg transformierten Cyanobakterien synthetisieren Ethanol, welches aufgrund seiner Eigenschaften ohne weitere Veränderungen durch die Zellmembran in das umgebende Medium diffundiert. Tabelle 2.2 zeigt einen Vergleich der Produktionsraten aus der Literatur für Cyanobakterien in Laborversuchen.

Die Produktion von Ethanol mit Mikroorganismen wirft Probleme auf, da es in zu hohen Konzentrationen toxisch wirkt. Versuche mit *Synechoystis* in Nährmedien mit Ethanolkonzentrationen von 0.5% bis 5% zeigten, dass *Synechoystis* Konzen-

¹ Die EC-Nummern (engl. Enzyme Commission Numbers) klassifizieren Enzyme anhand der durch sie katalysierten Reaktionen (Anhang A.3).

² Isoenzyme sind Enzyme, die die gleiche Reaktion katalysieren, sich aber in Ihrer Struktur unterscheiden und folglich verschiedenen Regulierungsbedingungen unterliegen können, z.B. die Wahl der eventuell benötigten Energieträger (NADH oder NADPH) oder die Notwendigkeit zusätzlicher Edukte (die Alkoholdehydrogenase aus Z. mobilis benötigt bspw. zur Katalyse das reduzierte Coenzym Ubichinol).

³ In einigen Studien wird vom Stamm *Synechococcus sp.* PCC7942 gesprochen. Im Fall des Stammes PCC7942 sind *Synechococcus elongatus* und *Synechococcus sp.* gleichbedeutend [79].

Stamon	Engrana	Production		Onalla
Stamm	Enzyme	g/L	$\mathrm{mg}/(\mathrm{L}{\cdot}\mathrm{d})$	Quene
Synechococcus el. PCC7942	adhB	0,23	-	[72]
	adhB	0,46	-	[80]
Compact constinuing DCC6802	adh	$3,\!60$	95	[81]
Synechocystis sp. PCC0805	adh	$2,05^{a}$	54^a	[81]
	adh	$5,\!50$	212	[82]

Tabelle 2.2: Produktion von Ethanol in Cyanobakterien

 a In Salzwasser mit Tag/Nacht Zyklus.

Alle nicht anders gekennzeichneten Daten wurden mit Süßwasser (Medium BG 11) und unter kontinuierlicher Beleuchtung durchgeführt.

trationen bis zu 1 % tolerieren kann [80]. Aufgrund dessen darf die Konzentration im Nährmedium nicht zu hoch werden, eine geringe Konzentration macht jedoch die nachfolgende Abtrennung des Ethanols aus dem wässrigen Medium aufwendiger. Daher wird versucht die Toleranz der Organismen durch Züchtung und durch genetische Modifikationen zu erhöhen.

2.2.2 Alkane (C_nH_{2n+2}) und Alkene (C_nH_{2n})

Für die Produktion von Alkane und Alkene verwenden Cyanobakterien einen Pfad vom Pyruvat über Acyl-ACP (kurz für: Acyl-Acyl-Carrier-Protein) zu Alkanen und Alkenen (Gl. 2.22), wobei die letzten beiden Syntheseschritte nicht in allen Cyanobakterien vorkommen. Ob ein Alkan oder ein Alken entsteht, hängt davon ab, ob eine ungesättigte oder eine gesättigte Fettsäure während der Synthese verwendet wird. Zur Vereinfachung wird im Folgenden von Alka(e)nen gesprochen.

$$Pyruvat \to Acetyl-CoA \to Fetts \ddot{a}ure \xrightarrow{aar} Fettaldehyd \xrightarrow{ado} Alka(e)ne \qquad (2.22)$$

Schirma et al. (2010) [83] identifizierten in Ihrer Studie die beiden Enzyme, die für die Synthese von Acyl-ACP zu Alka(e)nen in Cyanobakterien verantwortlich sind. Dazu verglichen Sie die Genome von 10 Alka(e)n produzierenden Stämmen mit Synechococcus sp. PCC7002, welches keine Alka(e)nsynthese aufweist. Identifiziert wurden die Enzyme Acyl-Acyl-Carrier-Protein-Reductase (*aar*, EC 1.2.1.50), welches das Acyl-ACP zu einem Aldehyd reduziert und Aldehyd-deformylating-oxigenase (*ado*, EC 4.1.99.5)¹, welches Aldehyd zu einem Alka(e)n oxidiert. Als Co-Produkt der durch *ado* katalysierten Reaktion entsteht Format (HCO₂⁻) (siehe Abb. 2.12). Die

¹ Das Enzym *ado* wird in älteren Studien auch als Aldehyddecarboxylase *adc* bezeichnet. Da das Enzyme ein Reduzierungssystem sowie Sauerstoff benötigt, um die Katalyse vom Aldehyd zum Alka(e)n und Format zu betreiben, wurde *adc* in neueren Studien in Aldehyd-deformylierung-oxygenase (*ado*) umbenannt (Deformylierung = Abtrennung der Formylgruppe -CHO zur Bildung eines Alka(e)ns.) [84–86].

Anzahl der Syntheseschritte zwischen Acetyl-CoA und Acyl-ACP ist abhängig von der Kettenlänge der Fettsäuren und folglich der erzeugten Alka(e)ne, da entsprechend mehr C-Atome aufgenommen und an die Fettsäure angliedert werden müssen. Für die Erzeugung von Heptadeca(e)n finden ca. 24 Syntheseschritten vom Pyruvat ausgehend statt, wobei bestimmte Enzyme mehrmals zum Einsatz kommen können.



Abbildung 2.12: Syntheseweg vom Pyruvat zu Alka(e)nen. Die Anzahl der Durchläufe x der Syntheseschritte vom Pyruvat zur Acyl-ACP ist abhängig von der Kettenlänge der erzeugten Fettsäuren. Für die Syntheseschritte sind unterschiedliche Enzyme verantwortlich, die aber in mehreren Durchläufen genutzt werden können. Daher kann von der Kettenlänge nicht auf die genaue Anzahl der eingesetzten Enzyme geschlossen werden.

Durch Identifizierung der beteiligten Enzyme ist es möglich Ihre Funktion zu optimieren und Ihre Anzahl über Genexpression zu erhöhen (Überexpression). So wurde nachgewiesen, dass *ado* ein Reduzierungssystem benötigt und durch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) inhibiert wird, welches bei einer unvollständigen Reaktion des Reduktionsmittels bei der Synthese von Alka(e)nen entsteht. Durch Zugabe des Enzyms Katalase (*cat*, EC 1.11.1.6), welches Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser umsetzt, wird die Aktivität von *ado* wieder hergestellt [87]. In Tabelle 2.3 sind nachfolgend Werte von Alka(e)n-Konzentrationen in der Trockenmasse (TM) von Cyanobakterien aufgeführt.

Alka(e)ne	Stamm	Titer [$\%$ TM]	Quelle
Heptadecan & Heptadecen	Synechocystis sp. PCC 6803		[88]
	- Wildstamm	$0,\!14$	
	- Überexpression von <i>aar</i> und <i>ado</i>	$1,\!3$	
Pentadecan & Heptadecan	Synechococcus sp. PCC 7002	5	[78, 83]

 Tabelle 2.3:
 Produktionslevel an Alkanen und Alkenen

Aufgrund der problematischen Ausschleußung der langkettigen Alka(e)ne, die bisher nicht gelöst werden konnte, wird dieser Weg zur Zeit - so weit bekannt - nicht aktiv weiter erfolgt.

2.2.3 Butanolisomere (C_4H_9OH) und -derivate

Cyanobakterien besitzen keinen natürlichen Stoffwechselweg, um 1-Butanol (C_4H_9OH), Isobutanol (C_4H_9OH) oder 2-Methyl-1-butanol ($C_5H_{11}OH$) zu synthetisieren [89]. Heterologe Synthesewege aus Mikroorganismen, die fermentativ Butanol oder Butanolderivate synthetisieren können, müssen daher zunächst implementiert werden. Abbildung 2.13 zeigt mögliche fermentative Synthesewege zu 1-Butanol, 2-Methyl-1butanol und Isobutanol, die erfolgreich in das Cyanobakterium *Synechococcus elongatus* PCC7942 implementiert wurden [89–91].



Abbildung 2.13: Synthesewege zu höheren Alkoholen in Cyanobakterien ausgehend vom Pyruvat, inklusive der Bilanz von CO_2 und den Energieträgern (- = zugeführt; + = abgetrennt); adhE2 = bifunktional Aldehyd/Alkohol Dehydrogenase, ahas = Acetohydroxysäuresynthase, alsS = Acetolacetatsynthase, atoB = Acetyl-CoA-Acetyltransferase, cimA= Citramalatsynthase, crt = Crotonase, hbd = 3-Hydroxybutyryl-CoA-Dehydrogenase, ilvC = Ketolsäurereductoiosmerase, ilvD = Dihydroxysäuredehydratase, kdc = 2-Ketosäurendecarboxylase, leuABCD = Isopropylmalatsynthase mit Untereinheit A, B, C und D, leuB = Isopropylmalatdehydrogenase, leuCD= Isopropylmalatisomerase, ter = Crotonyl-CoA-Reductase, yqhD = Alkoholdehydrogenase

In Tabelle 2.4 sind bekannte Produktionslevel von verschiedenen Butanolderviaten aufgeführt sowie die Toleranzlevel der Mikroorganismen zum jeweiligen Produkt, wobei deutlich wird, dass die Ausbeute an 1-Butanol deutlich geringer ausfällt als an Isobutanol und 2-Methyl-1-butanol. Nachfolgend werden die drei aufgeführten Derivate genauer erläutert.

Produkt	Ausbeute $[mg/L]$	Toxizität ^{a} [mg/L]	Quelle
Isobutanol	450	750 (r)	[92]
1-Butanol	10 - 30	k.A.	[91, 93]
2-Methyl-1-butanol	200^{a}	300 (i)	[90]

 a Konzentration ab der Wachstums
inhibierung bzw. Wachstumsrückgang eintritt. b In 12
 Tagen.

Isobutanol (C₄H₉OH)

Atsumi, Higashide und Liao (2009) implementierten erfolgreich den Synthesewege zu Isobutyraldehyd und die folgende Produktion von Isobutanol in das Cyanobakterium *S. elongatus* [92]. Für die Produktion verstärkten sie die Valin-Synthese in Richtung des Zwischenproduktes 2-Ketoisovalerat, indem Acetolactatsynthase (*alsS*, EC 4.1.3.18) aus *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) sowie Ketolsäurereductoiosmerase (*ilvC*, EC 1.1.1.86) und Dihydroxysäuredehydratase (*ilvD*, EC 4.2.1.9) aus *E. coli* implementiert wurden. Durch Ketosäuredecarboxylase (*kdc*¹, EC 4.1.1.72) aus *Lactococcus lactis* und Alkoholdehydrogenase (*yghD*, EC 1.1.1.1) aus *E. coli* wird anschließend Isobutanol erzeugt. Es wurden weitere Alkoholdehydrogenasen getestet (*adh*, das natürlich in *S. elongatus* vorkommt, *adh2* aus *Saccharomyces cerevisiae* sowie *adhA* aus *L. lactis*), aber *yghD* wies die höchste Aktivität in *S. elongatus* auf. Als Ursache wird eine unzureichende Produktion von NADH vermutet, da *yghD* als einziges der genannten Alkoholdehydrogenasen NADPH und nicht NADH abhängig ist [92].

1-Butanol (C₄H₉OH)

Lan und Liao (2011) produzierten 1-Butanol, indem sie den Coenzym A-abhängigen Syntheseweg aus *Clostridium acetobutylicum* in *S. elongatus* integrierten (siehe roter Kasten in Abb. 2.13) [91]. Dazu wurden die Enzyme 3-Hydroxybutyryl-CoA-Dehydrogenase (*hbd*, EC 1.1.1.35), Crotonase (*crt*, EC 4.2.1.-) und bifunktional Aldehyd/Alkoholdehydrogenase (*adhE2*, EC 1.2.1.57 bzw. EC 1.1.1.-²) aus *C. acetobutylicum*, Trans-2-enoyl-CoA-Reductase (*ter*, EC 1.3.1.44) aus *Treponema denticola* und Acetyl-CoA-Acetyltransferase (*AtoB*, EC 2.3.1.9, auch Thiolase genannt) aus *E. coli* in den Wildstamm *S. elongatus* PCC 7942 eingebracht. Dieser Synthesewege wurde zuvor erfolgreich in *E. coli* eingebaut, führt aber in *S. elongatus* nicht zur Produktion von 1-

¹ Oftmals in Bezug auf das Ausgangsprodukt Ketoisovalerat (kurz KIV) als kivd bezeichnet.

² AdhE2 kann zwei Reaktion katalysieren. Unter Abtrennung von Coenzym A erzeugt es ein Aldehyd (EC 1.2.1.57) und als zweiter möglicher Reaktionsweg wird aus dem Aldehyd Alkohol erzeugt (EC 1.1.1.-).

Butanol. Erst nach Begasung mit einem Gemisch aus Kohlenstoffdioxid und Stickstoff zur Entfernung des gesamten Sauerstoffs und anaerober Kultivierung in Dunkelheit zur Unterdrückung der oxygenen Photosynthese fand eine Produktion statt. Aufgrund der Sauerstoffsensitivität wäre ein denkbarer Weg für dieses Produktionssystem, die Unterteilung des Prozesses in eine am Tage stattfindende aerobe Einlagerung von Kohlenstoff und die Verarbeitung unter anaeroben Bedingungen in der Nacht. Als sinnvolle Alternative wird der Einbau des Stoffwechselweges in anaeroben Purpuroder grüne Schwefelbakterien, die anoxygene Photosynthese betreiben, angegeben [91].

2-Methyl-1-butanol $(C_5H_{11}OH)$

2-Methyl-1-butanol wird durch Veränderung des Isoleucin Stoffwechselweges erzeugt, indem 2-Keto-3-Methylvalerat zunächst durch kdc decarboxyliert und anschließend durch yqhD reduziert wird. Diese Enzyme wurden zusammen mit dem Citramalat-Syntheseweg aus *Methanocaldococcus jannaschii* in *S. elongatus* PCC7942 eingebaut [90]. Die Citramalat-Synthese umfasst dabei die Enzyme Citramalatsynthase (*cimA*, EC 2.3.1.182) und die beiden Isopropylmalatisomerasen *leuCD* (EC 4.2.1.35) und *leuB* (EC 1.1.1.-) und erzeugt 2-Ketobutyrat. Des Weiteren leitet die Überexpression der Citratmalat-Synthese den Pyruvatfluss nahezu vollständig von der Valin-Synthese zum 2-Ketobutyrat um, wodurch nur geringe Mengen an Isobutanol, trotz der Einbringung und Überexpression von kdc und yqhD, erzeugt werden [90]. Wie Abbildung 2.13 zeigt, können von 2-Ketobutyrat drei Pfade weiterverfolgt werden, die am Ende 2-Methyl-1-butanol über die natürliche Isoleucin-Synthese von *S. elongatus* mit den Enzymen Acetohydroxysäuresynthase (*ahas*, EC 2.2.1.6), *ilvC* und *ilvD* synthetisieren. Erzeugt werden des Weiteren geringe Mengen an 1-Butanol, katalysiert über Isopropylmalatisomerase *LeuABCD* (EC 4.1.3.12), und 1-Propanol als Nebenprodukte.

2.2.4 Vergleich der verschiedenen Stoffwechselprodukte

Tabelle 2.5 zeigt eine Übersicht über den Photonenbedarf, die absorbierte und chemische Energie und die theoretische Ausbeute pro Fläche für verschiedene Produkte der Photosynthese. Für die Berechnung der Werte wird zunächst die Anzahl der Photonen bestimmt, die zur Fixierung von CO_2 in 3-Phosphoglycerinaldehyd (G3P) über den Calvin-Zyklus benötigt werden. Für die Produktion von G3P sind drei CO_2 erforderlich, deren Einbau 6 NADPH und folglich 24 Photonen verlangt, da für die Produktion von NADPH zwei Elektronen (Gl. 2.4) und somit 4 Photonen für die Anregung der Photosysteme zum Transport der Elektronen benötigt werden. Über die Menge der benötigten G3P und weiterer NADPH für den Stoffwechselweg hin zum Produkt wird die gesamt Anzahl der benötigten Photonen bestimmt, bevor im nächsten Schritt die maximale Flächenausbeute für eine durchschnittliche Einstrahlungsenergie von $1,85 \cdot 10^6 \text{ kg/m}^2/\text{a}$ und der mittleren Photonenenergie von 174,7 kJ/mol berechnet wird. Zu erkennen ist, dass die Flächenausbeute mit Zunahme der Kettenlänge sinkt, was sich auf den höheren Energieeinsatz während des Stoffwechselweges zurückführen lässt. Hierbei ist zu beachten, dass der Energiebedarf für die Erzeugung der Produkte und der im Stoffwechselweg verwendeten Enzyme vernachlässigt wird und somit nur der Photonenbedarf bezogen auf die zu fixierenden CO_2 -Moleküle (nur der im Produkt enthaltenen) und die erzeugte Energie in Form von ATP und NADPH + H⁺ berücksichtigt wird. Der Energiebedarf kann jedoch mit Zunahme der benötigten Stoffwechselschritte aufgrund der steigenden Anzahl nötiger Enzyme (Produktion und Betrieb) und der Abtrennung von C-Molekülen während des Stoffwechsels ansteigen (siehe dazu Abb. 2.13). Die Effizienz des Stoffwechselweges, berechnet aus der absorbierten Energie E_{abs} dividiert durch die während des Stoffwechsels erzeugten chemischen Energie E_{chem} in Form von ATP und NADPH + H⁺ liegt bei allen Produkten - mit Ausnahme von Zucker - in einem Bereich von 25,1 - 31,4 sehr eng zusammen. Zucker als eines der Hauptspeicherprodukte der Photosynthese weist mit 37,7 eine höhere Effizienz auf.

Des Weiteren wurden in Tabelle 2.5 die reine Herstellung innerhalb der Zelle betrachtet, nicht der Transport und die Ausschleußung aus der Zelle. Der Energiebedarf und somit auch der Photonenbedarf wird zusätzlich erhöht, wenn die Produkte nicht selbstständig aus der Zelle diffundieren, sondern über aktiven Transport mit Hilfe von Pumpen aus der Zelle transportiert werden müssen, wie es unter anderem bei langkettigen Alkanen und Alkenen der Fall ist. Dies wird die photosynthetische Effizienz des Prozesses weiter verschlechtern.

Aus Tabelle 2.5 wird deutlich, dass für eine möglichst hohe photosynthetische Effizienz kurze Stoffwechselwege und kurzkettige Produkte vorteilhaft sind, die wenige Enzyme benötigen und einen geringen Energiebedarf während der Herstellung aufweisen. Zwar wird bei der Erzeugung von langkettigen Molekülen mehr NADPH + H⁺ und ATP erzeugt, gleichzeitig aber steigt der Verbrauch und es wird vermehrt Energie für den Transport benötigt.

Tabelle 2.5: Photo	nenbedarf,	absorbierte	Energie, chemis	sche En	ergie und th	neoretische pho	otosynthetisc	he Effizienz (P	E) des
Stoffwechselweges so	wie überschl	lägige Fläche	enausbeuten bei	einer E	instrahlung	von $1,85 \cdot 10^{6}$]	k $\mathrm{J/m^2/a}$ für v	verschiedene $\dot{P}r$	odukte
Quellen: eigene Bere	chnung, [91,	, 94]							
		theo.	Gebildete	9		Absorbierte	Chemische		max.
$\operatorname{Produkt}$		Photonen	Menge		$\operatorname{Heizwert}^{b}$	$\operatorname{Energie}^c$	Energie	PE	Ausbeute
		Bedarf^a	NADPH+H ⁺	ATP	$H_{i, Produkt}$	E_{abs}	E_{chem}	${ m E_{chem}}~/~{ m E_{abs}}$	
			mol	mol	MJ/kg	MJ	MJ/mol	%	$ m kg/m^2/a$
Oktan ^d	C_8H_{18}	100	17	25,5	$31,01^{e}$	17,48	4,48	25,6	12,1
$\mathrm{Glucose}^d$	$C_6H_{12}O_6$	48	12	18	$14,\!42$	8, 39	3,17	37,7	39,7
Ethanol	C_2H_5OH	24	IJ	7,5	28,40	4,20	1,32	31,4	20,3
1-Butanol	C_4H_9OH	48	6	13.5	33, 33	8, 39	2,37	28,3	16,3
Isobutanol	C_4H_9OH	48	6	13.5	33, 21	8, 39	2,37	28,3	16,3
2-Methyl-1-butanol	$C_5H_{11}OH$	60	11	16,5	$40,68^{e}$	10,59	2,90	27,7	15,5
1-Propanol	C_3H_7OH	36	2	10,5	$30,09^{e}$	6,29	1,85	29,3	17,6
Pentadecan	$\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{32}$	184	31	46,5	$43,72^{e}$	32,17	8,18	25,4	12,2
Pentadecen	$\mathrm{C}_{15}\mathrm{H}_{30}$	180	30	45	$43, 24^{e}$	31,47	7,91	25,1	12,3
Heptadec a n	$C_{17}H_{36}$	208	35	52,5	$43,67^{e}$	36, 37	9,23	25,4	12,2
Heptadecen	$C_{17}H_{34}$	204	34	51	$43,24^e$	35,67	8,97	25,1	12,3
^a Unter Vernachlässigu	ng der Ineffiz	zienz des Pho	tosyntheseappara	ttes, sow	ie der Energie	e zur Erzeugung	g der benötigte	n Enzyme und d	ler
zusätzlich aufgenomme	nen C-Moleki	üle die im Sto	offwechsel abgetre	annt wor	den.				
^b Der Heizwert H _i (frü	her unterer I	Heizwert H _u)	beschreibt die m	aximale	Wärmemeng	ge aus einer Ver	brennung pro	kg Brennstoff, d	lie
nutzbar ist, ohne das e	s zu einer Ko	ndensation v	on Wasserdampf i	m Abga	s kommt.				
^c Bezogen auf die Ener,	gie beim Abs	orptionsmaxi	mum des PS II vo	on Cyan	obakterien be	ii 670 nm und vc	m PS I bei 70	$0\mathrm{nm}.$	
d Berechnungen nach E	bucat et al. (2	2011) [94].							
^e Heizwertberechnung 1	ach Boie: 34	$.800 \cdot \xi_C + 9$	$33.900 \cdot \xi_H - 10.80$	$00 \cdot \xi_O; $	$\xi = Massenar$	tteil der Elemen	te an der Zusa	mmensetzung [99	5].

2.2 Stoffwechselwege

2.2.5 Schwierigkeiten bei gentechnischen Veränderungen

Genetische Veränderungen an Organismen führen oftmals nicht zu den gewünschten Ergebnissen, da nicht alle Wechselwirkungen und Zusammenhänge innerhalb der Zelle erforscht sind. Zum Beispiel führt die Überexpression von Acetyl-CoA-Carboxylase, ein limitierendes Enzyme bei der Fettsäuresynthese, nicht wie erwartet zu höheren Produktionsraten. Vermutet wird, dass es einen Rückkopplungsprozess gibt, der die Überexpression von Acteyl-CoA-Carboxylase durch andere Stoffwechselwege ausgleicht [96].

Die Hauptprobleme für die Kraftstoffproduktion mit gentechnisch veränderten Mikroorganismen sind daher zum einen das mangelnde Verständnis der Zusammenhänge und Wechselwirkungen in den Organismen bezüglich Wachstum und Stoffwechsel, und zum anderen die Akkumulation der Metabolite des neuen Stoffwechsels, die unter Umständen cytotoxische Eigenschaften aufweisen. Letzteres ist der Fall bei Ethanol und Butanol, weshalb entweder die Toleranz gegenüber diesen Metaboliten erhöht oder der Abtransport der Metabolite aus dem Nährmedium in einer Form gestaltet werden muss, dass die Konzentration dieser Stoffe das toxische Level nicht erreicht. So wurde beispielsweise erfolgreich demonstriert, dass Isobutyraldehyd aufgrund seines relativ hohen Dampfdruckes über die Blasen der Begasung aus dem Nährmedium abgeführt und anschließend in einem Kondensator aus der Luft abgeschieden werden kann [92]. Die Toleranz der Cyanobakterien kann durch weitere gentechnische Veränderungen oder gerichtete Evolution erhöht werden.

Die Veränderung der Stoffwechselwege durch Überexpressionierung bestimmter Enzyme oder Einbringung fremder Enzyme zur Erhöhung der Produktion, kann den natürlichen Stoffwechsel beeinträchtigt. Aufgrund dessen müssen nach jedem Eingriff in den Stoffwechsel zunächst die möglichen Auswirkungen auf den Mikroorganismus analysiert werden. Die Funktion der veränderten Gene werden durch schrittweise Überexpression oder Ausschaltung der entsprechenden Gene ermittelt. Zudem muss ein Gleichgewicht zwischen gewünschter Produktion und Erhaltungsstoffwechsel eingestellt werden, damit dem Mikroorganismus eine kontinuierlich Produktion möglich ist [97].

2.2.6 Mögliche Verbesserungen

Neben den möglichen Optimierungen am Stoffwechselweg, werden Verbesserungen am Wirkungsgrad der Zelle erforscht. Dazu zählt die Eliminierung von Stoffwechselwegen, die nicht zum Erhalt der Zelle und zur Synthese der gewünschten Stoffwechselprodukte benötigt werden. Dies ist jedoch aufgrund der vielfältig und oftmals unbekannten Wechselwirkungen der Gene schwierig und zeitaufwendig. Darüber hinaus wird versucht Zwischenprodukte zu vermeiden, indem - sofern vorhanden und möglich - Enzyme aus anderen Mikroorganismen eingeführt werden, die einen energetisch günstigeren Weg zum gewünschten Produkt beschreiben.

Des Weiteren wird die Möglichkeit der Antennenreduktion der Photosysteme betrachtet. Perrine *et al.* (2012) bewiesen, dass eine teilweise Reduzierung der peripheren Antennen (Chlorphyll b) in Chlamydomonas reinhardtii zu einer besseren Ausnutzung des einfallenden Lichtes führt¹, da es zu keiner Sättigung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes des Elektronentransfers kommt [98]. Dabei zu beachten ist, dass durch die Antennenreduktion nicht mehr Licht durch den einzelnen Mikroorganismus umgesetzt, sondern weniger Licht absorbiert und als Wärme und Fluoreszenz dissipiert wird. Das überschüssige Licht kann in tiefere Schichten des Mediums eindringen und von anderen Mikroorganismen genutzt werden. Zudem wurde gezeigt, dass neben dem Wachstum bei geringen Lichtintensitäten auch bei Lichtsättigung Wachstum, in einer etwa 15 - 35% höherer Zelldichte als dem Wildstamm, möglich ist. Es wird jedoch vermutet, dass die größeren Antennen der Wildstämme einen entscheidenden Vorteil bei geringem Lichteinfall gegenüber konkurrierenden Mikroorganismen bietet, um diese abzuschatten und Licht bei geringen Intensitäten besser auszunutzen [98]. Auch gibt es Untersuchungen bei denen die Reduzierung der Antennengröße keine höhere Produktivität zu Folge hatte. Beobachtungen weisen daraufhin, dass eine verringerte "Fitness" der veränderten Organismen und eine höherer Anfälligkeit für Lichtschädigungen der Grund dafür ist [99]. Daher muss bei Veränderungen am Antennenapparat auf eine Toleranz gegenüber hohen Lichtintensitäten geachtet werden. Im Fall von Cyanobakterien hat das Laboratory of Biophysics der Wageningen Universität gezeigt, dass der Antennenapparat die Besonderheit aufweist vor Sonnenaufgang eine extra große Antenne aufzustellen. Dies dient zum einen der Ausnutzung der geringeren Energie bei Dämmerung und zum anderem dem Schutz des Photosynthese Mechanismus, da Cyanobakterien in der Nacht während der Atmung weiter Wasser spalten und Elektronen ansammeln, wobei letztere verschiedene Systeme im Photosyntheseapparat sättigen. Bei Licht kann die Übersättigung mit Elektronen zur Bildung von freien Radikalen führen, die den Photosynthese Mechanismus schädigen können. Um den Überschuss der Elektronen effizienter abzubauen, stellen Cyanobakterien in der Nacht eine große Antenne auf, die nach Abbau des gefährlichen Überschusses entkoppelte wird und frei im Zellplasma schwimmt [100].

2.2.7 Risiken

Bei der Betrachtung der Risiken - basierend auf dem Eingriff in den Stoffwechsel von Mikroorganismen - wird zwischen aktiven Veränderungen, beispielsweise die Einbringung externer DNS² durch Transformations-Methoden und passive Veränderungen, wie durch Mutationen³, welche keine gezielte Veränderung erlauben und gezielt durch Stress von außen gefördert werden, unterschieden.

Für Produktionsanlagen die aktiv gentechnisch veränderte Mikroorganismen (GMO, engl. Genetically Modified Organism) verwenden, gilt in Deutschland die Sicherheits-

¹ Bei einer teilweisen Reduzierung ist noch genug Chlorphyll b vorhanden, um auch Wachstum bei geringen Lichtintensitäten zu ermöglichen.

² Dies umfasst sowohl endorgene (eigene) als auch exogene (fremde) Gene.

³ UV-Mutation, Kontakt mit mutagenen Substanzen (z.B. Ethylmethansulfonat (EMS)) und natürliche Mutation.

stufe 1 (S1). Für passiv veränderte Organismen gelten derzeit keine Sicherheitsstufen, daher setzen Laboratorien vermehrt auf diese traditionellen Methoden, auch unter dem Begriff "Evoluationary Genetics" bekannt, um durch gezielten Stress die spontane Mutation zu fördern. Neben derzeitig geringeren Sicherheitsanforderungen sind Organismen, die durch Mutationen erzeugt wurden, in der Regel stabiler als GMO. Die Stabilität von GMO hängt unter anderem von der Art der Herstellung und dem genetischen Hintergrund ab, wie zum Beispiel von der Menge der vorgenommenen Veränderungen und der Herkunft der verwendeten Gene. Mutationen und genetische Veränderungen in diploiden Organismen (Organismen mit einem doppelten Chromosomensatze), zu denen Säugetiere sowie die meisten Pflanzen zählen, sind stabiler als in haploiden Organismen z.B. Prokaryoten (Bakterien) und Eukaryoten (Algen wie *Chlamydomonas*). Durch neue Methoden wird versucht die Transkription gezielt herunter zu regulieren und so die Zurückentwicklung der Mutation zu unterbinden. Bei den in dieser Arbeit betrachteten GMO, die durch die Einbringung neuer Gene in der Lage sind Ethanol zu produzieren, muss zudem die Stabilität außerhalb des Labors

der Lage sind Etnahol zu produzieren, muss zudem die Stabilität ausernah des Labors gezeigt werden, da in Outdoor-Systemen eine sterile Prozessführung nur bedingt möglich ist und eine Konkurrenz zu anderen Organismen gegeben ist, selbst wenn in geschlossenen Reaktorsystemen gearbeitet wird. Die Kontamination von Reinkulturen stellt auch bei Open Pond Systemen ein großes Problem dar. Daher rücken Mischkulturen vermehrt in den Fokus der Forschung, da diese eine bessere Stabilität gegen über Kontaminanten aufweisen.

Bedenken zur Verwendung von GMO beziehen sich auf die unabsichtliche oder absichtliche Freisetzung in die Umwelt, in der Sie weiterleben und möglicherweise die Ökologie verändern oder im hier betrachteten Fall weiterhin Ethanol produzieren. Ein anderes diskutiertes Risiko besteht in der Übertragung antibiotikaresistenter Gene auf Bakterien. Diese Gene werden zusätzlich zu den gewünschten Genen in die GMO eingebaut, um die Selektion nach der erfolgten Transformation mit Hilfe von Antibiotika zu testen. Die Mikroorganismen, bei denen der Gentransfer erfolgreich war, weisen eine Resistenz gegen Antibiotika auf und können damit isoliert werden. Nach Freisetzung der GMO in die Umgebung, können diese Gene durch horizontalen Gentransfer auf Bakterien übertragen werden [101]. Zur Vermeidung dieser Übertragung gibt es verschiedene Ansätze, die bereits in der Praxis angewendet werden. So können zum einen anstatt Antibiotika Marker verwendet werden, die von Natur aus Endergone für den Organismus sind oder die unerwünschten Gene werden in einem zweiten Schritt wieder entfernt.

Des Weiteren sind physikalische und biologische Methoden zur Einschließung und Reduzierung unerwünschte Freisetzungen möglich. Unter physikalische Methoden fallen die Errichtung physikalischer Barrieren zwischen den GMO und der Umgebung, was in Form von PBRs aufgrund der Bauweise gegeben ist, bei Open Ponds - als offenes System - aber nicht möglich ist, sofern keine Umbauung in Form eines Gewächshauses vorliegt. Die biologische Eingrenzung erfolgt durch Veränderung und Mutationen an den Organismen, die eine Verbreitung der veränderten Gene in Wildstämmen verhindern oder die veränderten Stoffwechselwege nur unter bestimmten Bedingungen eintreten lässt, welche im natürlichen Ökosystem nicht vorkommen.

3 Stand des Wissens und der Technik -Verfahrenstechnik

Zur Kultivierung von Cyanobakterien kommen offene und geschlossene Systeme zum Einsatz, die unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweisen (siehe Tab. 3.1). Zu den offenen Systemen gehören offene Becken, sogenannte Open Ponds, die als undurchmischte oder zirkulierte Becken ausgeführt werden und mit Kosten zwischen 25.000 EUR/ha und 55.000 EUR/ha¹ in der Literatur aufgeführt sind [102–104, 106]. Für die Kraftstoffproduktion werden aufgrund der höheren zu erzielenden Ausbeuten von 10 - $25 \text{ g/m}^2/\text{d}$ sogenannte Raceway Ponds (Abb. 3.1) bevorzugt [47, 107], in denen das Medium meist durch Schaufelräder zirkuliert wird. Offene Systeme kommen für die Verwendung mit gentechnisch veränderten Mikroorganismen jedoch nicht in Frage, da das Risiko, das Mikroorganismen in die Umwelt gelangen, zu hoch ist. Zudem muss eine große Menge an Wasser bewegt werden, in der eine geringe Menge an Biomasse wächst. Dadurch kommt es trotz der einfacheren Bauweise und Prozessführung letztlich zu höheren Kosten für die erzeugte Biomasse [108] aufgrund der nachfolgenden Aufkonzentrierungsschritte.

Geschlossene Kultivierungssysteme umfassen unterschiedliche Formen der Photobioreaktoren (PBR), die im Groben in Platten- und Rohrreaktoren unterschieden werden und sowohl horizontal als auch vertikal aufgestellt sein können (Abb. 3.2). Je nach Ausführung verursachen sie daher unterschiedlich hohe Kosten. Nach Slade et al. entstehen für einen idealisierten turbulenten PBR Kosten von 1,4 Mio. EUR/ha (ausgelegt für 10 ha) [102], während Norsker et al. Kosten von rd. 59.000 EUR/ha und rd. 85.000 EUR/ha für einen turbulenten, horizontalen PBR und einen Flat Panel PBR angibt [103]. Geschlossene Photobioreaktoren erzielen aufgrund der besser zu kontrollierenden Bedingungen eine höhere Ausbeute (35 - $40 \text{ g/m}^2/\text{d}$), bedürfen aber im Betrieb einen höheren Energieeintrag, weil das Medium durch das geschlossene System gepumpt und das System gekühlt werden muss. Eine Studie von Slegers et al. von 2013 zeigte zudem, dass vertikal aufgestellte Reaktoren eine 25 - 70% höhere Flächenausbeute an Biomasse als horizontal angeordnete Reaktoren aufweisen [109] (siehe auch Abschnitt 3.1.5), da die vertikale Aufstellung eine Erhöhung des Reaktorvolumens pro Quadratmeter erlaubt (siehe Abb. 3.2 (a) - (c) im Vergleich zum horizontalen in (d)) und zum anderen die direkte Sonneneinstrahlung zur Mittagszeit

^{1 25.000} EUR/ha nach Slade und Bauen von 2013 für einen 400 ha Racyway Pond [102], 36.000 - 53.000 EUR/ha nach Norsker et al. von 2011 beruhend auf Kalkulation für einen 100 ha und einen 1 ha Pond [103] und 55.000 EUR/ha für 10 ha Ponds nach Ventura et al. von 2013 [104] beruhend auf Daten von Weissmann et al. von 1988 [105]

vermindert wird (Abb.3.7).

 Tabelle 3.1: Gegenüberstellung der Vor- und Nachteile von offenen und geschlossenen

 Reaktorsystemen

	Open Pond	PBR
Flächenbedarf ^a	Hoch	Gering
$\operatorname{Biomasseproduktivit} \ddot{a}t^b$	Gering	Höher als Pond
	ca. 0,1 - 0,2 g/L [110]	ca. 2 - $8 \mathrm{g/L}$ [110]
Lichtnutzung	Gering	Bessere Verdünnung an
		Oberfläche und Verteilung
		im Volumen
Scale-up	Einfach	Abhängig von Art des PBR
Verfügbarkeit	Gut	Noch keine kommerzielle
		$Demoanlage^{c}$
Regulierbarkeit	Sehr gering	Sehr gut
Prozesskontrolle	Nicht gegeben; abhängig von	Gegeben
	Umgebungsbedingungen	
Kontaminationsrisiko	Hoch	Gering
Reinigbarkeit	Gut	Eingeschränkt möglich ^{d}
Energieaufwand	Gering	Hoch
Flexibilität	Produktwechsel nur bedingt	Produktwechsel einfach um-
	möglich	setzbar
$Wasserverlust^e$	Hoch durch Verdunstung	Sehr gering
	$> 10 \mathrm{L/m^2/d}$	$1 - 2 L/m^2/d$ durch Beriese-
		lungsanlage
		$> 10 L/m^2/d$ bei unterge-
		tauchten Reaktoren
Kühlung	Nein	Ja
CO_2 -Verlust	Hoch (offenes $System^f$)	Sehr gering
Kapitalkosten	Gering	Hoch
Betriebskosten	Gering	Hoch
kostspieligster Parameter	Durchmischung und Begasung	Temperaturkontrolle

^{*a*} Abhängig von Produktivität. ^{*b*} Bei Aufstellung an gleichem Standort. ^{*c*} Bezogen auf die Produktion von Kraftstoffen. ^{*d*} Abhängig vom Reaktorsystem. Reinigung von Plastikbeuteln praktisch nicht möglich, weshalb hier auf Austauschbarkeit gesetzt wird, während Rohrreaktoren z.B. mit Molchen gereinigt werden können. ^{*e*} Abhängig vom Aufstellort des Reaktors. Verdunstungsverluste nach [111], sowie Verlust über Austragung bei der Abtrennung der Mikroorganismen aus dem Medium. ^{*f*} Ca. 4,66 Gew.-% CO₂ gehen täglich verloren [104].

Beim Einsatz von genetisch veränderten Mikroorganismen, wie es oftmals bei der Herstellung von alternativen Kraftstoffen mit Hilfe von Cyanobakterien der Fall ist, sind geschlossene Reaktorsysteme (PBRs oder eingehauste Open Ponds) die einzige Möglichkeit der Herstellung, da die Ausbreitung von GMOs verhindert werden muss und GMOs in der Regel geringere Überlebenschancen bei Kontamination und in Konkurrenz mit Fressfeinden aufweisen (siehe Kapitel 2.2.7). Da in dieser Arbeit der



(c) Sapphire Energy

(d) Cyanotech

Abbildung 3.1: Beispiele für Aufstellungsorte von Open Pond Reaktorsysteme von verschiedenen Firmen.

(a) Seambiotic in Israel [112] (b) Cellana auf Hawaii, USA [113] (c) Sapphire Energy in Kalifornien, USA [7] (d) Cyanotech auf Hawaii, USA [114]

Fokus auf die Herstellung von Ethanol und langkettigen Alka(e)nen mit Hilfe von genetisch modifizierten Cyanobakterien gelegt ist, wird im Folgenden der Schwerpunkt auf die Auslegung von verschiedenen PBRs gelegt. In anderen Fällen muss die Wahl zwischen Open Pond und PBR in Abhängigkeit der Organismen (GMO oder nicht?), dem Standort (warmes oder kaltes Klima?) und dem Produkt (Wertprodukt, welches höhere Produktionskosten erlaubt?) getroffen werden.



(c) Flat Panel Reaktor

(d) Joule Unlimited

Abbildung 3.2: Verschiedene Bauformen für Photobioreaktoren (a) Rohrreaktor der Firma IGV in Klötze, DE [115], (b) Plastikbeutel der Forschungseinrichtung BioSC in Jülich, DE [116], (c) Funktionsskizze des Flat Panel Airlift PBR der Firma Subitec [117], (d) horizontaler Schlauchreaktor der Firma Joule Unlimited, Hobbs (New Mexiko), USA [5]

3.1 Konstruktionsmerkmale der Reaktorsysteme

PBRs weisen - wie zuvor angesprochen - aufgrund ihrer Bauform verschiedene Vorteile auf, die die Hauptnachteile der Open Ponds vermeiden sollen. Diese Vorteile werden jedoch durch einen höheren Aufwand beim Bau und Betrieb der Anlagen erzielt und müssen über höhere Produktionszahlen zunächst wieder eingespielt werden. Bisher gibt es jedoch keine einheitliche Bauform oder Lehrmeinung zur besten Konstruktionsweise für Algenanlagen, da dies vor allem vom Anwendungsfall (Produkt, Aufstellungsort, eingesetzter Organismus, etc.) abhängt und durch Faktoren wie z.B. Kosten, Wirkungsgrad, Rohstoffbedarf (CO₂, Nährstoffe und Wasser), Flächenbedarf und Energieeinsatz beeinflusst wird. Beispielsweise sind vorallem die Investitions- und Produktionskosten sowie der Energieeinsatz bei der Erzeugung von pharmazeutischen Produkten aufgrund der höheren zu erzielenden Produktpreise weniger von Bedeutung als bei der Produktion eines Energieträgers (Kraftstoff), welcher zum einen wenig Kosten muss und zum anderen nach der Energiebilanz der Herstellung bewertet wird. Wegen des komplexeren Aufbaus werden PBRs modular konstruiert, um einen einfachen Austausch bei Verschmutzung oder Beschädigung zu erlauben. Des Weiteren erlaubt der Lichteintrag keinen einfachen Scale-up, da das Oberflächen-Volumen-Verhältnis erhalten bleiben muss.

PBRs können horizontal oder vertikal aufgestellt werden, wobei bei vertikalen Reaktoren die Höhe und der Abstand zwischen den Reaktoren beachtetet werden muss. Grund ist die Abschattung durch die benachbarten Reaktoren und der Lichteinfall zwischen vertikalen Flächen, welcher auch als Canyon-Effekt bezeichnet wird [118]. Nach Slegers *et al.* sind bei vertikalen Rohrreaktoren mehr als 10 gestapelte Rohre nicht sinnvoll [109], jedoch werden heute auch höhere Systeme in der Praxis verwendet [119].

Ein weiter Kostenpunkt der Auswirkung auf die Produktivität hat, ist die mögliche Verwendung von reflektierenden Materialien unterhalb von vertikal aufgestellten Reaktoren. Nachfolgenden sind die Reflexionswerte von verschiedenen Bodenmaterialien aufgeführt die zwischen 0 und 1 variieren [109]:

- 0 = Keine Reflexion
- 0,2 = Beton
- 0,3 =Sandboden/wüsten
- 0,5 = Weißes Plastik
- 1 =Spiegelnde Oberfläche

3.1.1 Rohrreaktor

Rohrreaktoren werden in der Regel horizontal aufgestellt und erzeugen gute Lichtverteilungen über das Medium. Die Durchströmung wird durch hydraulische Pumpen erzeugt und muss zur Vermeidung von Ablagerungen und guter Vermischung im turbulenten Bereich liegen, wodurch sie recht energieintensiv ist. Die Länge der Rohre ist durch die nötige Be- und Entgasung auf ca. 80 m beschränkt, da zum einen aufgrund der pH-Wert-Änderung durch CO₂-Zufuhr nur eine bestimmte Konzentration zum Beginn der Rohrstrecke eingeleitet werden kann und zum anderen der erzeugte Sauerstoff zum Ende hin entfernt werden muss [37, 42]. Zusätzlich ist auch die Erwärmung des Mediums in den Rohrrekatoren bei der Länge der Rohrreaktoren von Bedeutung, da diese entsprechend gekühlt werden müssen. Ohne Kühlung ist die Länge der Reaktoren damit durch der Erwärmung des Mediums beschränkt und muss damit an die Umweltbedingungen (z.B. Lichteinstrahlung und Umgebungstemparatur) angepasst werden.

Die jährliche Flächenproduktivität von turbularen Rohrreaktoren in Form von langen Rohren - wie sie in Abbildung 3.2 oben links zu sehen sind - liegt zwischen der von Open Ponds und "Flat Panel Airlift" (FPA) Reaktoren [109]. Jedoch weisen vertikale Rohrreaktoren in Regionen mit geringen Breitengraden und hohen Lichtintensitäten ähnliche Produktivitäten wie FPA Reaktoren auf.

Rohrreaktoren werden in unterschiedlichen Ausführungen angeboten. Ein neuartiges Prinzip ist der Tannenbaumreaktor der deutschen Firma Gicon¹ (Abb. 3.3), bei dem ein flexibler Siliconschlauch um ein konusförmiges Gestell gewickelt ist. Dies soll eine optimale Lichtverteilung über den Tag gewährleisten. Des Weiteren verringert ein innenliegendes Rohr den Lichtweg und ermöglicht eine Temperierung des Reaktors.

Problematisch bei Rohrreaktoren ist jedoch der relativ hohe Energieaufwand, der für die Zirkulation des Mediums anfällt. Für die Pro-



Abbildung 3.3: Tannenbaum Reaktor der Firma Gicon [120]

duktion eines Energieträgers sind daher Rohrreaktoren nicht geeignet. Dies wurde in einem Langzeitversuch über sechs Monate von Hulatt und Thomas (2011) gezeigt² [121]. Aufgrund des höheren Materialbedarfs und damit höherer Kosten werden Rohrreaktoren nachfolgenden nicht weiter für die Produktion von Kraftstoff betrachtet.

3.1.2 Plattenreaktor bzw. "Flat Panel Airlift" (FPA) Reaktoren

FPA Reaktoren werden in der Regel vertikal aufgestellt und von unten begast. Durch die pneumatische Energie der aufsteigenden Blasen wird das Medium durchmischt und somit mechanische Energie zum Durchmischen eingespart. FPA Reaktoren können aus festen Materialien (siehe FPA Reaktor der Firma Subitec³ in Abb. 3.2 bestehend aus Polyvenylchlorid (PVC) oder Polyethylenterphthalat (PET)) oder weichen Plastikbeuteln bestehen, die durch Gestelle in Form gehalten werden.

Der FPA Reaktoren der Firma Subitec verbessert durch eingebaute Schikanen (engl. Baffles) den Lichteintrag sowie die Durchmischung des Mediums und fördert dadurch

¹ www.gicon.de

^{2 6-}monatige Kultivierung von Scenedesmus obliquus im Breitengrad mit mittlerer Temperatur (53°22′58″N 4°16′01″W; Amlwch, Isle of Anglesey, Wales, UK).

³ http://subitec.de

den "Flashing Light" Effekt¹, einhergehend mit einem schlechteren Eintrag der pneumatischen Energie und höheren Baukosten für die Reaktoren.

Ein weiteres System, dass sich auf die Verbesserung der Temperierung der PBRs konzentriert, sind untergetauchte Plastikbeutel², wie sie die Firmen Solix Algredients³ (Abb. 3.4 (a)) und Proviron⁴ (Abb. 3.4 (b)) anbieten.



(a) Solix Algredients

(b) Reaktor ProviAPT von Proviron

Abbildung 3.4: Untergetauchte Photobioreaktoren der Firmen Solix Algredients [122] und Proviron [123]

3.1.3 Reaktorvergleich

Momentan werden hohe Produktivitäten durch einen hohen Aufwand bei Material und Energieeintrag erkauft. Publizierte Werte müssen daher kritisch betrachtet werden, da sie hohe Spannen an Produktivität in Abhängigkeit vom Zielprodukt (Kohlenhydrat, Öl, etc.), Energieeintrag, Sonneneinstrahlung, betrachtetet nach Jahreszeit und Reaktorauswahl aufweisen. Reale Werte für PE sind daraus praktisch nicht ableitbar oder übertragbar auf andere Systeme.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten ökonomischen Berechnung werden ein offener Raceway Pond zur Erzeugung von Algenbiomasse, sowie ein horizontaler und ein vertikaler Reaktor aus Plastik zur Produktion von Ethanol herangezogen.

3.1.4 Material

Für die Herstellung der verschiedenen PBRs kommen nur transparente Materialien infrage, wobei bis heute verschiedene Materialien untersucht wurden. Es ist dabei

¹ Schneller Wechsel zwischen Licht- und Dunkelzonen fördert das Wachstum der meisten Mikroorganismen.

² Polyethylen; Abmaß: b x h x l = 0,05 m x 0,25 m x 17,3 m

³ http://www.solixalgredients.com/

⁴ www.proviron.com/

wichtig, die Kosten für die Materialien gegen deren Haltbarkeit abzuwägen. Beispielsweise haben Gläser im Vergleich zu Kunststoffen hohe Standzeiten im Hinblick auf Trübung durch UV-Einstrahlung und Oberflächenschäden durch Staub. Jedoch sind die Kosten höher und die Verarbeitung aufwendiger, was ihre Verwendung nur für die Produktion hochwertiger Produkte wie Nahrungsergänzungsmittel oder Medikamente bezahlbar macht.

Mögliche Materialien für den Bau von Photobioreaktoren sind:

- Gläser / Silikate
- Polyvinylchlorid (PVC)
- Polyethylen (PE)
- Polycarbonat (PC)
- Polymethylmethacryl (PMMA), auch Acyrlglas bzw. Plexiglas¹

Bisher werden wegen guter Eigenschaften und aus praktischen Gründen wie guter Verfügbarkeit PE und PC verwendet, wobei PC aufgrund hoher Festigkeit, guter Reinigbarkeit und Wetterbeständigkeit bevorzugt wird. Eine Simulation hat gezeigt, dass PMMA eine um weniger als 10 % verringerte Produktivität ermöglicht als PVC und Glas [109].

Bei der Verwendung von PVC und anderen Plastiken muss vor Gebrauch untersucht werden, ob Chemikalien an das Medium abgegeben werden, die eventuell das Wachstum der Kultur inhibieren und die Kultur kontaminieren [124]. Zur Verbesserung der Eigenschaften wird auch über Beschichtungen diskutiert, die beispielsweise als Antihaftbeschichtungen im Inneren oder zur Reflexion der Infrarot(IR)-Strahlung außen angebracht werden kann [125, 126]. Auch die sogenannte transparente Photovoltaik wird als mögliche Verbesserung erforscht, da sie das Potential bietet, die Energie des Lichtes auszunutzen, die die Mikroorganismen nicht nutzen können, und so die Produktionsanlage unabhängig von elektrischer Hilfsenergie zu machen. Darüber hinaus können auch Teile der Reaktoren durch normale Photovoltaikzellen abgedeckt werden (siehe Abb. 3.5). Messungen von Tredici (2014) zeigen, dass eine Abschattung von bis zu 20 % der Reaktoroberfläche keinen Einfluss auf die Produktivität von Algen hat und eine Fläche von 6% der gesamten Reaktoroberfläche ausreicht, um $1.800 \,\mathrm{MJ/ha/d}$ zu erzeugen und damit die gesamte Biomassenproduktion inklusive Abtrennung mit Energie zu versorgen [38]. Eine solche Kombination von Photovoltaik-Anlagen und landwirtschaftlichen Nutzflächen wird in dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekt "APV-RESOLA - Innovationsgruppe Agrophotovoltaik: Beitrag zur ressourceneffizienten Landnutzung², welches von März 2015 bis Juni 2019 angesetzt ist, entwickelt und bewertet.

¹ Plexiglas ist ein generischer Markenname bzw. ein Deonyme für Acyrlglas.

 $^{2 \}quad Projektseite: \ http://www.itas.kit.edu/projekte_roes15_apvres.php$



Abbildung 3.5: Reaktorabschattung durch Photovoltaikzellen [38]

Die Menge des benötigten Materials für Photobioreaktoren hängt stark von der gewählten Bauform ab, da die mechanische Stabilität und hydrostatische Druckaufnahme eine bestimmte Materialmenge erforderlich machen. Aus Kostengründen muss der Materialeinsatz jedoch so gering wie möglich ausfallen, was sowohl das Material an sich als auch die Herstellung und den Transport umfasst. Der Materialeinsatz muss auch in die Energiebetrachtung einfließen, da energetisch nur eine begrenzte Recycling-Effizienz erreicht werden kann. Abtransport und Neuformung oder Verwertung der Materialien muss betrachtet werden, weil die von den Cyanobakterien erzeugte Energie während der Lebenszeit des Reaktors höher sein muss, als die für die Herstellung des Kultivierungssystem benötigte Energie. Des Weiteren ist in der heutigen Zeit die Betrachtung der CO₂-Bilanz sehr wichtig, weshalb auch die während der Herstellung der PBR anfallende Menge CO_2 berücksichtigt werden muss (siehe Kapitel 5.3.1). Viele Reaktoren müssen durch mechanische Konstruktionen gestützt werden und erfordern darüber hinaus eine Überdachung, um wetterbedingte Verschmutzungen oder Schäden sowie Winddruck zu vermeiden. Eine Uberdachung führt zu weiteren Kosten, sowie Lichtverlust durch Abschattung, Reflexion und Transmission. Eine weitere Möglichkeit stellen Wasserbecken dar, in denen schwimmende Plastikreaktoren aufgebaut

sind. Vorteile sind, dass durch das Wasser ein besseres Temperaturmanagement möglich ist und die Reaktoren vor Schmutzablagerungen und Oberflächenbeschädigungen geschützt sind.

Da im Fall der PBR der Lichteintrag über die transparenten Außenwände erfolgt, ist das Verhältnis von zur Verfügung stehender Außenfläche A_R und Reaktorvolumen V_R ein wichtiger Faktor. Für Plattenreaktoren mit der Dicke d beträgt das Verhältnis beispielsweise 2/d, und übliche Werte liegen im Bereich 50 m⁻¹ bis 100 m⁻¹ [126].

3.1.5 Lichteintrag

Wie die Lichtkinetik (Abb. 3.6) zeigt, spielt der Lichteintrag eine entscheidende Rolle für das Wachstum der Mikroorganismen. Bei Lichtstärken unter $20 \,\mu\text{E} / \text{m}^2/\text{s}$ (Bereich

I) übersteigt die über die Photosynthese eingespeicherte Energie nur geringfügig die von der Atmung wieder verbrauchte, wodurch sich ein geringer Wirkungsgrad ergibt. Bei geringen bis mittleren Lichtstärken von 20 - $200 \,\mu\text{E} /\text{m}^2/\text{s}$ nimmt das Wachstum linear zu, bis es zur Lichtsättigung (Bereich II) und zur Photoinhibierung (Bereich II) kommt. Im Bereich II flacht der Anstieg der spezifischen Wachstumsrate ab, da die zunehmende Lichtenergie nicht mehr optimal genutzt werden kann. Dieser Bereich wird auch Lichtsättigung genannt, während im Bereich III die Lichtinhibierung eintritt, die zu einem rapiden Abfall der Wachstumsrate führt. Je nach verwendeten Mikroorganismus tretten die Lichtsättigung und die Lichtinhibierung bei unterschiedlicher Sonneneinstrahlung auf. Aufgrund dessen stellt bei Freilandsystemen die Mittagssonne, insbesondere in Regionen mit höherer Sonneneinstrahlung, ein Problem dar. Dies kann bei geschlossenen Reaktoren durch horizontale Aufstellung vermindert werden. Im Hinblick auf den Lichteintrag muss daher unter anderem der Winkel der Sonneneinstrahlung über den Tagesverlauf, die Reflexion am Reaktor und am Medium, sowie die Ausrichtung der Reaktoren berücksichtigt werden (siehe Abb. 3.7).



Abbildung 3.6: Licht-Kinetik von *Chlamydomonas reinhardtii* bei 25°C; Bereich I = Lichtlimitierung, Bereich II = Lichtsättigung, Bereich III = Inhibierung durch Licht, nach [127]

Durch die horizontale Aufstellung kann es bei zu geringen Abständen zwischen den Reaktoren zu Abschattungen durch den benachbarten Reaktor kommen. Dies beeinflusst die maximale Höhe bzw. den benötigten Abstand der Reaktoren und somit der zu erzielenden Flächenproduktivität. Slegers *et al.* (2013) haben in den Niederlanden, in Frankreich und in Algerien horizontale und vertikale Outdoor-Reaktoren aufgestellt und den Einfluss von Höhe und Abstand der Reaktoren untersucht. Dabei stellten Sie fest, dass der relative Effekt für Höhe und Abstand in den Niederlanden und Algerien ähnlich sind, da auch Abschattung und Canyon-Effekt vergleichbar sind. Die Flächenproduktivität unterscheidet sich jedoch aufgrund der höheren Lichtintensität in Algerien [109]. Für horizontale Rohrreaktoren wird ein Abstand von 1/2 bis 2/3des Durchmessers der Rohre empfohlen [109], während der Abstand bei vertikale Reaktoren aufgrund von Abschattung und Lichteinfall höher sein sollte. Des Weiteren wurde gezeigt, dass eine Aufstellung in einem 90° Winkel eine höhere Produktivität aufweist, als in einem 45° Winkel [129]. Unter realen Bedingungen wird der kritische Wert für das Eintreten der Lichtsättigung je nach Algenstamm, Aufstellort, Tagesund Jahreszeit um den Faktor 10 bis 20 übertreten [125, 126].



Abbildung 3.7: Vertikale gegen horizontale Ausrichtung, nach [128]

Aus diesem Grund ist die Lichtverdünnung und -verteilung von großer Bedeutung, um lichtgesättigte Bereiche zu verhindern, in denen phototrophe Mikroorganismen die auftreffenden Photonen nicht mehr verarbeiten können. Zu berücksichtigen ist auch, dass durch Absorption und Streuung das Licht bei Durchtritt durch die Algensuspension exponentiell abgeschwächt wird (Abb. 3.8). Die dabei zurückgelegte Strecke wird als freier Lichtweg d_L bezeichnet. Ist die Algenkonzentration oder die Schichtdicke zu hoch, erreicht kein Licht die gegenüberliegende Wand und Dunkelzonen entstehen, in denen Algen nicht wachsen oder durch Atmung Zellgewicht verlieren. Die Vergrößerung der vertikalen Höhe und lichtleitenden Einbauten erhöhen die transparente Oberfläche A_R im Bezug zur Grundfläche A_F^1 , wodurch eine Lichtverdünnung und -verteilung erfolgt, die den freien Lichtweg d_L verkürzt.

 ¹ Typische Werte für das Oberflächen/Grundflächen-Verhältnis liegen bei einem Faktor von bis zu $10\,{\rm m}^2/{\rm m}^2$ [131].



Abbildung 3.8: Abnahme des Lichteintrags über die Schichtdicke bei unterschiedlichen Zellkonzentrationen, nach [130]

Hohe Werte sprechen für eine bessere Lichtverdünnung, führen aber aufgrund eines aufwendigeren Herstellprozess und einem höheren Materialaufwand für die Reaktoroberfläche zu höheren Kosten. Wird zusätzlich die Schichtdicke verringert, sinkt der Anteil der Dunkelzonen und eine höhere Biomassekonzentration ist erreichbar. Jedoch muss ein Kompromiss zwischen der erreichbaren Ausbeute und den anfallenden Kosten für die höhere Lichtverdünnung geschlossen werden. Unter Berücksichtigung der Oberflächenparameter und der Länge des freien Lichtweges ergeben sich unmittelbare Parameter für das Reaktorvolumen V_{R} und damit die auf der Grundfläche aufgeschichtete Medienmenge V_R/A_R . Typische Werte liegen bei 100 L/m² [126]. Neben Licht stellt Kohlenstoffdioxid (CO_2) ein wichtiges Edukt für das Wachstum von Mikroorganismen zur Verfügung, weil der enthaltene Kohlenstoff als C-Quelle für den Aufbau der Biomasse genutzt wird. Der Bedarf an Kohlenstoffdioxid hängt dabei im wesentlich von der Zusammensetzung der Mikroorganismen ab, da der Anteil an Kohlenstoff in Kohlenhydraten $((C_6H_{10}O_5)_n)$ geringer ist als in Lipiden (z.B. CH₃- $(CH_2)_n$ -COOH)¹. Der CO₂-Bedarf liegt damit bei Algen, die reich an Kohlenhydrat sind, am geringsten und bei lipidreichen Algen am höchsten. Zu niedrige CO₂-Konzentration im Medium führen folglich zu vermindertem Wachstum, während zu hohe Konzentrationen nicht mehr von den Mikroorganismen aufgenommen

während zu hohe Konzentrationen nicht mehr von den Mikroorganismen aufgenommen werden und daher verloren gehen und den pH-Wert unnötig absenken. Aus den beiden Kinetiken ergibt sich ein direkter Zusammenhang, da bei geringerem Lichteinfall, geringeres Wachstum auftritt und folglich weniger CO₂ aufgenommen wird. Aus diesem Grund wäre eine regelungstechnische Anpassung der Begasung an die Lichteinstrahlung ein Optimierungspunkt zur Verringerung der benötigten Hilfsenergie (siehe auch Kapitel 3.1.6). Stöchiometrisch werden je nach Lipidgehalt der Alge zwischen 1,8 bis $2,5 \, \text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{Algen-TM}}$ benötigt.

¹ Formel einer einfachen gesättigten Fettsäure. Mykolsäuren mit 20 - 24 C-Atomen sind die längsten natürlich vorkommenden Fettsäuren.

3.1.6 Energie

Die vorhergehenden Abschnitte machen deutlich, dass PBRs Hilfsenergie im Wesentlichen für die drei Grundoperationen Mischen, Begasen und Fördern benötigen. Der Energieeintrag ist dabei zum einen von der Art des Reaktors und zum anderen von dem eingesetzten Organismus abhängig. So zeigten Suzuki et al., dass der maximale Energieeintrag in Blasensäulen für Dunaliella tertiolecta bei 98 W/m^3 liegt [132], während der Organismus Phaeodactylum tricornutum nach Contreas et al. einen Energieeintrag bis $270 \,\mathrm{W/m^3}$ verträgt [133]. Somit muss für jeden Organismus die eingebrachte Energie für die Durchmischung und die Förderung ermittelt werden. Zudem muss der Energieeintrag der Begasung auf die Verteilung der Blasen abgestimmt sein, da zu kleine Blasen und eine feine Verteilung eine Art Wolke bilden können, die die Lichtverteilung im Medium verringert (Abb. 3.9). Nach Mirón et al. sollte zur Vermeidung dieses Effektes in Blasensäulen und Airlift Reaktoren der Energieeintrag zur Begasung nicht mehr als $120 \,\mathrm{W/m^3}$ betragen [134]. Tabelle 3.2 zeigt die Energieeinträge für verschiedene Reaktorsysteme und verdeutlicht wie unterschiedlich der Energieeintrag ausfallen kann. Zu Beachten ist dabei, dass die Werte unterschiedliche Bereiche darstellen, wie beispielsweise die Toleranzgrenze für den untersuchten Mikroorganismus [132, 133], den untersuchten Bereich [135, 136] oder den Energieeintrag während der höchsten Produktionsrate am untersuchten Standort [53, 62, 104, 105]. Ein Vergleich der Werte ist nur bedingt möglich und muss unter Beachtung der angegebenen Betriebsbedingungen und der Art des Energieeintrags erfolgen.

Gas- und Medienpumpen haben durch einen oft unter 50% liegenden Wirkungs-



Abbildung 3.9: Blasenverteilung in Meerwasser bei Begasung mit 154 (links) und $518 \,\mathrm{W/m^3}$ (rechts) [137]. Bei $154 \,\mathrm{W/m^3}$ ist Lichttransmission möglich, während bei $518 \,\mathrm{W/m^3}$ die Trübung durch die feine Verteilung der Blasen Licht abblockt.

grad¹, einen großen negativen Einfluss auf die energetische Ausbeute der Produktionsanlage [138], weshalb an der Senkung der benötigten Hilfsenergie gearbeitet wird. Dazu werden verschiedene Ansätze verfolgt, wie z.B. die Nutzung von Wellenenergie² [139, 140]. Ein weiter Ansatzpunkt ist die Anpassung des realen CO_2 -Bedarfs und der Mischintensität an den momentanen Verbrauch, da dieser sich in Abhängigkeit vom Sonnenstand permanent verändert.

Für den gesamten Herstellprozess lässt sich der Energieverbrauch in die drei Hauptbereiche: Begasung und Durchmischung (Pumpe, Schaufelrad (engl. Paddelwheel)), Wärmemanagement sowie Ernte und Aufbereitung - also die Downstreamprozesse untergliedern.

Traditionelle Schaufelräder für Open Ponds benötigen nach Benemann und Oswald (1996) 5.100 - 10.750 kWh/ha/a [53], aber auch Werte von 20.000 kWh/ha/a finden sich in der Literatur [141]. Der Energiebedarf für die Durchmischung von Open Ponds hängt dabei von der Strömungsgeschwindigkeit, der Pondtiefe³, der Oberflächenrauhigkeit der Ponds und der Effizienz der Schaufelräder (ca. 10 - 40 %) ab, weshalb es zu den großen Unterschieden im Energiebedarf zwischen einzelnen Studien kommt (Formel zur Leistungsberechnung von Schaufelrädern siehe Anhang B.2). Das geschlossene System der Firma Solix braucht nach Quinn *et al.* (2012) 3.510 kWh/ha/a⁴ [62].

3.1.6.1 Begasung und Durchmischung

Der Eintrag mechanischer Energie in Form der Begasung und der Durchmischung dient

- der Vermeidung von Sedimentation,
- dem Stofftransport, u.a. der gelösten Blasen (CO₂, O₂, Luft),
- der Vermeidung von Gradienten (pH-Wert, CO₂ und O₂, Licht, Temperatur, Nährstoff) und
- der Unterstützung des "Flashing Light" Effekts.

Die Energie, die zur Einbringung der Begasung benötigt wird, hängt - ähnlich wie die nötige Materialstärke (siehe Kapitel 3.1.4) - vom hydrostatischen Druck der Mediensäule bzw. der Länge der Rohrreaktoren ab, da durch zunehmenden Druck mehr spezifische Energie pro Volumen oder Fläche für die Einbringung der Blasen benötigt wird. Bei der Menge des einzubringenden Kohlenstoffdioxid ist zudem die Absenkung des pH-Wertes durch Lösung im Medium zu beachten und die Größe der

¹ Vor allem Gaspumpen, Zentrifugal- und Verdrängerpumpen.

² Das Projekt OMEGA ("Offshore Membrane Ecnclosures for Growing Algae") beschäftigt sich mit flexiblen Reaktoren im Meer, die durch die Wellenbewegung durchmischt werden.

³ Tiefere Ponds benötigen weniger Energie für die Durchmischung als flache Becken [53].

⁴ Wert bei einem Arbeitszyklus (Betriebsdauer während des Tages) von 5 % bei 0,2 VVM (Volumen Luft pro Mediumvolumen).

Reaktortyp	Energieinput	Mikroorganismus	Quelle		
	$ m W/m^3$				
Blasensäulenreaktor	98	D. tertiolecta	[132]		
	110	P. tricornutum	[134]		
	270	P. tricornutum	[133]		
	500	P. tricornutum	[137]		
Turbularer PBR	800-3.200	P. tricornutum	[135]		
	> 2.000	k.A.	[136]		
	2.500	Nannochloropsis sp	[142]		
Flat Panel Airlift	53	P. tricornutum	[142, 143]		
	um 50	k.A.	[136]		
Open Pond	3,72	Nannochloropsis sp	[142]		
	$\overline{10.750}$ kWh/ha/a	$\bar{Spirulina}$ und $\bar{Dunaliella}$	$[5\bar{3}, 1\bar{0}\bar{5}]$		
	(ca. 0,66 ${ m W/m^3}$ bei	340 Arbeitstagen und 0,2 m 7	Tiefe)		
	$\overline{20.000}$ kWh/ha/a	$\bar{Chlorellavulgaris}$	[104]		
	(ca. 1,22 $ m W/m^3$ bei 340 Arbeitstagen und 0,2 m Tiefe)				
	$\overline{11.720}$ kWh/ha/a	Salztolerante Algen	$[\bar{1}\bar{4}\bar{4}]$		
	Keine Angabe zum	Volumen des Ponds			
Solix Bioreaktor ^{a}	3.510 kWh/ha/a	N. oculata und N. salina	[62]		
	$(ca. 0, 14 \text{ W/m}^3 \text{ bei})$	365 Tagen und 0,28 m Tiefe)			

 Tabelle 3.2:
 Übersicht des benötigten Energieeinsatzes für Durchmischung und Begasung für verschiedene Photobioreaktoren

 $\label{eq:phaeodactylum tricornutum; Dunaliella tertiolecta; Nannochloropsis oculata; Nannochloropsis salina$

 a Siehe Abbildung 3.4 (a)

eingebrachten Blasen. Einerseits sind kleinere Blasen gewünscht, da durch sie das Lösen von CO_2 im Wasser unterstützt wird, anderseits kann es bei vielen kleinen Blasen zum zuvor erwähnten Wolkeneffekt kommen (Abb. 3.9), der das Eindringen von Licht verhindert [137].

Die Durchmischung erfolgt mit einer Zeitkonstante, um Gradientenbildung durch die Nährstoff- und Gaszufuhr zu vermeiden. Dabei wird - je nach Bauform - die axiale Mischzeit in Strömungsrichtung und die Mischzeit in Richtung des Lichtgradienten unterschieden.

Die axiale Mischzeit bezieht sich im Fall von Rohrreaktoren und horizontal angeordneten Reaktoren auf die Verweilzeit zwischen zwei Begasungspunkten und wird durch die Rohrlänge und die Pumpenleistung bestimmt [135]. Aufgrund der zunehmenden Sauerstoffkonzentration und den sinkenden CO_2 -Gehalt entlang der Reaktorlänge sollte die axiale Mischzeit 2 min nicht übersteigen [125]. Des Weiteren wird die Strömungsgeschwindigkeit angepasst, um sedimentierende Zellen auszutragen und die radiale Vermischung durch Turbulenzen zu verbessern, sodass sich Werte von über 0,3 m/s ergeben [42, 145]. Die turbulente Strömung unterstützt somit die Durchmischung in Normalrichtung, während laminare Strömungen energiesparender und schonender für die Zellen sind. Höhere Strömungsgeschwindigkeiten und turbulente Strömungen für gute Durchmischung erfordern höhere Pumpleistungen, womit eine Balance zwischen der möglichen Ausbeute und der ökonomisch sinnvoll einzubringen Leistung der Pumpen einzustellen ist. Andernfalls übersteigt der Energiebedarf für die Produktion des Kraftstoffes eventuell den Energiegehalt des Produktes. Fundamentale Betrachtung zu der Hydrodynamik in PBR finden sich in Pruvost *et al.* (2011) [146]. Die Mischzeit in Richtung des Lichtgradienten ist gleichbedeutend mit der Mischzeit in Normalrichtung zur transparenten Oberfläche und sollte 1 s nicht wesentlich überschreiten, um den sogenannten "Flashing Light" Effekt auszunutzen. Bei hohen Lichtintensitäten führen Licht/Dunkel-Frequenzen ≥ 1 Hz bei einem Verhältnis von Licht/Dunkel kleiner 1 zu der besten photosynthetischen Effizienz [147, 148]. Um den Effekt mit den angegebenen Daten zu nutzen, wird jedoch eine nicht unwesentliche Menge mechanischer Energie benötigt, da dazu eine turbulente Strömungen erzeugt werden muss.

3.1.6.2 Wärmemanagement

Das Wärmemanagement ist eine der großen Herausforderungen der PBR. Bereits Temperaturschwankungen von +/-5 °C über den Tag hinweg erzeugen erhebliche Produktionsschwankungen und selbst in nördlicheren Regionen wie Deutschland müssen aufgestellte Reaktoren an schönen Tag aktiv gekühlt werden. Dabei tolerieren die meisten Mikroalgen Abweichungen von bis zu 15 °C unterhalb ihrer optimalen Temperatur, während schon Temperaturen um 2 - 4 °C höher die Kultur schädigen können [50].

Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen und damit im übertragenen Sinn auch Einfluss auf die Auswahl von Standort und Mikroorganismus. Im Winter sind so die Temperaturen in vielen Regionen zu niedrig, sodass die Wachstumsrate sinkt, während im Sommer die Sonneneinstrahlung zu hoch ist und das Wachstum inhibiert oder die Organismen schädigt. Aus diesem Grund werden verschiedene verfahrenstechnische und bauliche Lösungen in Betracht gezogen, um die Schwankungen abzupuffern oder Wärmestrahlung abzuschwächen. Dazu zählen beispielsweise:

- Temperierte Gewächshäuser
- Reaktoren in künstlichen Wasserkörpern zur Dämpfung der Temperaturschwankungen zwischen Tag und Nacht (Abb. 3.4)
- Verwendung von IR-reflektierenden Materialien
- Aktive Kühlung durch Besprühen mit Wasser
- Nutzung natürlicher sowie vorhandener Wasserströme, wie z.B. Kühlwasser aus Kraftwerk oder Meeresbuchten
Untergetauchte Reaktoren wie von Solix Biosystems (Abb. 3.4 (a)) und Proviron (Abb. 3.4 (b)) zeigen bisher die besten Ergebnisse im Bereich der Temperierung von geschlossenen Reaktoren.

Ein großes Problem für die Kultivierung von Algen ist die durch die Sonne eingebrachte Wärme, die insbesondere die geschlossenen Systeme stark aufheizen und dadurch die Mikroorganismen schädigen kann. In offenen Systeme reguliert sich die Temperatur durch Verdunstung von Wasser selbstständig, hat jedoch einen hohen Wasserbedarf zur Folge, da das verdunstete Medium ersetzt werden muss. Dies geschieht in der Regel durch Süßwasser, um eine Aufkonzentrierung von Salzen und Mineralien zu verhindern. Bei geschlossenen Systemen muss dagegen die Wärme, die durch die Sonneneinstrahlung auftritt, durch eine aktive Kühlung abgeführt werden. Die abzuführende Wärmemenge kann dabei gerade in südlichen Regionen sehr hohe Werte annehmen und dadurch erhebliche Kosten für die Kühlung verursachen. Bei langen Reaktorsystemen wie z.B. Rohrreaktoren stellt die aufgenommene Wärmemenge daher einen Faktor dar, der die Länge des Systems beschränkt, wenn keine Kühlung über die Reaktorlänge stattfindet. Die abzuführende Wärmemenge lässt sich aus der Fläche in m² und der eingestrahlten Lichtenergie in MJ/m² berechnen. Von der eingestrahlten Lichtenergie müssen noch Verluste durch Reflexion, Transmission und die durch die Mikroorganismen aufgenommene Energie abgezogen werden. Für diesen Verlust kann sich der Daten für die Berechnung der photosynthetische Effizienz bedient werden (Tab. 2.1 in Kapitel 2.1.4), da für deren Berechnung die Verlust durch Reflexion und Transmission am Reaktor (10 - 15%) sowie die Energieaufnahme durch den Organismus berücksichtigt werden. Die Energieaufnahme durch den Organismus ist bezogen auf 1 m² Reaktorfläche aufgrund der geringen Konzentration im Medium jedoch sehr gering.

Abzuführende Wärmemenge = (Lichtenergie – Verluste) · Fläche
$$(3.1)$$

In geschlossenen Systemen kommt es nicht zu Verdunstungsverlusten, dafür aber zu einem starkem Temperaturanstieg, zu dessen Vermeidung verschiedene Konzepte untersucht werden. Die Nutzung von Verdunstungswärme, sei es über Berieselungsanlagen oder die Lagerung der Reaktoren in Wasserbecken (Abb. 3.4), sind derzeit die am weitesten untersuchten Methoden. Ein großer Nachteil dieser Systeme ist jedoch der Wasserbedarf, da ebenso wie bei den offenen Systemen Wasser verdunstet und gerade im Fall der Berieselungsanlagen sauberes Süßwasser zur Vermeidung von Ablagerungen auf den Reaktoren verwendet wird. Dies ist gerade in südlicheren Regionen, mit eingeschränkten Süßwasservorräten problematisch.

Im Fall der Lagerung in Wasserbecken ist die Wärmespeicherkapazität des Wassers ein großer Vorteil, da in warmen Regionen die Temperaturen nachts stark abfallen können, wodurch die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen eingeschränkt wird. Werden die Mikroorganismen nachts erwärmt bzw. warmgehalten, erreichen sie am Morgen schneller wieder ihre maximale Produktivität. In Wasserbecken wird die Wärme nachts langsam wieder abgegeben, die diese tagsüber gespeichert haben. Neue Konzepte betrachten daher Wasser als Wärmepuffer, um tagsüber die Kultur zu kühlen und nachts zu wärmen. Bisher sind aus ökonomischer Sicht, bedingt durch den Bauaufwand, aber nur große Wasserbecken sinnvoll, die wiederum aus ökologischer Sicht wegen der großen Wasserverluste unerwünscht sind.

Die Anwendung von Kühlmittelsystemen ist aufgrund der hohen Energiekosten insbesondere für die Kraftstoffproduktion ungeeignet. Daher wird vermehrt versucht, die Einbringung der Wärmestrahlung der Sonne zu verhindern, beispielsweise durch die Entwicklung von Folien bzw. Reaktormaterialien, die Infrarotstrahlung reflektieren. Ein weiteres Mittel ist die horizontale Aufstellung der Reaktoren, durch die die direkte Einstrahlung der Mittagssonne verhindert wird.

Das Problem der Temperaturkontrolle der Kultivierung wird bei der Auswahl geeigneter Standort oftmals vernachlässigt. Standorte in Mittel- und Nordeuropa werden aufgrund von geringerer Lichteinstrahlung und der kalten Wintermonate oft schon im ersten Schritt ausgeschlossen, obwohl diese - bei Abschaltung der Anlagen im Winter energetisch bessere Ergebnisse liefern könnten. Grund dafür sind die zum einen höhere Anzahl an Sonnenstunden in den Sommermonaten im Vergleich zu Regionen die dem Äquator näher liegen, und zum anderen die geringeren Temperaturen im Sommer, die die nötige Kühlleistung reduziert. Neben diesen Möglichkeiten werden Standorte mit möglichst konstanten und durchschnittlichen Umgebungsbedingungen zur Aufstellung bevorzugt, um den Aufwand für die Temperierung sowie den Energieaufwand gering zu halten. Südliche Länder haben zwar höhere Sonneneinstrahlungen, aber die hohen Temperaturen im Sommer erfordern einen hohen Aufwand zur Kühlung der Anlage. Aus diesem Grund sind auch Standorte in Zentraleuropa mit Abschaltung im Winter von Interesse. Die Standortauswahl wird im Kapitel 5.5 näher betrachtet.

3.1.7 Bewertungskriterien der Reaktorleistung

Die Reaktorleistung kann anhand verschiedener Produktionsparameter bewertet werden. Die volumetrische Produktivität gibt die Ausnutzung des Reaktorvolumens wieder, während die Flächenproduktivität einen Vergleich zu anderen alternativen Kraftstoffen - seien es biomassebasierte oder über Photovoltaik erzeugte - erlaubt, in dem sich der Wirkungsgrad der umgewandelten Lichtenergie pro ha berechnen lässt. Im Bezug auf den Gesamtprozess sind darüber hinaus die zu erreichenden Konzentrationen und der Bedarf an Hilfsenergie für die Durchmischung und Begasung von Interesse.

Zur Bestimmung der Effektivität wird die Produktivität bezogen auf die eingestrahlte Lichtmenge heranzogen, wodurch sich der Ausnutzungsgrad der Lichtenergie bestimmen lässt. Dieser kinetische Faktor wird als photosynthetische Effizienz PE (siehe Abschnitt 2.1.4) in MJ/MJ angegeben.

$$PE = \frac{\text{kalorischer Wert der geernteten Biomasse}}{\text{auf Reaktor gefallene Lichtmenge}}$$
(3.2)

Wie in der theoretischen Berechnung in Kapitel 2.1.4 beschrieben, fließen Lichtverluste durch den Reaktor (Reflexion) und das Medium mit ein. In realistischen Flächenbetrachtungen muss darüber hinaus auch die Lichtmenge berücksichtigt werden, die neben und zwischen die einzelnen Reaktormodule fällt und nicht auf den Mikroorganismus trifft. Beispielsweise zeigen Messungen über einzelne Tage im Fall von vertikalen Reaktoren einen zwei-gipfeligen Verlauf, da aufgrund des Einfallwinkels bei senkrecht stehender Sonne kaum Licht auf die Reaktoroberfläche fällt und daher die Energie trotz der höchsten Einstrahlintensität ungenutzt bleibt [137]. Dies wirkt sich jedoch nicht zwangsläufig negativ auf den PE Wert aus, da Mikroorganismen bei hohen Lichtintensitäten in den Bereich der Lichtsättigung kommen und durch zu hohe Einstrahlungen inhibiert und geschädigt werden können (Abb. 3.6, Abschnitt 3.1.5). Den Einfluss der Bauart des Reaktors auf die PE ist in Tabelle 3.3 aufgeführt. Das Projekt AUFWIND des Forschungszentrum Jülichs¹ hat gezeigt, dass das obere Limit der spezifische Wachstumsrate für verschiedene Reaktortypen unterschiedlich ausfällt, aber linear zur täglichen Einstrahlung ist [149]. Die Leistung der Reaktorsysteme kann an der volumetrischen Produktivität, auch Raum/Zeit-Ausbeute genannt, bewertet werden. Hohe Werte sprechen für einen intensiven Reaktorbetrieb. Im Freilandbetrieb ist dabei die pro Fläche eingestrahlte Sonnenenergie der entscheidende Faktor. Bei maximalen PE von 5 % ergeben sich maximale Biomasseproduktivitäten von $30 \,\mathrm{g/m^2/d}$ bzw. 100 t/ha/a bei hohen Ölgehalten mit bis zu 27 MJ/kg [126]. Da Öl einen höheren Energiegehalt aufweist als Biomasse (Protein, Kohlenhydrate, etc.) folgt, dass bei Erhöhung des Ölgehaltes am gleichen Standort die Flächenproduktivität der Biomasse sinkt [150], wodurch die Abtrennung der Biomasse aus dem Medium aufwendiger wird und einen höheren Energieaufwand erfordern. Die anschließenden Weiterverarbeitung der abgetrennten Biomasse kann wiederum aufgrund des höheren Olgehaltes einfacher werden. Ein genaues Abwegen der Vor- und Nachteile auf die einzelnen Prozessschritte und der Auswirkung auf die gesamte Prozessbilanz ist daher bei jeder "Optimierung" erforderlich.

Des Weiteren spielt neben dem Breitengrad, die Klimazone bzw. die lokale üblichen Wetterbedingungen eine wichtige Rolle in Bezug auf die Menge der Lichteinstrahlung. Wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, nimmt die tatsächliche jährliche Lichteinstrahlung nicht konstant mit sinkendem Breitengrad zu wie es theoretisch zu erwarten ist. So hat London bei 51° 31'N eine geringere jährliche Sonneneinstrahlung als Berlin bei 52°

Tabelle	3.3:	Photosynthetische	Effizienz	(PE)	von	verschiedenen	Reaktortypen,
nach [103	3]						

Reaktor	PE
Raceway Pond	1,5%
Turbularer Rohreaktor	3%
Vertikaler Plattenreaktor	5%

¹ Projektseite: www.fz-juelich.de/ibg/ibg-2/DE/Projekt/_bund/AUFWIND/_node.html

31'N. Selbes gilt auch für Manaus (3° 8', Brasilien), welches von den in Abbildung 3.10 aufgeführten Orten theoretisch die höchste jährliche Sonneneinstrahlung aufweist¹ jedoch einen geringere jährliche Einstrahlung zeigt als Tamanrasset (22° 47'N, Algerien). Gründe dafür können ein höherer Anteil an Bewölkung bzw. Wasserdampf in der Luft² sowie unterschiedliche Partikelbelastung der Luft sein.



Abbildung 3.10: Durchschnittliche jährliche Lichteinstrahlung im Jahr nach Breitengrad, Quellen: [153, 154]

3.2 Downstreamprozess

Nach der Kultivierung der Algen folgt mit dem Downstreamprozessing bzw. der Aufarbeitung der nächste wichtige Schritt und einer der größten Kostentreiber des Prozesses. Grund ist die geringe Konzentration der Mikroorganismen bzw. des Produktes im Medium. Bei der klassischen Produktion von Biomasse muss diese zunächst abgetrennt werden, bevor sie aufgeschlossen und das Öl weiter verarbeitet werden kann. Bei der direkten Produktion von Ethanol, Butanol oder biogenen Diesel, welche von den Cyanobakterien selbstständig ausgeschieden werden, müssen nur noch die Produkte aus dem flüssigen Medium entfernt werden. Daher wird nachfolgend zunächst die Abtrennung der direkten Produkte betrachtet und anschließend der klassische Weg über die Biomasseernte bis zum Produkt.

¹ Unter der Annahme eines ganzjährig klaren Himmels (keine Wolken, kein Nebel, keine Staubpartikel in der Luft, etc.) und minimaler Adsorption durch die Atmosphäre berechnet sich die maximale theoretische Sonneneinstrahlung allein als Funktion des Breitengrades [13].

² Manaus hat durchschnittlich 180,0 Regentage im Jahr [151], während Phoenix nur 17,3 Regentage [152] aufweist.

3.2.1 Abtrennung direkter Produkte

Bei der Abtrennung von Produkten, die direkt im Medium vorliegen, wie sie über genetische modifizierte Cyanobakterien erfolgen kann, wird in dieser Arbeit zwischen der Abtrennung von Ethanol und der Abtrennung von Dieselkomponenten unterschieden (Abb. 3.11).



Abbildung 3.11: Theoretischer Produktionsprozess zur Produktion von Ethanol und Alka(e)nen

Abtrennung von Ethanol

Die klassische Abtrennung von Ethanol aus Wasser geschieht mittels Destillationskolonnen und wird in den meisten Anlagen zur Ethanolproduktion aufgrund der einfachen und robusten Technik eingesetzt. In diesem Zusammenhang wird häufig auch von Rektifikation gesprochen, wobei es sich um eine Gegenstromdestillation handelt, die kontinuierliche betrieben wird. Dies stellt eine Verbesserung der einfachen Destillation dar, indem in unterschiedlichen Kolonnen mit verschiedenen Temperaturen oder Drücken Ethanol von Wasser getrennt wird. Von Nachteil bei diesen thermischen Trennverfahren ist, dass Ethanol-Wasser-Gemische zum einen ein Azeotrop¹ bilden und zum anderen keine Mischungslücke aufweisen und sich somit eine beliebige Menge im jeweils anderen Stoff lösen lässt. Als Folge dessen kann Ethanol mittels Destillation nur bis zu einer Konzentration von 96,4 % aus Wasser aufgereinigt werden. Für die Herstellung von anhydrogenen Ethanol (99,6 %) wird ein Molekularsieb im Anschluss an die Destillation verwendet.

Die Trennung von azeotropen Ethanol-Wasser-Gemischen kann auch über Dampfpermeation und Pervaporation erfolgen. Bei Ersterem wird das Gemisch verdampft und über eine Membran geführt, welche nur für Wasser durchlässig ist. Bei der Pervaporation wird dagegen das Gemisch im flüssigen Zustand an der Membran vorbei geführt, das Wasser diffundiert durch die Membran und verdampft auf der anderen

¹ Flüssigkeit aus zwei oder mehr Verbindungen deren Zusammensetzung in der Dampf- und flüssig Phase identisch sind. Das Gemisch verhält sich wie ein Reinstoff und ist nicht durch eine einfache Destillation trennbar.

Seite. Diese Verfahren spart im Vergleich zur Destillation Energie, da Konzentrationen von bis zu 99,97 % Ethanol erzielt werden können und somit keine Absolutierung des Ethanols erforderlich ist. Ein großer Nachteil dieses Prozesses - trotz der einfachen und robusten Technologie - ist der hohe Energiebedarf der zur Abtrennung benötigt wird und bei geringen Ethanolkonzentrationen dramatisch ansteigt (Abb. 3.12). Dies verschlechtert die Energieeffizienz bei Konzentrationen < 5% massiv [155].



Abbildung 3.12: Energiebedarf zur Ethanolabtrennung in Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration, nach [156]

Bei der in dieser Arbeit betrachteten direkten Ethanolproduktion kommt erschwerend hinzu, dass die Konzentration im Medium sehr gering ist. Angenommen werden Werte von derzeit um 1 % [157] mit zukünftigen Steigerungen auf 2 %. Bei der Ethanolfermentation aus Zuckerrüben oder Zuckerrohr werden dagegen Konzentrationen $\leq 12\%$ erzielt. Dagegen gilt die geringe Konzentration bei Cellulose-Ethanolanlagen von ca. 5% [158] und damit die schlechtere Energieeffizienz als wirtschaftlicher Schwachpunkt. In der Ethanolindustrie wird daher schon seit längerem an neuen Verfahren geforscht, um die Ethanolkonzentration vor der Rektifikation bzw. Destillation zu erhöhen und somit Energie einzusparen und Kosten zu senken. Im Gespräch sind Temperatur- oder Druckwechseladsorption (kurz TSA bzw. PSA, engl. Temperature bzw. Pressure Swing Adsorption), Dampfkompressions-Strippung (VCSS, engl. Vapor Compression Steam Stripping) und Dampfpermeationsverfahren wie sie derzeit unter anderem von den Firmen Südchemie, Clariant und Algenol Biofuels untersucht werden. Die Systeme der Südchemie und Clariant sollen dabei durch Adsorption für die Aufkonzentrierung von Ethanol aus Cellulose-Ethanolanlagen verwendet werden. Die Firma Algenol Biofuels verwendet eine VCSS, gefolgt von einer Destillation und einem Molekularsieb zur Aufreinigung von Ethanol aus ihrem Medium [159]. Beim VCSS wird die flüssige Phase im Gegenstrom mit Dampf (oder Luft) in Kontakt gebracht, wodurch das Ethanol in die Gasphase überführt und ausgetragen wird. Durch dieses Verfahren erfolgt eine erste energieeffiziente Aufkonzentrierung des Ethanols auf 5 - 30 %, wobei die Ausgangskonzentration entscheidend ist [159].

Die Kombination aus VCSS und Dampfpermeation zeigt ein hohes zukünftiges Potential, da effiziente Wärmeintegration zwischen den beiden Apparaten möglich ist. Dazu wird der bei der Dampfpermeation erzeugte Wasserdampf in die VCSS zurückgeführt und dort zum strippen verwendet, während der warme Ethanoldampf zur Vorwärmung genutzt wird. Laut Vane *et al.* (2009) kann damit bei der Aufkonzentrierung von 5%(m/m) Ethanol auf 90 %(m/m) mit einem Energiebedarf von 2,2 MJ_{Kraftstoff}/kg_{EtOH} eine Reduktion des Nettoenergiebedarfs von 63 % im Vergleich zu konventionellen Dampfstrippern oder Destillationen erreicht werden [155].

Abtrennung biogener Diesel

Bei der Produktion von Alkanen und Alkenen mit genetisch veränderten Cyanobakterien sollen diese in der Lage sein, nicht nur kurzkettige sondern auch die langkettigen Alkane und Alkene selbstständig auszuscheiden bzw. an das Medium abzugeben, wodurch ein Zellaufschluss entfällt und eine kontinuierliche Produktion ermöglicht werden soll.

Liegen Alkane und Alkene im Medium vor können diese aufgrund der Kettenlänge und dem Fehlen einer hydrophilen Verbindung durch eine einfache flüssig-flüssig Separation abgetrennt werden, da sie sich nicht in Wasser lösen. Schwierigkeiten bereiten die Erzeugung ausreichender Konzentration für die Abtrennung und die Ausschleußung aus dem Mikroorganismus selbst, da mit zunehmender Kettenlänge der Transport aus der Zelle erschwert wird oder nicht ohne aktive Transportsysteme wie Zellpumpen möglich ist. Wenn ein aktiver Transport nötig ist, verringert sich wiederum die Photosynthetische Effizienz, da für einen aktiven Transport Energie benötigt wird.

3.2.2 Biomasse Ernte

Zur Ernte der Biomasse werden mechanische, chemische, biologische und elektrische Verfahren verwendet, die aus anderen Prozessen wie z.B. der Fermentation von Hefen und *E. coli* bekannt sind. Problematisch sind allerdings die geringeren Konzentrationen der Biomasse oder des Produktes¹ im Medium, die zum Teil um den Faktor 10 kleiner sind als bei der Fermentation von Hefe und somit den Wirkungsgrad senken. Daraus folgt, dass sowohl der nötige Energieeintrag als auch die Betriebskosten ansteigen. Die Ernte der Biomasse macht bis heute mit 20 - 30 % einen Hauptteil der Produktionskosten von Algenbiomasse aus [160, 161]. Neben einstufigen Erntemethoden wird zur Reduzierung der Kosten oft eine zweistufige Aufkonzentrierung zur Erhöhung der Biomassekonzentration eingesetzt (Abb. 3.13). Dabei wird in der Regel einem mechanischen System eine biologische oder chemische Agglomeration der Biomasse vorgeschaltet, um den Wirkungsgrad und die Energiekosten der Abtrennung zu senken.

¹ Bei der Betrachtung der direkten Produktion von Ethanol oder langkettigen Alkanen werden die Produkte aus dem Mikroorganismus ins Medium ausgeschleust. Diese Produkte müssen aus dem Medium abgetrennt werden, während die Mikroorganismen für die kontinuierliche Produktion im Medium verbleiben sollen.

Vorkonzentrierung (auf 2 - 7% Biomasse)

- Schwerkraftsedimentation
- Flokkulation
- Flotation
- Elektrische Verfahren

Entwässerung (auf 15 - 25 % Biomasse)

- Filtration
- Zentrifugation



Abbildung 3.13: Blockdiagramm der verschiedenen Erntemethoden für eine zweistufige Aufkonzentrierung

Eine Vorkonzentrierung, selbst um wenige Prozent, führt aufgrund der Volumenverringerung in erheblichen Einsparungen entlang des Downstreamprozesses [162]. Die verschiedenen Verfahren haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, die sich vor allem in Endkonzentration der Biomasse und den Betriebskosten äußern. So benötigen Flotation und Flokkulation zusätzliche Betriebsmittel, um die Ausflockung auszulösen, wobei zumindest neuere Forschungen versuchen, eine "Flokkulation on demand" durch genetische Veränderungen unter bestimmten Umgebungsbedingungen zu erzeugen. Dagegen sind Zentrifugen und bestimmte Arten von Trocknungsanlagen energieintensiv, erzielen aber sehr gute Ergebnisse in Bezug auf die Abtrennung der Biomasse und den Restwassergehalt. Große solare Trocknungsanlagen, wie sie bei der Klärschlammtrocknung eingesetzt werden, sind theoretisch denkbar, jedoch wegen der benötigten Fläche und des Zeitaufwands für die Trocknung unrealistisch und ökonomisch nicht umsetzbar.

Die Wahl der Erntemethode wird des Weiteren stark durch die Eigenschaften der verwendeten Mikroorganismen, dem gewünschten Endprodukt und dessen Wert beeinflusst [163]. In den Bereichen der Futter- und Lebensmittelindustrie ist es wichtig, dass die Algen ohne toxische oder kontaminierende Stoffe auskommen und dass die Algen bei der Ernte intakt bleiben, um die Haltbarkeit des Produktes zu erhöhen. Letzteres ist für Prozesse in denen die Algen sofort weiterverarbeitet werden unbedeutend. Ein anderes Problem bei der Verwendung der bekannten Verfahren stellt die deutlich kleinere Größe der Cyanobakterien im Vergleich zu Algen und Hefen dar, die die Abtrennung erschwert.

Da die genannten Probleme länger bekannt sind, werden vermehrt auf die Algenindustrie angepasste Systeme zur Abtrennung und Aufkonzentrierung auf den Markt gebracht. Beispiele für diese Weiter- und Neuentwicklung sind die Bandfiltration der Firma OriginOil¹, die unterstützt wird durch eine Elektroflokkulation und die Tellerseparatoren der Firma GEA Westfalia Separation Group² und der Firma Evodos³. Derzeit gibt es keine Erntemethode für Mikroalgen die gleichzeitig ökonomisch und effizient ist [161].

Nach Herstellerangaben beläuft sich der Energieverbrauch für optimierte Zentrifugen auf ca. 1 kWh/m³ Medium. Bei geringen Biomassekonzentrationen ergeben sich daher Werte von bis zu 1 kWh/kg TM, was bis zu 20 % des Energiegehaltes der Biomasse entspricht. Daher werden Kombinationen von Anreicherungsverfahren verwendet bei der zunächst eine kostengünstige Anreicherung wie durch Flotation oder Flokkulation erzielt wird, bevor die energieintensive Zentrifugation angeschlossen wird.

3.2.2.1 Schwerkraftsedimentation

Die Schwerkraftsedimentation ist aufgrund des simplen Verfahrens eine der kostengünstigsten Methoden zur Abtrennung von Partikeln aus Flüssigkeiten. Sie ist für verschiedene Mikroalgen einsetzbar, aber durch den geringen Dichteunterschied von Mikroalgen zu Wasser, welcher in sehr langsamen Sedimentationsgeschwindigkeiten von 0,1 - 2,6 cm/h und somit in hohen Verweilzeiten resultiert, nicht sehr effizient [161]. Zudem ist die erzielte TM-Konzentration von ca. 0,5 - 3 % ohne vorgeschaltete Flokkulation sehr gering [162, 164]. Von Vorteil ist, dass während des Sedimentationsprozesses keine Energie vonnöten ist und nur im Anschluss ein Separator zur Abtrennung benötigt wird. Im Nachfolgenden wird diese Methode aufgrund der hohen Verweilzeit und der daher benötigten zusätzlichen Flächen nicht weiter betrachtet, da in einer Großproduktion von Biokraftstoffen schon die benötigte Fläche für die Kultivierung ein Problem darstellt.

3.2.2.2 Flokkulation

Bei der Flokkulation oder Flockung werden durch Einbringung eines Flockungsmittel Cyanobakterien bzw. Algen agglomeriert, um eine nachfolgende Aufkonzentrierung zu erleichtern. Durch die Erhöhung der Partikelgröße wird der Energiebedarf der folgenden Prozesse stark reduziert. Die Flockungsmitteln neutralisieren dazu die

¹ www.originoil.com/

 $^{2 \}quad www.westfalia-separator.com/de/$

³ www.evodos.eu/

Oberflächenladung der Zellen, welche die Agglomeration in Suspensionen verhindert. Als Flockungsmittel kommen anorganische Salze, wie z.B. Eisenchlorid (FeCl₃), Aluminiumsulfat (Al₂(SO₄)₃) oder Eisensulfat (Fe₂(SO₄)₃) zum Einsatz, sowie kationische Polymere (Polyelektrolyte) und Biopolymere (z.B. Chitosan). Auch der kombinierte Einsatz von Calciumhydroxid (Ca(OH)₂)_(aq)) und Magnesiumhydroxid (Mg(OH)₂) kommt zur Abtrennung in Frage, wobei das Calciumhydroxid den ph-Wert des Mediums erhöht und dafür sorgt, dass Magnesium als Flockungsmittel fungiert. Für eine ausreichende Abtrennung muss im Medium jedoch ein Gehalt von mehr als 10 mg/L Magnesium vorliegen und die abgetrennte Algenbiomasse enthält am Ende einen hohen Anteil an Calcium (bis zu 25 Gew.-%), der für die nachfolgenden Schritte berücksichtigt werden muss [162].

Aufgrund des direkten Einsatzes im Medium müssen die Flockungsmittel bei geringen Konzentrationen gute Wirkungen erzielen, den nachfolgenden Prozess nicht negativ beeinflussen, kostengünstig und nicht toxisch sein. Gerade beim Einsatz chemischer Flockungsmittel muss betrachtet werden, ob eine Kontamination der Algenbiomasse durch die eingesetzten Metalle erfolgt, da dies den Einsatz als Biokraftstoff und in der Futtermittelindustrie unterbindet [165].

Anorganische Salze sind vielerorts erprobte Mittel in der Abwasserbehandlung. Die Alternative zu diesen sind Polyelektrolyte bzw. kationische Polymere, die neben der Reduzierung bzw. Neutralisierung der Oberflächenladung der Zellen durch physikalische Brückenbildung (engl. bridging) den Zusammenschluss von mehreren Zellen fördern, die auch bei Algen funktioniert [163, 166, 167]. Im Fall von Süßwasseralgen reichen Mengen von 1 bis 10 mg/L um die Flokkulation auszulösen, während Salzwasser die Polyelektrolyte inhibiert¹. Nur bei Salzgehalten unter 5 g/L ($\approx 0.5\%$) ist eine effektive Flokkulation möglich [161–163, 168], womit es zum Einsatz in Brackwasser mit Salzgehalten von 1 - 10 g/L (0,1 - 1%) nur zum Teil geeignet ist, während es für Meerwasser mit einem durchschnittlichen Gehalt von 35 g/L (3,5%) [169] ungeeignet ist. Dies bedingt eine 5 bis 10 mal höhere Zugabe von Flockungsmitteln, um den Einfluss des Salzes zu überwinden und stellt damit erhebliche Mehrkosten während des Betriebes dar [170].

Biopolymere - wie Chitosan - wurden erfolgreich in Süß- und Salzwasser sowie bei unterschiedlichen Organismen eingesetzt, sind aufgrund der hohen Kosten aber nicht für Großproduktionen geeignet [171]. Ein andere Möglichkeit ist die Zugabe von Pilzen, die zu einer Bioflokkulation führen, in dem sie mit den Algen Pellets von 2 - 5 mm Größe bilden, die über einfache Filter abgetrennt werden können [172].

Die Wahl und Menge des eingesetzten Flokkulationsmittel muss immer auf den abzutrennen Mikroorganismus und das verwendetet Medium abgestimmt werden, da Flokkulationsmittel unterschiedliche Wirkungen auf verschiedene Mikroorganismen und in Abhängigkeit vom Medium und dessen Eigenschaften (pH, Temperatur, Zu-

¹ Aufgrund der hohen Ionenstärke in Salzwasser wird die Konfiguration und Dimension der Polymere gestört. Bei hoher Ionenstärke schrumpft das kationische Polymer zusammen und verliert seine Fähigkeit physikalischen Brücken zwischen den Algen zuschlagen [162]. Dadurch wird die Effektivität stark verringert.

sammensetzung) haben können. Auch das zu gewinnende Produkt spielt eine Rolle bei der Auswahl des Flokkulationsmittels, da manche Stoffe für die nachfolgenden Aufbereitungsschritte problematisch sind oder teurere Mittel sinnvoll sein können, wenn ein Hochwertprodukt erzeugt wird.

Einige Mikroorganismen erlauben eine Flokkulation allein durch Veränderung des pH-Wertes des Mediums [173]. Dieser Prozess wird auch Auto-Flokkulation genannt und kann beispielsweise durch Zugabe von Stoffen oder Verringerung des CO₂-Gehaltes im Medium und der damit einhergehenden Erhöhung des pH-Wertes ausgelöst werden [174].

3.2.2.3 Flotation

Die Flotation wird bei dünnen Algensuspensionen eingesetzt, deren Sedimentationsgeschwindigkeit sehr gering bis gar nicht vorhanden ist. Anstatt auf die Sedimentierung der Algen zu warten, wird durch Einblasung von Luft eine Ansammlung der Algen an der Wasseroberfläche erzielt, da sich die Algen an die kleinen Luftblasen anlagern und mit diesen aufsteigen. An der Oberfläche kann dann die aufkonzentrierte Schicht abgeschöpft werden. Durch Zufuhr eines Koagulationsmittels kann die Flotation verstärkt werden, dies ist insbesondere bei der Abtrennung von Cyanobakterien von Vorteil. Die Flotation folgt damit oft auf eine Flokkulation und wird in zwei Basismethoden unterteilt: Dissolved Air Flotation (DAF, dt. Entspannungsflotation) und Elektroflotation. Bei der DAF wird ein mit Druckluft gesättigter Strom in den Tank bzw. das Becken mit dem zu reinigenden Medium eingelassen. Durch den Druckabfall gast die Luft aus und bildet feine Blasen, die sich an die Partikel im Wasser anlagert und diese mit zur Oberfläche trägt. Dort können die Partikel auf verschiedene weisen abgetragen werden und eine Aufkonzentrierung von $10 \,\mathrm{g/L}$ auf $100 \,\mathrm{g/L}$ (~ $10 \,\% \,\mathrm{TM}$) erreicht werden [47, 163]. Die DAF hat eine Effizienz von rund 80 - 90% und bedarf um die $1.5 \cdot 10^{-4} \,\text{kWh/g TM}$ [57, 162] bzw. 10 - 20 kWh/m³ [175]. An die hier betrachtete DAF ist eine Zentrifuge mit einem theoretischen Wirkungsgrad von 95% angeschlossen, die die Biomasse auf 200 g/L aufkonzentriert.

Bei der Elektroflotation werden feine Gasblasen aus Sauerstoff und Wasserstoff durch Elektrolyse erzeugt und erreicht Konzentrationen von 3 - 5 % [162]. Dazu wird eine teurer Gleichspannungsquelle benötigt, die die nötige Energie für die Elektrolyse bereitstellt. Je nach verwendeten Medium wird dabei mehr oder weniger Energie benötigt.

3.2.2.4 Zentrifugation

Zentrifugen können die meisten Mikroalgen und Cyanobakterien vom Medium abtrennen und werden daher häufig eingesetzt [47, 176–178]. Dieser Prozess ist allerdings aufgrund der geringen Ausgangskonzentration von Algen im Medium sehr energieintensiv und wirtschaftlich unrentabel. Nach der Ernte werden Biomassekonzentrationen von 2 - 22 % erzielt [163, 177], wobei bis zu $95 \%^1$ der im Medium erhaltenen Biomasse abgetrennt werden können [179]. Durch vorgeschaltete Aufkonzentrierung wie z.B. Flokkulation, wird die Wirtschaftlichkeit gesteigert und der Energiebedarf gesenkt. Weiter- und Neuentwicklungen, die speziell für die Separation von Mikroalgen ausgelegt sind, wie die Zentrifugen der Firmen Evodos, GEA Westfalia Separation Group und Flottweg², senken stetig die benötigte Energie. Beispielsweise besteht das System zur Algenernte und Ölextraktion der Firma Flottweg aus einem Separator, gefolgt von einem Aufkonzentrierungsschritt in Form einer Flotationsanlage und der anschließenden Algenabtrennung mit einem Sedicanter auf Konzentrationen von 22 -25 %. Dies soll Einsparungen von bis zu 25 % bei den Investkosten und um bis zu 60 % im Fall der Betriebskosten ermöglichen.

3.2.2.5 Filtration

Bei der Filtration wird die Biomasse vom Wasseranteil durch unterschiedliche Filtereinheiten getrennt. Der Prozess kann durch Vakuum- oder Druckluftpumpen unterstützt werden und zeigt für große Mikroalgen (>70 μ m) die wettbewerbsfähigsten Ergebnisse [47]. Grund sind die einfache Mechanik und die Verfügbarkeit großer Einheiten, jedoch entstehen bei großen Produktionen (>20 m³/d) hohe Betriebskosten durch Wechsel der Membranfilter und das Umpumpen des Mediums [180]. Für kleinere Algen wie *Chlorella, Dunaliella* und *Scenedesmus* ist dagegen die Vakuum- und Druckfiltration nicht geeignet und erfordert teurere Filtrationstechniken (häufiger Wechsel der Membran und höhere Pumpkosten) wie Membranmikro- und Ultrafiltration [174, 181]. Für eine Großproduktion, wie sie für den Kraftstoffsektor erforderlich ist, und die Abtrennung kleinzelliger Mikroorganismen wie Cyanobakterien, sind Filtrationsverfahren aus diesen Gründen ungeeignet [163, 177].

Tabelle 3.4 zeigt eine Übersicht zu den verschiedenen Filtrationsmethoden inklusive deren Bewertung in Hinblick auf Wirkugnsgrad, Umsetzbarkeit und Kosten.

3.2.2.6 Elektrische Verfahren

Neben der in Abschnitt 3.2.2.3 erwähnten Elektroflotation mit Hilfe von Elektrolyse, kann eine Abtrennung durch Elektroflokkulation und Elektrophorese erfolgen. Bei der Elektrophorese wird ein elektrisches Feld erzeugt, indem zwei metallische Elektroden in das Medium gegeben werden und unter Gleichstrom gesetzt werden, wodurch sich Algen an den beiden Elektroden ansammeln. Auf gleiche Weise findet die Elektroflokkulation statt, nur dass sich die Algen am Boden des Behälters ansammeln und in der Regel durch Zugabe von Flokkulationsmitteln. Beide Verfahren erreichen

¹ Die Abtrennungsrate der Biomasse ist abhängig von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge. Nach Heasman *et al.* [179] sind bei 13.000 g 95 %, bei 6.000 g 60 % und bei 1.300 g noch 40 % erreichbar.

² www.flottweg.com/applications/chemicals-pharmaceuticals-food/algae/

Filtrationsmethode		Bewertung
Druckfiltration	-	Filtrationsrate abhängig vom Energieeinsatz und Größe des
		Mikroorganismus (5 - 27%)
	-	Hohe Investitionskosten
	-	Betriebskosten abhängig von Betriebsparametern (Anzahl
		der Filterwechsel im Jahr)
Vakuumfiltration	-	Geringere Betriebskosten als Druckfiltration, wenn höhere
		Konzentration von größeren Algenzellen im Medium
	-	Nur für größere Algenzellen geeignet, ansonsten zu hohe
		$Betriebskosten^b$
	-	Konzentrationen der geernteten Algen zwischen 5 - 37 $\%$
Tiefbettfiltration	-	Schwierigkeiten mit Verstopfung
	-	Schwierige Rückgewinnung der Algen aus dem Filtermaterial
	-	Kleine Algen können nicht effektiv geerntet werden
Cross-Flow-	-	Qualitative hochwertige Abtrennung
$Filtration^{a}$	-	Sehr hoher Energiebedarf
	-	Unwirtschaftlich
Magnetische	-	Magnetisches Betriebsmittel benötigt
Filtration	-	Problematisch für den Downstreamprozess, da die magneti-
		schen Betriebsmittel wieder abgetrennt werden müssen
	-	Abtrenneffizienz von 55 - 94% bei Verwendung von
		Aluminium sulphat-Coagulant

 Tabelle 3.4: Bewertung der verschiedenen Filtrationsverfahren, nach [162, 177]

 a Auch Querstrom filtration genannt.

^b Im Fall von großen Algenzellen weißt die Vakuumfiltration mit feinem Gewebe die geringsten Betriebskosten aller Erntemethoden - mit Ausnahme der natürlichen Sedimentation - auf [182].

Ausbeuten von mehr als 90 % bei der Abtrennung der Biomasse aus dem Medium, wobei TM-Konzentrationen von 5 - 15 % erzielt werden können [170, 174]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Elektrophorese durch die Bewegung des Mediums stark gestört wird, weshalb eine kontinuierliche Abtrennung problematisch ist [183]. Einen stabileren Prozess zeigt die Elektroflokkulation, die jedoch elektrische geladene Spuren der metallischen Flokkulationsmitteln in den entwässerten Algen hinterlässt [162]. Die elektrischen Verfahren weisen einen hohen Energiebedarf auf, der den Einsatz für große Stoffströme eventuell unrentabel macht. So sind die Betriebskosten der Elektroflotation nur für kleine Units bzw. Anlagen ($< 5 \text{ m}^2$) geringer als die der Entspannungsflotation (DAF) [162].

3.2.2.7 Vergleich der Verfahren zur Ernte der Biomasse

Tabelle 3.5 zeigt ein Überblick über die Vor- und Nachteile der einzelnen Abtrennverfahren. Die Schwerkraftsedimentation wurde nicht aufgeführt, da sie für Kraftstoffproduktion ungeeignet ist (Abschnitt 3.2.2.1), während Filtrationsverfahren zumindest bei der Abtrennung von großen Algen eine Rolle spielen können (Abschnitt 3.2.2.5). Deutlich wird, dass es nicht das eine Verfahren gibt, um alle Mikroorganismen abzutrennen, da jedes Verfahren seine Vor- und Nachteile hat, sei es im Bezug auf den abzutrennenden Organismus oder den anschließenden Weiterverarbeitungsprozess (z.B. durch Einsatz von Flockungsmittel, Abschnitt 3.2.2.2). Üblich ist der Einsatz von verschiedenen Verfahren, um zunächst mit einem kostengünstigeren Prozess wie der Flokkulation eine erste Aufkonzentrierung zu erreichen und im Anschluss mit Zentrifugen weiter zu verfahren. Der Energiebedarf der Flokkulation variiert stark nach angewendeter Methode, ist aber geringer als bspw. bei der Zentrifugation, da während der Flokkulation selbst nur ein Rührer zum langsamen Durchmischen benötigt wird [170]. Durch die Vorkonzentrierung können die Betriebskosten stark verringert werden, da weniger Volumen durch die Zentrifugen bewegt werden muss. Die Auswahl der angewendeten Verfahren hängt des Weiteren von der Art des Organismus und seinen Eigenschaften (Größe, Zellmorphologie und Eigenschaften der Zellmembran/Oberfläche), dem eingesetzten Medium (z.B. pH-Wert und Zusammensetzung), den nachfolgenden Aufbereitungsverfahren und dem Wert des Produktes ab.

	Filtration	Flokkulation	Flotation	Zentrifugation	elektr. Verfahren
Wirkungsgrad	-	0	0	+	+
Kapitalkosten	+	0	О	-	-
Betriebskosten	0	0	О	-	-
Energieverbrauch ^{a} in kWh/m ³	0,4 - 5,9	$14,\!81^{b}$	1,5 - 20	0,9 - 8	0,331 - 5
Betriebsmittel	Nein	Ja	(Ja)	Nein	Nein
Zellschädigung	Nein	${ m Ja/Nein}^c$	Nein	Ja	Nein
Einsatz bei Cyanobakterien	ungeeignet	möglich	möglich	möglich	möglich
Einsatz bei Salzwasser	Ja	${ m Ja/Nein}^c$	Ja	Ja	Ja
$Konzentration^d$	5 - 37 $\%^e$	3 - $8%$	3 - $5%$	2 - $22%$	5%

Tabelle 3.5: Vergleich verschiedener Verfahren zur Algenernte, nach [162–164, 174, 177, 184–190]

Legende: - = schlecht/niedrig; o = mittel; + = gut/hoch

^a Abhängigkeit von Produktionsgröße, Medium und Mikroorganismus; ^b Polymerflokkulation;

 c Abhängig von Flockungsmittel und Mikroorganismus; metallische Salze funktionieren auch bei Meerwasser; d Algentrockenmasse; e Druckfiltration

3.2.3 Weiterverarbeitung der Biomasse

Zur Herstellung von biogenem Diesel muss das in den Mikroorganismen enthaltene Lipid abgetrennt werden, bevor es über eine Umesterung zu biogenem Diesel oder durch eine Behandlung mit Wasserstoff zu HVO weiterverarbeitet werden kann. Die Abtrennung erfolgt üblicherweise über eine Extraktion, wobei zwischen trockener und feuchter Extraktion unterschieden wird.

Andere Möglichkeiten der Weiterverarbeitung im Anschluss an die Biomassenernte sind die direkte Nutzung der Biomasse in einer Hydrothermalen Verflüssigung (HTL, engl. Hydrothermal Liquification) zur Produktion von Algen-Rohöl oder die Einleitung der feuchten Biomasse in eine Biogasanlage zur Produktion von Methan¹.

Trocknung der Biomasse

Die Trocknung der Mikroalgen ist nötig, wenn für Prozesse feuchte Biomasse problematisch ist, z.B. bei der "klassischen" trockenen Extraktion. Die vollständige Trocknung der Mikroalgen ist in der Regel sehr energieintensiv und verursacht dadurch hohe Kosten. Eine energiesparende Alternative stellt die Trocknung mit Hilfe von Sonnenlicht dar, welche jedoch aufgrund des Zeitaufwandes und des hohen Platzbedarfes für die benötigten Trocknungsflächen für die Produktion von großen Mengen an Algenbiomasse nicht praktikabel und wirtschaftlich ist. Die in dieser Arbeit betrachteten Fälle der Kraftstoffprodukte erfordern mit Ausnahme der Biodieselproduktion keine vollkommene Trocknung der Biomasse. Für die Biodieselproduktion wird eine thermische Trocknung, basierend auf der Studie von Ventura *et al* von 2013, herangezogen, in welcher der Energiebedarf für die Trocknung durch vorgeschaltete Aufkonzentrierungsschritte gesenkt wird [104].

Extraktion

Bei der Extraktion wird mit Hilfe eines Extraktionsmittels ein Stoff bzw. mehrere Stoffe aus einem Stoffgemisch oder Matrix herausgelöst. Die übliche Technik zur Extraktion von Ölen aus ölhaltigen Pflanzen wie Raps oder Ölpalmen ist die Lösungsmittelextraktion mit Hexan oder Ethanol [191] und einer anschließenden Destillation zur Abtrennung des Lösungsmittels. Diese klassische Form der Extraktion erfordert eine vollständige Trocknung der Algenbiomasse und ist damit in der Vorkette sehr energieintensiv. Neue Methoden zur Extraktion von Öl aus feuchter Biomasse sparen zwar die Energie für die vollständige Trocknung, sind aber selbst sehr energieintensiv [67]. Für die Extraktion von Öl aus Algen sind bisher nur Techniken im Labormaßstab erprobt [192].

Eine weitere Möglichkeit zur Extraktion aus nasser Biomasse ist der Einsatz von überkritischem CO_2 als Extraktionsmittel, welches das Potential zu einer "grünen" Technologie in der Massenproduktion hat. Zu den großen Vorteilen im Verglich zu klassischen Extraktionsmitteln gehört, dass CO_2 inert ist, also nicht mit den zu extrahierenden Stoffen reagiert und am Ende der Extraktion ohne Rückstände entfernt werden kann. Darüber hinaus ist es kostengünstig, ungiftig, nicht entflammbar und der kritische Punkt mit einer Temperatur von 31,1 °C und einem Druck von 72,9 bar

¹ Bei einer rein energetischen Nutzung wird Biogas erzeugt und in einem Kraft-Wärme-Kopplungs (KWK-)Kraftwerk verbrannt.

relativ einfach zu erreichen [192]. Der große Nachteil diese Methode sind derzeit hohe Investitionskosten und der Energiebedarf für die Bereitstellung des überkritischen Fluids [47, 193].

Ein vorgeschalteter mechanischer Aufschluss kann die Effektivität der Extraktion verbessern. Als problematisch erweist sich dabei die paströse Struktur der Algenbiomasse, die unter anderem ein simples Auspressen verhindert. Die Firma OpenAlge¹ aus den USA hat ein Verfahren zur elektromechanischen Lyse von Algenzellen patentiert, welches die Lyse von Algenzellen und die anschließende Abtrennung der Lipide ohne Verwendung von Lösungsmitteln erlaubt. Dabei werden die Algen durch hochenergetische elektromagnetische Impulse zerstört [194].

Umesterung

Das aus der Alge extrahierte Öl liegt als Triglycerid vor, welches aus einem Glycerin-Molekül und drei Fettsäuren besteht. Bei der Umesterung wird das Triglycerid mit Methanol zu Biodiesel bzw. FAME (Fettsäuremethylester) weiterverarbeitet (Gl. 3.3), indem die Fettsäuren vom Glycerin abgespalten werden und mit dem Methanol reagieren. Das Glycerin-Molekül wird in einem Aufbereitungsschritt aus dem Biodiesel entfernt und kann als Nebenprodukt verkauft werden.

$$Algen\"ol + Methanol \xrightarrow{Katalysator} Biodiesel + Glycerin$$
(3.3)

Neuste Studien, die sich mit der *in situ* Umesterung innerhalb der Mikroorganismen beschäftigen, haben eine höhere Biodieselausbeute gezeigt, als eine Umesterung im Anschluss an eine Extraktion [195]. Dabei wurden Ausbeuten an Methylester von 68 - 98% erzielt [195–199]. Mikroalgen produzieren jedoch einen hohen Anteil an ungesättigten Fettsäuren, die während der Lagerung zur Oxidation neigen und daher aufgrund des höheren CO₂-Ausstoßes während der Verbrennung im Motor eher unerwünscht sind. Alternativ können Mikroalgenöle hydriert werden, um gesättigte Fettsäuren zu erzeugen.

Hydrotreatment

Ungesättigte Öle können durch eine katalytische Reaktion mit Wasserstoff, dem sogenannten Hydrotreatment, zu HVO-Kraftstoffen² verarbeitet werden. Diese sind beliebig mit Diesel mischbar und beeinflussen das Emissionsverhalten günstig (siehe auch Kapitel 4). Der für diese Veredelung benötigte Wasserstoff wird heute aus Kostengründen überwiegend aus fossilem Rohstoff über Dampfreformierung gewonnen, was sich negativ auf die Anrechnung als "grüner" Kraftstoff auswirkt. Für die Erzeugung eines regenerativen Kraftstoffes muss auf andere Wasserstoffquellen zurück-

¹ www.openalgae.com

² Im Zusammenhang mit Algen auch als wasserstoffbehandeltes Algenöl (HAO)bezeichnet.

gegriffen werden, wie z.B. die Erzeugung mittels Elektrolyse. Da jedoch Wasserstoff aus Elektrolyse teurerer ist als Wasserstoff aus Dampfreformierung muss mit höheren Kraftstoffkosten gerechnet werden.

Hydrothermale Verflüssigung - HTL

Die HTL zählt zu den hydrothermalen Umwandlungsprozessen, die die Prozesse im Erdinneren nachahmen und unter Druck, Temperatur und Verwendung von Wasser feste (hydrothermale Karbonisierung), flüssige (hydrothermale Verflüssigung) und gasförmgie (hydrothermale Vergasung) Produkte aus Biomasse erzeugen [200]. Der Aggregatzustand der Produkte hängt dabei von den gewählten Betriebsparametern Verweilzeit, Temperatur und Druck ab. Zum Beispiel schwankt die Qualität im Bezug auf die Zusammensetzung des Rohöls in Abhängigkeit von der Verweilzeit. Des Weiteren nimmt der Bestandteil von festen Partikeln ab, wenn die Temperatur bei konstantem Druck zunimmt. Unterhalb einer Betriebstemperatur von 200 °C findet die hydrothermale Karbonisierung statt und es entsteht ein holzartiger Feststoff. Im Bereich von ca. 200 - 375 °C wird über HTL ein Bio-Öl erzeugt, welches wie Rohöl in Raffinieren eingeleitet werden kann. Bei Temperaturen über 375 °C wird Synthesegas erzeugt [201]. Da die Übergänge zwischen den Prozessen fließend sind, finden sich auch bei der HTL gewisse Anteil an festen und gasförmigen Produkten.

Ein großer Vorteil bei der Erzeugung von Bio-Öl über HTL ist, dass das künstlich erzeugte Algen-Rohöl keine Aromaten und kein Schwefel enthalten sind, da diese Verbindungen im Kraftstoff unerwünscht sind. Die genaue Zusammensetzung und Ausbeute hängt allerdings von der verwendeten Algenbiomasse ab [193]. Bei der Auswahl geeigneter Algen ist insbesondere auf geringe Stickstoffgehalte zu achten, da Stickstoff im Hydrotreater mit Wasserstoff zu Ammoniak (NH₃) umgesetzt wird und somit hohe Stickstoffgehalte in Raffinieren zu Problemen und höheren Kosten führen können.

Bei der HTL werden zunächst durch Hydrolyse¹ die Makromoleküle der Biomasse aufgespalten, um kürzere Molekülketten zu erhalten. In der wässrigen Phase entstehen anschließend - durch weitere Reaktionen wie Dehydrierung und Decarboxylierung² viele flüssige Produkte, welche das Bio-Öl bilden [202]. Gleichzeitig kommt es auch zu radikalischen Reaktionen, welche die Vergasung der Biomasse zu Methan und Wasserstoff fördern. Neben der Verarbeitung des Algen-Rohöls in klassischen Raffinieren ist auch die Weiterbehandlung mit einem Hydrotreater unter Einsatz von Wasserstoff zu Benzin, Diesel und Kerosin möglich [203, 204].

Derzeit existieren zur Verflüssigung von Algenbiomasse nur Laboranlagen mit Batch-Reaktoren im Größenbereich von 35 - 1.800 ml [37, 205–209] und macht weitere Untersuchungen im Großmaßstab erforderlich. Für großtechnische Anlagen ist eine

¹ Spaltung von chemischen Verbindungen durch die Reaktion mit Wasser [202].

² Dehydrierung = Abspaltung von Wasser; Decarboxylierung = Abspaltung von Kohlenstoff in Form einer Carboxylgruppe (R-COOH).

kontinuierliche HTL aufgrund der besseren Wärmeintegration und der einfacheren chemischen Kontrolle vorgesehen [210]. Beruhend auf Literaturdaten wird für die Extraktionseffizienz und die Bio-Öl-Ausbeute von einem Wert von 90 % [204, 211–213] und von 51 % [204, 212] ausgegangen.

Fermentation

Die mikrobielle Biomasse in Form von "frischer" Biomasse oder als Restbiomasse nach einer vorgeschalteten Ölextraktion kann auch über biochemische Prozesse, zu welcher die Fermentation zählt, zu Kraftstoffen umgewandelt werden. Bei der Fermentation können sowohl Alkohole (Ethanol, Butanol, etc.) als auch Biomethan erzeugt werden. Vorteil der Fermentation ist, dass keine trockene Biomasse benötigt wird und damit die abgetrennte Algenbiomasse ohne vorgeschaltete Trocknung in den Fermenter gegeben werden kann. Bei der Fermentation zu Alkoholen wie Ethanol ist dennoch eine möglichst geringe Wasserkonzentration für die nachfolgende Abtrennung (Destillation) des Ethanols sinnvoll, da dort das Wasser vom Ethanol abgeschieden werden muss. Die Umsetzung der Mikroalgenbiomasse in Biogasanlagen zur Produktion von Methan stellt den direkteste Weg der energetischen Nutzung dar. Nach der Kultivierung und einer einfachen Aufkonzentrierung der Zellmasse (Filtration, Zentrifugation) sind keine weiteren Schritte nötig bevor die Biomasse in einer Biogasanlage weiter verarbeitet werden kann, da Biogasanlagen feuchte Biomasse benötigen und somit mit relativ hohen Wassergehalten zurecht kommen. Damit wird keine komplette Entwässerung benötigt [141] und die feuchte Biomasse kann direkt in eine Biogasanlage eingeleitet werden, wo diese durch Bakterien und Archaea zersetzt und zu Biogas umgesetzt wird, welches aus Methan, Kohlenstoffdioxid und weiteren Gasen besteht, wobei Methan den größten Anteil ausmacht [214, 215]. Jedoch erfordert die anaerobe Zersetzung von Algenbiomasse spezielle, auf Algenbiomasse angepasste Mikroorganismen, da Algen über einen anderen Aufbau der Zellwände verfügen als terrestrische Biomasse [216, 217]. Zur Erzeugung von Biomethan, welches in das Erdgasnetz eingespeist werden kann bzw. für die Verwendung in CNG-Autos geeignet ist, folgt eine Gaswäsche zur Entfernung des enthaltenen Kohlenstoffdioxids, Wasserdampfs und anderer unerwünschter Bestandteile sowie eine Verdichtung. Dazu wird das Rohbiogas zunächst entschwefelt und getrocknet. Anschließend wird die Methankonzentration durch physikalische oder chemische Verfahren wie Adsorption, Absorption oder Filterung erhöht. Am häufigsten sind dabei derzeit die Aminwäsche (chemische Absorption), die Druckwasserwäsche und die Druckwechseladsorption [218]. Ein weiterer Vorteil ist ein teilweise geschlossener Kreislauf, da bei der Biogaserzeugung CO₂ entsteht, welches zusammen mit den Mineralien die im Gärrest zurückbleiben wieder in die Algenkultivierung eingeleitet werden kann.

4 Motorische Eignung als Kraftstoff -Vergleich biogener Kraftstoffe

Zur Bewertung von Kraftstoffen und deren motorischen Eignung existieren verschiedene Parameter, die erfüllt werden müssen, und je nach Betrachtungsland unterschiedliche sein können. Nach der schwierigen Markteinführung des Ottokraftstoffes E10¹ ist davon auszugehen, dass nur ein Kraftstoff erfolgreich in den Markt eingeführt werden kann, der bessere oder zumindest gleichwertige Eigenschaften hat wie die bereits verwendeten Otto- und Dieselkraftstoffe. Die Akzeptanz des Kunden sowie die Erwartungen und Forderungen der Öffentlichkeit spielen damit eine ebenso wichtige Rolle wie die technischen Anforderungen an die Motoren und deren Entwicklung. Beispielsweise wird vom Kunden neben der Verträglichkeit mit der bestehenden Technik (Bestandsfahrzeuge) erwartet, dass der volumetrische Bedarf vorzugsweise abnimmt, sprich der neue Kraftstoff eine höhere Energiedichte aufweist und das Risikopotential (Toxizität des Kraftstoffes, Umweltverträglichkeit, Emissionen etc.) verringert wird. Die großflächige Einführung alternativer Kraftstoffe erfolgt derzeit über die Beimischung zu den existierenden fossilen Kraftstoffen (z.B. Ethanol und Biodiesel), da von neuen Biokraftstoffen in der Regel keine ausreichenden Mengen vorhanden sind, um separat auf den Markt zu kommen und zudem eine weitere Tankstelleninfrastruktur eingeführt werden müsste. Biokraftstoffe, die in der EU, Irland, Norwegen und in der Schweiz fossilen Kraftstoffen beigemischt werden, müssen die Normen EN 590 für Dieselkraftstoff [219] oder EN 228 für Ottokraftstoffe [220] erfüllen. Diese Normen beschreiben die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Kraftstoffe (Tab. 4.1). Neben der Erfüllung dieser Normen erwartet der Verbraucher von Biokraftstoffen, dass Eigenschaften wie beispielsweise Korrosionsverhalten, Festigkeit, Quellverhalten und Verkokungen² nicht verschlechtert werden. Dagegen sind Verbesserungen im Rußverhalten, der Kaltstarteigenschaften, der Oktan- bzw. Cetanzahl und der Produkthaltbarkeit wünschenswert. Gerade die Produkthaltbarkeit wird bei zunehmender Hybridisierung der Mobilität an Bedeutung gewinnen, da Hybridfahrzeuge für lange Perioden ohne Verwendung des flüssigen Kraftstoffes fahren können und dieser somit länger im Tank verbleibt. Beispielsweise zieht Ethanol Wasser aus der Luft, was bei längeren Standzeiten und höheren Beimischung zu Problemen bei der Verbrennung im Motor führen kann und das Korrosionsrisiko erhöht. Der Wasseranteil kann u.a.

¹ Ottokraftstoff, der einen Anteil von 5 - $10\,\%$ Bioethanol enthält.

² Unter hohem Druck und hohen Temperaturen kann es zur Pyrolyse flüchtiger Bestandteile im Kraftstoff kommen. Zurück bleibt reiner Kohlenstoff, der sich an den Einspritzdüsen ablagern und zu deren Verstopfung führen kann.

im Motor kondensieren und so ins Motoröl gelangen, welches dadurch verdünnt wird und schneller altert. Resultat ist eine Verschlechterung der Schmierung des Motors und die Verkürzung der nötigen Ölwechselintervalle.

Beim Einsatz von Ethanol kann es des Weiteren im Tank dazu kommen, dass das Wasser-Ethanol-Gemisch nach erreichen des Sättigungsgrades im Benzin ausfällt und sich am Tankboden sammelt. Diese Wasser-Alkohol-Phase wirkt extrem rostfördernd, da Ethanol eine höhere elektrische Konduktivität aufweist als Benzin und somit das Risiko einer galvanischen Korrosion erhöht [221]. Da E10 jedoch einen höheren Anteil an Wasser aufnehmen kann, dauert es bis zu dieser Trennung länger als bei E5 Benzin¹. Wie schnell und wie viel Wasser durch den hygroskopischen Effekt gezogen wird, hängt insbesondere von der Luftfeuchte der Umgebung und dem Kontakt zum Kraftstoff ab. Eine Olverdünnung tritt auch bei Dieselfahrzeugen auf, da unverbrannter Kraftstoff an der Zylinderwand entlang ins Motoröl (Zylinderschmierung) diffundiert. Dies kann insbesondere beim Einsatz von Rapsmetyhlester (RME) aufgrund des höheren Siedepunktes (Tab. 4.2) zu Problemen führen, da der normale Diesel während des Betriebs aufgrund der Betriebstemperatur zum Teil wieder aus dem Motoröl ausdampft, was bei RME nicht der Fall ist. RME kann zudem mit Additiven im Motoröl reagieren, wodurch Schwebstoffe und Klumpen entstehen die Leitungen verstopfen können (Eindickung des Motoröls). Dies kann Kompressionsverluste, Schädigungen der Zylinderwand aufgrund der verringerten Schmierung bis hin zu Kolbenfressern zur Folge haben. Aus diesen Gründen sollten Ölwechselintervalle eingehalten werden.

	Einheit	Diesel^a	Otto	Biodiesel
			E5 E10	
Cetan / Oktanzahl		51	$91 - 102^{b}$	51
Dichte bei $15^{\rm o}{\rm C}$	$ m kg/m^3$	820 - 845	720 - 775	860 - 900
Flammpunkt	$^{\circ}\mathrm{C}$	> 55	-21	101
Wassergehalt	m mg/kg	200		500
Sauerstoffstabilität	h	20		8
Viskosität bei $40^{\circ}\mathrm{C}$	$ m mm^2/s$	2,0-4,5	$\sim 0.53 \ (20 ^{\circ}{\rm C})$	3,5 - 5,0
Sauerstoffgehalt	Massen-%		max. 2,7 max. 3,7	
Ethanolgehalt	Massen-%	-	max. 5 max. 10	

Tabelle 4.1: Ausschnitt aus den Normen DIN EN590 für Dieselkraftstoff [219], DIN EN 228 für Ottokraftstoffe [220] und DIN EN 14214 für Biodiesel [223]

^a Die Werte können je nach Land und aufgrund von Sommer- und Wintermischung variieren.
^b Spanne der erforschten Oktanzahl (ROZ, kurz für "Researched" Oktanzahl) von Normalbenzin (91 ROZ) bis Ultimate 102 (102 ROZ).

Ein weiterer Punkt der für die Bewertung von alternativen Kraftstoffen zunehmend an Bedeutung gewinnt, ist die mögliche Verbesserung des Emissionsverhaltens, welches zur

¹ Normal- und Superbenzin enthalten im Durchschnitt einen Anteil von 5% Bioethanol. Der genau Anteil schwankt je nach Land [222].

Einhaltung der gesetzlich geforderten CO_2 -Reduzierungen beitragen kann. Die derzeitigen technischen Limitierungen für B7 (Diesel mit 7% Biodieselbeimischung) und E10 führen zu einer Lücke gegenüber den geforderten Treibhausgas-(THG-)Reduzierungen für 2020. Das Emissionsverhalten und der Ausstoß von THG hängt von der Verbrennung im Motor und der Zusammensetzung der Kraftstoffe ab. Biodiesel wie RME besteht z.B. aus einer Mischung von Methylestern, die aus gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit Kettenlängen von 16 - 22 C-Atomen¹ aufgebaut sind. Nachfolgend sind die Gleichungen zur vollständigen Verbrennung von Biodiesel (n-Octadecansäure), Ethanol (C₂H₅OH), Alkanen (C_nH_{2n+2}) und Alkenen (C_nH_{2n}) sowie Methan (CH₄) aufgeführt.

$$CH_3(CH_2)_{15}COOCH_3 + 27 O_2 \rightarrow 19 CO_2 + 18 H_2O$$
 (Biodiesel) (4.1)

$$2 C_2 H_5 OH + 7 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 6 H_2 O \quad \text{(Ethanol)} \tag{4.2}$$

$$2 C_2 H_6 + 7 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 6 H_2 O \quad (Alkan, am Bsp. Ethan)$$

$$(4.3)$$

 $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$ (Alken, am Bsp. Ethen) (4.4)

$$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$$
 (Methan) (4.5)

Mikrobieller Diesel

Ole aus Mikroalgen sind reich an ungesättigten Fettsäuren mit vier oder mehr Doppelbindungen [225]. Diese neigen - genau wie in FAME (Fettsäuremethylester) - zu unerwünschten Oxidation während der Lagerung und erschweren so die Verwendung als Biodiesel. In der Norm EN 590 ist die Beimischung von bis zu 7 % FAME beinhaltet, während für höhere Beimischungen die Norm CEN/TS 15940 gilt, welche die nicht-standard, paraffinische Diesel aus Synthesen oder Hydrierungen umfasst. Für Biodiesel gilt neben diesen beiden auch die Norm DIN EN 14214, welche die Mindestanforderungen an Biodiesel enthält und vorschreibt, dass die Beimischung von ungesättigten FAME mit vier oder mehr Doppelbindungen maximal 1% (m/m) betragen darf. Damit sind viele Mikroalgenöle nicht für die Umsetzung zu FAME geeignet, könne jedoch über eine Behandlung mit Wasserstoff zu HAO hydriert werden. Viele Algen erzeugen Trigylceride, die allerdings für die Umwandlung in Biodiesel geeignet sind und den EN 14214 Standard erfühlen. Beachtet werden muss jedoch, dass FAME aus Algen ungesättigte Verbindungen enthalten kann und damit eine verringerte Sauerstoffstabilität aufweist [226]. In Tabelle 4.2 sind ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften von Dieselkraftstoff und verschiedenen Dieselsubstituten aufgeführt. Zu beachten ist vor allem die hohe Cetanzahl von wasserstoffbehandelten Pflanzenölen (HVO) und Algenölen (HAO), die als Beimischkomponenten die Cetan-

¹ Auch niedrigere Werte für Biodiesel sind möglich, z.B. besteht Kokosöl zu > 50 % aus mittelkettigen Fettsäuren mit 8 - 12 C-Atomen [224].

zahl von Biodiesel erhöhen können, ohne die Energiedichte wesentlich zu beeinflussen. Biodiesel ist chemische ähnlich zum mineralischen Diesel, weißt aber eine geringere volumetrische Wärmekapazität auf (Tab. 4.2).

Bei der Beimischung von Biodiesel muss die Materialverträglichkeit für die Fahrzeuge überprüft werden. Es kann ansonsten zur Anschwellung der Kraftstoffleitungen und Dichtungen kommen und in Folge dessen zu Leckagen führen. Weitere Risiken bestehen in der Korrosion des Tanks und der Verdünnung von Schmierölen durch Bestandteile des Biodiesels, welche in das Schmieröl diffundieren. Auch die Verstopfung des Kraftstofffilters und der Einspritzanlage muss als mögliches Risiko ausgeschlossen werden. Darüber hinaus muss auch der Betrieb bei heißen sowie sehr kalten Temperaturen (Kaltstartproblematik) betrachtet werden, bevor ein neuer Biokraftstoff eingeführt werden kann. In Tabelle 4.3 sind die Vor- und Nachteile in die Kategorien "Nutzung im Motor" und "Sonstiges" von FAME, RME und HVO als Dieselsubstitute aufgeführt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften zu Dieselkraftstoffen im Vergleich zur Kraftstoffnorm DIN EN 590 für Diesel und DIN EN14214 für Biodiesel; Quelle: VW, [219, 223, 227–229]

	Diesel	FAME	\mathbf{RME}^{a}	Isopenta_	HVO	HAO
	(EN 590)	(EN 14214)		decan	11.4.0	imo
Energiedichte $(MJ/L)^b$	35,8	$33,2^{b}$	33,2	34,4	34,3	34,4
% Energiedichte von Diesel	100	93	93	96	96	96
Dichte bei $15 ^{\circ}\text{C} (\text{kg/m}^3)$	820845	860900	880	773	780	779
Siedeschwerpunkt (°C)	275	351^{b}	351	245	293	-
Siedebereich (°C)	210370	> 150	$>\!150$	240254	180320	179299
Cetanzahl CZ	> 51	> 51	54	61	$>\!65$	~ 80
Kaltstart ^{c} (°C)	bis -7	bis -7	-5,5	-61	-14	-4
$CFPP^d$ (°C)	bis -20	bis -20	bis -20	-51		-8

^a Rapsmethylester bzw. Rapsöl-Methylester

 b Energie
dichte und Siedeschwerpunkt sind nicht in der Norm vorgeben. Für FAME
entsprechen ist hier der Wert von RME hinterlegt.

^c Abhängig von der Jahreszeit und der damit verbundenen Mischung im Verkauf. Für Diesel und FAME sind die nach den Normen geforderten minimal Werte für die Wintermischung angegeben. ^d Cold Filter Plugging Point. Abhängig von der Jahreszeit und der damit verbundenen Mischung im Verkauf. Für Diesel, FAME und RME sind die nach den Normen geforderten minimal Werte für die Wintermischung angegeben.

Alkohole aus Mikroorganismen - Ethanol und Butanolisomere

In Tabelle 4.4 sind ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften von Alkoholen, die mit Hilfe von Mikroorganismen wie beispielsweise Cyanobakterien erzeugt werden können und als Ottokraftstoff bzw. als Beimischung zum Ottokraftstoff dienen, dem Kraftstoff Super95 $(E10)^1$ gegenüber gestellt. Zu erkennen ist, dass mit zuneh-

¹ Super95 (E10) bezeichnet einen Ottokraftstoff mit der 95 Oktan und einem Anteil 10 % Bioethanol.

	Vorteil	Nachteil		
Biogener Die	sel (FAME, RME)			
Nutzung	- Gute Schmiereigenschaften	- Große Modifizierungen nötig bei		
im Motor	▷ geringerer Verschleiß der Einspritz-	Beimischung $> 7 \%$ (Kraftstoffanla-		
	mechanik	ge, Motor, Abgasanlage)		
	- Teilweise günstigeres	- Anreicherung von Biodiesel im		
	Emissionsverhalten	Motoröl möglich ⊳ kürzere Ölwech-		
	- Unterstützt Effizienzsteigerung	selintervalle		
	durch Downsizing	- Ungünstiges Kaltstartverhalten		
		- Steigende Stickoxid-Emissionen		
Sonstiges	- Biologisch abbaubar	- Schon reiner Biodiesel aus Soja-		
	- Höherer Flammpunkt, daher kein	oder Palmöl erfüllt EU Normen nicht		
	Gefahrgut			
	- Infrastruktur vorhanden			
HVO				
Nutzung	- Günstiges Emissionsverhalten	- Ungünstige Kälteeigenschaften		
im Motor	- Höhere Cetanzahl	- Isomerisierung nötig		
	- Ausgeglichener Verbrauch			
a				
Sonstiges	- Beliebig mischbar	- Hohe Kosten		
	- Bestehenden Infrastruktur nutzbar	- Wasserstoff wird benötigt		
		- Nicht biologisch abbaubar		

Tabelle 4.3: Vor- und Nachteile von Dieselsubstituten als Kraftstoff

mender Kettenlänge bzw. steigender Zahl an Kohlenstoffatomen (C) der Alkohole die Energiedichte zunimmt. Es wird ersichtlich, warum die Energiedichte von E10 im Vergleich zu Normalbenzin abnimmt. Ethanol wird aus verschiedene Gründe nicht als idealer alternativer Kraftstoff gesehen. Zum einen hat Ethanol mit 21,3 MJ/L eine wesentlich geringere Energiedichte als Ottokraftstoff (30,5 MJ/L) und Diesel (35,8 MJ/L) bzw. Biodiesel (32,6 MJ/L) [230], was eine Erhöhung der benötigten Einspritzmenge um 30 % zur Folge hat. Zum andern ist Ethanol leichtflüchtig und aufgrund seiner korrosiven Eigenschaften schwierig im Transport, insbesondere in Pipelines [231]. Die DIN-Norm EN 228 für Ottokraftstoffe erlaubt eine Ethanol-Beimischung von maximal 5 Vol.-% im Benzin und maximal 10 Vol.-% im Kraftstoff E10. Darüber hinaus muss Ethanol, welches als Kraftstoff verwendet wird, die Anforderungen an die Qualität von Blendkomponenten in fossilem Benzin nach der Norm EN 15376 erfüllen.

Die potentiellen Probleme aller Butanolisomere und -derivate (Kapitel 2.2.3) sind ähnlich denen von Ethanol. So muss die Einspritzung in den Motor von Butanol im Vergleich zu Benzin aufgrund der geringeren Energiedichte erhöht werden. Diese Erhöhung ist jedoch mit ca. 10% wesentlich geringer als für Ethanol mit ca. 30%. Dagegen weisen Ethanol und Methanol eine höhere Oktanzahl auf, wodurch eine höhere Kompressionsrate und Effizienz möglich ist. Dies wiederum führt zu geringeren

		Super95	Methanol	Ethanol	1-	Iso-	2-
		(E10)				Buta	anol
Strukturformel		_	CH ₃ OH	C_2H_5OH		C_4H	9OH
Energiedichte	MJ/L	$_{30,5}$	$15,\!8$	$21,\!3$	27	$26,\!6$	26,8
% Energiedichte von Super95	%	100	52	70	89	87	88
Dichte	$ m kg/m^3$	720775	790	794	810	801	808
MOZ^a	-	$>\!85$	95	94	81	90	93
ROZ^b	-	> 95	114	111	94	109	110
Siedepunkt	$^{\circ}\mathrm{C}$	$<\!210$	65	$78,\!5$	118	108	100
Sauerstoffgehalt	$\mathrm{m/m}$	< 3,7	50	34,7	$21,\!6$	$21,\!6$	$21,\!6$

Tabelle 4.4: Ausgewählte physikalische und chemische Stoffeigenschaften zu Ottokraftstoffen im Vergleich zur Ottokraftstoffnorm DIN EN 228; Quelle: VW, [220]

^{*a*} Motor-Oktanzahl; ^{*b*} Research-Oktanzahl. Beide Oktanzahlen werden auf einem CFR-Motor^{*c*} gemessen und unterscheiden sich durch die angelegte Motorlast und thermische Belastung. ROZ = geringe Motorlast (Drehzahl von 600 Umdrehungen/min), MOZ = hohe Motorlast (Drehzahl von 900 Umdrehungen/min) und erhöhte thermische Belastung durch Vorwärmung des Kraftstoffes auf 149 °C. Dabei gilt: MOZ \leq ROZ.^{*c*} Vom "Cooperative Fuel Research (CFR) Committe" des amerikanischen Standardisierungsinstitut der Verkehrstechnologie (Society of Autmotive Engineers) definierter Motor

Treibhausgasemissionen pro Einheit Bewegungsenergie. Des Weiteren sind die derzeit erzeugten Mengen an Butanol im Vergleich zu Ethanol sehr gering (siehe Tab. 2.2 und 2.4) und erlauben bisher keine wirtschaftliche Produktion großer Mengen. In Tabelle 4.5 sind die Vor- und Nachteile von Ethanol und Butanol für den Motor und sonstige Bereiche aufgeführt.

Fazit - Motorische Eignung

Es wird offensichtlich, dass es nicht den einen optimalen mikrobiellen Kraftstoff gibt, sondern das je nach Einsatzgebiet eine Entscheidung getroffen werden muss. Sollen die alternativen Kraftstoffe als Substitute verwendet werden, muss ihre Kompatibilität mit den fossilen Kraftstoffen gewährleistet werden. Beim Einsatz als Blendkomponente sowie als Reinkraftstoff muss darüber hinaus die Materialtauglichkeit für die bestehende Fahrzeugflotte überprüft und bewertet werden. Deutlich wird jedoch, dass verschiedene mikrobielle Kraftstoffe in verschiedener Form als alternative Kraftstoffe in Frage kommen, da sie oftmals die gleichen - wie im Beispiel Ethanol - oder zumindest ähnliche Eigenschaften wie ihre Konkurrenz aus Energiepflanzen aufweisen. Gerade die Weiterverarbeitung der Biomasse - sei es aus Energiepflanzen oder Algen - zu Biomethan innerhalb von Biogasanlagen zeigt ein hohes Potential, da das Produkt Biomethan über das Erdgasnetz verteilt und direkt in CNG-Autos ohne zusätzliche Umrüstungen eingesetzt werden kann.

	Vorteil	Nachteil
Ethanol		
Nutzung	- Hohe Klopffestigkeit	- Modifizierungen bei höheren
im Motor	 Gute Verdampfungseigenschaften Hohe Verdampfungsenthalpie (gute Innenkühlung) Unterstützt Effizienzsteigerung durch Downsizing 	 Konzentrationen nötig Geringere Energiedichte als Benzin (~ 70%) Ungünstiges Kaltstartverhalten Dampfblasenbildung
Sonstiges	 Beimischung zu Benzin ohne Additiv möglich Flüssiger Kraftstoff ▷ einfaches Handling Biologisch abbaubar Infrastruktur vorhanden 	 Beliebig mit Wasser mischbar (Grundwasserkontamination) Höhere Konzentration ▷ Infra- struktur/ Lager anpassen Hygroskopisch
Butanol		
Nutzung	- Gute Verdampfungseigenschaften	- Geringere Energiedichte als Benzin
Im Motor	 Hone Verdampfungsenthalple (gute Innenkühlung) Unterstützt Effizienzsteigerung durch Downsizing Oktanzahl vergleichbar mit Benzin 	(~ 89 %) - Anpassungen am Fahrzeug nötig
Sonstiges	 Beimischung zu Benzin ohne Additiv möglich Flüssiger Kraftstoff → einfaches Handling Biologisch abbaubar Bestehenden Infrastruktur nutzbar 	Toxisch, bedingt löslich in Wasser (Grundwasserkontamination)Hohe Kosten

 Tabelle 4.5:
 Vor- und Nachteile von Alkoholen als Kraftstoff

5 Ökonomische Analyse

In diesem Kapitel werden die spezifischen Investitions- und Betriebskosten für die verschiedenen Prozess und die daraus resultierenden Herstellungspreis der Kraftstoffe bestimmt. Für die Bewertung der Wirtschaftlichkeit werden die Methode der Kostenund der Gewinnvergleichsrechnung angewendet unter Einbeziehung von Kostenangaben aus Studien und Veröffentlichungen, Herstellerangaben und Standardabschätzungen. Die meisten Algenanlagen zur Produktion von Kraftstoffen befinden sich noch im Prototypenstadium, wodurch genaue Produktionsraten und Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen kommerzieller Anlagen unbekannt sind und auf Scale-up Berechnungen von experimentellen Daten beruhen.

Investitionsrechnung

Die Investitionsrechnung dient der rationalen Beurteilung von Investitionen und wird als Entscheidungsgrundlage für die Auswahl und/oder Durchführung von Projekten herangezogen [232]. Bei der Bewertung von Sachinvestitionen werden statische und dynamische Verfahren unterschieden. Die statisch Verfahren betrachten überwiegend Kosten und Erlöse über die Nutzungsdauer oder insgesamt. Zu den statischen Verfahren, die den Zeitverlauf vernachlässigen, zählen die Kosten-, die Gewinn- und die Rentabilitätsvergleichsrechnung sowie die Amortisationsrechnung.

Nachteil der statischen Methoden ist - wie der Name schon andeutet - das die zeitliche abhängige Verschiebung der Kosten und Erlöse sowie Zinseffekte und Renditen nicht berücksichtigt werden. Vorteilhaft ist die einfache Anwendbarkeit, die als erste Richtschnur für weiterführende Entscheidungen häufig genutzt wird [233]. Bei vertiefter Betrachtung von Prozessen sind die aufwendigeren dynamischen Methoden sinnvoller, die auch Veränderungen über die Zeit mitberücksichtigen.

In dieser Arbeit wird die Kostenvergleichsmethode herangezogen, um die Investitionsund Betriebskosten der verschiedenen Prozesse miteinander zu vergleichen und somit die kostengünstigste Anlage zu ermitteln. Zum anderen wird die Gewinnvergleichsmethode verwendet, da zum einen Anlagen mit je nach Kultivierungssystem (Open Pond oder PBR) unterschiedlichen Flächenerträgen aber gleicher Kultivierungsfläche verglichen werden¹. Zum anderen werden Anlagen mit unterschiedlichen Produkten (Ethanol, biogener Diesel, Algen-Rohöl und Biogas) und somit mit unterschiedlichen Verkaufserlösen verglichen.

¹ Der Flächenertrag in Open Pond ist aufgrund von geringeren zu erreichenden Konzentrationen kleiner als in PBR.

Kostenvergleichsrechnung

Bei der Kostenvergleichsrechnung werden die Gesamtkosten K_{ges} verschiedener Anlagen mit einander verglichen. Die Gesamtkosten berechnen sich dabei aus den Fixkosten K_{Fix} , den variablen Kosten K_{var} , der kalkulatorischen Abschreibung (Differenz aus Anfangsinvestition I_0 und Restwert I_n zum Ende der Nutzungsdauer n) und den kalkulatorischen Zinsen (durchschnittlich gebundenes Kapital ($I_0 + I_n/2$) multipliziert mit dem Kalkulationszinsfuss i).

$$K_{ges} = K_{Fix} + K_{var} + \underbrace{\frac{I_0 - I_n}{n}}_{kalk. Abschreibung} + \underbrace{\left(\frac{I_0 + I_n}{2} \cdot i\right)}_{kalk. Zinsen}$$
(5.1)

Die Vergleichbarkeit bei dieser Methode ist nur bedingt gegeben, da nur die Gesamtkosten verglichen werden und die Erträge bei allen Alternativen gleich sein müssen. Dies muss bei einem Vergleich immer berücksichtigt werden, um die Ergebnisse korrekt einzuordnen.

Gewinnvergleichsrechnung (GVR)

Die Gewinnvergleichsrechnung ist eine Erweiterung der Kostenvergleichsmethode, in der neben den Gesamtinvestitionen die Erlöse einbezogen und somit der Gewinn unterschiedlicher Anlagen ermittelt wird. Der Vorteil ist, dass die quantitative und die qualitative Leistung der Anlagen mit beurteilt wird. Dies kann dazu führen, dass eine in der Kostenvergleichsmethode als teurere Alternative ausgeschiedene Methode weiter betrachtet wird, wenn sie höhere Erträge und somit höhere Gewinne abwirft, als die günstigere Anlage (höhere quantitative Leistung). Bei einer höheren qualitativen Leistung werden unterschiedliche Erlöse für das Produkt erzielt und somit auch bei gleicher Produktionsmenge unterschiedliche Gewinne.

Nachteil des Verfahrens ist, das die Gewinnbetrachtung statisch ist und somit nur einen Vergleich zum heutigen Zeitpunkt erlaubt und der Kapitaleinsatz nicht berücksichtigt wird.

$$Gewinn = Anlagenauslastung \cdot Absatzpreis - K_{ges}$$
(5.2)

Rentabilitätsvergleichsrechnung (RVR)

Die Rentabilitätsvergleichsrechnung erweitert die GVR um das eingesetzte Kapital und wird auch als "Return on Investment" (ROI) bezeichnet.

$$ROI = \frac{Nettogewinn}{durchschnittlich gebundenes Kapital}$$
(5.3)

Kritisch bei den Ergebnissen dieser Rechnung ist unter anderem, dass die absolute Höhe des Gewinns vernachlässigt wird und Probleme durch Unterschiede im Kapitaleinsatz und der Nutzungsdauer auftreten.

5.1 Schätzung des Gesamtinvestitionskapital

Das Gesamtinvestitionskapital (TCI - engl. Total Capital Investment) setzt sich aus den fixen Investitionskosten bzw. dem fixem Investitionskapital (FCI, engl. Fixed Capital Investment) und dem Betriebskapital zusammen (Tab. 5.1) [234]. Anzumerken ist, dass eine Vielzahl von Begriffen in der Kostenrechnung existieren, die nicht einheitlich definiert sind und daher in Abhängigkeit der gewählten Methode unterschiedliche Dinge beinhalten können. In dieser Arbeit bestehen die fixen Investitionskosten aus den direkten und indirekten Kosten, welche für die Errichtung der Anlage notwendig sind. Das Betriebskapital bezeichnet das Umlaufvermögen oder auch das Kapital zur Deckung der laufenden Kosten, welches für den Betrieb einer Anlage nötig ist. Die einzelnen Bestandteile sind in Tabelle 5.1 aufgeführt und werden im Anhang C.1 genauer erläutert.

Für die Abschätzung des TCI gibt es verschiedene Methoden, die sich im Detaillierungsgrad unterscheiden und vom Entwicklungsstand des Projektes abhängen (Konzeptstudie bis zum Detail Engineering¹) [234]. Somit existiert keine einheitliche Methode und es wird in Abhängigkeit von den zur Verfügung stehenden Daten entschieden, welche Methode herangezogen wird². Gleichung 5.4 zeigt die einfachste Methode zur Abschätzung der Gesamtinvestitionskosten bei der die Kosten der geplanten Anlage *a* über Kosten und Kapazität einer Referenzanlage *b* sowie Kapazität der geplanten Anlage *a* und einem Skalierungsfaktor *S* berechnet wird [237]. Diese Methode ist aufgrund der benötigten Daten von Referenzanlagen ungeeignet für neue Technologien, da meist nur Daten für Teilschritte oder Anlagen im Labor- und Pilotmaßstab zur Verfügung stehen. Der Scale-up von Pilotanlagen zu kommerziellen Anlagen ist nicht sinnvoll, da der Skalierungsfaktor zu groß ist und damit die Fehlerwahrscheinlichkeit zunimmt.

Kosten
$$a = \text{Kosten } b \cdot \left(\frac{\text{Kapazität } a}{\text{Kapazität } b}\right)^S$$
 (5.4)

Eine andere oft angewendete Methode multipliziert die Kosten des erforderlichen Equipments bzw. die Hauptausrüstungsgegenstände mit Zuschlagsfaktoren, um die Kosten für die Gesamtanlage abzuschätzen. In Tabelle 5.2 sind Zuschlagsfaktoren für Anlagen aufgeführt die Flüssigkeiten und Flüssig-Fest-Gemische verarbeiten. Ersicht-

¹ Ausführungsplanung inklusive Rohrleitungs- und Instrumenten-(R&I)-Fließbilder.

² Verschiedene Methoden zur Schätzung des Gesamtinvestitionskapitals finden sich in Hirschberg (1999) [235], Peters *et al.* (2003) [234] und Perry (1997) [236].

Tabelle 5.1: Gesamtinvestitionskapital TCI mit den %-Anteil vom fixen Investitionskapital FCI (bzw. bei Abweichung angegeben) [234] und den in der Arbeit verwendeten %-Anteilen für flüssige und fest-flüssige Anlagen

	typischer	Anlage				
	%-Anteil	fest-flüssig	flüssig			
I. Direkte Kosten (K _{direkt})	65-85%					
Equipment + Installation + etc. $(K_{App, inst.})$	50-60%					
Gekauftes Equipment (K_{App})	15-40%					
Installation, inkl. Isolierung und $Anstrich^a$	$25-55\%$ der K_{App}	39%	47%			
Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, inst. ^a	$8-50\%$ der K_{App}	26%	36%			
Rohrleitungen, inst. ^{a}	$10-80\%$ der K_{App}	31%	68%			
Elektrische Einrichtungen ^{a}	$10-40\%$ der K_{App}	10%	11%			
Gebäude inkl. Ausstattung ^{b}	$10-70\% \text{ der } K_{App}$	39%	18%			
$Nebenanlagen^b$	$30-80\%$ der K_{App}	55%	70%			
$Infrastruktur^b$	$10-20\%$ der K_{App}	12%	10%			
Land	1-2%	-	-			
II. Indirekte Kosten	15-35%					
Engineering und Überwachung	$5\text{-}30\%$ der $\mathrm{K}_{\mathrm{direkt}}$	7,5%	6,5%			
Legislativer Aufwand	1-3%	0,9%	0,8%			
Konstruktions- und Montagekosten	8-10~%	$7{,}9\%$	8,1%			
Unternehmerprovision	1,5-6~%	4,4%	4,4~%			
Eventualitäten	5 - 15 %	8,6%	8,7%			
Fixe Investitionskosten (FCI = I + II)						
Betriebskapital (BK) = $10-20\%$ vom TCI						
Gesamtinvestitionskapital $TCI = FCI + BK$						

^{*a*} Diese Kosten werden in dieser Analyse nicht separat ermittelt, sondern prozentual aus dem gekauften Equipment berechnen. Zusammen mit K_{App} gibt die Summe die installierten Equipmentkosten $K_{App, inst.}$ wieder.

 b Bei Kalkulation der Algen-Anlagen werden für diese Anteile die Equipmentkosten für die Reaktoren bzw. die Ponds vernachlässigt.

lich wird, dass die Verwendung der Zuschlagsfaktoren je nach gewählter Methode abweichende Ergebnisse liefert. Dies liegt daran, dass unterschiedliche Faktoren betrachtet werden und auch der Industriezweig (Lebensmittelindustrie, Petrochemie, Pharmaindustrie, etc.) der Anlage eine wichtige Rolle spielt.

Tabelle 5.2: Zuschlagsfaktoren zur	· Berechnung fixer	Investitionskosten	(FCI)	aus d	len
gelieferten Equipmentkosten; nach	[234, 236, 238]				

Nach:	Lang	Peters <i>et al.</i>	Woods		
			$Bauland^a$	unerschlossenes	
				$Bauland^a$	
Anlagenart:					
flüssig	4,8	5,04	$3,\!98$	$4,\!87$	
fest/flüssig	4,1	4,28	$4,\!17$	$4,\!27$	
fest	$_{3,9}$	$3,\!97$	3,06	$3,\!81$	

^a Auch als "brown field" Installation für Bauland und "green field" Installation für unerschlossenes Bauland bekannt. Da für die betrachteten Prozesse keine Daten für Anlagen im industriellen Maßstab zur Verfügung stehen und nur bedingt Informationen zu Labor- und Pilotanlagen öffentlich sind, wird für die Prozessbetrachtung die Kapazitäts- und Faktorenmethode (FCI- bzw. TCI-Faktoren) herangezogen. Die Schätzung des TCI basieren dabei auf der Kenntnis der Hauptausrüstungsgegenstände. Dies stellt eine allgemein gebräuchliche Art der Kostenschätzung für Machbarkeitsstudien dar und weißt einen Genauigkeitsgrad von $\pm 30\%$ auf [234, 236]. Dabei ist zu beachten, dass beim Bau von Anlagen mit neuen Technologien höhere Abweichungen angenommen werden, da Erfahrungen im Bau solcher Anlagen fehlen.

In Tabelle 5.1 sind die jeweiligen Bereiche der typischen prozentualen Anteile an den Gesamtkosten angeben, die sich je nach Anlagenart unterscheiden und somit zu unterschiedlichen Zuschlagsfaktoren führen. Für das erstellte Kalkulationsprogramm werden die typischen Werte für flüssig und fest-flüssig Chemieanlagen hinterlegt (siehe Anhang C.2 und C.3), sowie die Eingabe individueller Anpassungen ermöglicht. Dies ist insbesondere für neue Technologien wichtig, um die %-Anteil entsprechend anzupassen. Die Werte der fest-flüssig und flüssig Anlagen beziehen sich dabei auf Anlagen die in der Nähe von bereits bestehenden Anlagen gebaut werden, wodurch die Erschließung des Baugebietes vereinfacht wird. Aus der Summe der Kosten für das installiertes Equipment lassen sich der FCI und der TCI über die Zuschlagsfaktoren 3,08 und 3,62 für Fluidanlagen und die Faktoren 3,43 und 4,03 für fest-flüssig Anlagen berechnen.

Die Bestandteile der TCIs für die in dieser Arbeit betrachteten Prozesse sind in Abschnitt 5.4 (Kostenvergleich) in der Tabelle 5.9 aufgeführt.

5.2 Equipmentkosten

Die Schätzung der TCI basieren auf den Equipmentkosten, wobei zwischen produzierten, gelieferten und installierten Equipment unterschieden wird. Die in dieser Arbeit verwendeten Kosten für die Apparate werden aus eigenen Kalkulationen, Firmenangaben sowie Studien und Veröffentlichungen entnommen und in geliefertes und installiertes Equipment unterteilt. Da die Equipmentkosten aus unterschiedlichen Quellen stammen, sind gewisse Abweichungen aufgrund unterschiedliche Definitionen und Methoden nicht auszuschließen. So können die angegebenen Equipmentkosten auch Kosten für Planung, Installation oder Gebäude enthalten, deren Anteile nicht extra ausgewiesen sind und bei anderen Methoden nicht unter die betrachtete Position fallen.

Da dem Programm für die Kostenkalkulation ein modularer Aufbau zugrunde liegt, werden die Kosten für Peripherikomponenten den Modulen der Hauptausrüstungsgegenstände soweit möglich hinzugerechnet und entsprechend der zur Verfügung stehenden Kostendaten (geliefert oder installiertes Equipment) die entsprechenden Zuschlagsfaktoren einkalkuliert. Handelt es sich um nicht installiertes Equipment wird ein Faktor von 1,39 zur Ermittlung der installierten Equipmentkosten verwendet [234]. Da das Kalkulationsprogramm Anlagen unterschiedlicher Kapazitäten berechnen soll, sind in den jeweiligen Modulen entsprechend der zur Verfügung stehenden Daten unterschiedliche Formeln hinterlegt. Bei bekannten Kosten für unterschiedliche Kapazitäten, wird die Kurvengleichung bestimmt und im Modul hinterlegt. Eine andere Möglichkeit zeigt Gleichung 5.5 bei der man die Equipmentkosten E_{II} bei neuer Kapazität K_{II} über einen Skalierungsfaktor S beruhend auf der bekannten Equipmentkosten E_I bei einer bestimmten Kapazität K_I berechnet. Dies entspricht der Gleichung 5.4 für die Berechnung der Kosten von neuen Anlagen, wird hier aber auf einzelnes Equipment angewendet, für welches Daten aus Industrieanlagen bekannt sind. Für viele Equipmentgegenstände (z.B. Pumpen, Zentrifugen, etc.) sind typische Skalierungsfaktoren S bekannt und in Tabellen hinterlegt, die meist zwischen 0.3 und 1 liegen. Aufgrund von Skalierungseffekten beim Hochskalieren von Anlagen steigt die Ungenauigkeit von Kostenschätzungen bei Kapazitätsunterschieden von mehr als einer Potenz stark an. Bei höheren Abweichungen weißt das Kalkulationsprogramm auf diese hin und gibt das Modul mit der entsprechenden Abweichung an. Bei Apparaten wie beispielsweise bei Zentrifugen oder begasten Fermentern deren Größe durch physikalisch-chemische Gesetze (z.B. Verweilzeit, Begasung und Energieeintrag) limitiert ist, sind die maximal Größen hinterlegt. In diesen Fällen wird bei Erhöhung der Kapazität nicht die Größe der Apparate sondern deren Anzahl erhöht.

$$E_{II} = E_I \left(\frac{K_{II}}{K_I}\right)^S \tag{5.5}$$

Da die Kosten der herangezogenen Quellen oftmals nicht aus dem aktuellen Jahr sind, werden die Equipmentkosten aus dem Referenzjahr auf das Basisjahr 2017 umgerechnet. Die dafür benötigten Kostenindizes (Anhang Tab. C.4) werden in verschiedenen Quellen veröffentlicht und sind für verschiedene Wirtschaftsräume und Bereiche erhältlich. In Abbildung 5.1 sind die Preisindizes für chemische Anlagen graphisch dargestellt [239]. Verwendete Kosten, die in anderen Währungen angegeben sind, werden vorher mittels des Wechselkurses aus dem Referenzjahr in Euro umgerechnet (Anhang Abs. C.5). Des Weiteren kann es nötig sein, Equipmentkosten durch Länderfaktoren anzupassen, da je nach Referenzland geringere oder höhere Kosten für Equipment anfallen können. Dies beruht auf beispielsweise länderabhängigen Kosten für Arbeitslohn und Material. In dieser Arbeit sind ausschließlich Kostendaten aus dem europäischen und dem nordamerikanischen Raum herangezogen worden, weshalb aufgrund der geringen Preisunterschiede zwischen diesen Märkten auf eine Anpassung verzichtet wurde (siehe Anhang Abs. C.4). Sollte jedoch eine Anlage in einem anderen Land betrachtet werden, müssen die berechneten Kosten mittels des entsprechenden Länderfaktors angepasst werden.

Nachfolgend werden die einzelnen Equipmentkosten kurz erläutert. Die Kosten für die Kultivierungssysteme (Open Pond und PBR) werden dabei pro Hektar berechnet, während das weitere Equipment für den Downstreamprozess in EUR/Einheit bzw. EUR/Kapazität betrachtet wird.



Abbildung 5.1: Preisindizes chemischer Anlagen von 2002-2015. Basisjahr 2010 = 100 (Quelle: [239])

Reaktorkosten

Die Kosten für offene Raceway Ponds ergeben sich aus eigenen Berechnungen basierend auf veröffentlichten Studien [52, 56, 103, 104] und werden durch Angaben von Kosten für Erdbau [245, 246] und Folienkosten [241–244] evaluiert (Tab. 5.3). Dabei wird bei Raceway Ponds von einer durchschnittlichen Größe von 0,5 ha je Pond ausgegangen und zusätzlich die Kosten für Schaufelräder und Begasungseinrichtung basierend auf Studiendaten berücksichtigt. Der Energiebedarf ergibt sich dabei über die Leistungsberechnung der Schaufelräder (siehe Anhang B.2) sowie Daten aus der Literatur (Abs. 3.1.6).

Tabelle	5.3:	Kosten	für	verschiedene
Folien				

1 Onon		
Dicke	Kosten	Quelle
[mm]	$\left[\mathrm{EUR}/\mathrm{m}^2 ight]$	
PVC		
$1,\!0$	4,50	[241]
$1,\!5$	7,00	[241]
Polyeth	nylen - HD*	
$1,\!5$	4,75	[242]
$1,\!5$	$3,\!00$	[243]
Polyeth	nylen - LD*	
$0,\!8$	4,20	[244]
$1,\!0$	4,70	[244]
$1,\!5$	6,70	[244]
Mittelwo	ert = 4,98 EUR/	m^2

Die Kosten von horizontalen und vertikalen PBRs werden basierend auf Folienpreisen aus *HD und LD = High und Low Density

Polyethylen (Tab. 5.3) und Preisen aus der Literatur kalkuliert [56, 103, 247].

Bei **vertikalen Reaktoren** werden die Folienkosten pro ha durch die Höhe der Reaktorsysteme und die Abstände zwischen den vertikal aufgehängten Systemen bestimmt. Als Beispiel wird die Pilotanlage der Firma Algenol herangezogen. Laut Medienangaben stehen in der Pilotanlage 4.000 Reaktorbeutel mit einem jeweiligen Beutelvolumen von 16 L auf 0,45 ha (3.600 Reaktoren pro acre) [248]. Damit ergibt sich ein Anlagenvolumen von 64.000 L bzw. 142.222 L/ha. Die Größe der Reaktorbeutel ist mit 1,22 m x 1,22 m (4 feet x 4 feet) angegeben [249]. Mit dem Volumen von 16 L lässt sich eine Schichtdicke von ca. 0,01 m berechnen, woraus sich eine Reaktoroberfläche von 9,8 m² und ein Folienbedarf von 87.072 m²/ha ergibt. Bei einem Ethanol-Gehalt von 1% im Medium [157] und einer Kultivierungsdauer von 30 Tagen [249] ergibt sich für das Anlagenvolumen von 142.222 L/ha eine Ethanolproduktion von 17.067 L/ha/a bzw. ca. 13,5 t/ha/a. Legt man die von Algenol in der Presse angegeben Ethanolproduktion von 7.000 gal/acre/a (65.478 L/ha/a) an, ergibt sich dagegen eine Ethanolkonzentrationen von 3,84 %.

Für das Kalkulationsprogramm wird der Abstand zwischen den Reihen anhand des Standortes basierend auf den Ergebnissen von Sleges *et al.* von 2013 berechnet, welche den optimalen Abstand für Anlagen in den Niederlanden, Frankreich und Algerien mit 0,25 m, 0,20 m und 0,15 m bestimmt haben [109]. Der abnehmende Abstand mit kleinerem Breitengrad beruht auf dem Einfallswinkel der Sonne, der bei kleineren Breitengraden für weniger Abschattung sorgt und auf der höheren Lichtintensität, die trotz Canyon-Effekt und Lichtverdünnung zu höheren Intensitäten des diffusen Lichtes führt. Somit nimmt mit abnehmenden Breitengrad das Produktionsvolumen pro ha zu und die Kosten steigen, da mehr Reaktoren aufgestellt werden.

Die Angabe des Breitengrades dient zudem als Variable für die Produktivität des eingesetzten Organismus, welche sofern bekannt direkt vorgegeben oder anhand von verschiedenen Variablen berechnet werden kann. Eine weiter Variable stellt die mögliche Ausbringung von reflektierenden Materialien unterhalb der Reaktoren dar, die sich zudem auf die Equipmentkosten auswirken.

Bei horizontalen Reaktoren ergeben sich die Folienkosten pro ha indem die Wartungswege zwischen den Reaktoren abgezogen werden und die verbleibende Fläche mal 2 genommen wird, um die doppelte Folienlage zu berücksichtigen. Angenommen wird eine maximale Länge von 100 m (Länge beschränkt durch nötige Be- und Entgasung, sowie der Temperaturanstieg innerhalb des Systems durch die Sonneneinstrahlung¹) und doppelte Folienbahnen, die der Länge nach verschweißt sind, um einzelne Kanäle zu bilden. Mit einer Breite der Reaktoren von 1 m ergibt sich ein Materialbedarf von 2 x (100 m x 1 m) = 200 m² für eine Schlaufe. Bei Wartungswegen von 1 m zwischen den Reaktoren entfallen auf die Breite 33 m, womit auf 67 m die Reaktoren liegen (siehe Prinzipskizze Abb. 5.2) und sich der Folienbedarf zu 13.400 m²/ha ergibt.

¹ Die maximal Länge L lässt sich über die Formel $L = \frac{U_L(c_{O_2,out}-c_{O_2,in})}{R_{O_2}}$ bestimmt, wobei U_L die maximale Geschwindigkeit der Kultur, $c_{O_2,in}$ die Sauerstoffkonzentration zu Beginn und $c_{O_2,out}$ die maximale erlaubte Sauerstoffkonzentration welche der Organismus zulässt am Ende des Rohres und R_{O_2} die Produktionsrate vom Sauerstoff durch Photosynthese ist [42].



Abbildung 5.2: Prinzipskizze zur Verteilung zwischen horizontalen Reaktoren und Wartungswegen; auf 30 m Breite entfallen insgesamt 10 m für Wartungswege (Annahme: Reaktor 1 m, Wartungsweg 1 m)

Equipmentkosten für Biomasse- und Ethanolabtrennung sowie die Weiterverarbeitung zum Kraftstoff

Die Equipmentkosten für die Abtrennung von Ethanol und Biomasse beruhen auf verschiedenen Studien, die sich mit der Herstellung von Bioethanol beschäftigen. Da bisher keine Equipmentkosten zur Ethanolproduktion aus Cyanobakterien, wie sie von Algenol und Joule Unlimited verfolgt werden, veröffentlicht wurden, wird auf Kostendaten der Ethanolabtrennung aus klassischen Fermentationsverfahren zurückgegriffen. Für die Ethanolabtrennung nach den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Daten wurden vorwiegend die Studien von Humbrid et al. (2011) [250] und Koutinas et al. (2014) [251] verwendet. Erstere betrachten die Ethanolproduktion aus lignocellulosehaltiger Biomasse und berücksichtigen somit auch Verfahren zur Aufkonzentrierung von geringen Ethanolkonzentrationen im Produkt, da bei der Produktion von Ethanol aus lignocellulosehaltigen Produkten geringer Konzentration erzielt werden, als bei der klassischen Alkohol-Fermentation von zucker- oder stärkehaltiger Biomasse (siehe Abb. 3.12) und somit wesentlich höhere Kosten für die Abtrennung anfallen. Diese Equipmentkosten wurden zudem mit weiteren Literaturdaten für Destillation und Rektifikation abgeglichen [30, 158] und mit eigenen Berechnungen bezüglich des Energiebedarfs auf die geringeren zu erzielenden Ethanolkonzentrationen im Vergleich zur Fermentationsindustrie angepasst.

Für die Abtrennung der erzeugten Biomasse über Flotation, Zentrifugen und Filtration bis hin zu paströsen Produkten werden Equipmentkosten aus Veröffentlichungen und Firmenangaben verwendet [56, 102–104, 247, 252, 253]. Für die anschließenden Verarbeitung werden die Equipmentkosten beruhend auf Daten aus der Extraktion und Umesterung von Rapsöl und Mikroalgen [104, 163, 254–257], dem Hydrotreatment von Altfetten und Palmöl beruhend auf dem NesteOil-Verfahren zur Herstellung von HVO [258] und die hydrothermale Verflüssigung mit anschließendem Hydrocracking und Hydrotreatment zur Erzeugung von Biodiesel und Naptha basierend auf einer Studie von Jones *et al.* [204] berechnet. Auch die Betrachtung einer Biomethanproduktion ist mit dem Kostenprogramm möglich. Die Equipmentkosten beruhen auf Daten von Anlagenbauern für verschiedene 2 MW (ca. 42.500 - 50.850 t/a Biomasseinput) und 3 MW (ca. 63.800 - 70.400 t/a Biomasseinput) Biomethan-Anlagen [214, 215]. Für die mögliche Produktionsmenge von Biomethan aus verschiedenen Algenstämmen wird auf die Studie von Klassen *et al.* von 2016 zurückgegriffen, in welcher eine ausführliche Aufstellung der theoretischen und praktischen Produktion aus verschiedenen Algenstämmen aufgeführt ist [259].

5.3 Schätzung der Produktionskosten

Zur Berechnung der gesamten Produktionskosten (TPC, engl. Total Product Cost) bzw. der Betriebskosten (Opex, engl. Operational Expenditure) müssen alle Kosten ermittelt werden, die während des Betriebes anfallen. Die Kosten unterteilen sich dabei in variable Kosten (Edukt, Betriebsmittel, Personal, etc.), Fixkosten (Abschreibung, Finanzierung, etc.), allgemeine Kosten (Administration, Vertrieb, etc.) und Gemeinkosten (Kosten zum Betrieb der Anlage, siehe Anhang Abs. $C.3^{1}$). In Tabelle 5.4 sind die einzelnen Bestandteile der Betriebskosten sowie die üblichen Bereiche der %-Anteile an den Betriebskosten angegeben. Die Kosten für Edukt, Betriebsmittel, Katalysatoren und Lösungsmittel sowie die jährliche Abschreibung² werden im Zuge der Kostenkalkulation direkt aus den verwendeten Mengen und aktuellen Marktpreisen bestimmt. Über die %-Anteile dieser Kosten werden anschließend die TPC ermittelt. Die Kosten für den Energiebedarf werden aus dem Strompreis und dem Energiebedarf der Anlage berechnet. Der Strompreis kann variabel vorgegeben und somit an verschiedene Standorte angepasst werden. Als Standardfall sind die Energiekosten mit 12 Cent/kWh vorgegeben. Je nach Datenlage für die verschiedenen Prozessschritte wird der Energiebedarf für die Gesamtanlage aus Literaturdaten [54, 55, 58, 67, 141, 142, 260, 261] oder durch eigene Berechnungen ermittelt.

5.3.1 Eduktkosten: CO₂

Im Vergleich zu alternativen Kraftstoffen aus terrestrischer Biomasse wird im Fall von Kraftstoffen aus mikrobieller Photosynthese die Kohlenstoffquelle, also Kohlenstoffdioxid (CO_2), als kostentreibender Ausgangsrohstoff bzw. Edukt betrachtet. Die im Produkt "eingebaute" Energie stammt aus dem Sonnenlicht und verursacht somit keine Kosten. Heute wird CO_2 in der Öffentlichkeit oft als Abfallprodukt betrachtet, welches beseitigt werden muss. Dennoch fallen Kosten für die Abtrennung aus Industrieanlagen

¹ Unter Gemeinkosten fallen auch nicht-produzierende Maschinen, Ausrüstung sowie Gebäude die für den Betrieb der Anlage erforderlich sind, aber nicht direkt an der Produktproduktion beteiligt sind.

² Die jährliche Abschreibung ergibt sich aus der Division der ermittelten Investitionskosten (TCI, siehe Tab. 5.1) und die Dauer der Abschreibung.
	%-Anteil
I. Produktionskosten $\sum (A + B + C)$	
A. Variable Produktionskosten	rd. 66%
${f Edukt}^a$	10-80%
${f Betriebsmittel}^a$	10-20%
- ${f Betriebsstoffe}^a$	
- $\mathbf{Energie}^a$	
Wartung und Instandhaltung	$2{,}5{\text{-}}11\%$ vom FCI
Patente und Lizenzen	0-6~%
$Personalkosten (K_{Perso}) + Leitung$	11-24 $%$
Laborkosten	$10-20\% \text{ der } (K_{\text{Perso}})$
B. Fixkosten	10-20 %
${f Abschreibung}^a$	
Finanzierung	0-10%vom TCI
Lokale Steuern	1-4%vom FCI
Versicherung	0,4-1% vom FCI
$(Miete^b)$	(8-12%)
C. Gemeinkosten	5-15~%
II. Allgemeine Kosten	15-25~%
Administration	2-5%
Vertrieb und Marketing	220~%
Forschung und Entwicklung	$\approx 5 \%$
$\sum \mathbf{TPC} = \mathbf{I} + \mathbf{II}$	

Tabelle 5.4: Zusammensetzung der gesamten Produktionskosten (TPC), mit Angabe des Bereichs der %-Anteilen der TPC (bei Abweichung angegeben), nach [234].

^{*a*} Die Kosten für diese Bestandteile werden aus der verwendeten Menge und den Marktpreisen direkt berechnet. ^{*b*} Die Mietkosten werden vernachlässigt (Genau Beschreibung siehe Anhang Abs.C.3).

und Kraftwerken (Tab. 5.5) sowie den Transport zum Einsatzort an, die sich mit steigender Nachfrage erhöhen können.

Mögliche Quellen für CO_2 sind Gaskraftwerke, Kohlekraftwerke und Industrieanlagen wie Kalkbrennereien, Chemiewerke und Luftzerlegungsanlagen. Auch der Einsatz von CO_2 aus Biogasanlagen und der Bioethanolproduktion sind möglich. Für den Einsatz in Photobioreaktoren als C-Quelle für Mikroorganismen kommt allerdings nicht jedes Abgas in Frage. So kann es beispielsweise bei Kohlekraftwerken aufgrund von Schwermetallen im Abgas zu Problemen mit den Mikroorganismen kommen, wenn diese keine Resistenz aufweisen. Einige Schwermetalle (z.B. Kupfer, Eisen, Mangan) gehören in geringen Mengen zu den essentiellen Spurenelementen, wirken aber schon in geringfügig größeren Mengen toxisch. Die Toxizität der verschiedenen Schwermetalle hängt dabei von dem eingesetzten Mikroorganismus ab, so ist beispielsweise Cadmium für die meisten Organismen schon in geringem Mengen giftig, für die Kieselalge *Thalassiosira weissflogii* aber essentiell [262, 263]. Schwermetalle wirken sich dabei auf den Energiestoffwechsel aus, da sie u.a. den Struktur von Enzymen verändern und damit das Wachstum hemmen. Jedoch gibt es spezialisierte Mikroorganismen, die sich auf die Belastung mit Schwermetallen angepasst haben, indem sie diese binden und einlagern [264] oder Proteine abscheiden, die Schwermetalle binden, wodurch zum einen die Organismen geschützt sind und zum anderen die Konzentration im Wasser gesenkt wird [265, 266]. Diese Organismen werden in schwermetallverseuchten Böden gefunden und können zur Aufreinigung von schmermetallbelasteten Abgasen und Abwässern eingesetzt werden. Da jedoch nicht jeder Mikroorganismus mit jeder Zusammensetzung zurecht kommt und es auch in nachfolgenden Aufbereitungsprozessen bei der Anreicherung von Schwermetallen in der Biomasse zu Schwierigkeiten kommen kann, ist eine Analyse der Abgaszusammensetzung erforderlich, um eine vorausgehenden Aufbereitung der Abgase abzuklären.

In Tabelle 5.5 sind die mittleren Kosten für Industrieanlagen und Kraftwerke für unterschiedliche Regionen aufgeführt. Daneben ist auch der Preis für den Prozess der Firma Climeworks¹ angegeben, die eine direkte Abtrennung von CO_2 aus der Luft durchführt [267]. Dies ist von besonderem Interesse, da derzeit in Europa CO_2 aus Industrieanlagen und Kraftwerken rechtlich als fossiles bzw. "schwarzes" CO_2 geführt und somit daraus produzierte Kraftstoffe nicht als "grüner" Kraftstoff behandelt werden. Eine Umstellung dieser Sicht ist derzeit nicht anzunehmen, da die Akzeptanz der Bevölkerung und damit auch der Politik unklar ist. Es wird befürchtet, dass Unternehmen eine Änderung nutzen würden, um die Abgase "grün zu waschen", anstatt die THG-Emissionen zu verringern. Auch die Nutzung von CO_2 aus Kohleund Gaskraftwerken steht dem Ziel der Senkung von fossilen Kraftstoffen durch erneuerbare Energien entgegen, wenn dadurch diese Kraftwerke länger betrieben werden könnten [268]. Folglich muss derzeit für die Herstellung eines "grünen" Kraftstoff auf CO_2 aus Industrieanlagen und Kraftwerken verzichtet werden.

	$\mathrm{EUR}/\mathrm{t_{CO_2}}$
Westeuropa	$49,\!67$
USA	38,04
Kanada	41,04
Australien	$45,\!13$
China	31,42
Japan	$57,\!08$
$Climeworks^{a}$	118

Tabelle 5.5: Mittelwerte der Abtrennungskosten für CO_2 aus Industrieanlagen und Kraftwerken; eigene Berechnungen nach [269] für 2016

 a Abtrennung von CO2 aus der Luft, geschätzte Kosten 120 CHF/t $_{\rm CO2}$ [267].

Für die Produktion von Algen-Biomasse werden Werte von 1,8 - $2,0 t_{CO_2}/t_{Alge}$ angegeben [102, 126, 128], wobei nachfolgend der Wert $2 t_{CO_2}/t_{Alge}$ verwendet wird. Darüber

¹ http://www.climeworks.com/

hinaus berücksichtigt das Kalkulationsprogramm die Effizienz der Umsetzung von CO_2 , welche je nach Kultivierungssystem von <10% bis 90% schwanken kann. Offene Systeme wie Raceway Ponds weisen die geringsten Effizienzen auf, da ein großer Teil des eingespeisten CO_2 an die Umgebung abgegeben wird [102, 105]. In Tabelle 5.6 sind die stöchiometrischen CO_2 -Bedarfe für die Produktion von Ethanol, Butanol, Alkane sowie Alkene - beruhend auf den in Kapitel 2.2 gezeigten Stoffwechselwegen - in geschlossenen Systemen mit Cyanobakterien aufgeführt. Der stöchiometrische Wert wird durch einen Aufschlag von 5% für den Erhaltungsstoffwechsel und eine 1,5-fache Überschussbegasung erhöht. Im Fall der Überschussbegasung wird bei geschlossener Systemführung von einer Wiederverwendung von 80% des überschüssigen CO_2 ausgegangen. Bei offenen Systemen ist keine Rückgewinnung des überschüssigen CO_2 möglich, da es beim Ausgasen aus dem Medium direkt an die Umgebung abgegeben wird.

Die Bedeutung des "verwendeten" Stoffwechselweges für die aufgewendete Menge an CO_2 und die dadurch anfallenden Kosten wird im Fall von Butanol deutlich, welches einen stöchiometrischen Bedarf zwischen 2,378 - 3,568 t_{CO2}/t_{Butanol} aufweisen kann. In realen Systemen sollte zudem die CO₂-Versorgung an die stündliche Produktivität angepasst werden, um Kosten zu senken, da Unterschiede zwischen Tag-Nacht sowie Winter-Sommer den CO₂-Bedarf um bis zu 75 % reduzieren können [270].

5.3.2 Betriebsmittel

Unter die Betriebsmittel fallen die für den Prozess nötige Energie sowie Betriebsstoffe (z.B. Nährstoffe, Medium, etc.), Katalysatoren und Lösungsmittel. Betriebsmittel, die kontinuierlich zugeführt werden, sind in EUR/t angegeben, während Betriebsmittel die in regelmäßigen Abständen anfallen oder ausgetauscht werden in EUR/a angegeben werden. In Tabelle 5.7 sind die benötigen Betriebsmittel und die anfallenden Kosten für die Algenprozesse aufgeführt.

Energie

Im Energiebedarf sind Kosten für Strom sowie Wärme (Dampf) und Kühlung inbegriffen. Diese werden für die einzelnen Hauptausrüstungsgegenstände und ihre Peripheriesysteme beruhend auf Literaturdaten hinterlegt und am Ende als Summe für die ganze Anlage ausgegeben. Im Fall des Wärmebedarfs wird dabei von einer optimalen Wärmeintegration ausgegangen, indem der Heiz- und Kühlbedarf verrechnet wird.

Betriebsstoffe, inklusive Katalysatoren und Lösungsmittel

Für den Betrieb der Anlagen wird ein Medium benötigt, welches die Nährstoffe für das Wachstum der Mikroorganismen und die Produktion des Wertproduktes durch die Mikroorganismen enthält. Dazu zählen vor allem Phosphor (P) und Stick-

	Einheit	Ethanol	Alka(e)n	Butanol
Formel		C_2H_5OH	$C_{13-15}H_{28-32}$	C ₄ H ₉ OH
Molekülmasse	m g/mol	46	198^{a}	74
Dichte	$ m kg/m^3$	794	832	810
C-Anteil	%	$52,\!17$	$84,\!85$	64,86
$\rm CO_2$ -Bedarf	${ m t_{CO_2}/t_{KS}}$	1,913	$3,\!111$	2,378
Anzahl der C-At	tome die auf dem			
Stoffwechselweg z	zum Produkt abge-	1	2	$0 \ / \ 1 \ / \ 2^b$
trennt werden:				
CO_2 -Bedarf	${ m t_{CO_2}/t_{KS}}$	2,870	$3,\!556$	2,378 - 3,568
CO ₂ -Kosten anha	and des stöchiometri	schen Beda	rfs:	
- pro L	$\mathrm{EUR_{CO_2}/L_{KS}}$	0,114	$0,\!148$	0,096 - 0,144
- pro t	$\mathrm{EUR}_{\mathrm{CO}_2}/\mathrm{t}_{\mathrm{KS}}$	$143,\!48$	177,78	118,92 - 178,38
- pro HU	$\mathrm{EUR}_{\mathrm{CO}_2}/\mathrm{GJ}$	$5,\!43$	$4,\!12$	3,62 - 5,35
Inkl. 5 % Erhaltu	ingsstoffwechsel			
CO_2 -Bedarf	${ m t_{CO_2}/t_{KS}}$	3,013	3,733	2,497 - 3,746
- pro L	$\mathrm{EUR_{CO_2}/L_{KS}}$	0,120	$0,\!155$	0,101 - 0,152
- pro t	$\mathrm{EUR}_{\mathrm{CO}_2}/\mathrm{t}_{\mathrm{KS}}$	$150,\!65$	$186,\!67$	124,86 - 187,30
- pro HU	$\mathrm{EUR_{CO_2}/GJ}$	5,70	$4,\!33$	3,80 - 5,62
Inkl. 1,5-facher Ü	berschussbegasung	$\overline{\mathbf{und}} \ \overline{80} \ \overline{\%} \ \overline{F}$	Rückführung ^{c} be	ei geschlossenen Systemen
CO_2 -Bedarf	${ m t_{CO_2}/t_{KS}}$	3,314	4,107	2,747 - 4,121
- pro L	$\mathrm{EUR_{CO_2}/L_{KS}}$	0,132	$0,\!171$	0,111 - 0,167
- pro t	$\mathrm{EUR}_{\mathrm{CO}_2}/\mathrm{t}_{\mathrm{KS}}$	165,72	$205,\!33$	137,35 - 206,03
- pro HU	$\mathrm{EUR}_{\mathrm{CO}_2}/\mathrm{GJ}$	$6,\!27$	4,76	4,18 - 6,18

Tabelle 5.6: Stöchiometrische Kosten von CO_2 pro t
 Kraftstoff (KS) bei angenommen Kosten von 50 EUR/t_{CO2}

 a Mittelwert aus Isotridecan bis Isopentadecan. b Je nach Stoffwechselweg und Butanol-Isomer werden unterschiedlich viel C-Atome abgetrennt (siehe Abb. 2.13). c Von dem überschüssigen Gas werden 80 % aufgefangen und wieder in das System eingeleitet.

stoff (N), da Mikroalgen in der Regel zu ~ 1% aus Phosphor und zu circa 7% aus Stickstoff bestehen [102, 275, 276]. Damit ergibt sich ein stöchiometrischer Bedarf von $0.01 t_P/t_{Alge}$ und $0.07 t_N/t_{Alge}$ [128]. Die genauen stöchiometrischen Mengen der Nährstoffe innerhalb der Algen weichen je nach Algenart von einander ab, womit unterschiedliche Konzentrationen im Medium zum Wachstum der Algen benötigt werden. Zudem wird aufgrund der Verteilung im Medium eine höhere Konzentration der Nährstoffe angesetzt, damit die Mikroorganismen ausreichend mit diesen versorgt sind.

Nach Yang *et al.* 2011 wird für die Produktion von 1 kg Biodiesel aus Mikroalgen 0,71 kg Phosphat und 0,33 kg Stickstoff bei Einsatz von Süßwasser benötigt. Wenn das abgetrennte Wasser wieder verwendet wird, halbiert sich der Bedarf in etwa zu 0,391 kg Phosphat und 0,182 kg Stickstoff pro kg Biodiesel. Bei Nutzung von Salz- oder Abwasser wird der Bedarf an Nährstoffen - mit Ausnahme von Phosphat - vollständig abgedeckt [277]. Der Nährstoff Bedarf pro kg Biodiesel erscheint auf den ersten Blick

200	one one needed der B	001100001110001	
Betriebsstoffe	$\mathrm{EUR/t}$	Quelle	
Medium-Mix	440	[103, 163]	
Wasser			
- Süßwasser	1,7	[271]	
- Abwasser	0	a	
- Meerwasser	0	b	
Nährstoff			
Harnstoff	367,7	[56, 272]	
DAP	399,31	[56, 273]	
Coagulant			
Aluminiumsulfat	155	[104]	
Chitosan	8.745,1	[258]	
Katalysatoren & I	Lösungsmittel		
Kaliumhydroxid	329,4	[104]	
Methanol	400	[254]	
Glycerin	186,5	[274]	
Weitere			
$H_{2, \text{ fossil}}$	2.020^{c}	VW^e	
H _{2, grün}	12.795^{d}	VW^e	
Strom	$12{ m ct/kWh}$	VW^e	

Tabelle 5.7: Kosten der Betriebsmittel

^{*a*} Annahme: Angeschlossen an Kläranlage zur Abwasseraufbereitung.

^b Annahme: Meerwasser kostenlos. Lediglich Kosten für Transport fallen an.

 c Annahmen: Dampfreformierung, ohne Steuern, Gewinnmarge und Transport. Für Erdgaspreis inkl. aller Steuern und Abgaben aus Monitoringbericht der Bun-

desnetzagentur 4,68 $\mathrm{EUR/kWh_{Gas}}$ und Industriestromkundenpreis $12\,\mathrm{ct/kWh}.$

 d Mittelwert von 6,87 - 18,72 $\mathrm{EUR}/\mathrm{kg}_{\mathrm{H}_2}$ durch Elektrolyse.

 e Quelle: interne Berechnungen Konzernforschung VW AG, 2015

sehr hoch, jedoch ist eine gezielte Einbringung der Nährstoffe möglich und diese bleiben - sowohl im geschlossen als auch im offenen Photobioreaktor - im System (Medium und erzeugte Biomasse) erhalten. Dadurch ist eine Rückgewinnung, z.B. aus der Algenbiomasse nach der Ölabtrennung oder eine Weiterverwendung durch erneuten Ersatz des Mediums oder der Verwendung der aufbereiteten Algenbiomasse als Dünger möglich. Bei Pflanzen kann theoretische nur der Teil der Nährstoff zurückgewonnen werden, der in die Pflanzen eingelagert wurde. Da keine gezielte Düngung der Pflanzen auf dem Feld möglich ist, geht ein Teil der Nährstoffe über den Boden und durch Auswaschungen aufgrund von Regen verloren und kann nicht wieder eingesetzt werden. Das Kalkulationsprogramm berücksichtigt bei der Berechnung des Nährstoffeinsatzes das eingesetzte Wasser und erlaubt zudem eine individuelle Anpassung der Werte, falls die Medienzusammensetzung oder die Kosten für das Medium bekannt sind. Wenn der Bedarf an Nährstoffen für das zu betrachtende System nicht bekannt ist, wird der Bedarf aus dem Gewichtsanteil von Phosphor und Stickstoff an der verwendeten Alge berechnet (individuelle Eingabe möglich), wobei 1 Gew.-% P und 7 Gew.-% N automatisch vorgeben sind. Um den stöchiometrischen Bedarf zu decken, wird von einem 1,5-fachen Überschuss im Medium ausgegangen, da sich der Nährstoff im Medium verteilt und nicht vollständig vom Mikroorganismus aufgenommen wird. Für das Kalkulationsprogramm wird des Weiteren angenommen, dass der unverbrauchte Überschuss zu 80% über das Recycling des Wasser zurückgeführt wird und beim Einsatz von Abwasser keine weitere Zugabe von Nährstoffen benötigt wird.

In Abhängigkeit der Zielproduktes und der weiteren Aufbereitungsschritte fallen verschieden Katalysatoren und/oder Lösungsmittel an, z.B. Aluminiumsulfat als Coagulant bei der Abtrennung der Biomasse oder Kaliumhydroxid (KOH) für die Umesterung von Öl zu Biodiesel (siehe auch Tab. 5.7). Eine Auswahl der gängigsten Stoffe ist für die verschiedenen Verfahren im Kalkulationsprogramm hinterlegt.

5.4 Kostenvergleich und Bewertung der Prozesse

Mit dem erstellten Kalkulationsprogramm werden nachfolgend zehn verschiedene Prozesse abgebildet und dabei biogene Kraftstoffe auf Grundlage von Zuckerdicksaft, Getreide und Rapsöl mit der Kraftstoffproduktion über mikrobielle Photosynthese in offenen und geschlossenen Photobioreaktoren verglichen. Für die Kalkulation werden die in Tabelle 5.8 aufgeführten Parameter verwendet.

Annahmen für Zuckerdicksaft, Getreide und Rapsöl

Für die Prozesse der "klassischen" Biokraftstoffe wird als Rohstoff auf Zuckerdicksaft, Getreide und Rapsöl zurückgegriffen. Der Anbauprozess der Rohstoffe wird innerhalb des Kalkulationsprogramms nicht abgebildet und über die Rohstoffkosten berücksichtigt. Auf die Kalkulation des Pflanzenanbaus über das Programm wird verzichtet, da für den Anbau von Zuckerrübe, Getreide und Raps keine "Produktionsanlage" errichtet wird und daher nur Kosten für die Feldpflege, Aussaat sowie Ernte anfallen. Der Anbau der Pflanzen erfolgt zudem in der Regel nicht durch den Kraftstoffproduzenten, sondern wird über Abnahmeverträge geregelt. Da das Kalkulationsprogramm die Kosten für verfahrenstechnische Prozessschritte abbildet, wird der Anbau und die Produktionsrate der terrestrischen Pflanzen nicht abgebildet. Für den Vergleich mit den Prozessen der mikrobiellen Photosynthese in offenen Systemen (Pond) und geschlossenen PBRs wird jedoch die Anbauflächen in Tabelle 5.9 basierend auf gemittelten Hektar-Erträgen für Deutschland angegeben.

Für die hier dargestellte Produktion von Ethanol aus zuckerhaltigen Pflanzen wird Zuckerdicksaft verwendet, da dieser als Zwischenprodukt der Zuckerproduktion anfällt. Zuckerrüben werden in der Regel nicht direkt fermentiert, sondern zunächst für die Zuckerherstellung eingesetzt. Dabei entsteht Zuckerdicksaft als Zwischenprodukt, aus welchem durch Auskristallisierung Zucker gewonnen wird. Der Zuckerdicksaft wird aber auch zur Erzeugung von Ethanol herangezogen, da in der EU eine Zuckerquote gilt, die die Herstellung von Zucker limitiert. Gleichzeitig kommt es jedoch aufgrund hoher Zuckerrübenerträge zu Überproduktion, welche über die Erzeugung von Ethanol wirtschaftlich genutzt werden können. Die anfallende Überproduktion steht damit nicht in direkter Konkurrenz zur Lebensmittelproduktion. In Europa ist daher die Ethanolproduktion aus "Zuckerrüben"-Dicksaft an Zuckerfabriken angegliedert, während in Südamerika - allen voran Brasilien - Zuckerrohr oftmals direkt zu Ethanol verarbeitet wird ohne zuvor Zucker abzutrennen. Des Weiteren kann auch das Nebenprodukt Melasse, welche nach der Kristallisation des Zuckers anfällt und aus der kein weitere Zucker mehr abgetrennt werden kann, für die Verwertung zu Ethanol herangezogen werden.

Annahmen für mikrobielle Photosynthese - Algen und Cyanobakterien

Die Produktionsrate P_G der Algen wird beruhend auf der Gleichung 5.6 unter Verwendung der lokalen mittleren solaren Einstrahlung E_{PE} pro Jahr in W/m² und der photosynthetischen Effizienz η_{PE} (Tab. 3.3) berechnet. Für diesen Weg ist die mittlere jährliche solaren Einstrahlung von 11 Standorten von Nordeuropa (69°65'N Tromsø) bis Südeuropa (37°58'N Athen), sowie einem Standort in Nordafrika (22°78'N) und einem in Brasilien (3°13'S) hinterlegt (Anhang Tab. C.6). Zudem enthält das Kalkulationsprogramm die Möglichkeit alle hinterlegten Standardwerte individuell anzupassen, falls die Werte wie z.B. Wachstumsrate, Ölgehalt oder Produktionsrate bekannt sind bzw. bestimmte Annahmen getroffen werden sollen.

$$P_{G} = \frac{\eta_{PE} * E_{PE}}{H_{u}}$$
(5.6)

Für die direkte Produktion von Ethanol mit Cyanobakterien in geschlossenen PBRs werden die Angaben der Firmen Algenol Biofuels und Joule Unlimited verglichen, weshalb für die Ergebnisse in Tabelle 5.9 die P_G für eine Endkonzentration von 1% Ethanol aus der Flächenvolumen der Anlage in L/ha/a und den Erntezyklen berechnet wird. Das Ziel beider Firmen ist eine kontinuierliche Produktion von Ethanol, daher wird die Abtrennung der Cyanobakterien während der Erntezyklen vernachlässigt. Realistisch ist derzeit jedoch ein regelmäßiger Wechsel der Cyanobakterien zum erneuern der Kultur, da zum einen die Stabilität der genetischen Veränderung derzeit nicht gegeben ist (siehe Kapitel 2.2.5 und 2.2.7) und es zum anderen zu Kontaminationen der Kulturen kommen kann.

Kostenvergleich

In Tabelle 5.9 sind die TCI für die Produktion von ca. 200.000 t_{KS}/a aufgeführt. Der Aufbau des Kalkulationsprogramm erlaubt die Eingabe der Rohstoffmenge und berechnet über die Wirkungsgrade der Umsetzung den erzeugten Output an Kraftstoff. Für die Anlagen zur mikrobiellen Photosynthese ist das Kalkulationsprogramm so angepasst, dass als Input die Anlagenfläche hinterlegt wird, da für den TPC die Größe der Anbaufläche sowie die Produktionsrate der Mikroorganismen ausschlaggebend ist und in der Regel nicht vom Rohstoff CO₂ auf die erzeugte Menge Kraftstoff geschlossen wird. Die Produktionsmenge kann daher sowohl bei den biomassebasierten

Parameter	Wert
Betriebsstunden	$8.000\mathrm{h/a}$
Betriebstage	333 d (91 %)
Abschreibung	15 a
Versicherungssatz	$1\%^a$
Kapitalmarktzins	$5\%^b$
Produktion:	
Produktionsvolumen	ca. $200.000 t_{\rm KS} / a$
Standort	Berlin
CO_2 -Bedarf	stöchiometrisch berechnet ^{a}
CO_2 -Kosten	$50{ m EUR}/{ m t}^b$
Wasser	Süßwasser
Ethanolkonzentration (Ernte)	1%
H ₂ -Quelle	Dampfreformation
H ₂ -Kosten	$2.020\mathrm{EUR/t^{\mathit{c}}}$

Tabelle 5.8: Verwendete Basisparameter für den Vergleich der betrachteten Prozesse

 a Nach Tabelle 5.6. b Annahme für ${\rm CO}_2$ aus Industrieanlagen, nach Tabelle 5.5. c Nach Tabelle 5.7.

Prozessen als auch bei den Prozessen der mikrobiellen Photosynthese nicht direkt vorgegeben werden, sodass eine iterative Annäherung an eine Kraftstoffproduktion von ca. 200.000 t_{KS}/a angewendet wird. Diese Annäherung an die Produktionsmenge muss bei jeder Änderung des Ausgangsstoffes angepasst werden. So erhöht sich z.B. beim Einsatz von Melasse mit einem Zuckergehalt von 42 % im Vergleich zu 64 % beim Zuckerdicksaft der Rohstoffbedarf für die Produktion von ca. 200.000 t Ethanol von 669.000 t_{Zuckerdicksaft} auf 1.019.000 t_{Melasse} während sich die Produktkosten bei angenommen Kosten von 163 EUR/t_{Melasse}¹ auf 0,83 EUR/L_{EtOH} erhöhen (Zuckerdicksaft 0,632 EUR/L_{EtOH}, siehe Tab. 5.11).

Zu beachten ist, dass bei den Produktionskosten die Kosten für Personal prozentual aus dem TPC berechnen sind und daher höher ausfallen können, als in einer realen Anlage, da die zugrunde gelegten Prozentsätze sich auf Angaben für Chemieanlagen beziehen [234]. Für die hier berechneten Anlagen mit Algen und Cyanobakterien für die große Anbauflächen betrachtet werden, sind daher abweichende %-Sätze für Personalkosten anzunehmen. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass bei den auf terrestrischer Biomasse beruhenden Kraftstoffen Kosten für Personal, Gebäude, etc. für die Anbauflächen der Pflanzen nicht berücksichtigt ist, da als Eingangsstoff die geerntete Biomasse dient.

Des Weiteren ist zu beachten, dass in den Kosten für das gekaufte Equipment nicht immer sämtliche Equipmentkosten enthalten sind. Soweit bekannt wurden die Kosten für installiertes Equipment direkt hinterlegt, um die Ungenauigkeit durch einen prozentualen Aufschlag der Installationskosten so gering wie möglich zu halten. Im

¹ Basierend auf Kosten von Zuckerrohr-Melasse [278].

gekauften Equipment sind daher nur die Equipmentkosten enthalten, bei denen die Kosten für die Installation aus den Quellen nicht zu erschließen waren.

Zu beachten ist, dass bei allen Systemen die Kosten für Nebenprodukte vernachlässigt werden, um die erzeugten Kraftstoffe allein auf Grundlage der Kraftstoffproduktion zu vergleichen. Es wird deutlich, dass alle Kraftstoffe über den aktuellen Marktpreisen sowohl von fossilen Kraftstoffen, als auch von Biokraftstoffen wie Bioethanol mit 0,53 EUR/L, RME mit 0,89 EUR/L und HVO mit 0,51 EUR/L liegen [278]. Die klassischen Biokraftstoffe werden über die erzeugten Nebenprodukte wie der Rapspresskuchen aus der Ölmühle, Glycerin aus der Umesterung und die Trockenschlempe (DDGS, engl. für "Destillers Dried Grains with Solubles") aus der Ethanolfabrik finanziert, welche mit 175 EUR/t_{Rapspresskuchen}, 585 EUR/t_{Glycerin} und 198 EUR/t_{DDGS} und aufgrund der anfallenden Mengen zur Querfinanzierung des Kraftstoffes beitragen. Gerade der Rapspresskuchen und DDGS stellen aufgrund ihres hohen Proteingehaltes von bis zu 30 % ein wertvolles und hochwertiges Tierfuttermittel dar. Aus diesem Grund sind Forderungen, dass "neue" biogene Kraftstoffe wie z.B. die aus mikrobieller Photosynthese sich selbst tragen sollen, unverständlich.

Direkte Produktion von Ethanol mit Cyanobakterien

Laut den Daten aus den Tabellen 5.9, 5.10 und 5.11 wird deutlich, dass die Produktion in horizontalen Reaktoren theoretisch günstiger ist als in vertikalen Reaktoren, was aufgrund der höheren Investkosten für die Aufstellung der Reaktoren verständlich ist. In diesem Fall wurde aber für die Produktionsraten auf Firmenangaben zurückgegriffen, die in den realen Systemen nicht durchgängig und stabil zu erreichen sind. So hatte die Firma Algenol Biofuels zunächst horizontale Reaktoren verwendet, ist jedoch u.a. wegen der nicht erreichten Konzentrationen auf vertikale Systeme umgestiegen. Es werden höhere mögliche Konzentrationen u.a. aufgrund der besseren Kontrolle der Licht- und Wärmeeinstrahlung (Vermeidung von Lichtinhibitation durch zu hohe Sonneneinstrahlung zur Mittagszeit) erwartet. Dennoch zeigen die berechneten Werte im Vergleich zu Kraftstoffen basierend auf Algen aus offenen Systemen geringere Kosten, was sich auf die höheren Produktionsraten damit auf geringer Anlagengrößen zurückführen lässt.

Biodiesel und HAO aus Algen

Sowohl die Produktion von Biodiesel aus Algen, als auch das Hydrotreatment von Algenöl zur Erzeugung von HAO zeigen deutlich höhere Kosten, als die Produktion aus Rapsöl. Dies ist auf die höheren Produktionskosten der Algen zurückzuführen und daher nicht weiter überraschend. Der deutlich höhere Bedarf an Algen für die HTL ist dem geschuldet, dass bei der HTL neben Diesel noch weitere Kraftstoffkomponenten wie Naphta¹ produziert werden, was bei der gezeigten Betrachtung als Nebenprodukt

^{1~} Im hier berechneten Fall entsteht ca
. $16\,\%$ Naphta und $84\,\%$ Diesel.

vernachlässigt wurde. Auch bei den anderen Prozessen wurden die Nebenprodukte vernachlässigt. Sie würden die Kostenbilanzen aber positiv beeinflussen. So entsteht bei der Verarbeitung von Getreide zu Ethanol Trockenschlempe (DGDS), welches aufgrund seines hohen Proteingehaltes als Energiefuttermittel verkauft wird. Bei der Umesterung zu Biodiesel entsteht Glycerin, welches weiter verkauft oder wiederum für die Produktion von Kraftstoff in Biogasanalgen eingesetzt werden kann. Auch das erzeugte DGDS und das Glycerin wurde nicht als wertschöpfendes Produkt bei den errechneten Kosten (Tab. 5.10) berücksichtigt.

Auffällig ist bei den Werten aus Tabelle 5.11, dass die Kosten für EUR/t_{OE} für Biodiesel aus Algen in offenen Systemen (Pond) über Umesterung (FAME) und über Hydrierung (HAO) unten den gewählten Bedingungen nahezu identisch sind. Aus Sicht der Qualität ist jedoch zu bemerken, das HAO besser Eigenschaften aufweist als FAME (siehe Tab. 4.2 und Tab. 4.3 im Kapitel 4), was auch durch den höheren Energiegehalt von HVO gegenüber Biodiesel deutlich wird.

Die gerigneren Kosten von Biodiesel aus vertikalen Photobioreaktoren (vPBR) im Vergleich zu offenen Systemen (Pond) ist im wesentlich auf die unter den gewählten Randbedingungen (z.B. 5% PE für vPBR im Vergleich zu 1,5% (siehe Tab. 3.3)) und der daraus berechneten Flächenproduktivität, die deutlich höher ausfällt und dem daraus folgenden geringerem Flächenbedarf (2.300 ha zu 5.750 ha), zurückzuführen.

Biomethan aus terrestrischer Biomasse (Zucker, Getreide und Rapsöl), Algen und Cyanobakterien. Cyanobakterien werden für die **Tabelle 5.9:** Gesamtinvestitionskapital TCI für die Produktion von jeweils ca. 200.000 t/a Bioethanol, Biodiesel, HVO und direkte Produktion horizontaler und vertikaler PBR verwendet, während für HTL und die Hydrierung Algenbiomasse eingesetzt wird.

				Kosten in	1 Mio. EUR					
Kraftstoff		Bioethano				Bio	diesel		чH	0/
Verfahren	Fermen	tation	Rektifik	ation		Umesterung		HTL	Hydri	lerung
			hPBR	vPBR		vPBR	Pond	Pond		Pond
Input	Zuckerdicksaft	Getreide	Cyanobah	cterien	Rapsöl	Algen	Algen	Algen	$\operatorname{Rapsöl}$	Algen
Biomasseinput in tausend t/a	699	732	·	ı	ı	199	'	ı	227	'
Energiegehalt des Produktes in TJ	5.680	5.681	5.671	5.676	7.517	7.488	7.488	7.507	8.800	8.773
Anbaufläche in ha	ca. 2 $Mio.^a$	ca. 5,6 $Mio.^a$	15.800	14.900	318.400^{a}	2.300	5.750	17.500	362.400^{a}	6.550
I. \sum Direkte Kosten (K _{direkt})	16,09	18,95	782,75	581,08	98,03	298,01	1.194, 80	3.201,97	1,86	1.222,36
\overline{E} quipment + Installation + etc.	15,29	18,09	752, 32	550, 63	71,35	247, 79	1.034,02	2.929, 22	1,55	1.077, 15
Gekauftes Equipment ^{b}	0,81	0,81	286, 87	209, 89	27, 23	94,58	394,66	980, 14	0,32	410,86
$Installation^{c}$	0,38	0,32	134, 83	98,65	12,80	44,45	185, 49	460,67	0,15	193,10
$\mathrm{MSR}^{c,d}$	0,29	0,21	103, 27	75,56	9,80	34,05	142,08	352, 85	0,11	147,91
$\operatorname{Rohrleitungen}^{c}$	0,55	0,25	195,07	142,73	18,52	64, 31	268, 37	666, 50	0,22	279, 38
Elektrische Einrichtungen ^c	0,09	0,08	31,56	23,09	3,00	10,40	43,41	107, 82	0,03	45, 19
Gebäude inkl. Ausstattung	0,15	0,32	5,59	5,59	4,90	17,02	29,53	50,10	0,06	26,67
Nebenanlagen	0,57	0,45	21,74	21,75	19,06	29,04	114,85	194,82	0,22	103,72
${ m Infrastruktur}$	0,08	0,10	3,11	3,11	2,72	4,15	16,41	27,83	0,03	14,82
II. \sum Indirekte Kosten	6,35	7,85	308,95	229,35	38,69	117,62	471,59	1.263, 82	0,73	482, 47
Engineering und Überwachung	1,46	2,01	70,96	52,68	8,89	27,02	108, 32	290, 28	0,17	110, 81
Legislativer Aufwand	0,20	0,24	9,83	7,29	1,23	3,74	15,00	40,19	0,02	15, 34
Konstruktion und Montage	1,77	2,12	86,24	64,02	10,80	32, 83	131,64	352,80	0,20	134,68
Unternehmerprovision	0,99	1,18	48,04	35,66	6,02	18, 29	73, 32	196, 49	0,11	75,01
Eventualitäten	1,93	2,30	93,89	69,70	11,76	35,74	143, 31	384,06	0,22	146,62
Fixe Investitionskosten	22,44	26,80	1.091, 71	810,44	136,73	415,63	1.666, 39	4.465, 79	2,59	1.704, 83
Betriebskapital	3,96	4,73	192,65	143,02	24,13	73,35	294,07	788,08	24,79	325,19
Gesamtinvestitionskapital TCI	26,40	31,53	1.284,36	953,46	160,85	488,98	1.960,46	5.253, 87	165, 29	2.167,93
^a Flächenabschätzung für Rohstoffar	ibau beruhend auf	gemittelten Ern	certrägen vor	1 2005-2015	von 7,6 t/ha	für Getreid	e, $1,6 t/ha Re$	apsöl (Ertrag	Rapssaat =	$3.9 \mathrm{t/ha},$
Rapsölanteil ca. 40% [279]) und 3,1 t	/ha Zuckerdicksaf	t (Ertrag Zucker)	ruben = 62,24	c/ha, Zuckei	dicksaftante	il ca. 5 % [28	80]) [281].		I	•
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·							

^b In den Kosten für gekauftes Equipment sind zum Teil nicht alle Equipmentkosten enthalten, da soweit vorhanden die Kosten für installiertes Equipment hinterlegt wurden.

 c Prozentual vom gekauften Equipment be
erechnet, daher nicht näher betrachtet. d MSR = Mess-, Steuer- und Regelung
stechnik.

3ioethanol,	
en TPC für die Produktion von jeweils ca. 200.000 t/a I	Getreide und Rapsöl), Algen und Cyanobakterien.
Produktionskoste	(Zuckerdicksaft,
Tabelle 5.10: Zusammensetzung der gesamten]	Biodiesel und HVO aus terrestrischer Biomasse

Biochtanol Biocht						Kosten in N	Mio. EUR	-			Ç
Fermentation Rektifikation Unssterung HTL Hydrierung T_{20} hPBR VPBR POId POId POId POId T_{10} hPBR VPBR POBR POBR POId POId T_{10} $138, 27$ $138, 27$ $138, 27$ $138, 25, 57$ $134, 73$ $370, 75$ $628, 44$ $188, 560$ $179, 89$ $724, 04$ $101, 19$ $86, 73$ $24, 15$ $110, 43$ $37, 75$ $47, 19^{b}$ $1134, 72$ 1560 $537, 5^{b}$ $13, 88$ $25, 57$ $124, 22$ $121, 20$ $213, 10, 48$ $148, 73$ $370, 75$ $628, 440, 186$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $530, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $540, 96$ $140, 78$ $528, 60$ $140, 78$ $528, 60$ $140, 78$ $528, 72$ 1	toff		Bioethan	ol			Bic	odiesel		H	VO
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	nen	Fermenta	tion	Rektifi	kation		Umesterung	ഖ	HTL	Hydr	ierung
ZuckerdicksaftGetreideCyanobakterienRapsölAlgenAlgenAlgenRapsölAlgen138.27136.86 $277,33$ 387,07148.73 $377,75$ $628,44$ 1.885,60 $179,89$ $724,04$ 101.1986,73 $241,15$ $241,15$ $110,43$ $37,75$ $628,44$ $1.885,60$ $179,89$ $724,04$ 138.27 $124,22$ $124,22$ $124,22$ $124,22$ $110,43$ $8,31$ $116,49$ $5,02$ $9,06$ $0,56$ $0,67$ $27,29$ $20,26$ $3,42$ $10,39$ $41,66$ $111,64$ $0,06$ $42,62$ $17,53$ $17,44$ $62,52$ $71,20$ $3,10$ $721,29$ $360,34$ $24,62$ $440,78$ $2,66$ $6,07$ $123,99$ $360,34$ $24,62$ $140,78$ $1,753$ $1,744$ $62,52$ $71,22$ $3,10$ $5,02$ $9,06$ $2,635$ $5,712$ $3,10$ $10,39$ $360,34$ $24,62$ $14,68$ $1,766$ $2,10$ $1,746$ $30,770$ $350,26$ $11,02$ $144,53$ $1,766$ $2,10$ $10,72$ $32,60$ $13,070$ $35,02$ $9,06$ $1,766$ $2,10$ $10,72$ $32,760$ $13,70$ $244,56$ $262,69$ $1,766$ $2,21$ $10,72$ $33,070$ $35,026$ $114,53$ $2,636$ $6,77$ $1,276$ $22,4$ $12,66$ $12,66$ $14,56$ $1,766$ $0,20$ $0,00$ $0,00$ $0,00$ $0,00$ $0,00$				hPBR	vPBR		vPBR	Pond	Pond		Pond
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	put Z	uckerdicksaft	Getreide	Cyanoba	akterien	Rapsöl	Algen	Algen	Algen	$\operatorname{Rapsöl}$	Algen
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		138, 27	136,86	277,33	383,90	148,73	370, 75	628,44	1.885,60	179, 89	724,04
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		101, 19	86,73	24,15 ^b	24,17 ^b	110,43	$37,75$ b	$47,19^{-b}$	$143,61$ b	125,69	$53,75$ b
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		13,88	25,57	124, 22	121,59	8,31	107, 81	387,91	1.184,72	18,56	450,96
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		0,89	2,25	27, 21	133,08	0,46	142, 48	4,01	16,49	5,02	9,06
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		0,56	0,67	27, 29	20,26	3,42	10, 39	41,66	111,64	0,06	42,62
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		17,53	17,44	62,52	71,20	21,04	60,72	123,99	360, 34	24,62	140,78
$ \begin{vmatrix} - & -1,59 & -1,59 & -1,59 & -1,59 & -1,50 & -5,68 & 6,47 & -1,91 & 5,52 & -1,1,27 & -32,76 & -2,24 & -1,2,80 \\ 1,76 & 2,10 & 85,62 & 63,56 & -1,27,45 & -1,27,67 & -1,9,34 & -2,87,02 \\ 1,32 & 1,58 & 64,22 & 47,67 & 8,04 & 24,45 & 98,02 & 262,69 & 8,26 & 108,40 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,22 & 0,27 & 0,27 & 10,92 & 8,10 & 1,37 & 4,16 & 16,66 & 44,66 & 0,03 & 17,05 \\ 0,20 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 & 0,00 \\ 0,00 & 0$		2,63	2,62	6,25	7,12	3,16	6,07	12,40	36,03	3,69	14,08
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		1,59	1,59	5,68	6,47	1,91	5,52	11,27	32,76	2,24	12,80
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	 	-3.53	$-\frac{-4}{4,21}$	$\overline{171,68}$	$-1\overline{2}7,4\overline{5}$	$\overline{}^{-}$ $\overline{}_{21,50}^{-}$	$-65,36^{-1}$	$\overline{262,05}^{-}$	$-702,27^{-1}$	$^{-}$ $^{-}_{19,34}$ $^{-}$ $^{-}_{-}$	$-2\overline{87},0\overline{2}$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		1,76	2,10	85,62	63,56	10,72	32,60	130,70	350, 26	11,02	144,53
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		1,32	1,58	64, 22	47,67	8,04	24, 45	98,02	262,69	8,26	108,40
$ \begin{vmatrix} 0.22 & 0.27 & 0.02 & 0.02 & 0.03 & 0.00$		0,22	0,27	10,92	8,10	1,37	4,16	16,66	44,66	0,03	17,05
$ \begin{vmatrix} - & -0,00 & 0,00 &$		0,22	0,27	10,92	8,10	1,37	4,16	16,66	44,66	0,03	17,05
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	 	-7.97	-7,93	-28, 42	$-\overline{32,36}$	$^{-9,56}$	$\overline{27,60}$	-56,36	$-\overline{163,79}^{-}$	$-\overline{11,19}$ $-$	$-\overline{63.99}$
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	-	9,56	9,51	90,94	103,56	11,48	88,33	180,35	524, 13	13, 43	204,77
$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		6,37	6,34	22,73	25,89	7,65	22,08	45,09	131,03	8,95	51, 19
1,59 1,59 28,42 32,36 1,91 27,60 56,36 163,79 2,24 63,99 1 159,32 158,51 568,37 647,27 191,27 552,04 1.127,20 3.275,78 223,85 1.279,83		1,59	1,59	39,79	45, 31	1,91	38,64	78,90	229,30	2,24	89,59
$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		1,59	1,59	28,42	32, 36	1,91	27,60	56, 36	163,79	2,24	63,99
	G	159, 32	158,51	568,37	647, 27	191,27	552,04	1.127, 20	3.275,78	223,85	1.279, 83

⁻⁻ Die Nosten um ronstont, betriebsston und Energieträger werden aus der eingesetzten Menge und aktuellen Marktpreisen direkt berechnet, wanrend du auf den Investitionskosten beruhen (siehe Tab. 5.9). ^b Für Algen und Cyanobakterien bestehen die Rohstoffkosten aus den Kosten für CO₂. Nährstoffe und Medium werden unter Betriebsstoffen behandelt.

$0,89{ m EUR}/{ m L}$ [2	= OVH hud $HVO =$	$0,51\mathrm{EUR}/\mathrm{I}$	Ŀ		I					
Kraftstoff		Bioetha	lon			Biod	liesel		ΛH	0/
Verfahren	Fermenta	ation	Rektifi	kation		Umesterung		HTL	Hydri	erung
			hPBR	vPBR		vPBR	Pond	Pond		Pond
Input	Zuckerdicksaft	$\operatorname{Getreide}$	Cyanobs	akterien	$\operatorname{Rapsöl}$	Algen	Algen	Algen	$\operatorname{Rapsöl}$	Algen
Kosten:										
EUR/t	796,563	792, 376	2.846,257	3.238,469	956,408	2.771,081	5.658, 223	16.403,851	1.119,311	6.418,958
EUR/kg	0,797	0,792	2,846	3,238	0,956	2,771	5,658	16,404	1,119	6,419
EUR/Nm^3	632,471	629, 147	2.259,928	2.571,344	822,511	2.459,334	4.866,072	14.107, 312	873,062	5.006, 787
EUR/kWh	0,101	0,100	0,361	0,411	0,076	0,265	0,449	1,302	0,092	0,525
EUR/l	0,632	0,629	2,260	2,571	0,823	2,459	4,866	14,107	0,873	5,007
${ m EUR}/{ m l_{Beznin, \ddot{a}qu}}$	0,884	0,879	3,158	3,594	0,777	2,323	4,597	13,326	0,802	4,597

3iodiesel (RME) =	
r Markt preis von Ethanol $=0.53{\rm EUR/L},1$	
6.11: Kosten des betrachteten Kraftstoffes; Aktueller L [278] und HVO = 0.51 EUR/L	
Tabelle 5.0.89 EUR/J	

6.107,930Benzin, äqu = Benzin äquivalent; OE = Öleinheit bzw. Öläquivalent (engl. Oil Equivalent). OE (bzw. OE) steht für die bei der Verbrennung von 1 kg (bzw. 1 t) Erdöl freiwerdende Energie. 1.174,313EUR/toE

Variation der Parameter

Bei den in Tabelle 5.10 aufgeführten Werten ist zu berücksichtigen, dass diese sich prozentual aus den beiden Punkten "Rohstoff" und "Betriebsstoffe" berechnen, da diese die einzigen Daten sind, die sich direkt über die Auswahl der Rohstoffe und der gewählten Prozesspfade ergeben. Alle anderen Kostenbestandteile des TPC werden über übliche Prozentwerte für Chemieanlagen ermittelt, wobei die vorgegebenen "üblichen" Werte für jeden Punkt individuell angepasst werden können wenn dies gewünscht ist oder genaue Kosten bekannt sind. Dies ist insbesondere wichtig, wenn zwischen neuen und "alten" Produkten unterschieden wird, da z.B. die allgemeinen Kosten wie Vertrieb & Marketing sowie Forschung & Entwicklung für bekannte Produkte geringer ausfallen als bei neuen Produkten, für die beispielsweise neue Vertriebswege erschlossen werden müssen.

Nachfolgend werden aufgrund der Berechnung des TPCs die Kosten für den Rohstoff CO_2 und das Medium (Süßwasser vs. Abwasser) und den Standort für die Produktion der Algenkraftstoffe variiert. Tabelle 5.12 zeigt, dass die Auswirkungen bei Veränderung der Kosten des Rohstoffes und der Betriebsstoffe je nach Einsatzmenge mehr oder weniger stark ausfallen. So sind die Auswirkung einer Veränderung der Wasserkosten aufgrund der höheren Einsatzmenge wesentlich deutlicher als die Veränderung der CO_2 -Kosten, obwohl CO_2 als Rohstoff eingesetzt wird. Es wird deutlich, dass bei der Produktion von Kraftstoffen aus mikrobieller Photosynthese die CO_2 -Kosten einen wesentlich geringeren Einfluss aufweisen als das Medium. Damit sollte eine kostengünstige Wasserversorgung der Anlage eine wesentlich größere Rolle bei der Auswahl des Standortes spielen, als die Versorgung mit CO_2 .

Selbst eine Reduzierung der CO₂-Kosten von 50 EUR/t zu 0 EUR/t bewirkt nur eine Kostensenkung von 5 - 7 %, während die Annahme das Abwasser kostenlos zur Verfügung steht die Produktionskosten um mehr als 50 % senken würde. Dabei ist die Annahme einer kostenlosen Versorgung sowohl von CO₂ als auch von Abwasser nicht realistisch, da Kosten für die Bereitstellung (Pumpen, Aufbereitung, etc.) anfallen (siehe Abschnitt 5.3.1 für CO₂), womit im Fall der Ergebnisse von Tabelle 5.12 keine realistischen Senkungen gezeigt werden. Viele Firmen geben aber oftmals diese unrealistische Kosten gerade für die Versorgung mit CO₂ als auch von Wasser an, um ihrer Kosten zu senken.

Vergleich mit Kosten aus der Literatur

In den letzten Jahren wurden verschiedene Studien und Artikel im Bezug auf die Kosten von Kraftstoffen beruhend auf Algen und anderen Mikroorganismen veröffentlicht, wobei die Zahlen stark auseinander gehen und von verschiedenen Annahmen abhängen. Dabei ist auch darauf zu achten, welches Produkt erzeugt wird, bevor die Kosten und Energiebilanzen verglichen werden. Für alle Produkte finden sich jedoch stark schwankende Preise in der Literatur, z.B. für Algenbiomasse um die 2,64 - 5,96 EUR/kg [37, 103, 187, 282], für Lipide um die 0,49 - 2,65 EUR/gal bzw. 0,13 - 0,70 EUR/L [25, 37, 53, 56, 283] und für Kraftstoffe wie Biogas und Öl zeigt

	Wasse	rquelle		CO ₂ -Kosten
	Frischwasser	Abwasser	$50\mathrm{EUR/t}$	Kostenlos
	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L_{KS}}$	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L}_\mathrm{KS}$	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L_{KS}}$	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L_{KS}}$
Algen HTL	14,11	$6,\!56$	14,11	13,17
Algen HVO	5,01	$2,\!44$	5,01	4,69
Algen Umest.	4,87	$2,\!38$	$4,\!87$	4,56
hPBR (EtOH)	2,26	$k.A.^a$	$2,\!11$	$1,\!84$
vPBR (EtOH)	2,57	$k.A.^a$	$2,\!57$	$2,\!43$
		Star	$ndortwechsel^{b}$	
	Berlin	Anbaufläche	Madrid	Anbaufläche
	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L_{KS}}$	ha	$\mathrm{EUR}/\mathrm{L_{KS}}$	ha
Algen HTL	14,11	17.500	$9,\!66$	$10.950\mathrm{ha}$
Algen HVO	5,01	6.550	$3,\!47$	$4.100\mathrm{ha}$
Algen Umest.	4,87	5.750	$3,\!37$	$3.600\mathrm{ha}$

Tabelle 5.12: Parametervariation der Kostenkalkulation für Kraftstoffe aus mikrobieller

 Photosynthese

^aZur Verringerung des Kontaminationsrisikos wird kein Abwasser eingesetzt.

beispielsweise die Studie von Lunquist *et al.* von 2010 unter Betrachtung verschiedener Produktionspfade und unter konservativen Annahmen eine Preisspanne von 0,18 -1,66 EUR/L (28 bis 332/bbl^1 auf, aber auch Preise zwischen 1,91 - 6,53 EUR/L für HAO [56, 247] werden angegeben. Die geringsten Kosten lassen sich dabei erzielen, wenn Biokraftstoffe (Öl und Biogas) als Nebenprodukt der Abwasseraufreinigung produziert werden, während bei der Produktion mit Fokus auf den Kraftstoff wesentlich höhere Kosten entstehen [283]. Deutlich wird, dass die Produktion auch unter konservativen Annahmen durchaus wirtschaftlich sein kann, wenn die Bedingungen stimmen, wobei insbesondere der Flächenbedarf in der Nähe von Kläranlagen sowie die Versorgung mit kostengünstigen CO₂ problematisch und damit limitierend für eine Großproduktion ist.

Des Weiteren hat die Art des Photobioreaktors in Form von offenen oder geschlossenen Systemen große Auswirkungen auf die Kosten und muss daher berücksichtigt werde. Dies zeigt u.a. die techno-ökonomische Analyse basierend auf Daten verschiedener Pilotprojekten von Darzins *et al.* (2010), welche für die Produktion von Algenölen auf Kosten zwischen 0,61 EUR/L (0,75 L) für offene Systeme und 4,74 EUR/L (5,80 L) für geschlossene PBR kommt [284].

Auch Abschätzungen für die Investitionskosten für Algenanlagen pro ha schwanken sehr stark und sind stets unter der Größe der betrachteten Gesamtanalgen zu sehen, da die Kosten pro ha mit Zunahme der Anlagengröße sinken und dies unabhängig von der Form der Reaktoren. Dies zeigt u.a. auch eine Studie von Norsker *et al.* von 2010, in der die Produktionskosten von Algenbiomasse für ein offenes System (Raceway

¹ Wechselkurs vom Oktober 2010; relative Preissteigerung von 8,69 % von 2010 zu 2017; Umrechnung: 1 bbl = 158,987 L.

Pond), einen turbularen PBR und einen FPR für Anlagen in der Größe von 1 ha (Produktionskosten: 17,72 EUR/kg TM, 9,90 EUR/kg TM, 1.049 EUR/kg TM) und von 100 ha (Produktionskosten: 4,95 EUR/kg TM, 4,15 EUR/kg TM, 5,96 EUR/kg TM) berechnet sind [103, 285], wobei die Haltbarkeit der turbularen PBR und der FPR mit einem Jahr angegeben sind¹. Erkennbar sind die stark schwankenden Ergebnisse sowohl in den selben Produktionssystemen als auch zwischen offenen und geschlossenen Systemen. Unterschiedliche Annahmen und Prozesse führen zu großen Schwankungen in den berechneten Preisen. Zudem muss auch die Haltbarkeit der Reaktoren bei langfristigen Kalkulationen berücksichtigt werden. Gerade bei aus Plastikbeuteln bestehenden PBRs wird eine wesentlich geringere Haltbarkeit angesetzt, die die Kosten für die Anlage über die Betriebszeit stark erhöhen kann. Bei der Wahl der Abschreibedauer muss damit auch die geringere Haltbarkeit und damit die frühere Erneuerung bestimmter Anlagenteile beachtet werden.

Beim Vergleich der Kosten muss auch das Zielprodukt und damit die unterschiedlichen Downstreamprozesse, die Produktionsraten, der Anlagenmaßstab sowie die eingesetzten Betriebsstoffe berücksichtigt werden. Auffällig ist, dass beim direkten Vergleich von offenen und geschlossenen Systemen oftmals die geschlossenen Systeme schlechter ausfallen als offene Systeme [56, 247], es jedoch auch Berechnungen gibt, die das Gegenteil aufzeigen [37, 103]. Allgemein wird davon ausgegangen, dass aufgrund der höheren zu erreichenden Konzentrationen der Algen im Medium und die besser zu kontrollierenden Prozessbedingungen geschlossene Systeme ähnliche bis bessere Ergebnisse als offene Systeme erzielen können, da die Abtrennung der Produkte aus dem Medium mit Zunahme der Konzentration erheblich günstiger ausfallen. Dies hängt jedoch vom gewählten Produkt (Ethanol, biogener Diesel, HVO) und dem Standort der Anlage ab. Gerade bei der direkten Produktion von Ethanol hat die erzielte Konzentration in den Photobioreaktoren einen erheblichen Einfluss auf die Kosten, während der Standort aufgrund des wesentlich höheren Kühlbedarfen in heißen Regionen einen erheblichen Beitrag zu den Betriebskosten hat (sei es durch die benötigten Energie für das Kühlsystem oder durch den Wasserbedarf für das Kühlsystem oder im Fall von offenen Systemen zum Ausgleich des verdunsteten Wassers). Die in Tabelle 5.11 und 5.12 berechneten Kosten bewegen sich in ähnlichen Preisspannen wie die zuvor genannten Studien, machen jedoch die Abhängigkeit der Produktkosten von den getroffenen Annahmen und den hinterlegten Prozessschritten deutlich und wie wichtig es für die Bewertung von veröffentlichten Kosten ist, die hinterlegten Annahmen genau zu betrachten und zu hinterfragen. Auch Annahmen in Bezug auf Lebensdauer, Art und Dauer der Abschreibung, Finanzierungsart, Steuern und Versicherungen spielen eine große Rolle bei der Wirtschaftlichkeit von Anlagen. Die Forschungen konzentrieren sich derzeit auf die Erhöhung der Ernteerträge, entweder durch die Verbesserung der Mikroorganismen oder durch die Optimierung der

Investitonskosten beruhend auf [103] ergeben sich bei einer Anlagengröße von 1 ha für 2017 zu ca. 64.450 EUR/ha (Raceway Pond), ca. 71.950 EUR/ha (PBR) und ca. 103.720 EUR/ha (FPR). Für eine 100 ha Anlage sinken die Kosten pro ha auf ca. 35.340 EUR/ha, ca. 43.780 EUR/ha, ca. 69.160 EUR/ha.

Reaktoren, wodurch die Produktionskosten weiter gesenkt werden können. Es wird angenommen, dass Algen eine ähnliche Entwicklung des Ernteertrags aufweisen werden wie die klassischen Agrarpflanzen über die letzten 50 Jahre, in denen zum Beispiel die Maisproduktion um nahezu 400 % gestiegen ist. Es erscheint nachvollziehbar, dass auch die Ausbeute der Algen eine ähnliche Entwicklung unterlaufen werden, besonders wenn der heutige Einfluss der Biotechnologie und der Gentechnik berücksichtigt wird. Allgemein wird aufgrund dieser Annahmen von einer Verdopplung der Ausbeute in den nächsten 10 Jahren ausgegangen und zudem erscheint, unter Vernachlässigung anderer eventuell bahnbrechender Entwicklungen in den Bereichen Verfahrensentwicklung und Downstreamprozesss, die als eher unrealistisch gesehen werden, eine Senkung der Kosten für Algenöl auf die Hälfte des heutigen Werts und somit derzeitigen Rohölpreises von ca. 76 EUR/bbl bzw. 0,48 EUR/L (100/bbl) innerhalb der nächsten Dekade als realistisch [286].

5.5 Flächenpotential

Einen weiteren Einfluss auf die ökonomische Bewertung einer Anlage hat der gewählte Standort. Zum einen zählen dazu einfache Faktoren wie die Produktionskosten in einzelnen Ländern wie Lohnkosten, Sicherheitsanforderungen und Betriebskosten. Beispielsweise fallen die Lohnkosten in Westeuropa deutlich höher aus als in Osteuropa oder Asien und sind mit einer der Gründe dafür, das viele mittel- und westeuropäische Firmen ihre Produktion verlegen bzw. verlegt haben. Zum anderen muss im Fall von Anlagen für phototrophe Mikroorganismen der globale Produktionsstandorte in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren gewählt werden, um eine optimale Produktion zu gewährleisten. Trotz der robusten Art von Mikroorganismen und ihrer Verbreitung selbst in extremsten Standorten auf der Erde¹, sind für eine ökonomische Produktion und hohe Produktivität verschiedene Faktoren von Bedeutung. Tabelle 5.13 zeigt eine Auswahl der Faktoren, die bei der Wahl eines Standortes für die Zucht von phototrophe Mikroorganismen berücksichtigt werden müssen.

Darüber hinaus entfallen weitere Gebiete für mögliche Anlagen aufgrund von geschützten Gebieten, Agrarland (zur Vermeidung von Nahrungsmittelkonkurrenz), Land mit hohen Biomassekonzentrationen und hoher Biodiversität zur Einhaltung der EU Richtlinie über erneuerbare Energien [1]. Darunter Fallen u.a. Wälder, Feuchtbiotope, Weiden, Wiesen und Flächen, die anderweitig genutzten werden².

Auf Grundlage dieser zuletzt genannten Parameter hat Skarka 2012 das Potential für Standorte innerhalb Europas bestimmt, wobei nur steinige und kaum bewachsene

¹ Beispiel: Thermophile Mikroorganismen kommen in einem Lebensraum mit Temperaturen von 45 - 80 °C (heiße Quellen und Geysire) vor. Hyperthermophile Lebewesen leben sogar bei Temperaturen weit über 80 °C wie sie an Schwarzen Rauchern (engl. Black Smoker) in der Tiefsee auftreten.

² Flächenauswahl bspw. über Daten auf dem CORINE 2006 Landnutzungsraster [287].

Kriterium	Erläuterung
Lichteinstrahlung	Mittlerer Einstrahlungsbereich. Zu geringe Einstrahlung vermindert
(Abb. 5.3)	das Wachstum, zu hohe Einstrahlung kann Organismus schädigen und
	führt zu hohen Wasserbedarfen (Verdunstung in offenen Systemen)
	oder zu hohem Kühlbedarf (Aufheizung geschlossener Systeme).
Temperatur	Einhaltung des Temperaturbereiches des gewählten Organismus.
	Berücksichtigung des möglichen Kühlbedarfs bei höheren Umgebung-
	stemperaturen.
Wasserverfügbarkeit	Ausreichend Wasser in der Umgebung
	Ansonsten hohe Energiebedarf und Kosten für die Anlieferung.
Höhenlage	Anlagenniveau im Vergleich zum Niveau der Wasserquelle.
	Senkung der benötigten Pumpenergie zur Förderung des Wassers.
Neigung	Open Ponds:
	Maximale Neigung von ca. 5 $\%$ aufgrund der Kosten für Einebnung
	und Vorbereitung der Fläche.
	PBR:
	Höherer Wert möglich, da ein Teil der Neigung durch die Aufstellung
	der PBR-Gestelle abgefangen wird. Für Zugänglichkeit der Anlage,
	wird eine maximale Neigung von 8% festgelegt [288, 289].
Lage	Transportwege für benötigte Betriebsmitteln z.B. CO_2 :
	Vermeidung von zu hohen Energie- und Anlieferungskosten.
	Entfernung zum Verbraucher:
	Vermeidung von hohen Transportkosten ^a

 Tabelle 5.13:
 Standortkriterien f
 ür den Bau von Anlagen zur Produktion von phototrophen Mikroorganismen

^a Die Hochplateaus der Anden in Südamerika stellen sehr gute Bedingungen aufgrund der stabilen Umgebungsbedingungen für die Aufstellung von Algenanlagen dar, sind aber schwer zugänglich und erfordern lange Transportwege für Betriebsmittel sowie die Produkte. Daher ist eine wirtschaftliche Herstellung nicht gegeben.

Gebiete zur Aufstellung der Anlagen übrig blieben. Für diese lässt sich die Biomasseausbeute nach Gleichung 5.7 in Abhängigkeit von Temperatur und Sonnen-Einstrahlung berechnen (Tab. 5.14) [288].

$$Y = \frac{PE}{H_s} \cdot \sum_{m=1}^{12} \left(\prod_T I_{T,m} \cdot G_m \right)$$
(5.7)



Abbildung 5.3: Globale Standorte nach Lichteinstrahlung; gelb: mittlere Lichteinstrahlung > 200 W/m^2 ; orange: Lichteinstrahlung bis zu 300 W/m^2

Mit der Ausbeute Y in kg/m²/a, dem Brennwert¹ der Biomasse H_s in MJ/kg, dem monatlichen Temperaturindikator $I_{T,m}$ ($\in 0; 1$) und der monatlichen globalen Einstrahlung G_m in MJ/m². Im Fall des monatlichen Temperaturindikators $I_{T,m}$ steht 1 für einen geeigneten und 0 für einen ungeeigneten Monat. Für die Bestimmung der monatlichen Temperaturindikatoren werden folgenden Annahmen getroffen:

- Die monatliche Durchschnittstemperatur darf nicht kleiner als 10 °C und nicht höher als 35 °C sein.
- Das Temperaturminimum darf an nicht mehr als 5 Tagen unter 0 °C fallen.
- Das Temperaturmaximum darf an nicht mehr als 5 Tagen über 45 °C liegen.
- Die Temperatur differenz eines Tages darf - an mehr als 10 Tagen - nicht mehr als 20 °C betragen.

Als Quelle für die Temperaturdaten wird die E-OBS Datenbank [290] herangezogen und für die globale Einstrahlung die Daten des PVGIS Projektes [291].

Zu beachten ist bei der Analyse von Skarkar (2012), dass nur die frei zur Verfügung stehenden Flächen betrachtet wurden und diese aufgrund der Einschränkungen aus felsigen und unfruchtbaren Böden bestehen [288]. Vernachlässigt wurde in dieser Berechnung jedoch die Lage der Standorte in Bezug zu vorhandenen Infrastrukturen und Nähe zu Betriebsmitteln wie Wasser, CO_2 und Nährstoffen. Durch Einschränkung

¹ Der Brennwert - früher auch oberer Heizwert (H_o) genannt - gibt die chemisch gebundene Energie an, welche bei der vollständigen Verbrennung inklusive der Kondensationsenthalpie, die aufgrund der Kondensation der im Abgas enthalten Flüssigkeiten bei einer anschließenden Abkühlung auf 25 °C entsteht, freigesetzt wird. Daher fällt der Brennwert höher als der Heizwert H_i aus, bei welchem davon ausgegangen wird, dass die Flüssigkeiten nicht kondensieren.

	Verfügbar					
	Flächen-	abzüglich	glich abzüglich		Ausbeute	
	nutzung	Neigung	Neigung geschützte Gebiete		gesamt	
Land	$\rm km^2$	$\rm km^2$	km^2	t/ha/a	kt/a	
Spanien	11.284	3.182	2.679	126	33.867	
Schweden	10.524	3.568	2.263	22	3.092	
Italien	8.583	373	255	102	2.438	
Portugal	1.240	288	185	109	2.016	
Großbritannien	4.002	747	386	35	1.352	
Frankreich	8.408	322	145	88	1.268	
Griechenland	1.991	158	127	104	1.203	
Zypern	141	84	75	149	1.109	
Irland	340	116	99	60	587	
Deutschland	495	201	97	60	581	
EU-27	54.926	10.136	6.655	78	49.171	

 Tabelle 5.14:
 Potential der Landflächen innerhalb der EU und mögliche Biomasseausbeuten nach [288]

einer maximalen Entfernung zu bestimmten Quellen - allen voran Wasser und CO_2 - würde sich die von Skarka (2012) berechneten Flächen verringern.

Eine weitere Studie, die sich unter anderem mit der möglichen Lage von Algenanlagen in Europa auseinandersetzt, ist die Studie der European Commission DG Energy (nachfolgenden EU Commission)¹ von 2015 [292]. In dieser wurden neben der Lichteinstrahlung und Temperatur an verschiedenen Standorten unter anderem auch die Lage zur Wasserquelle (Höhe und Entfernung), die zur Verfügung stehende, freie Fläche und deren Neigung berücksichtigt². In Tabelle 5.15 sind alle verwendeten Standortkriterien und ihre Grenzwerte aufgeführt. Die so identifizierten Standorte werden in einem nächsten Schritt auf ihr Potential bewertet und in drei Potentialklassen (gering, mittel und hoch) unterteilt, wobei diese Analyse sowohl für geschlossene als auch offene Systeme mit unterschiedlichen Wasserquellen (Salz-, Süß- und Abwasser) durchgeführt wurde. Die Einteilung erfolgt auf Grundlage von vier Indikatoren, welche ebenfalls in Tabelle 5.15 inklusive ihrer Grenzwerte aufgeführt sind. Abbildung 5.4 zeigt beispielhaft die Einteilung der ermittelten Flächen für offene und geschlossene Systeme bei Einsatz von Abwasser.

Abbildung 5.4 zeigt, dass nach den gewählten Kriterien nur Standorte im südlichen Mittelmeerraum bzw. überwiegend in Spanien und Italien vorhanden sind. In Tabelle 5.16 sind die Ergebnisse für die neun betrachteten Fälle in Form der Anzahl der Bauplätze ($\geq 2 \text{ km}^2$) und gesamten Fläche aufgeführt. Dabei ist zu beachten, dass in den unterschiedlichen Fällen die gleichen Bauplätze aufgeführt sein können, womit die

¹ Titel: Algae Bioenergy Siting, Commercial Deployment and Development Analysis.

² Flächenauswahl beruhend auf den öffentlich zugänglichen Daten des CORINE Landnutzungsraster [287].

Kriterium	
Lufttemperatur	$\geq 15 ^{\circ}\mathrm{C}$ Jahresmittel ^a
Sonneneinstrahlung	$\geq 1.500\mathrm{kWh/m^2/a^b}$
Erhebung	$\leq 100\mathrm{m}$ über Wasserquelle
Neigung	$\leq 2\%$ (Open Pond)
	$\leq 5\%$ (Photobioreaktor)
Fläche	$\geq 2 \mathrm{km}^2$; Ausschluss geschützter Gebiete
Verdunstung	$\leq 1.000\mathrm{mm/a}$ für offene Systeme
Niederschlag	$\leq 600\mathrm{mm/a}$ für offene Systeme
Wasserquelle	$\leq 1\mathrm{km}$
	$\leq 5{\rm km}$ zu urbanen Gebieten beim Einsatz von
	Abwasser
Unterteilung in Potential	klassen:
Indikatoren	Grenzwerte
Nähe Industrieanlagen	$\leq 5\mathrm{km}$
Nähe zum Straßennetz	$\leq 0.5{ m km}$
Anteil an Agrarland	max. 30 % der Fläche
Ökonomischer Index	5 sozial-ökonomische Werte ^{c}

 Tabelle 5.15:
 Standortauswahlkriterien und Indikatoren für Potentialklassenbewertung nach [292]

^a Jahresmittelwert von Rom 15,5 °C. ^b München: 1.149 kWh/m²/a; Rom: 1.529 kWh/m²/a. ^c (1) Bevölkerungsdichte; (2) Anteil an Industrie, kommerzielle und Transport-Einheiten; (3) Zugänglichkeit von Straßen; (4) Bruttowertschöpfung; (5) Bevölkerungsanteil mit höherem Bildungsabschluss.

Flächen der einzelnen Fälle nicht zusammengerechnet werden dürfen. Zu erkennen ist, dass zum einen die geschlossenen Systeme immer ein höheres Flächenpotential bieten und das sowohl bei offenen Systemen als auch bei geschlossenen Systemen der Einsatz von Abwasser mit 5,31 Mio. ha (Open Pond) und 10,34 Mio. ha (PBR) die größten Flächen ergibt. Diese Flächen entsprächen zum Vergleich knapp 11% (Open Pond) bzw. 21 % (PBR) der gesamt Fläche von Spanien (50,5 Mio. ha). Die durchschnittlich Größe der zusammenhängenden Flächen beträgt dabei 52.8 km^2 (5.280 ha), wobei Flächen zwischen 2 und $11.200 \,\mathrm{km^2}$ aufgeführt werden. Zusätzlich ist in Tabelle 5.16 das Ergebnisse für die EU-27 von Skarka (2012) unter Ausschluss von geschützten Fläche mit $6.655 \,\mathrm{km^2}$ (0,6655 Mio. ha) aufgeführt (siehe auch Tab. 5.14) [288]. Auffällig ist, dass der Wert von Skarka (2012) trotz Betrachtung der gesamten EU nur im unteren Bereich der anderen Flächen liegt. Dieser Unterschied kann an abweichenden Daten und Annahmen liegen, wobei zu beachten ist, dass bei der Studie der EU Commission auch der Einsatz von bis zu 30 % Agrarland an der Gesamtfläche der Anlage zugelassen wurde, wodurch bei Ausschluss dieser Flächen die ermittelte Fläche geringer ausfallen wird. Des Weiteren wird darauf hingewiesen, dass nur Flächenpotentiale ermittelt wurden und aufgrund der verwendeten Daten keine Garantie auf Genauigkeit auf lokaler Ebene gegeben werden kann. Dies meint, dass die berechneten Fläche eventuell schon anderweitig genutzt werden oder bebaut sind und Analysen auf lokaler Ebene



(a) Offene Systeme (Open Pond)



(b) Geschlossene Systeme (PBR)

Abbildung 5.4: Potentialkarte für offene (a) und geschlossene (b) Algenanlagen unter Einsatz von Abwasser in Europa [292]. Potentialklassen: Rot = Hoch; Orange = Mittel; Gelb = Gering.

erfolgen müssen.

Bei einer Produktion von angenommen $8,6 t_{OE}/ha/a$ (10.000 L/ha/a Algendiesel (FA-ME)) ergibt sich aus der Fläche von 5,31 Mio. ha für Open Pond Systeme eine Gesamtproduktions mit Abwasser von 45,5 Mio. t_{OE}/a . Zum Vergleich beträgt der jährliche Dieselverbrauch in Deutschland 33,6 Mio. t bzw. in Europa 185,0 Mio. t (OECD 2012). Auf der Fläche von 10,34 Mio. ha für PBR könnte bei der Produktion von Ethanol nach den Produktionszahlen von Algenol und Joule Unlimited mit 3.000 gal/acre/a¹ (11.400 L/ha/a), welches 14,2 $t_{OE}/ha/a$ entspricht, ca. 146,8 Mio. t_{OE}/a erzielt werden, wogegen der Verbrauch von Ottokraftstoff in der EU nur 79,0 Mio. t_{OE}/a entspricht (OECD 2012). Eine vollständige Deckung des Ottokraftstoffbedarfs der EU wäre demnach potentiell möglich.

Bei der Bewertung der Ergebnissen dieser Studie muss darüber hinaus beachtet werden, dass der Einsatz von Wasser zum Ausgleich von Verdunstung bei offenen Systemen bzw. der nötige Energieeinsatz zur Kühlung von geschlossenen Systemen nicht betrachtet wurden. Aufgrund der hohen Sonneneinstrahlung in den ermittelten Gebieten ist ein Ausgleich von verdunsteten Wasser sowie eine Kühlung von geschlossenen Systemen nötig, welche die Wirtschaftlichkeit der Anlagen negativ beeinflusst. Eine Erweiterung der Studie um Gebiete in nördlicheren Breitengraden, in denen gemäßigte

¹ Ziel der Firmen sind Werte $\geq 8.000 \text{ gal/acre/a} (37,8 t_{OE}/ha).$

Temperaturen und Einstrahlungen vorherrschen, erschient im Hinblick auf Kühlung und Verdunstung als sinnvoll.

Pate *et al.* (2011), Wigmosta *et al* (2011) und Quinn *et al.* (2012) berechnen auf verschiedene Weisen den möglichen Landbedarf in den USA für die Biokraftstoffproduktion und zeigen bei Angleichung der Größenordnung ähnliche Ergebnisse, welche eine Größenordnung größer sind, als die Ziele für erneuerbare Kraftstoffe der DOE. Zum Erreichen der DOE Ziele von 30 % erneuerbaren Kraftstoff bzw. in etwa 0,160 Billion m³/a stellt, basierend auf diese Studien mit Produktionen von rund 1,59 Billion m³/a, der Landbedarf keine Schwierigkeit dar [293].

Fälle	Bauplatz	Fläche			
	Anzahl	in Mio. ha			
Open Pond					
- Salzwasser	230	0,11			
- Süßwasser	409	$0,\!85$			
- Abwasser	566	$5,\!31$			
- Salz- & Abwasser	109	0,06			
- Süß- & Abwasser	246	$0,\!47$			
Photobioreaktoren					
- Salzwasser	495	0,34			
- Süßwasser	651	$1,\!21$			
- Abwasser	619	$10,\!34$			
- Salz- & Abwasser ^a	-	-			
- Süß- & Abwasser	343	$0,\!69$			
Flächen nach Skarka 2012 [288]					
EU-27	k.A.	$0,\!6655$			

Tabelle 5.16: Potentielle Flächen für Algenanlagen in Europa nach [292] und [288]. Die Fläche sind nicht kumulativ, sondern können in mehreren Fällen aufgeführt sein.

 a Die Mischung von Salz- und Abwasser wird aufgrund von Fouling-Problemen nicht weiter betrachtet.

Wirkungsgradvergleich der Flächennutzung

Aufgrund der höheren Flächenproduktivität von Algen im Vergleich zu Energiepflanzen (siehe Abs. 2.1.4 und 3.1.5) fällt der benötigte Flächenbedarf für die gleiche Menge an Biomasse bzw. Biokraftstoff aus Algen deutlich geringer aus. Darüber hinaus können Algenanlagen auch auf Böden angelegt werden, die nicht für den Anbau von Agrar- bzw. Energiepflanzen genutzt werden können und stehen somit nicht in Konkurrenz zum Anbau von Nahrungsmitteln.

Abbildung 5.5 zeigt den Wirkungsgradvergleich der direkten Produktion von Ethanol und Dieselsubstituten mittels Cyanobakterien im Vergleich zur Produktion von Ethanol, Diesel und Biomethan aus terrestrischer Biomasse sowie von Methan, welches aus Photovoltaikstrom mit Hilfe von Elektrolyse und einer anschließenden Methaniesierung¹ erzeugt wird. Zu beachten ist, dass die aufgeführten Werte für die Produktion mittels Cyanobakterien Schätzwerte sind, da verlässliche Werte bisher nicht existieren beziehungsweise nicht veröffentlicht sind. Für den Anbau von Pflanzen ist ein Wert von 1 % gebräuchlich [25, 31, 47], zu welchem dann die Verluste für die Aufbereitung und die Umwandlung zu Ethanol oder Biodiesel addiert werden. Zudem muss bei der jeweiligen Produktion der verwertbare Anteil (Öl, Zucker, Stärke, et.) der Biomasse einbezogen werden. So ergibt sich bei der Produktion von Ethanol aus Biomasse die Spanne zwischen 16 - 74 % aufgrund des Anteils an Zucker in Zuckerrüben (ca. 16 % der Frischmasse [294]) und dem Anteil in Getreidekörnern von ca. 83 % [295] und den Prozessen für die Vorbehandlung der Biomasse vor dem Einsatz im Fermenter. Die angegebenen Wirkungsgrade der einzelnen System stellen in der Regel den optimalen Betriebspunkt dar bzw. sind für den Betrieb unter Vollast aufgeführt und können daher in allen anderen Lastpunkten geringer ausfallen. Dies ist insbesondere bei dynamisch betriebenen System wie z.B. einem Fahrzeug der Fall. Deutlich wird dennoch, dass die mikrobielle Photosynthese konkurrenzfähig zu anderen biogenen Kraftstoffen ist.

¹ Reaktion, bei der Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Kohlenstoffdioxid (CO₂) mit Wasserstoff (H₂) zu Methan (CH₄) reagiert. Die Reaktion von CO₂ mit H₂ ist auch als Sabatier-Prozess bekannt.



Abbildung 5.5: Vergleich der Wirkungsgradketten der direkten Produktion von Ethanol und Dieselsubstituten mit der Produktion von Ethanol, Diesel und Biomethan aus terrestrische Biomasse sowie Autogas mittels Strom aus Photovoltaik. Eigene Berechnungen, [296], ¹ nach [297]

6 Bilanzen

Bilanzen und Life Cyle Analysen (LCA) zu Energie, Wasser und anderen Stoffen werden herangezogen, um die Wirtschaftlichkeit oder die Einsparungspotentiale von neuen Produkten und Prozessen zu bewerten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Ergebnisse von LCAs und Bilanzbetrachtungen nur über eingeschränkte Aussagekraft verfügen, da diese in der Regel für spezifische Prozesse erstellt werden und somit nicht auf andere oder ähnlich wirkende Prozesse übertragen werden können. Grund dafür sind - genau wie bei der Kostenbetrachtung - gewählte Bilanzgrenzen und zugrunde liegende Annahmen, die für neue Prozesse überprüft und eventuell angepasst werden müssen. Gerade in der schnell wachsenden Algenindustrie, in der unterschiedlichste Strategien mit verschiedensten Prozessdesigns verfolgt werden, ist es nur bedingt möglich von einer Bilanzberechnung auf ein anderes Systems zu schließen. Die meisten LCA Studien der letzten Jahre beziehen sich beispielsweise auf die Produktion von biogenem Diesel aus ölhaltigen Algen [54, 57, 58, 64, 142, 144, 211, 260, 261, 298, 299], unterscheiden sich jedoch trotz des selben Produktes teilweise massiv in ihren Ergebnissen wie Abbildung 6.1 zeigt. Gründe dafür sind die zuvor erwähnten unterschiedlichen Produktionsanlagen und zugrundeliegenden Parameter (Standorte, Mikroorganismus, Medium, usw.) und Annahmen. Darüber hinaus werden aufgrund mangelnder Daten oftmals Laborergebnisse zu Produktivität und Zusammensetzung der Algen direkt auf Großanlagen übertragen, wobei oft Scale-up Effekte und Verschlechterung aufgrund des Wechsels von Labor- zu Freilandkultivierung vernachlässigt werden. LCAs von Algenanlagen werden jedoch durch den Energiebedarf und die Nährstoffzugabe am stärksten beeinflusst [300]. Abbildung 6.1 zeigt eine Übersicht von Energiebilanzen verschiedener LCA-Studien zu Biokraftstoffen aus unterschiedlichen Rohstoffen der letzten Jahre und verdeutlicht damit die Schwierigkeit der Bewertung und Übertragung von Ergebnissen sowohl für bekannte als auch für neuen Technologien. Für die Betrachtung von anderen Produkten aus mikrobieller Photosynthese wie Ethanol und Biodiesel aus direkter Produktion, wie sie in dieser Arbeit betrachtet werden, können daher nur Aussagen über einen möglichen Trend bedingt auf ähnlicher Anlagentechnik zwischen den Anlagen getroffen werden.

Der Vergleich von veröffentlichten LCAs erweist sich zudem als schwierig, da eine große Auswahl an Methoden zur Erstellung von LCAs zur Verfügung steht und unterschiedliche Systemgrenzen (Reaktor, Gesamtanlage, ...) angewendet werden können. Des Weiteren fehlen oftmals Angaben zum Vergleich der einzelnen Studien, um deren Aussagekraft zu verifizieren. So werden Daten über das System, den eingesetzten Stamm, die Produktivität und damit die mögliche Ausbeute an Algenöl, oder einem anderen möglichen Produkt, zum Teil nur eingeschränkt zur Verfügung gestellt oder beruhen auf Annahmen und nicht auf realen Daten. Auch die Verwendung unterschiedlicher



Abbildung 6.1: Graphische Darstellung der EROI-Werte von verschiedenen Rohstoffen für die Produktion biogener Kraftstoffe. Eigene Darstellung, verwendete Daten siehe Anhang Abschnitt D.1. (EROI = Energy Return on Investment; Energiegewinn)

Betriebsparameter führt zu stark schwankenden Ergebnissen. Beispielsweise bewirken unterschiedliche Zusammensetzungen der Biomasse und verschiedene Wachstumsraten bei der Kultivierung Abweichungen beim Bedarf an CO_2 und Nährstoffen. Bei der Weiterverarbeitung wirken sich die Wachstumsrate und die Zusammensetzung, insbesondere der Lipid-Gehalt (bei der Erzeugung von biogenem Diesel), auf die Effizienz und die Produktionsmenge aus. In der Anlage selbst kommt es zum Einsatz unterschiedlicher Anzuchtsysteme, Reaktoren (Ponds oder PBR), Ernte- und Weiterverarbeitungsprozessen, was sich auf Ausbeute und Effizienz der Produktionsanlage auswirkt. Auch berücksichtigt werden muss, ob die Erzeugung und Verwertung von Nebenprodukten und die Energie- und Wasserbilanz betrachtet worden sind.

Eines der größten Problem bei der Erstellung von Energiebilanzen und LCAs stellt die sehr geringe Datenlage dar, insbesondere von Daten aus Großanlagen. Es gibt viele Studien und verschiedene konzeptionelle Designs, die sich Laborergebnissen und kleiner Pilotanlagen bedienen, aber nur sehr wenige Daten zu den bisher real existierenden Anlagen, deren Reliabilität nur schwer einzuschätzen ist. Aufgrund der mangelnden Datenlagen werden Werte zu den einzelnen Bestandteilen ermittelt und zu möglichen Systemen verknüpft und liefern somit nur ein sehr eingeschränktes System, welches nur bedingt Verknüpfungen bspw. im Bezug auf das Wärmemanagement ermöglicht. Auch die gewählte Referenz (fossiler Kraftstoff und/oder Biokraftstoff) bewirkt variierende Ergebnisse bzw. erlaubt Interpretation der Ergebnisse. Nachfolgend werden einige Punkte aufgeführt, die oft in Studien vernachlässigt werden, auf die jedoch bei der Interpretation der Ergebnissen geachtet werden muss:

- Wassermanagement (Woher kommt das Wasser? / Was für Wasser wird eingesetzt? / Wie hoch ist der Wasserbedarf?)
- Temperaturmanagement (Externe Kühlung vorhanden? / Was für ein Kühlsystem? / Verdunstungskühlung?)

- Aufwand für Flächenbereitstellung und Flächenvorbereitung ("Brown field" oder "green field" Installation?¹)
- Logistische Kosten (Wo liegt die Anlage? / Wie sehen die Lieferwege aus?)
- Berücksichtigung Energiekosten für Reaktoren über Material und Verarbeitung (Herstellung von Open Pond bzw. PBR berücksichtigt?)
- Kosten für Reinigung, Reparatur und Ersatz von Modulen (Reinigungsintervalle? / Lebensdauer?)
- Personalkosten (Wie viele Personen werden benötigt? \Rightarrow Prozessabhängig)
- Mangelnde Prozessstabilität (Wie oft muss die Kultur neu angesetzt werden?)

Im folgenden werden die Bilanzen für CO_2 , Wasser, Energie sowie der Bedarf der Nährstoffe Phosphor und Stickstoff näher betrachtet.

$6.1 \text{ CO}_2\text{-Bilanz}$

Laut der europäischen "Renewable Energy Directive" (EU-RED) sollen die EU Staaten bis 2020 10% der im Transportsektor benötigten Energien über erneuerbare Energien abdecken (siehe Abb. 6.2) [1]. Dieser Zielwert wurde inzwischen durch das Europäische Parlament auf 7,5% reduziert und die konventionellen Biokraftstoffe aus Energiepflanzen wie Raps und Getreide auf 7 % gedeckelt [301]. Die dazu verwendeten Kraftstoffe müssen bestimmte Nachhaltigkeitskriterien sowie Treibhausgaseinsparungen aufweisen. um die geforderte Quote zu erfüllen. Darüber hinaus werden die Kraftstofflieferanten über die Fuel Qualtity Directive (FQD) dazu verpflichtet, die Treibhausgasemissionen kontinuierliche über den Lebenszyklus bis 2020 um mindestens 6% zu senken [302]. Die Hauptursachen der hohen Treibhausgasemissionen von Biokraftstoffen sind Emissionen während der Fermentation bzw. der Umwandlung der Biomasse in Kraftstoff und die benötigte Energie für die Prozesse. Bei der Produktion von Kraftstoffen aus Algen wird in der Öffentlichkeit oft von einem CO₂-neutralem Prozess gesprochen, da bei der Algenproduktion CO_2 als C-Quelle eingesetzt wird und bei der Verbrennung der Algenkraftstoffe nur so viel CO_2 freigesetzt wird, wie zuvor durch die Algen aufgenommen und in das Kraftstoffprodukt eingebaut worden ist. Dabei wird allerdings die CO₂-Belastung durch den Energiebedarf während der Kultivierung und Weiterverarbeitung sowie durch die Erzeugung der Prozessanlage und der benötigten Nährstoffe vernachlässigt. Tabelle 6.1 zeigt die CO₂-Emissionen von verschiedenen Betriebsmitteln, Reaktormaterialien, der Energieerzeugung sowie der Verbrennung von Kraftstoffen. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass beim Einsatz von offenen Kultivierungssystemen ein großer Teil des eingeleiteten CO_2 unverbraucht in die Umgebung abgegeben wird und folglich die CO₂-Bilanz des Gesamtsystems verschlechtert.

^{1 &}quot;Brown field" = erschlossenes Bauland; "green field" = unerschlossenes Bauland.



Abbildung 6.2: CO₂-Reduktionspotential im Vergleich zu fossilem Kraftstoff und die einzuhaltenden Grenzwerte nach der europäischen "Renewable Energy Directive" (EU-RED); nach [1, 303]

Der für den Prozess benötigte CO_2 -Input hängt von dem ausgewählten Mikroorganismus ab und muss ein Gleichgewicht zwischen ausreichender Versorgung mit Kohlenstoff durch das zugeführte CO_2 und der Veränderung des pH-Wertes in Abhängigkeit von der CO_2 -Konzentration darstellen. Zum Beispiel zeigen Kotelev *et al.* (2013), dass die optimale Wachstumsrate der Cyanobakterien *Mastigocladus laminosus* und *Anabaena variabilis* bei einer Konzentration von 4 vol.-% liegen. Bei Konzentrationen über 6 vol.-% sinkt der pH-Wert stark ab (bis zu pH 4) und verringert so die Zahl der Cyanobakterien drastisch [304].

Die Firma Algenol erreicht mit ihrer Ethanolproduktion nach Berechnungen der amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA (Environmental Protection Agency) eine CO_2 -Reduktion von 69 % mit Ethanol gegenüber Benzin (2005er Gasoline Baseline). Strom und Wärme bezieht die Anlage aus einem extra errichteten Gaskraftwerk, welches mit Erdgas und Biogas betrieben wird. Dabei wird das Biogas aus der Fermentation der abgetrennten Cyanobakterien gewonnen. Zusätzlich Kredits erhält Algenol für das als Nebenprodukt anfallende Algenöl [310]. Zu beachten ist, dass die EPA im Gegensatz zum deutschen TÜV fossiles CO_2 , welches als "Abfallprodukt" anfällt, mit der Begründung das es ohne die Nutzung in die Atmosphäre gelangte und die Umwelt belastete, mit 0 g CO_2 anrechnet. Somit kann auch Abgas aus benachbarten Kraftwerken ohne negativen Einfluss auf die CO_2 -Reduktion in den USA genutzt werden, während in der EU Kraftstoffe, die unter Einsatz von fossilem CO_2 erzeugt werden, nicht als "grüne" Kraftstoffe anerkannt werden (siehe auch Abs. 5.3.1). Die von der EPA berechneten Zahlen sind nicht trivial vergleichbar mit den europäischen Werten, da unterschiedliche Berechnungssysteme herangezogen werden. Die EPA verwendet das

e. eigene Derechnung, [1	04, 000-007]				
CO ₂ -Emission					
Betriebsmittel	$kg CO_2/kg$	Biomasse	${ m kg}~{ m CO_2/kg}$		
Harnstoff	0,415	$Alge^a$	0,1 - 4.4		
Ammoniak (NH_3)	$2,\!11$	Mais	0,3 - 0,4		
Phosphor (Dünger)	2,70	Sojabohnen	0,4 - 0,5		
Stickstoff (Dünger)	$4,\!62$	Jatropha	$0,\!3$		
Methanol	0,421 - 0,66	Leindotter	0,1 - 0,3		
Industriewasser	0,000102				
Materialien ^b	$kg CO_2/kg$		${ m kg}~{ m CO_2/kg}$		
Glas	0,73 - 4,40	PET	1,76 - 5,44		
Polyethylen - HD^c	1,10 - 1,90	Polypropylen	1,7 - 1,95		
Polyehtylen - LD^c	1,01 - 2,06	PVC	0,48 - 2,22		
Polyethylen	1,4 - 2,40	Silikon	$2,\!67$		
Kraftstoffverbrennung	kg $\rm CO_2/t$	Energie	$kg CO_2/kWh$		
Biodiesel (Glg. 4.1)	2,94	Netzstrom	0,5246		
Ethanol (Glg. 4.2)	$1,\!91$	Wärme	0,1836		
Alkan (Glg. 4.3)	3,14				
Alken (Glg. 4.4)	2,93				
Methan (Glg. 4.5)	2,75				

Tabelle 6.1: CO₂-Emission bei der Herstellung verschiedener Betriebsmittel, Materialien und Rohstoffe für Biodieselproduktionsanlagen (Biomasse) sowie der Verbrennung von Kraftstoffen Quelle: eigene Berechnung. [104, 305–307]

^a Beruhend auf Kultivierungsdaten von [54, 55, 58, 142, 260, 261, 299, 308, 309]

^b Materialien nach [305, 306]

 c Material dichte: High Density (HD) und Low Density (LD)

GREET¹ Modell während in Europa die GaBi²-Software für Well-to-Wheel (WTW, dt. vom Bohrloch bis zum Rad)-Studien genutzt wird. Nach dem GREET Modell ergibt sich der aus 2005 stammende Wert für die Benzin-Basiswert (engl. Gasoline Baseline) von 98 gCO₂/mmBTU bzw. in CO₂ äquivalente (CO₂äq) 92,8 gCO₂äq/MJ. Die für den Algenol Prozess errechneten 30 gCO₂äq/mmBTU bzw. 28,4 gCO₂äq/MJ kommen aufgrund des hohen Basiswertes auf eine höhere Reduktion als mit den in Europa verwendeten Benzin-Basiswert von 87,1 gCO₂äq/MJ [311].

Tabelle 6.2 zeigt, dass sich die Treibhausgasemissionen (THG-Emissionen) die während der Produktion von Algenbiomasse anfallen, auch zwischen verschiedenen Algenarten unterscheiden. Die Studie der "National Alliance for Advanced Biofuels and Bioproducts" (NAABB) aus den USA hat zur Ermittlung der gemittelten THG-Emissionen Daten von neun verschiedenen Autoren mit insgesamt 24 Wachstumsszenarien herangezogen und die ermittelten Werte für die Algenproduktion von *Chlorella* (Süßwasser),

 $^{1 \}quad \mathrm{GREET} = \mathbf{G} \mathrm{reenhous} \ \mathrm{Gases}, \ \mathbf{R} \mathrm{egulated} \ \mathbf{E} \mathrm{missions}, \ \mathrm{and} \ \mathbf{E} \mathrm{nergy} \ \mathrm{Use} \ \mathrm{in} \ \mathbf{T} \mathrm{ransportation}$

 $^{2 \}quad {\rm GaBi} = {\bf Ganzheitliche} \; {\bf Bi} {\rm lanzierung}$

Nannochloropsis salina (Salzwasser) und einem generischen Süßwasserstamm berechnet, inkl. Standartabweichung für 6 verschiedenen Anlagenstandorte am Golf von Mexiko. Erkennbar ist, dass die Süßwasseralgen besser abschneiden, als die Salzwasseralge N. salina, was auf die geringe Biomasseproduktionsrate von N. salina zurückzuführen ist.

Tabelle 6.2: Mittelwert der THG-Emissionen bei der Produktion der Algen *Chorella*, *Nannochloropsis salina* und eines generischen Süßwasserstammes in g $CO_{2\ddot{a}q}/kWh$, nach [312]

	generische Süßwasseralge	Chlorella	Nannochloropsis salina
gesamtes Jahr	283 ± 36	460 ± 118	602 ± 158
ohne Winter	222 ± 6	260 ± 20	363 ± 31
Frühling & Sommer	213 ± 4	223 ± 9	323 ± 16

Ein großer Vorteil der Algenproduktion - im Vergleich zu anderen Energiepflanzen die zur Herstellung von biogenen Kraftstoffen herangezogen werden - ist, dass das für die Kultivierung benötigte CO_2 auch direkt aus unterschiedlichen Abgasströmen gewonnen werden kann und nicht nur aus Luft- CO_2 besteht. Dadurch können Abgase aufgereinigt werden und das CO_2 wird einer weiteren Verwendung zugeführt. Die Entfernung von CO_2 aus Rauchgas bzw. Abgas mit Mikroalgen ist jedoch wesentlich geringer, als konventionelle Methoden zur CO_2 -Abscheidung und -Speicherung CCS (engl. Carbon Dioxide Capture and Storage) und zahlt sich daher eher für höherpreisige Produkte als die Kraftstoffproduktion aus, da Algenstämme, welche mit Rauchgas zurechtkommen, oftmals keinen hohen wirtschaftlichen Wert aufweisen [313].

6.2 Wasserbilanz

Der Wasserbedarf von Pflanzen ergibt sich aus dem Bedarf für das Pflanzenwachstum und den Wasserverlusten aufgrund von Transpiration der grünen Pflanzenteile. Weitere Wasserverluste erfolgen durch die Bewässerung der Pflanzen, da oftmals keine gezielte Bewässerung durchgeführt wird und somit ein Teil des Bewässerungswassers unbenutzt verdunstet oder im Boden versickert. Für Kartoffeln ergibt sich damit in Abhängigkeit von der Region ein Wasserbedarf von 100 - 500 L/kg, für Getreide wie Weizen und Mais 500 - 2.000 L/kg und für Reis Werte von 1.000 - 3.000 L/kg [314]. Der Verdunstungsverluste eines offen Systems wie einem Open Pond hängt erheblich vom Standort des Reaktors ab und kann daher mehr oder weniger groß ausfallen. In Mitteleuropa liegt der Verdunstungsverlust für ein offenes Systems - unter Annahme, dass das Medium nach Ernte und Entwässerung vollständig recyclt wird - bei ca. 500 L/kg TM [314]. Youngs und Somerville (2013) geben einen Wasserbedarf für die gesamte Produktion von 32 - 3.650 L pro L Algendiesel in offenen Systemen und von 30 - 63 L pro L Algendiesel für geschlossene Systeme an [315].

Bei der Betrachtung der Wasserbilanz ist zunächst das gewählte Medium (Süß-, Salz-,

Brack- oder Abwasser) und das betrachtete System (offen oder geschlossen) wichtig. Handelt sich um offene Systeme, muss der Verlust durch Evaporation im Fall von Salzund Brackwasser-Anlagen mit Süßwasser ausgeglichen werden, um die Aufkonzentrierung von Salzen und anderen Stoffen im Medium zu verhindern, während geschlossenen Systemen heutzutage meist mit Berieselungsanlagen gekühlt werden, deren Wasser ebenfalls verdunstet und damit in die Bilanz eingehen muss. Nach Becker (1994) umfasst der Wasserverlust durch Berieselungsanlagen zwischen 1 - 2 L/m²/d [111] während nach Slade und Bauen der Wasserverlust für die Kühlung $0.5 \,\mathrm{L/m^2/d}$ und $10 \,\mathrm{L/m^2/d}$ durch Verdunstung aus offenen Systemen beträgt [102] (Annahme für Kostenkalkulation: $0.5 \text{ L/m}^2/\text{d}$ für geschlossen und $10 \text{ L/m}^2/\text{d}$ für offene Systeme). Eine Studie von Gerbens-Leenes et al. von 2014 analysiert sieben verschiedene Fälle aus der Literatur¹ zum Wasserverbrauch (engl. "water footprint"), der während der Kraftstoffproduktion (Vergleich von nasser und trockener Konversion) aus Algen in offenen und geschlossenen Systemen entsteht. Die Ergebnisse für Biokraftstoffe aus Mikroalgen variieren zwischen 8 und 193 m³/GJ der benötigten Nutzenergie, während der Landbedarf 20 - 200 m²/GJ beträgt [318]. Im Vergleich mit Tabelle 6.3, welche den Wasser- und Landbedarf für den Anbau unterschiedlicher Energiepflanzen sowie Mikroalgen aufführt, ist der deutliche Unterschied im Bezug auf den nötigen Landbedarf von 2 - 13 m²/GJ zu sehen. Die Abweichungen lassen sich auf die verwendeten Daten zur Größe der Anlagengrößen und den Flächenproduktivitäten zurückführen. So haben Gerbens-Leenes et al. Anlagendaten von 7 klimatisch verschiedenen Standorten mit unterschiedlichen Produktionsanlagen verwendet. Zudem wurde der Landbedarf in m²/GJ inklusive der Umwandlung zum Biokraftstoff angegeben, während in Tabelle 6.3 nur der Landbedarf für die Kultivierung der Mikroalgen aufgeführt ist. Je nach Lage und Jahreszeit verliert ein Open Pond somit mehr oder weniger Wasser, während sich der Wasserverlust innerhalb von geschlossenen Systemen durch den Wassergehalt der Algen ergibt, die aus dem System entnommen werden. Kontinuierliche Systeme wie sie u.a. die Firmen Joule Unlimited, Algenol und Phytonix betreiben, würden somit keine Wasserverluste während der Kultivierung (ohne Verluste durch eine eventuell benötigte Kühlung) aufzeigen. Derzeit ist aber eine kontinuierliche Prozessführung nicht möglich, so dass nach wenigen Wochen ein Austausch der Biomasse stattfindet und das Medium erneuert wird.

¹ Open Pond mit Salzwasser in New Mexiko [96] und Perth [60]; Kombination aus Süßwasser Pond und PBR auf Hawaii [316]; Salzwasser PBR in Italien [23] und Süßwasser PBRs in Algerien, Frankreich und den Niederlanden [317]

	Bedart		Flach	enausbeute		
	Wasser Land		Energie	Kraftstoff		
	m^3/GJ	m^2/GJ	GJ/ha/a	L/ha/a		
Bioethanol						
Maniok (Cassava)	148	79	136	6.000		
Weizen	93	305	33	1.560		
Rohreis	85	212	47	2.250		
Maiskörner	50	133	75	3.571		
Kartoffeln	105	114	88	4.167		
Zuckerrohr	50	81	124	5.882		
Zuckerrübe	46	95	105	5.000		
Biodiesel						
Sojabohne	383	689	15	446		
Jatropha	396	162	62	1.896		
Rapssamen	383	258	39	1.190		
Sonnenblumen	61	323	31	951		
Palmöl	75	52	192	5.906		
Mikroalgen	$<\!\!379$	2 - 13	793 - 4.457	24.355 - 136.886		

Tabelle 6.3: Wasser- und Landbedarf sowie Flächenausbeute verschiedener Pflanzen und Mikroalgen [319], nach [25, 37, 55, 320–323]

6.3 Energiebilanz

Wie im Fall der anderen Bilanzen gibt es auch zur Energiebilanz von Algenanlagen stark schwankende Ergebnisse, die von negativen bis positiven Werten reichen. Sills etal. (2013) vergleichen unterschiedliche Studien und zeigen auf, dass der Energiegewinn, kurz EROI (engl. Energy Return on/of Investment), von Algendieselproduktion prozessspezifisch ist [211]. Veröffentlichungen zeigen, dass die Verfahren zur Trocknung der Algenbiomasse und die anschließende Extraktion bei Algendiesel oder die Abtrennung von Ethanol aus dem Medium bei der Produktion von Algenethanol mittels Destillation und Rektifikation zu energieintensiv sind, um einen positiven EROI zu erzielen bzw. es sich als schwierig erweisen wird einen positven Wert zu erzielen [58, 141, 142, 299, 324]. Die Hauptgründe stellen der hohe Energieaufwand für Durchmischung, Ernte, Entwässerung, Lipidabtrennung und Umwandlung zum Kraftstoff dar. Um einen "net gain", also eine positive Energiebilanz, zu erhalten, müssen in der Regel die Nebenprodukte in der Bilanz berücksichtigt werden, z.B. Methan aus der anaeroben Fermentation der Algenrestbiomasse [54, 57, 58, 64, 142, 144, 211, 260, 261, 298, 299]. Viele Unternehmen beschäftigen sich daher mit neuartigen Ernte- und Abscheidemethoden (Abschnitt 3.2.2), um den Energiebedarf zu senken.

Beim Vergleich und der Bewertung von Energiebilanzen von alternativen Kraftstoffen sollte immer auch die Nutzbarkeit der Energie berücksichtigt werden. Zum Beispiel lässt sich die Energie in Form von elektrischen Strom nur schwer speichern und über weite Entfernungen transportieren. Es kann daher sinnvoll sein, Strom trotz der Verluste in ein gasförmiges Medium zu überführen (Elektrolyse) oder für die Produktion von anderen Energieträgern zu nutzen, für deren Produktion mehr Energie in Form von Strom eingesetzt werden muss, als im gasförmigen oder flüssigem Produkt enthalten ist.

In Abbildung 6.1 sind die EROI Mittelwerte, sowie die Spannbreite zwischen dem höchsten und dem kleinsten Wert, verschiedener Rohstoffe für die biogene Kraftstoffproduktion aufgeführt. Es wird deutlich, dass im Fall der Biodieselproduktion die EROI-Werte aller Rohstoffe in ähnlichen Bereichen liegen. Abfallstoffe weisen allgemein die besten EROI-Werte auf, da der Energiebedarf zur Herstellung für die "erste Nutzung" nicht berücksichtigt wird.

Eine Energieeinsparung kann durch Anpassung der Belüftungs- und Durchflussgeschwindigkeit an Tagesverlauf erfolgen. Zur Mittagszeit, wenn die Sonneneinstrahlung und damit die Lichtintensität am höchsten ist, ist die stärkste Durchmischung notwendig, um eine Limitierung durch die Lichteinstrahlung zu vermeiden. Morgens und Abends ist die Lichtintensität geringer und auch die Durchmischungs- und Belüftungsrate kann reduziert werden, während in der Nacht eine Impulsbegasung bzw. intermittierender Pumpenbetrieb zur Verhinderung der Sedimentation der Zellen ausreicht [314]. Dieser Tagesverlauf des Energiebedarfs läuft parallel zu der Energieproduktion von PV-Anlagen, weshalb eine Kopplung dieser Systeme möglich ist und nur der Energiebedarf der Nacht über Speichersysteme oder Netzstrom abgedeckt werden muss. Tabelle 6.4 zeigt mögliche Energieerträge pro Fläche in W/m^2 für verschiedenen Rohstoffen bzw. Technologien, wobei der Energiehalt pro m² von Biomasse schlechter ausfällt als von Photovoltaik- und Wasserkraftanlagen. PV-Anlagen können aber, wie in Kapitel 3.1.4 (Abb. 3.5) beschrieben, bestimmte Wellenlängen nutzen und anderen Wellenlängen durch lassen und so zur Abschattung von Algenanlagen eingesetzt werden, den erforderlichen Kühlbedarf verringern und gleichzeitig Strom erzeugen und somit die Energieproduktion pro m^2 steigern.

Für eine vollständige Energiebilanz und einen Vergleich der EROI-Werte verschiedener Herstellprozesse sollte auch der Energiebedarf für die Herstellung der eingesetzten Nährstoffe beachtet werden (siehe Tabelle 6.5), da dieser Wert je nach Quelle und Einsatzmenge ebenfalls einen Einfluss auf die Ergebnisse hat.

abene 0.4. Energiegenan p	510 Flacine [525, 52]		
Verfahren	Energie		
	in W/m^2		
Fossil	1.000 - 10.000		
Photovoltaik	20 - 60		
Wasserkraft	10 - 50		
Windkraft	10 - 50		
Biomasse	0,1 - 1,2		
Ethanol aus:			
- Zuckerrohr (Brasilien)	$0,\!45$		
- Mais (U.S.)	$0,\!22$		

Tabelle 6.4: Energiegehalt pro Fläche [325, 326]

	Energieinput in $kWh/t_{Produkt}$			lukt
	Gesamt	Erdgas	Strom	Diesel
Ammoniak NH ₃	8.880,80	8.518,97	361,82	0,00
Ammoniumchlorid NH ₄ Cl	$\bar{3.881,19}$	3.083,89	780,50	426,76
Natriumnitrat NaNO ₃	$1.\overline{259,92}$	340,18	$\bar{529,16}$	390,57
Kaliumnitrat KNO ₃	$\bar{3.277,72}$	2.506,91	482,64	287,84
$\begin{array}{c} \hline Calciumnitrat & \hline Ca(\bar{NO_3})_2 \end{array}$	3.662,80	2.987,94	436,77	238,09
Calciumnitrat Tetrahydrat				
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	2.545,03	$2.075,\!95$	$303,\!67$	$165,\!40$
Harnstoff $(\bar{N}\bar{H}_2)_2\bar{C}\bar{O}$	5.768, 48	5.521,66	246,81	0,00
Dikaliumhydrogenphosphat				
K_2HPO_4	4.140,93	$1.351,\!99$	2.533,72	$255,\!21$
Dikaliumhydrogenphosphat Trihydrat	[
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	4.591,91	1.153,31	$3.104,\!24$	$334,\!36$
Kaliumdihydrogenphosphat				
$\rm KH_2PO_4$	4.145,45	1.632,72	$2.298,\!86$	$213,\!86$
Diammoniumhydrogenphosphat				
$(NH_4)_2HPO_4$	4.300,51	3.687,36	613, 16	$0,\!00$
Kaliumsulfat K_2SO_4	1.718,98	464,23	$\bar{722,03}$	$5\bar{3}\bar{2},7\bar{2}$
Calciumdihydrogenphosphat				
$Ca(H_2PO_4)_2$	1.547,44	1.121,33	$426,\!11$	$0,\!00$
Calciumdihydrogenphosphat Monohydrat				
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	1.436,95	1.041,21	395,74	0,00
Gemisch mit Calciumsulfat] = = = = = = =		
$ m Ca(H_2PO_4)_2 + 2 \ CaSO_4$	62,03	$5,\!49$	$56,\!53$	$0,\!00$

Tabelle 6.5: Energieinput für die Herstellung von Nährstoffen in $kWh/t_{Produkt}$ unterteilt nach den eingesetzten Energieträgern Erdgas, Strom und Diesel, nach [57]

6.4 Nährstoffversorgung - Stickstoff und Phosphor

Der Abbau von Phosphatgestein in mehr als 1.600 Minen weltweit wurde für 2013 auf 224 Mio. t pro Jahr geschätzt. Bei weltweiten Reserven von rund 67 Mrd. t würden, bei der angegeben Produktion, diese noch für 299 Jahre reichen. Dieser Wert kann sich jedoch stetig ändern, da die weltweiten Ressourcen an Phosphatgestein auf mehr als 300 Mrd. t geschätzt werden [327]. Durch verbesserte Techniken und steigende Preise werden in der Zukunft Teile der Ressourcen wirtschaftlich erschließbar (Abb. 6.3).

Dennoch wird Nährstoffrecycling und Energierückgewinnung mehr und mehr an Bedeutung gewinnen, um den Düngemittelbedarf zu decken. Gründe dafür sind unter anderem der steigende Aufwand beim Abbau von Phosphatgestein, die Abnahme der Qualität des Rohphosphats, geopolitische Risiken¹ sowie neue gesetzliche Vorschriften,

¹ Lage der Abbaustätten in politisch unsicheren Regionen, sowie mögliche Abhängigkeiten.


Zunehmende geologische Sicherheit

Abbildung 6.3: Unterteilung in Reserven und Ressourcen.

 * Lagerstätten neben identifizierten Reserven, deren Qualität und Größe auf geologischen Daten und Prognosen basieren.

die das Recycling z.B. über die Abfallhierarchie¹ regeln. Zudem wird Phosphor seit dem 26. Mai 2014 von der EU-Kommission als "kritischer Rohstoff" eingestuft und somit sind der Abbau- und die Recyclingtätigkeiten förderungsfähig [329]. In Tabelle 6.6 sind Schätzung der Bundesregierung für verschieden Stoffströme und deren Phosphatmenge aufgezeigt, die pro Jahr in Deutschland verloren gehen. Auch die Rückgewinnung über die Gärreste/Schlempe der anaerobe Fermentation sind möglich [47, 330], da die gewünschten Produkte (Ethanol oder Biogas) keinen der für die Kultivierung benötigten Nährstoff (z.B. Stickstoff noch Phosphat) direkt enthalten. Somit verbleiben die Nährstoffe in der Restbiomasse, die im Fall der Ethanol-Fermentation noch zur Produktion von Biogas genutzt werden kann. Die zurückbleibende Schlempe kann wiederum als Dünger verwendet werden oder in die Kultivierung eingebracht werden. Als Nährstoffquellen können zudem Abwässer aus Kläranlagen dienen, wobei diese auf-

Stoffströme	Geschätzte P-Menge	derzeitige	Recycling
	t/a	Verwertung	sinnvoll
Kommunale Abwässer (Zulauf)	54.000	nein	ja
Kommunaler Klärschlamm	50.000	teilweise	ja
Industrielle Abwässer (Zulauf)	15.000	nein	eventuell
Gärrückstände	125.000	teilweise	ja

Tabelle 6.6: Geschätzte Phosphor(P-)menge in verschiedenen Stoffströmen, die in Deutschland jährlich verloren geht. Auszug aus $[331]^a$.

^a Geschätzte P-Menge aus dem Verbundprojekt PhoBe, 2011 [332].

1 §6 des Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) mit der 5-stufigen Abfallhierarchie: Vermeidung > Vorbereitung zur Wiederverwendung > Recycling > sonstige Verwertung > Beseitigung [328].

gereinigt werden und zur Reduzierung der Eutrophierung von Gewässern dienen. Bei der konventionellen Aufreinigung von Abwässern in Kläranlagen werden nur 20 - 30 % des Phosphors und 10 - 15 % des Stickstoffs entfernt [333], während der Rest in Flüsse und Meere eingeleitet wird und so zur Eutrophierung der Gewässer beiträgt. Dabei geht der Rohstoff Phosphor verloren. Verfahren, die eine höhere Abtrennung erzielen, existieren zwar, sind aber sehr teuer und erhöhen die Energiekosten der Anlagen um das Doppelte bis Dreifache [333]. Abwasseraufbereitungen mit Hilfe von Algen rücken vermehrt in den Fokus, da im Vergleich zu physikalischen und chemischen Aufreinigungen Nährstoffe besser abgetrennt werden und dies unter günstigeren und umweltfreundlicheren Bedingungen [334, 335]. Eine Studie der Rice Universität in Texas von 2015 zeigt, dass bei Algenwachstum in Open Ponds 53 % Phosphat und ca. 91 % Stickstoff aus Abwasser aufgenommen werden können [336]¹.

Andere Studien zeigen, dass auch Abtrennung von Phosphor und Stickstoff bis 90% oder höher erreicht werden können, wenn die Rahmenbedingungen stimmen [337–340]. Die Effizienz der Aufreinigung hängt dabei stark von dem verwendeten Organismus und der Konzentrationen im Medium ab und kann nicht mit jeder Algenart in der selben Höhe erzielt werden. Die höchste Effizienz wurde beim Verhältnis von Stickstoff zu Phosphor im Bereich zwischen 5:1 und 8:1 ermittelt [337, 338]. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass diese Werte je nach Organismus schwanken und in der Regel vom stöchiometrischen Verhältnis von P und N im Organismus selbst abhängen (Abb. 6.4 und Abb. 6.5).

Traditionell wird Abwasser mit physikalischen und chemischen Mitteln gereinigt, wobei gerade die chemische Reinigung teuer ist und durch die Herstellung der Chemikalien die Umweltbilanz verschlechtert [341]. Diese chemische Aufreinigung, die der physikalischen Abtrennung von Unreinheiten folgt, kann durch Algensysteme ersetzt werden, welche eine bessere und kosteneffiziente Entfernung der Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphor aus dem Abwasser ermöglichen [181, 333]. Die Algenbiomasse die bei diesem Prozess entsteht kann anschließend in Biogasanlagen zu Methan und Dünger umgewandelt werden, wie es auch das EU Projekt All-gas vorsieht, oder über hydrothermale Verflüssigung und Vergasung zu Biokraftstoffen weiterverarbeitet werden [333].

Darüber hinaus deuten verschiedene LCAs daraufhin dass die Zufuhr von chemischen Nährstoffen zu einer verschlechterten Energiebilanz führen [55, 58, 260]. Dies kann durch die Nutzung von Abwasser zur Nährstoffversorgung umgangen werden und sichert gleichzeitig die Versorgung mit Wasser, welches nicht anderweitig eingesetzt wird.

Problematisch bei der Nutzung von Abwässern wird die benötigte Fläche für die Anlagen und deren Entfernung zur Kläranlage sein, da nicht in der Nähe jeder Kläranlage geeignete Flächen zur Verfügung stehen, insbesondere in der Nähe von Großstädten. Neben kommunalen Abwässern können aber auch Abwässer aus der Industrie auf-

¹ Die Kultivierung wurde über 14 Wochen mit Monokulturen aus *Chlorella, Scenedesmus* und *Spirulina* sowie Mischkulturen durchgeführt, wobei die Monokulturen stabil blieben und die höheren Ausbeuten aufzeigten

gearbeitet werden. So beschäftigt sich die Firma Noble Purification¹ aus Ontario, Kanada mit der Aufreinigung von Abwässern, die aus kommunalen Anlangen sowie aus den Absetzbecken von Minen und der Ölsand-Industrie stammen [342]. Eine weitere Schwierigkeit können Kontaminationen und Schwermetallbelastungen sein, die das Wachstum der Mikroorganismen hemmen (siehe Abschnitt 5.3.1). Dies kann jedoch durch die Auswahl der Organismen umgangen werden.

Neben Stickstoff und Phosphor werden weitere Nährstoffe in geringen Mengen und in Abhängigkeit des verwendeten Organismus benötigt. Dazu gehören u.a. Siliciumdioxid, Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen, Mangan, Schwefel, Zink, Kupfer und Cobalt. Bei Verwendung von Abwasser werden in der Regel die benötigten Menge erzielt [343], ansonsten müssen die fehlenden Elemente dem Medium hinzugegeben werden, was wiederum die Kosten erhöht.



Abbildung 6.4: Mittelwerte der Phosphorgehalte von verschiedenen Energiepflanzen, Cyanobakterien und *Chlorella Vulgaris* in g/kg_{TM} Quelle: Eigene Berechnungen, [58, 191, 271, 344–348]

¹ www.nobleincorporations.com/



Abbildung 6.5: Mittelwerte der Stickstoffgehalte von verschiedenen Energiepflanzen, Cyanobakterien und *Chlorella Vulgaris* in g/kg_{TM} Quelle: Eigene Berechnungen, [58, 191, 271, 344–348]

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das in dieser Arbeit erstellte Programm zur Kostenkalkulation ist ein Modell zur ersten Abschätzung von Kosten für verschiedene Herstellprozesse biogener Kraftstoffe und erhebt nicht den Anspruch auf Genauigkeit, insbesondere da die zugrundeliegenden Daten nur zum Teil aus großtechnischen Anlagen stammen und damit eine gewisse Unsicherheit im Scale-Up bzw. der Berechnung unterschiedlicher Anlagengrößen liegt. Des Weiteren erlaubt das Programm eine grobe Berechnung der Produktivität von Algen und Cyanobakterien, und es erlaubt eine manuelle Spezifizierung der Mikroorganismen. Sind keine spezifischen Daten zur gewählten Spezies vorhanden, sind Mittelwerte aus der Literatur für Produktivität und Zusammensetzung hinterlegt. Dies erlaubt dennoch eine schnelle Abschätzung der Investitions- und Produktionskosten. Bei den verwendeten Parametern ergeben sich für die mikrobiellen Kraftstoffe die geringsten Produktionskosten für die direkte Produktion von Ethanol mit 2,26 EUR/L in horizontalen Reaktoren, wobei Firmenangaben für die Produktionsrate verwendet wurden, die bisher noch nicht ganzjährig erreicht worden sind (siehe Abs. 5.4). Im Vergleich zu den Kosten der betrachteten biogener Kraftstoffe aus Zuckerdicksaft (0,632 EUR/L), Getreidekörnern (0,629 EUR/L) und Rapsöl (0,823 EUR/L_{FAME} und $0,873 \, \text{EUR}/\text{L}_{\text{HVO}}$ zeigen jedoch alle mikrobiellen Kraftstoffe mit den gewählten Einstellungen deutlich höhere Kosten (2,260 - 2,571 EUR/ L_{EtOH} , 4,866 EUR/ $L_{Algendiesel}$, $14,107 \,\mathrm{EUR/L_{HTL}}$ und $5,007 \,\mathrm{EUR/L_{HAO}}$, siehe auch Tab. 5.11), wobei die Kosten durch Einsatz von Abwasser sich mehr als halbieren lassen (Tab. 5.12) und positive Effekte, beispielsweise durch den Verkauf von Nebenprodukten sowie die mögliche Kostenreduzierung für Kläranlagen durch Ersatz des chemischen Aufreinigungsschrittes, bisher nicht eingerechnet wurden.

Aus dieser Arbeit wird deutlich, dass sich die Herausforderung für eine wirtschaftliche Herstellung von Kraftstoffen mittels mikrobielle Photosynthese aus technischer Sicht auf den Bereich Kultivierung und Ernte bezieht. Die nachgeschalteten Prozessschritte zur Kraftstoffproduktion sind bekannt und zum Teil aus verwandten Bereichen im großindustriellen Maßstab verfügbar und können daher ohne viel Aufwand an den neuen Prozess angepasst werden. Bei der Kultivierung sind technisch unter anderem die ausreichende Versorgung mit Nährstoffen und CO_2 sowie die Verteilung dieser im Medium, das Recycling am Ende des Prozess, die ausreichende Versorgung mit Licht unter Vermeidung von Lichtschäden und die Vermeidung zu stark ansteigender Temperaturen durch zu hohe Lichtintensitäten wichtig. Darüber hinaus ist die Stabilität der Kultur sowie die Land- und Wasserverfügbarkeit von Bedeutung. Bei der Ernte sind dagegen der erforderliche Energiebedarf und die benötigten Hilfsmittel (z.B. Flokkulatiosnmittel) für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses entscheidend. Biogene Kraftstoffe aus mikrobieller Photosynthese - sei es aus Algen oder Cyanobakterien - weisen gegenüber herkömmlichen Biokraftstoffen, die auf terrestrische Biomassen beruhen, diverse Vorteile auf, welche neben der Wirtschaftlichkeit des Produktes und der sinkenden fossilen Reserven nicht vernachlässigt werden sollten:

- Es wird kein Agrarland bzw. fruchtbarer Boden für den Anbau benötigt.
- Sie stellen keine direkte Konkurrenz zu Nahrungsmittel dar.
- Kein bzw. reduzierter Bedarf an Frischwasser für den Anbau. Nutzung verschiedener Wasserquellen möglich (Frisch-, Brack-, Salz- und Abwasser). Für den Anbau von terrestrischen Pflanzen kann nur auf Frischwasser zurückgegriffen werden.
- Aufreinigung von Abwasser als Nährstoffquelle möglich. Algen verwenden unter anderem Ammoniumionen (NH_4^+) , Nitrat-Anionen (NO_3^-) und Phosphat-Anionen (PO_4^{3-}) als Nährstoffquellen, welche in Klärwerken über chemischen Abwasserbehandlung entfernt werden und in Gewässern unter anderem aufgrund von Düngemitteln vorkommen¹
- Abgase aus verschiedenen Quelle können als Kohlenstoffquelle u.a. zur Abgasnachbehandlung dienen. Derzeitiges Problem: in Europa wird CO₂ aus Abgas nicht als "Grün" angerechnet und kann daher zu Schwierigkeiten führen, wenn ein alternativer Kraftstoff damit produziert werden soll (siehe Kapitel 5.3.1).
- Nahezu 100% tige Effizienz bei der Nutzung von Düngern, ebenso die Nutzung von Abwasser zur Rückgewinnung von Düngemitteln aus der Landwirtschaft denkbar.
- Hochwertige Nebenprodukte entstehen bei der Produktion bzw. können aus den Reststoffen erzeugt werden. Eine Finanzierung von Pilot- und Demoanlagen über Nebenprodukte ist denkbar.
- Hohe Wachstumsraten und hohe Stoffwechselflexibilität bieten erhöhte Vorteile in Auswahl und Verbesserung der Organismen.
- Höhere Öl und Kohlenhydratproduktion als Pflanzen möglich.

¹ Der Nitrat-Bericht 2016 der Bundesregierung zeigt auf, dass die Nitrat- und Phosphorbelastung des Grundwassers aufgrund von Düngemittel aus der Landwirtschaft in den letzten Jahren minimal zurückgegangen ist. An 28 % der Messstellen wurden für Nitrat Konzentrationen über dem einzuhaltenden Grenzwert von 50 mg/L nachgewiesen und ca. 50 % zeigten Werte kleiner 25 mg/L. Für Phosphor erzielten nur 35 % der Fließgewässer und 36 % der Seen die Güteklasse I [349].

7.1 Zusammenfassung

• Ganzjährige Ernte bei geschlossenen Systemen möglich und damit keine Bindung an terrestrische Erntezyklen.

Dagegen stehen derzeit die hohen Energie- und Produktionskosten, die der Konkurrenz mit fossilen und den etablierten biogenen Kraftstoffen nicht standhalten können. Zur Reduzierung der Kosten sollte bei der Auswahl bzw. der Optimierung der eingesetzten Organismen auf verschiedene Punkte geachtet werden. So ist ein breites Temperaturoptimum, die Toleranz gegen mechanischen Stress (Scherkräften beim Umpumpen oder Spannungen an Gasblasen im Medium) gerade bei kontinuierlichen Produktionen in geschlossenen Systemen, die leichte Ernte sowie ein extremophiles Verhalten zur Unterdrückung von Kontaminationen insbesondere bei Monokulturen sinnvoll.

Beim Vergleich der Algenkraftstoffe mit der Produktion von biogenem Diesel und HAO und der kontinuierlichen, "biomassefreien" Produktion von Ethanol mit Hilfe von Cyanobakterien wird deutlich, das letztere Produktion mehr Schwierigkeiten aufweist und heute noch nicht umsetzbar ist. Durch die kontinuierliche Produktion und die Unterdrückung des Wachstums der Mikroorganismen sollen Energie und Nährstoffe eingespart werden. Problematisch in diesem Feld ist jedoch die notwendige gentechnische Veränderung, welche im Auge der Öffentlichkeit als hoch kritisch gesehen wird und von der Politik in der EU nur mit starken Einschränkungen genehmigt wird. Es ist daher wichtig, diesen Punkt zu berücksichtigen, mit geeigneten Maßnahmen abzusichern und dies offen und verständlich gegenüber möglichen Kritikern darzulegen. Derzeit scheitert eine kontinuierliche Produktion jedoch noch an der Stabilität der genetischen Veränderung und der Stabilität der Kultur gegenüber Kontaminationen. Für eine "kontinuierliche" Produktion von Kraftstoffen über Cyanobakterien müssen einige Probleme gelöst werden, um energie- und CO₂-neutrale zu sein. Dazu zählen u.a. die preiswerte Herstellung von Reaktorsystemen, die Beseitigung von Kontaminationrisiken durch Mischkulturen oder robustere Produktionsstämme und die kostengünstige Regulierung der Temperatur in geschlossenen Systemen. Das grundlegende Verständnis zur Behebung der Probleme sowie verschiedene Umsetzungsideen ist vorhanden, sodass von Lösungen in einem realistischen Zeithorizont von 10 - 15 Jahren ausgegangen werden kann. Für die Reduzierung der Temperatur durch die eingebrachte Sonnenenergie kann z.B. die Nutzung des IR-Anteils bzw. des Lichtwellenbereichs, der für Cyanobaktieren nicht nutzbar ist, durch Photovoltaikanlagen genutzt werden, was zudem für die Energieversorgung der Reaktoren genutzt werden kann (siehe Abs. 3.1.4 und Abb. 3.5).

Nachhaltigkeit

Zur Beurteilung der Nachhaltigkeit von Algenkraftstoffen wird sehr häufig die Energiebilanz herangezogen, die aufgrund des hohen Energieeinsatzes während der Herstellung derzeit negativ ist (Abs. 6.3). Algenkraftstoffe werden daher häufig als alternative Kraftstoffe abgetan. Zu Berücksichtigen sind aber auch andere Nachhaltigkeitskriterien wie Landbedarf, CO_2 -, Nährstoff- und Wassereinsatz. Algenkraftstoffe weisen in vielen dieser Bereiche bessere Aspekte auf, als die Produktion von Biokraftstoffen aus klassischen Energiepflanzen und sollten daher wegen der schlechteren Energiebilanz nicht von vorneherein ausgeschlossen werden, insbesondere da die Energiebilanz stetig verbessert und ein flüssiger Energieträger erzeugt wird, der mit fossilem Kraftstoff kompatibel und in den heutigen Verbrennungsmotoren einsetzbar ist. Alternative Prozesse zur Erzeugung von Kraftstoffen aus elektrischem Strom wie die Elektrolyse weisen ebenfalls eine negative Energiebilanz auf und werden dennoch als zukunftsweisend bezeichnet, da durch sie grüner Wasserstoff erzeugt wird.

Ein weitere Vorteil im Sinne der Nachhaltigkeit im Vergleich von Algenkraftstoffen und terrestrischer Biomasse zur Kraftstoffproduktion ist der kontrollierte Einsatz von Chemikalien und Nährstoffen sowie die Möglichkeit zum Recycling der eingesetzten Stoffe. Beim Einsatz von geschlossenen PBRs ist neben der kontrollierten Nutzung von Betriebsstoffen auch das Risiko der Freisetzung von genetisch modifizierten Organismen verringert. Genetisch veränderte Energiepflanzen wie Mais oder Getreide, die auf Agrarflächen ausgebracht werden, können sich dagegen auf andere Felder ausbreiten und genetisch unveränderte Pflanzen verdrängen.

Wie bei Monokulturen von Pflanzen muss auch bei Algenanlagen auf die Biodiversität geachtet werden. Wenn große Algenanlagen gebaut werden, stellt dies einen massiven Eingriff in die Landschaft und damit das Ökosystem dar, selbst wenn Böden verwendet werden, die nicht für die Landwirtschaft geeignet sind. Dieser Einfluss lässt sich aber besser kontrollieren, da keine regelmäßige Bewirtschaftung durch große Maschinen, wie bei Aussaat und Ernte von Pflanzen, erforderlich ist und damit die Anbausysteme anders angeordnet werden können. Auch eine Variante der Agrophotovoltaik, bei der anstelle von Photovaltaikzellen Photobioreaktoren als eine Art "offene" Überdachung über Weiden oder Parkplätzen angebracht wird, ist denkbar.

Positiv auf die Nachhaltigkeit weißt sich insbesondere die Nutzung von Abwässern zur Rückgewinnung von Nährstoffen aus, da die Auswaschung aus Feldern zur Eutrophierung von Gewässern beiträgt und zudem die Nährstoffe die in Flüsse und über diese ins Meer gelangen als "verloren" gelten.

7.2 Ausblick

Die ersten umfassenden Untersuchungen zur Erzeugung von Biodiesel aus Algen begannen schon in den späten 70er Jahren mit dem Start des Aquatic Species Program des US Departments of Energy [96]. Nach knapp 20 Jahren Forschung wurde das Programm mit dem Fazit beendet, dass die Produktion von Algenkraftstoffen trotz des möglichen Einsatzes zu teuer ist, um mit fossilen Kraftstoffen zu konkurrieren. Dies ist bei den derzeitigen Rohölpreisen immer noch der Fall, doch der starke Preisanstieg über die letzten Jahre sowie eine Verbesserung der Technologien lässt erahnen, dass dies in Zukunft nicht mehr der Fall sein wird. Trotz der negativen Bewertung für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, die zur Einstellung des Aquatic Species Program führte, legte es die ersten Grundlagen für die heutige Forschung durch die Identifizierung verschiedener ölhaltiger Algenstämme und die Untersuchung des gesamten Produktionsprozesses. Der abgeschätzte zukünftige Beitrag von Algenkraftstoffen auf den globalen Transportsektor wird als signifikant betrachtet [47] und eine Halbierung der Kosten für Algenkraftstoffe wird in der nächsten Dekade als realistisch erachtet [286].

Weitere Betrachtungen sind sinnvoll und die steigende Anzahl an Veröffentlichungen in diesem Forschungsfeld bestätigt dies. Die Regierungen von verschiedenen Ländern sehen dies ebenso, da weiterhin Förderungen für die Verbesserung von Kraftstoffen aus Algen ausgegeben werden. So hat Ende Dezember 2016 das "Office of Energy Efficiency and Renewable Energy's" (EERE'S) des U.S. Department of Energy (DOE) ein neues Förderprogramm zum Thema Produktivitätserhöhung von Algen und Tool-Kits (engl. "Productivity Enhanced Algae and Tool-Kits"(PEAK)) im Wert von 8 Mio. \$ ausgeschrieben, welches die Verbesserung von Algenstämmen und der Kultivierung für die Produktion von Biokraftstoff und Bioprodukte im Fokus hat [350].

Auch stellt die Algenkultivierung eine sinnvolle Alternative zur Abwasser Aufreinigung in Region mit geringem Frischwasseraufkommen dar, wie z.B. im südlichen Mittelmeerraum wie es das im Juni 2016 in Spanien gestartete EU Projekt INCOVER zeigt. Im Rahmen des Projektes wird kommunales sowie Industrieabwasser mit Hilfe von Algen aufgereinigt, welche Effizienter sind als derzeitig eingesetzte chemische Aufreinigungen (siehe Kapitel 6.4). Die so erzeugten Algen sollen anschließend zur Herstellung von Biogas verwendet werden, die Gärreste als Dünger und das für die Kultivierung verwendete Abwasser wird nach der Kultivierung einer solaren Ultrafiltration und Desinfektion unterzogen, bevor es zur Bewässerung von Agraflächen verwendet werden kann [351].

Die größte Herausforderung stellt derzeit die wirtschaftliche Herstellung der mikrobiellen Kraftstoffe dar und ihre Konkurrenzfähigkeit zu anderen alternativen Kraftstoffen. Derzeit werden aus Kostengründen Algen größten Teils für die Herstellung anderer Stoffe verwendet die höhere Gewinne einbringen (Nahrungsergänzungsmittel, Medikament, Kunststoffe, ...), was aber auch für eine zukünftige Kraftstoffproduktion von Vorteil ist, da auch für diese Prozess die Kultivierung und Ernte optimiert wird, um die Kosten zu senken. Die letztliche Entscheidung ob und in welche Form mikrobiellen Kraftstoffe sich durchsetzen, wird sich im wesentlichen durch die Nachfrage am Markt, die politischen Rahmenbedingungen und die letztlichen Produktionskosten entscheiden.

A Anhang zur Biologie

A.1 Transmission

Der Transmissionsanteil des auftreffenden Lichtes berechnet sich über die Transmissionskoeffizienten der Stoffe n_1 und n_2 , wenn diese lichtdurchlässig sind, nach:

$$T = \frac{4n_2n_1}{(n_2 + n_1)^2} \tag{A.1}$$

Tabelle A.1: Transmissionskoeffizient - auch Brechungsindex genannt - verschiedener Materialien bei einer Wellenlänge von 589,3 nm bei $20 \,^{\circ}\text{C}$ Quelle: [352–354]

Stoff	Brechungsindex
Luft	1,000292
Wasser	1,33299
Plexiglas (PMMA)	$1,\!49$
Polcarbonat	1,585
Polyethylen	$1,\!51$
Flintglas	1,56 - 1,93
Kronglas	1,46 - 165
Quarzglas	1,46
Glas	1,45 - 2,14

Tabelle A.Z.	Ober	OLICK ZL	n. biiocosymmetrismen	Emzienz (FE), de	г уолишен- и Volumen-	па г іаспепргоці Flächen-	TRUIVILAU
PE(%)	PBR	Pond	Organismus	Ort	produktivität g/L/d	produktivität g/m ² /d	Quelle
5,58 - 6,94		×	Chlorella sp.	Tschechien	2,9	19,4 - 22,8	[39]
5,49 - 6,88		×	Chlorella sp.	Tschechien	2,5	19,1 - 22,6	39
5,58 + / - 1,28		×	Chlorella sp.	Tschechien	3,1	22,8 + / - 5,3	[39]
6.94 ± -1.71		×	Chlorella sp.	Tschechien	2,7	19,4 + / - 4,8	[39]
5,49+/-0,89		×	Chlorella sp.	Tschechien	2,5312	22,6 + / - 3,9	[39]
6,88 + /- 2,94		×	Chlorella sp.	Tschechien	2,1392	19,1 + - 9,8	[39]
6,48 - 5,98		×	Chlorella sp.	Tschechien		$11,1 - 23,5^a$	[39]
5,42 - 6,07		×	Chlorella sp.	Griechenland		$18,1 - 32,2^b$	[39]
7,05 (Peak: 9)		×	Chlorella sp.	Tschechien	4,3	38,2 (Peak 50)	[41]
			$Dunalliella\ salina$	Südspanien		1,65	[355]
3,6	×		Scenedesmus almeriensis	Spanien		2,47	[356]
0,7 - 14,8	×		$P. \ Tricornutum$	Spanien	bis zu $1,4$		[135]
1 - 3	×		Nannochloropsis sp.	Italien		20	[357]
	x		Nannochloropsis sp.	Israel		12,1	358
2,3	×		$P. \ Tricornutum$	Spanien	1,9	32	[42]
2,2 - 3,7	×		Chlorella pyrenoidosa	künstl. Beleuchtung			[44]
8,1	×		Spirulina platensis	künstl. Beleuchtung	0,29 - 0,42		[43]
$2,3\ /\ 2,5\ /\ 2,4$	×		$P. \ tricornutum$	$\rm NL~/~F~/~Algerien$		$1,27\ /\ 1,95\ /\ 2,65$	[109]
$1,4\ /\ 1,5\ /\ 1,5$	×		$T. \ pseudonana$	NL / F / Algerien		$0,74 \; / \; 1,20 \; / \; 1,64$	[109]
$3,2 \ / \ 3,3 \ / \ 3,8$	×		$P. \ tricornutum$	NL / F / Algerien		$1,72\ /\ 2,60\ /\ 4,25$	[109]
$1,7 \; / \; 2,0 \; / \; 2,5$	×		$T. \ pseudonana$	NL / F / Algerien		$0,94 \; / \; 1,60 \; / \; 2,77$	[109]
3 - 4,4	Σ	lix	Haematococcus pluvialis	Hawaii		10,2 - 15,1	[316]
		×	Pleurochrysis carterae	Perth, Australien	0,19		[09]
Theoretische Be	trachtur	ngen:					
1,5		×		Niederlande			[103]
3 - 5 ^c	x			Niederlande			[103]
^a Juli bis Septe	mber; b	Juli bis (Oktober; ^c 3 % für turbulent	en PBR und 5 % für Fl	PA Reaktoren		

Produktivität
nnd
Effizienz
'nthetische
Photosy
A.2

	Beispiel	Dehydrogenase,	Oxidase		Transferase,	Kinase			Lipase,	Amylase,	Peptidase	Decarboxylase,	Lyase			Isomerase,	Mutase		Synthetase		
C-Nummern [359]	Coenzyme	NAD ⁺ , NADP ⁺ , FAD,	FMN, Liponsäure		S-Adenosylmethionin,	Biotin, cAMP, ATP,	Thiaminpyrophosphat (TPP),	${ m Tetrahydrofols\"aure}$	1			Thiaminpyrophosphat (TPP),	Pridoxalphosphat			Glucose-1,6-bisphosphat,	Cobalamin		ATP, NAD ⁺		
Tabelle A.3: Enzymhauptklassen der E	Aufgabe	Katalytische Redoxreaktionen	$\mathrm{AH} + \mathrm{B} ightarrow \mathrm{A} + \mathrm{BH} \ \mathrm{(Reduktion)}$	$A + O \rightarrow AO (Oxidation) + BH$	Katalysierung von Übertragung funktioneller	Gruppen	$AX + B \rightarrow A + BX$		Katalysierung hydrolytischer Spaltung	${ m AB} + { m H_2O} ightarrow { m AH} + { m B(OH)}$		Nicht-hydrolytische Addition oder	Eliminierung von Molekülgruppen	$\mathrm{AB} \to \mathrm{A} + \mathrm{B}$	$\mathrm{RCO(OH)} \rightarrow \mathrm{RH} + \mathrm{CO_2}$	Katalysierung intramolekularer Umwandlung	(z.B. Isomerisierung)	$AB \rightarrow BA$	Katalysierung kovalenter Verknüpfungen	mittels energiereicher Kofaktoren	$A + B + ATP \rightarrow AB + ADP + Pi$
	Bezeichnung	Oxido-	reduktasen		Transferasen				Hydrolasen			Lyasen				Isomerasen			Ligasen		
	Klasse	EC 1			EC 2				EC 3			EC 4				EC 5			EC 6		

A.3 Enzymklassen

A.3 Enzymklassen

B Anhang zur Verfahrenstechnik

<u>–</u>
Ψ
_
σ.
t
-
Ψ
>
(h)
ŭ
1
_
111
_
<u> </u>
(1)

	Tabelle B.1: Vergleich verschiedener Ernt	everfahren; übersetzt aus [161]
Ernteverfahren	Vorteil	Nachteil
chem.	-Einfach und schnell	-Evtl. teuer und toxisch für Mikroorganismus
Koagulation / Flok-	-Kein Energiebedarf	-Eingeschränktes Recycling des Mediums
kulation		
Auto- und	-Günstig	-Veränderung der Zellzusammensetzung
Bioflokkulation	-Mediumrecycling möglich -Nicht toxisch	-Kontaminationsrisiko
Schwerkraft-	-Einfach und günstig	-Zeitaufwändig
sedimentation)	-Biomasseverfall möglich
		-Geringe Konzentration des Algenkuchens
Flotation	-Einfach und schnell	-Chemische Mittel nötig
	-Einsetzbar für Großanlagen	-Nicht einsetzbar in Salzwasser
	-Geringe Kosten	
	-Geringer Flächenbedarf	
Elektrische	-Einsetzbar bei verschiedensten Algen	-Schlechte Verteilung
Prozesse	-Keinerlei Zusatzmittel nötig	-Hohe Energie- und Equipmentkosten
Filtration	-Hohe Ausbeute	-Fouling/Clogging erhöht Betriebskosten
	-Erlaubt Ernte von scheranfälligen Spezies	-Membran muss regelmäßig gereinigt werden
		-Membranaustausch und Umpumpen erhöht Kosten
Zentrifugation	-Schnell	-Teuer
	-Hohe Ausbeute	-Hoher Energiebedarf
	-Für nahezu alle Algenspezien anwendbar	-Nur für Hochwertprodukte sinnvoll
		-Zellschäden aufgrund von Scherstress möglich

B.2 Leistungsberechnung

Leistung Schaufelräder

$$P = \frac{Q\rho_{\rm L}gH}{\eta} = \frac{ubh\rho_{\rm L}gH}{\eta} = \frac{1,59\rho_{\rm L}gu^3L(d + 2h)}{\eta d^{4/3}} = \frac{1,59\rho_{\rm L}gu^3Lf_{\rm M}^2}{\eta d^{1/3}}$$
(B.1)

P	Energie	W
Q	Volumenstrom	m^3/s
$ ho_{ m L}$	Dichte der Flüssigkeit	$ m kg/m^3$
g	Erdbeschleunigung $(9,81)$	$\rm m/s^2$
Η	Hydraulische Höhe	m
η	Motoreffizienz	
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
b	Kanalbreite	m
h	Kanaltiefe (Wasserstand)	m
$f_{\rm M}$	Manningfaktor (Oberflächenrauheit)	$ m s \cdot m^{-1/3}$
$L_{\rm h}$	Hydraulische Länge	m
$d_{\rm h}$	Hydraulische Durchmesser	m

Der Volumenstrom Q hängt von der Strömungsgeschwindigkeit u in m/s, der Kanalbreite d in m und der Tiefe h in m ab [45]. Strömungsgeschwindigkeiten > 0,1 m/s sind nötig, um Sedimentation der Algen zu verhindern [111]. In der Regel finden sich Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,15 - 0,30 m/s [53, 141, 261], wobei die Strömungsgeschwindigkeit nicht über das System konstant ist.

Der Verlust durch die hydraulische Höhe für gerade Kanäle ergibt sich - basierend auf der Manning Gleichung - durch Gleichung B.2, wobei der Verlust an Biegungen vernachlässigt wird und sich der hydraulische Durchmesser mit (4bh)/(b+2h) ergibt [45].

$$H = 6.35 \ \frac{(f_{\rm M}u)^2 L}{d^{4/3}} \tag{B.2}$$

Der Manningfaktor $f_{\rm M}$ ergibt sich dabei in Abhängigkeit der gewählten Oberfläche. In Tabelle B.2 sind Werte für verschiedene Oberflächen aufgeführt.

 Tabelle B.2: Manningfaktor f
 ür verschiedene Oberfl
 ächen [45]

Oberfläche	Manningfaktor $f_{\rm M}$ in s \cdot m ^{-1/3}
Glas	0,010
Glatter Stahl	0,012
Beton (unverputzt)	0,015
Verdichteter Kies	0,025
Verdichter Kies mit Polymermembran	0,012

Damit ergibt sich für die Berechnung der Leistung von Schaufelrädern in offenen Ponds die folgende Formel:

$$P = 1,5875 \ \frac{\rho g u^3 \ f_{\rm M}^2 L(w + 2h)}{\eta d^{1/3}} \tag{B.3}$$

und mit der Fläche $A = L \cdot w$ im m² und der Annahme $h \ll d$ folgt:

$$P = 1,5875 \ \frac{A\rho g u^3 f_{\rm M}^2}{\eta d^{1/3}} \tag{B.4}$$

Typischer Werte für die Tiefe von Offenen Becken für die Algenzucht sind 0,25 - 0,3 m [37, 111].

Nach Sills *et al.* ergibt sich die Leistung für die Durchmischung von Raceway Ponds nach folgender Formel [211]:

$$P_{\rm mix, OP} = 9.8 \cdot Q \rho_{\rm Wasser} \cdot \Delta_{\rm head} \cdot \nu \tag{B.5}$$

$$\Delta_{\text{head}} = \Delta_{\text{head},\text{reibung}} + \Delta_{\text{head},\text{ kinetisch}} \tag{B.6}$$

$$\Delta_{\text{head,Reibung}} = \frac{u^2 \cdot f_{\text{M}}^2 \cdot L}{R^{4/3}} \tag{B.7}$$

$$\Delta_{\text{head,kinetisch}} = \frac{K \cdot u^2}{2g} \tag{B.8}$$

$$R = W_{\text{Kannal}} + 2D_{\text{Pond}} \tag{B.9}$$

mit: Q = Volumenstrom in m³/s, ρ_{Wasser} = Dichte von Wasser (1030 kg/m³), ν = Effizienz für Schaufelräder, u = Strömungsgeschwindigkeit in cm/s, f_{M} = Manning-faktor, R = hydraulischer Radius des Pondkanals in m, L = Kanallänge in m, K = kinetischer Verlust für die 180° Biegung (2 Mal), g = Schwerkraft mit 9,81 m/s², W_{Kanal} = Pondbreite in m und D_{Pond} = Pondtiefe in m.

C Anhang zur Kostenaufstellung

Die folgende Tabelle C.1 zeigt die typischen %-Anteile des Gesamtinvestitionskapitals TCI (siehe auch Kapitel 5.1) und erläutert im Anschluss die einzelnen Bestandteile. Des Weiteren zeigt Abschnitt C.2 die ermittelten Zuschlagsfaktoren für fest-flüssige (Tab.: C.2) und flüssige Anlagen (Tab.: C.3), welche für die Kostenkalkulation verwendet werden.

C.1 Gesamtinvestitionskapital TCI

Beschreibung der einzelnen Kostenbestandteile des TCI, nach [234]

Direkte Kosten:

1) Gekauftes Equipment ($K_{App.}$): Alle Hauptausrüstungsgegenstände der Anlage sowie Ersatzteile und Frachtkosten inklusive Steuern und Versicherung.

2) Installation, inkl. Isolierung und Anstrich: Beinhaltet die Kosten für Arbeitskraft und alle Kosten die mit der Errichtung des gekauften Equipment verbunden sind (z.B. Fundamente, Auflagen/Stützen, etc.), inklusive Isolierung und Anstrich.

3) Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, inst.: Kosten für die Mess-, Steuer- und Regelungstechnik und die Installationsarbeit. Kosten sind abhängig von der Menge der benötigten Kontrollsysteme.

4) Rohrleitungen, inst.: Kosten für Rohrleitungen und alle mit den Installation verbunden Kosten, bspw. Arbeitskraft, Fundamente, Halterungen und Armaturen, für alle Medien. Für die Verarbeitung von Flüssigkeiten fallen höhere Kosten an, als bei der Verarbeitung von Feststoffen.

5) Elektrische Einrichtungen: Alle elektrischen Leitungen inklusive Transformatoren, Kontrollsysteme und Schalter.

6) Gebäude inkl. Ausstattung: Kosten für die Errichtung der Gebäude für Prozessanlagen, Hilfsgebäude (bspw. Verwaltung, Laboratorien und Lagerhallen), sowie die Einrichtungen von Heizung, Klimatisierung und Kommunikationssystemen. Für die Kostenbetrachtung der Produktion mit PBRs bzw. Ponds, werden die Kosten der Gebäude nur auf die Kosten der Aufbereitungsanlagen berechnet. Annahme: Gebäudefläche nicht skalierbar zur Fläche der Photobioreaktoren bzw. Ponds.

7) Nebenanlagen: Umfasst zum einen Versorgungseinrichtungen (z.B. Entnahmestellen und Speicher) für Betriebsmittel wie Wasser, Luft, Kraftstoff und Energie. Zum anderen Einrichtungen zur Entsorgung von Abfall und Abwasserbehandlung, sowie Kühltürme und Energiespeicher. Des Weiteren zählen zu diesem Punkt Gegenstände

	typischer	Anlag	ge
	%-Anteil	fest-flüssig	flüssig
I. Direkte Kosten (K _{direkt})	65-85%		
Equipment + Installation + etc. $(K_{App, inst.})$	50-60%		
Gekauftes Equipment (K_{App})	15-40%		
Installation, inkl. Isolierung und $Anstrich^a$	$25-55\%$ der K_{App}	39%	47%
Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, inst. ^a	8-50% der K _{App}	26%	36%
Rohrleitungen, inst. ^a	10-80% der K _{App}	31~%	68%
Elektrische Einrichtungen ^{a}	10-40% der K _{App}	10~%	11%
Gebäude inkl. Ausstattung ^{b}	10-70% der K _{App}	39%	18%
$Nebenanlagen^b$	30-80% der K _{App}	55%	70%
$Infrastruktur^b$	10-20% der K _{App}	12%	10%
Land^{c}	1-2%	-	-
II. Indirekte Kosten	15-35%		
Engineering und Überwachung	$5\text{-}30\%$ der $\mathrm{K}_{\mathrm{direkt}}$	$7{,}5\%$	$6{,}5\%$
Legislativer Aufwand	1-3%	$0{,}9\%$	0,8%
Konstruktions- und Montagekosten	8-10%	$7{,}9\%$	8,1%
Unternehmerprovision	1,5-6%	4,4%	4,4%
Eventualitäten	5 - 15 %	$8{,}6\%$	8,7%
Fixe Investitionskosten (FCI = I + II)			
Betriebskapital (BK) = 10-20% vom TCI			
Gesamtinvestitionskapital TCI = FCI + BI	K		

Tabelle C.1: Gesamtinvestitionskapital TCI mit den %-Anteil vom fixen Investitionskapital FCI (bzw. bei Abweichung angegeben) [234] und den in der Arbeit verwendeten %-Anteilen für flüssige und fest-flüssige Anlagen

^{*a*} Diese Kosten werden in dieser Analyse nicht separat ermittelt, sondern prozentual aus dem gekauften Equipment berechnen. Zusammen mit K_{App} gibt die Summe die installierten Equipmentkosten $K_{App, inst.}$ wieder. ^{*b*} Bei Kalkulation der Algen-Anlagen werden für diese Anteile die Equipmentkosten für die Reaktoren / Ponds vernachlässigt. ^{*c*} Nicht betrachtet.

wie Büromöbel, Einrichtung, Büro- und Laborbedarf, Geschäftswagen und Ausrüstung zur Handhabung der Rohstoffe und Produkte (z.B. Abfüllanlagen, Verpackungen und Transportgeräte). Für die Kostenbetrachtung der Produktion mit PBRs bzw. Ponds, werden die Kosten der Nebenanlagen nur auf die Kosten der Aufbereitungsanlagen berechnet. Annahme: Nebenanlagen nicht skalierbar zur Fläche der Photobioreaktoren bzw. Ponds.

8) Infrastruktur: Erschließungskosten für Straßen, Gehwege, Umzäunung, Landschaftsgestaltung, Parkflächen und ähnliche Punkte. In dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass die Anlage in der Nähe bestehender Industrieanlagen bzw. einer existierenden Infrastruktur errichtet wird also auf erschlossenem Bauland ("brown field" Installation), sodass sich die Kosten im unteren Bereich der Skala bewegen. Für die Kostenbetrachtung der Produktion mit PBRs bzw. Ponds, werden die Kosten der Infrastruktur nur auf die Kosten der Aufbereitungsanlagen berechnet. Annahme: Infrastruktur nicht skalierbar zur Fläche der Photobioreaktoren bzw. Ponds. 9) Land: Kosten für Land inklusive Gutachten und Grundsteuer. Die Kosten sind abhängig von Lage und Zustand des ausgewählten Standortes, wodurch die Kosten stark variieren. Da ein objektiver Vergleich mit klassischen Biokraftstoffen gezogen werden soll, wird in dieser Arbeit der Anteil für die Landkosten vernachlässigt, da z.B. auch eine Zuckerrüben-Ethanolanlage nicht das Land für den Anbau der Zuckerrüben erwirbt. Da jedoch für Algenanlagen im ideal Fall Ländereien genutzt werden, die nicht für die Landwirtschaft genutzt werden können, sollten die Kosten geringer ausfallen, als im Fall der Nutzung von Agrarflächen für Energiepflanzen. Zudem unterscheiden sich die Kosten für Brachland teilweise erheblich nach Ländern, da diese von der zur Verfügung stehenden freien Fläche abhängen.

Indirekte Kosten:

10) Engineering und Überwachung: Engineeringkosten inklusive Kosten für Software, Computerzeichnungen, Prozessdesign und Prozesskostenauslegung, Beschaffung und Einkauf, Reisekosten, Kommunikationsbereich und Ähnliches.

11) Legislativer Aufwand: Kosten für die Sicherstellung der Einhaltung staatlicher und regionaler Vorschriften sowie Einhaltung von Umwelt- und Sicherheitsanforderungen, Ausarbeitung von Unterlagen für Behörden und Vertragsverhandlungen.

12) Konstruktions- und Montagekosten: Kosten für temporäre Gebäude und Einrichtungen die während der Errichtung der Anlagen anfallen sowie Kosten für Bauüberwachung, Arbeitskräfte, Zulassungen, Steuern und Versicherung. Für chemische Anlagen liegen diese Kosten im Bereich von 8-10 % der FCI.

13) Unternehmer provision: Die Unternehmer provision variiert je nach Situation und macht schätzungsweise $2\text{-}8\,\%$ der direkten Anlagenkosten oder 1,5-6% der FCI aus.

14) Eventualitäten: Budget für unvorhersehbare Ereignisse wie zerstörerische Unwetter, Transportschäden, Unfälle, Preissteigerungen, Designänderungen, Berechnungsfehler und sonstige unvorhersehbare Kosten.

toren
agsfak
Zuschl
2.2

Tabelle C.2: Zuschlagsfaktoren für Anlagen basierend auf typischen Prozentsätzen für fest-flüssig Anlagen für den Vergleich mit auf Biomasse beruhenden Kraftstoffen. Quelle: Eigene Berechnung, [234, 360]

	typische %-Werte			Verwendete	Werte in %		
		Bezogen au	f geliefertes l	Equipment	Bezogen auf	installiertes	Equipment
	Anteil am FCI	Anteil am	Anteil am	Anteil am	Anteil am	Anteil am	Anteil am
		gelieferten	FCI	TCI	gelieferten	FCI	TCI
		Equipment			Equipment		
I. Direkte Kosten							
Gekauftes Equipment (K _{App.})	15-40%	100	23,4	19,9			
Installation, inkl. Isolierung und $Anstrich^a$	25-55% der K _{App.}	39	$_{9,1}$	7,7	100	32,5	27,6
Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, $inst.^a$	8-50% der K _{App.}	26	6,1	5,2	18,7	6,1	5,2
$Rohrleitungen, inst.^{a}$	$10-80\%$ der K_{ADD} .	31	7,2	6,2	22,3	7,2	6,2
Elektrische Einrichtungen ^a	$10-40\%$ der K_{App} .	10	2,3	2,0	7,2	2,3	2,0
Gebäude inkl. Ausstattung b	10-70% vom K _{App} .	29	6,8	5,8	20,9	6,8	5,8
$Nebenanlagen^b$	30-80 % der K _{App.}	55	12,9	10,9	39,6	12,9	10,9
${ m Infrastruktur}^b$	$10-20\%$ der K_{App} .	12	2,8	2,4	8,6	2,8	2,4
Land ^c	1-2%	ı	ı	ı	ı	ı	ı
- Summe der direkten Kosten	 	$\overline{1302}^{}$	$-\overline{70.6}^{-}$	$-\overline{60.0}^{-}$	$\overline{217},\overline{3}$	$-\overline{7}_{1,\overline{5}}$	$\overline{60.8}^{}$
II. Indirekte Kosten	15-35%						
Engineering und Überwachung	$5-30\%$ der K_{direkt}	32	7,5	6,4	23	7,2	6,2
Legislativer Aufwand	1-3 %	4	0,9	0,8	2,9	0,9	0,8
Konstruktions- und Montagekosten	8-10 %	34	7,9	6,8	24,5	7,7	6,5
Unternehmerprovision	1,5-6%	19	4,4	3,8	13,7	4,3	3,7
Eventualitäten	5-15 %	37	8,6	7,3	26,6	8,4	7,1
- Summe der indirekten Kosten – – – – – – – –		$1 \overline{126}$	$\overline{29.4}^{}$	$-\overline{25}$	90,6	$-\overline{28,5}$	$\overline{24.2}^{}$
Fixe Investitionskosten $(FCI = I + II)$		428,0	100,0	85,0	307,9	100,0	85,0
Betriebskapital (BK)	10-20% vom TCI	75,5	17,6	15,0	54,3	17,6	15,0
Gesamtinvestitionskapital (TCI)	= FCI + BK	503,5	117,6	100	362,3	117,6	100,0
Zuschlagsfaktor für FCI bezogen auf insta	alliertes Equipment $=$	3,08					
Zuschlagsfaktor für TCI bezogen auf insta	alliertes Equipment $=$	3,62					
^a Prozentual vom gekauften Equipment berechn	let, daher nicht näher betr	rachtet.					
^b Die Kosten für Infrastruktur, Gebäude und Nel	benanlagen werden über d	len %-Anteil von	KApp. bered	thnet. Im Fall	der Produktior	n in Photobior	eaktoren
bzw. Ponds, werden dabei die Equipmentkosten	ı für Reaktoren bzw. Becl	ken abgezogen u	ind nur die I	Kosten für die	Aufbereitungs	sanlagen hera	ngezogen
(siehe Punkt 6-8 der Beschreibung der Kostenbe	standteile C.1).						
^c Landkosten wurden nicht berücksichtigt (siehe	e Punkt 9 der Beschreibun	ig der Kostenbes	tandteile in	Abschnitt C.1	·		

in Anlahuung an [994–960]							
in Amennung an [234, 300]		-					
	typische %-Werte			Verwendete	Werte in $\%$		
		Bezogen	auf geliefertes	Equipment	Bezogen aı	uf installiertes	Equipment
	Anteil am FCI	Anteil an	n Anteil am	Anteil am	Anteil am	Anteil am	Anteil am
		gelieferten	FCI	TCI	gelieferten	FCI	TCI
		Equipment			Equipment		
I. Direkte Kosten							
Gekauftes Equipment (K _{App.})	15-40~%	100	19,8	16,9			
Installation, inkl. Isolierung und Anstrich ^a	$25-55\% \text{ der } \mathrm{K}_{\mathrm{A}\mathrm{nB.}}$	47	9,3	7,9	100	29,2	24,8
Mess-, Steuer- und Regelungstechnik, $inst.^{a}$	$8-50\%$ der K_{App} .	36	7,1	6,1	24,5	7,1	6,1
Rohrleitungen, inst. a	$10-80\% \text{ der K}_{A pp.}$	68	13,5	11,5	46,3	13.5	11,5
Elektrische Einrichtungen ^a	$10-40\%$ der $K_{A pp}$.	11	2,2	1,9	7,5	2,5	2,1
Gebäude inkl. Ausstattung a	$10-70\% \text{ vom } \mathrm{K}_{\mathrm{App.}}$	18	3,6	3,0	12,2	3,6	3,0
Nebenanlagen a	$30-80\%$ der $K_{A pp.}$	20	13.9	11,8	47,6	13.9	11,8
$Infrastruktur^{a}$	$10-20\%$ der $K_{A pp}$.	10	2,0	1,7	6,8	2,0	1,7
$Land^{b}$	1-2 %	ı			ı		
Summe der direkten Kosten		- <u>- 360</u>	$-71.4^{}$	$-\overline{60,7}$	$\overline{244,9} =$	-71.4 $$	$-\overline{60.7}$
II. Indirekte Kosten	15-35%						
Engineering und Überwachung	$5-30\%$ der K_{direkt}	33	6,5	5,6	22,4	6,5	5,6
Legislativer Aufwand	1-3%	4	0,8	0,7	2,7	0,8	0,7
Konstruktions- und Montagekosten	8-10%	41	8,1	6,9	27,9	8,1	6,9
Unternehmensprovision	1,5-6~%	22	4,4	3,7	15,0	4,4	3,7
Eventualitäten	5-15%	44	8,7	7,4	29,9	8,7	7,4
- Summe der indirekten Kosten			$-\overline{28.6}^{}$	$-\overline{24.3}$	$\overline{98}^{-}$	-28.6	$-\overline{24,3}$
Fixe Investitionskosten $(FCI = I + II)$		504	100	85	342,9	100	85
Betriebskapital (BK)	10-20% vom TCI	89	17,6	15	60,5	17,6	15
Gesamtinvestitionskapital (TCI)	= FCI + BK	592,9	117,6	100	403,4	117,6	100
Zuschlagsfaktor für FCI bezogen auf insta	illiertes Equipment $= 3$	3,43					
Zuschlagsfaktor für TCI bezogen auf insta	alliertes Equipment $=$	4,03					
^a Prozentual vom gekautten Equipment berechn ^b Landkosten wurden nicht berücksichtigt (siehe	et, daher nicht näher betr » Punkt 9 der Beschreibun	achtet. g der Kostenbe	standteile in Al	oschnitt C.1).			

149

C.3 Beschreibung der einzelnen Kostenbestandteile des TPC

Nachfolgend werden die Kostenbestandteile der variablen Produktionskosten, der Fixkosten, der Gemeinkosten sowie der allgemeinen Kosten nach [234] aufgezeigt.

Variable Produktionskosten: Kosten die aufgrund von schwankenden Marktpreisen und Produktionsmengen variable sind, sowie Personalkosten die sich mit den Jahren verändern können.

1) Rohstoff: Bezieht sich hier nur auf den Hauptrohstoff wie bspw. Getreidekörner, Mais oder Zuckerdicksaft oder im Fall von Biogasanlagen auf das Rohstoffgemisch. Für die Anlagen zur Herstellung von Kraftstoffen über mikrobielle Photosynthese wird CO_2 als Rohstoff verwendet.

2) Betriebsmittel: Unterteilung in Betriebsstoffe, Energieträger und Katalysatoren und Lösungsmittel. Zu den Betriebsstoffen werden Massenströme gerechnet wie Wasser, Nährstoffe und Enzyme. Unter Energieträger werden die Kosten für Strom sowie Wärme/Dampf und Kühlung/Kühlwasser zusammengefasst. Unter Katalysatoren und Lösungsmittel fallen Chemikalien und Stoffe die als Katalysator und Lösungsmittel verwendet werden.

3) Wartung und Instandhaltung: Umfasst Personalkosten von 2 - 10 % der fixen Kapitalkosten (FCI), sowie Materialkosten für Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten. Hierzu werden auch Verbrauchsmaterialien gerechnet, die im Betrieb verwendet werden (bspw. Charts, Schmiermittel, Testchemikalien, etc.) und 10 -20 % der Wartungs und Instandhaltungskosten oder 0,5 - 1 % des FCI ausmachen.

4) Laborkosten: Kosten für Laboruntersuchungen bezogen auf Betriebs- und Qualitätskontrolle.

5) Patente und Lizenzen: Kosten für Patente und Lizenzen falls erforderlich.

6) Personalkosten und Leitung: Umfasst die Kosten für Betriebspersonal, Betriebsleitung und Laborangestellte bzw. die Arbeitsstunden für Laboruntersuchungen. Für die Chemieanlagen betragen die Personalkosten rund 10 - 20% der gesamten Produktionskosten (TPC). Die Kosten für die Betriebsleitung und Laborangestellte machen 10 - 20% der Personalkosten aus. Damit ergeben sich Werte von 11 - 24%.

Fixkosten: Kosten die kaum oder gar nicht von der Produktionsmenge abhängen.

7) Abschreibung: Die Höhe der Abschreibung ändert sich mit jedem Jahr. In dieser Arbeit wird jedoch der Zeitverlauf nicht betrachtet, weshalb eine konstante jährliche Abschreibung berechnet wird. Dazu werden die gesamten Investitionskosten (TIC) durch die Abschreibedauer geteilt.

8) Finanzierung: Die Finanzierung umfasst die Zinsen für geborgtes Kapital, welch
e5- $10\,\%$ des geborgten Kapitals und daher in dieser Arbeit
 0^1 - $10\,\%$ des TCI ausma-

¹ Theoretische Annahme: Kein Einsatz von geborgtem Kapital.

chen.

9) Lokale Steuern: Abhängig vom genauen Standort der Anlage und den damit zutreffenden Steuern, Abgaben und Gesetzen. In der Regel 1 - 4% (geringe bis hohe Bevölkerungsdichte) des FCI.

10) Versicherung: In der Regel0,4 - $1\,\%$ des FCI, jedoch stark von Anlagenart und dem resultierenden Risiko abhängig.

11) Miete: Rund 8 - 12 % des Wertes des gemieteten Landes und der Gebäude. Wird in dieser Arbeit zu Null gesetzt, da der Wert von Land und Gebäuden stark vom Standort und ortsüblichen Preisen abhängt und für erste Abschätzungen vernachlässigt wird. In dieser Arbeit erfolgt ein allgemeiner Vergleich der TIC und TPC Kosten und keine genaue Standort Ermittlung.

Gemeinkosten: Die Gemeinkosten (engl. Plant Overhead Costs) umfassen die Kosten für den allgemeinen Unterhalt der Anlage sowie direkte Kosten und Fixkosten für Maschinen, Gebäude und Equipment, welches nicht direkt für die Produktion verwendet. Des Weiteren fallen Kosten für Verpackungen, medizinische Versorgung, Sicherheit, Kantinen, Bergungsdienste, Lagerhallen und Labor- und Versuchsräume an. Die Gemeinkosten machen 50 - 70 % der Kosten für Personal, Betriebsleitung und Wartung und Instandhaltung oder 5 -15 % des TPC aus.

Allgemeine Kosten:

13) Administration: Administrationskosten inklusive Gehalt für Vorstand, Buchhaltung, Sekretariat, Computer Support/IT, Anwaltskosten sowie Büromaterial und Kommunikation. Hierfür fallen rd. 20 % der Kosten von Personal, Betriebsleitung und Wartung und Instandhaltung an oder 2 - 5 % des TPC.

14) Vertrieb und Marketing: Beinhaltet Kosten für Vertriebsbüros wie Löhne¹, Gehalt², Arbeitsmaterial sowie Kosten für Dienstreisen, Auftragsarbeiten, Transport (Spedition, Verschiffung, Container, etc.), technischer Verkaufsservice und Werbung. Diese Kosten variieren stark in Abhängigkeit vom Anlagenprodukt, Standort und Firmenpolitik. Bei neuen Produkten für die mehr Werbung gemacht werden muss und bei Produkten, die in kleinen Mengen an viel Kunden verkauft wird, werden höhere Kosten angesetzt, während Grundchemikalien weniger Werbungskosten erfordern.

15) Forschung und Entwicklung: Alle Kosten die in diesem Bereich anfallen. Dazu zählen Gehälter und Löhne des Personals, fixe Kosten und Betriebskosten für alle verwendeten Maschinen und das Equipment, Material- und Zubehörkosten und Beraterhonorare. Für Anlagen mit neuen Produkten oder Prozessen ist dieser Anteil höher - evtl. sogar der größte %-Anteil des TPC - als für etablierte Prozesse. In der chemischen Industrie macht dieser Punkt ca. 5% des TPC aus.

¹ Stundenlohn, der monatlich variieren kann.

² Gleichbleibender monatlicher Betrag.

C.4 Preisindizes

Nachfolgend werden in Abbildung C.1 die Daten vom "Verband der Chemischen Industrie e.V." (VCI) für chemische Anlagen in Europa mit dem, "Chemical Engineering Plant Cost Index" (CEPCI), welcher die Preisentwicklung des US-amerikanischen Marktes wiedergibt, verglichen [361–363]. Der CEPCI wird über die Gewichtung verschiedener Sub- und Komponentenindizes ermittelt und weißt einen ähnlichen Verlauf wie der VCI auf. Dies wird auch über die Kaufkraftparität (KKP) deutlich, welche die Kaufkraft geographischer Währungsräume sowie unterschiedlicher Währungsräume unter Berücksichtigung des Wechselkurses vergleicht. Ist die KKP = 1 bedeutet dies, dass ein Warenkorb für den gleichen Geldbetrag erworben werden kann. Die KKP wird berechnet, indem der Wechselkurs¹ durch die Relation der Kaufkraft - z.B. das Bruttoinlandsprodukt (BIP) der USA im Vergleich zum BIP der EU-28 geteilt wird. Im Fall der USA liegt sie im Durchschnitt der Jahre 2002-2015 bei einem Wert von 1,01 (siehe Abb. C.1), dass heißt das mit 1,01 EUR der gleiche Warenkorb gekauft werden kann wie in den USA mit 1\$.

In Tabelle C.4 sind die Preisindizes und die jeweilige Steigerung vom VCI für Europa für die Gesamtanlage sowie einzelne Kostengruppen aufgeführt [239].



Abbildung C.1: Vergleich der Kaufkraftparität (KKP) mit den wechselkursangepassten Kostenindizes für den amerikanischen Markt (CEPCI) und dem europäischen Markt (VCI) von 2002 bis 2015 (Quellen: eigenen Berechnungen, [239, 361–364])

¹ Wechselkurs beruhend auf Daten der Deutschen Bundesbank (http://www.bundesbank.de/Navigation/DE/Statistiken/Zeitreihen_Datenbanken/Makrooeko nomische_Zeitreihen/its_details_value_node.html?tsId=BBEX3.A.USD.EUR.BB.AC.A04)

abelle C	. .	, VCI	[Pr	eisind:	izes (chemischei	: Anlagen	in F	Jurop	a ab	2000.	Basisj	ahr 2	2010 : 2010 :	= 100	_	
Juelle: [23	<u>, ,</u>	ab 2(015	eigen	e Be	rechnung	beruhend	auf	der	Steigi	ung v	on 200		2015	mit y		2,036

5x + 78,106), siehe auch **Tabelle C.4:** V Quelle:[239], ab Abbildung 5.1

tteil-	sten			+ 0,4	+ 0,2	+ 0,4	+ 1,5	+ 2,1	+ 2,5	+ 4,2	+ 3,7	+ 1,1	+ 0,9	+ 3,2	+ 1,1	+ 0,7	+ 1,7	+ 1,7	+ 2,0	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,5	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1.4
Bat	kos		84,6	84,9	85,1	85,4	86,7	88,5	90,7	94,5	98,0	99,1	100,0	103,2	104,4	105,1	106,9	108,7	110,9	112,7	114,5	116,3	118,2	120,0	121,8	123,6	125,5	127,3	129,1	130,9	132,8	134,6	136.4
ttro-	iische	istung		+ 1,7	+ 1,1	+ 1,0	+ 1,1	+ 1,9	+ 2,0	+ 1,7	+ 2,4	+ 1,2	+ 1,0	+ 2,6	+ 1,8	+ 1,6	+ 1,6	+ 2,0	+ 0,6	+ 1,5	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,2	+ 1.2
Elek	techn	Ausrü	86,0	87,5	88.5	89,4	90,4	92,1	93,9	95,5	97,8	99,0	100,0	102,6	104,4	106,1	107,8	110,0	110,6	112,2	113,8	115,5	117,1	118,7	120,3	121,9	123,5	125,1	126,7	128,3	129,9	131,6	133.2
rbeiten	nd	htungen		+ 0,0	- 0,4	+ 0,3	- 0,6	- 0,1	+ 1,4	- 0,2	+ 2,2	+ 1,1	+ 1,1	+ 1,5	+ 0,8	+ 0,0	+ 1,0	+ 1,6	- 4,0	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,7	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,6	+ 0.6
Malera	m	Beschic	95,4	95,4	95,0	95,3	94,7	94,6	95,9	95,7	97,8	98,9	100,0	101,5	102,3	102,3	103, 3	105,0	100,8	101,5	102,2	102,9	103,6	104,3	105,0	105,7	106,4	107,1	107,8	108,5	109,2	109,9	110.6
d Regel-	tungen	1		+ 1,6	+ 2,0	+ 0,9	+ 0,8	+ 1,7	+ 1,9	+ 2,3	+ 2,5	+ 1,4	+ 1,0	+ 2,6	+ 1,2	+ 1,4	+ 1,6	+ 1,7	+ 1,1	+ 1,5	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,4	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,3	+ 1,2	+ 1.2
Meß- un	einrich		85,3	86,7	88,4	89,2	89,9	91,4	93,1	95,2	97,6	99,0	100,0	102,6	103,8	105,3	107,0	108,8	110,0	111,6	113,2	114,8	116,4	118,0	119,6	121,2	122,8	124,4	126,0	127, 6	129,2	130,8	132.4
itungen	_ pr	turen		+ 2,0	+ 2,5	+ 1,6	+ 3,0	+ 3,1	+ 2,9	+ 5,5	+ 3,7	+ 2,5	+ 1,4	+ 3,8	+ 2,6	+ 2,4	+ 2,3	+ 2,1	+ 2,6	+ 2,3	+ 2,3	+ 2,2	+ 2,2	+ 2,1	+ 2,1	+ 2,0	+ 2,0	+ 2,0	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,8	+ 1,8	+
Rohrle	m	Arma	75,8	77,3	79,2	80.5	82,9	85,5	88,0	92,8	96,2	98,6	100,0	103,9	106,6	109,1	111,6	113,9	116,8	119,5	122,2	124,9	127,6	130,3	133,0	135,7	138,4	141,1	143,8	146,5	149,2	151,9	154.6
arate	pu	hinen		+ 2,2	+ 1,2	+ 1,9	+ 6,5	+7,5	+ 2,2	+ 6,2	+ 5,2	- 3,3	- 1,1	+ 6,2	+ 0,8	- 1,1	+ 0,1	- 0,1	+ 8,3	+ 2,0	+ 2,0	+ 2,0	+ 1,9	+ 1,9	+ 1,8	+ 1,8	+ 1,8	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,6	+
App	m	Masc	75,9	77,6	78,5	80,0	85,2	91,6	93,6	99,4	104,6	101,1	100,0	106,2	107,1	106,0	106,1	106,0	114,7	117,1	119,4	121,7	124,1	126,4	128,7	131,1	133,4	135,7	138,1	140,4	142,7	145,1	147.4
ıdex für	sanlagen	samt^a		+ 1,5	+ 1,0	+ 1,1	+ 3,2	+ 3,8	+ 2,2	+ 4,3		- 0,4	+ 0,4	+ 4,3	+ 1,3	+ 0,4	+ 1,1	$^{+1,1}$	+ 3,9	+ 1,8	+ 1,8	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,7	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,6	+ 1,6	+1.5	+ 1,5	+ 1,5	+ - 73
Preisin	Chemie	insge	81,1	82,3	83,1	84,0	86,7	90,0	92,0	96,0	100,0	99,6	100,0	104,3	105,7	106,1	107, 3	108,5	112,7	114,8	116,8	118,8	120,9	122,9	124,9	127,0	129,0	131,1	133,1	135,1	137,2	139,2	141.2
Jahr			2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030

C.5 Wechselkurs

In Tabelle C.5 sind die Jahresdurchschnitte des Euro-Referenzkurses der Europäischen Zentralbank zu US-Dollar ab 2000 bis 2014 angegeben¹ [240].

Jahr	Ein EUR = x US	Ein US = x EUR
2014	1,3285	0,753
2013	1,3281	0,753
2012	$1,\!2848$	0,778
2011	1,392	0,718
2010	1,3257	0,754
2009	1,3948	0,717
2008	1,4708	$0,\!680$
2007	1,3705	0,730
2006	1,2556	0,796
2005	1,2441	$0,\!804$
2004	1,2439	$0,\!804$
2003	1,1312	$0,\!884$
2002	0,9456	1,058
2001	0,8956	$1,\!117$
2000	0,9236	1,083

Tabelle C.5: Wechselkurs von US-Dollar (US\$) zu Euro ab 2000 [240].

¹ Trotz der Euroeinführung 2002 wurde der Wechselkurse von US-Dollar in Euro seit 2000 verwendet.

-0
wegen
wegen
veden
tschland
tschland
land
tschland
erreich
ıkreich
en
nine
tugal
schenland
erien
silien

Tabelle C.6: Lokale, mittlere Sonneneinstrahlung pro Jahr für verschiedene Standorte in kWh/m^2 und W/m^2 und die mittlere Tagestemperatur für die Tagestunden und den gesamten Tag (Tag + Nacht)

D Anhang zur Bilanzbetrachtung

D.1 Energiebilanz

In nachfolgender Tabelle sind die EROI-Werte für verschiedene biogene Kraftstoffe im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen angegeben. Zu beachten ist, dass bei der Berechnung des EROIs für Biokraftstoffe in der Regel nur der Einsatz von fossiler Energie für die Produktion berücksichtigt wird. Wird der Energiebedarf zum Teil bzw. vollständig über produzierte Nebenprodukte gedeckt, verringert sich der Energie Input dementsprechend und der EROI erhöht sich.

Rohstoff	EROI	Standort	$\operatorname{Bezugsjahr}$	Kommentar	Quelle
Biodiesel					
$\bar{\mathrm{Holz}} \ (\bar{\mathrm{KuP}}^{\overline{a}})^{-}$	$-\overline{18,1}$ - $\overline{62,4}$	<u>Ū</u> K	$ 2003^{-}$	Produktion von FT-Diesel; Annahme bei 62,4:	$^{-}[\overline{365}]$
				Keine Nutzung von fossiler Energie für den	
				Prozess. Für EROI wurde nur der Verbrauch	
				an tossiler Energie als Input berücksichtigt.	
Abfall	5 - 6		2014	Altes Pflanzenöl	[366]
Abfall	6,6 - 8,0	UK	2003	Altes Pflanzenöl	[365]
$\overline{Raps}^{}$	$\overline{0,7}$ - $\overline{3,3}$ - $\overline{3,3}$	<u>U</u> K	$\overline{}$ = $\overline{}$ = $\overline{}$ = $\overline{}$ = $\overline{}$	- Inkl. Erzeugung von Nebenprodukten	$-\frac{1}{[365]}$
Raps	1,8 - 4,4	UK	2003	Nutzung von Nebenprodukten zur Energieer-	[365]
				zeugung	
Raps	2,3	UK	2003	Mit Nebenprodukt	[367]
Soja	0.61	 	$\overline{}$ = $\phantom{$	- Inkl. Nutzung von Nebenprodukten	$\frac{-368}{368}$
Soja	1,0 - 3,2	UK	2014		[366]
Algen	$ \frac{1}{4}, 3\overline{3},$	 	$ 2010^{-}$	FP-Reaktor, nur Biomasseproduktion	[142]
Algen	1,08		2010	PBR, mit Nebenprodukten	[368]
Algen	7,01		2010	OP, nur Biomasseproduktion	[142]
Algen	0,13		2011	OP, ohne Nebenprodukte	[369, 370]
Algen	0,28		2011	OP, mit Nebenprodukten	[369, 370]
Algen	0,96		2011	OP, mit Nebenprodukten, Extraktion mit über- kritischem Methanol	[369, 370
Algen	1,36		2011	OP , Nutzung von gereinigtem CO_2	[144, 370]
Algen	1,99		2011	OP, Nutzung von Frischwasser & Rauchgas	[144, 370]
Algen	2,32		2011	OP, Nutzung von Abwasser & Rauchgas	[144, 370]
Algen	3, 33		2010	OP, Filterpresse	[299, 370]
Algen	1,77		2010	OP, Zentrifuge	[299, 370]
Algen	1,60		2010	OP, mit Nebenprodukten	[260]
Algen	0,30		2012	OP, Trockenextraktion	[370, 371]
Algen	2,51		2012	OP, Nassextraktion	[370, 371]
Algen	0.98		2009	OP, Trockenextraktion	[58]
Algon	о лл		0000		

ucker- ,

158

			mplegnzar		Auchte
diesel					
 	$ 1.25^{-1}$		2009	ÖP, Trockenextraktion, N-Limitierung	$ \overline{[58]}$
I	4,34		2009	OP, Nassextraktion, N-Limitierung	[58]
u	0,31	\mathbf{USA}	2011	OP, ohne Nebenprodukte	[64]
u	0,59	USA	2011	OP, inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
n	0,58	Saudi Arabien	2011	OP^b , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
п	0,60	UK	2011	OP^b , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
n	0,55	China	2011	OP^b , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
п	0,60	Nigeria	2011	OP^b , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
n	0,80	Brasilien	2011	OP^c , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
n	0,83	Frankreich	2011	OP^c , inkl. Nebenproduktnutzung	[64]
anol					
 	$ 1_{$	<u>Ū</u> SĀ	2005	Mit Nebenprodukten	$\overline{[373, 374]}$
10	0,82	USA	2008	Ohne Nebenprodukte	[374, 375]
10	1,29	USA	1991	Mit Nebenprodukten	[376, 377]
10	1,65	USA	1995	Mit Nebenprodukten	[377, 378]
	1,38	USA	2002	Mit Nebenprodukten	[377, 380]
	0,84	USA	2005	Mit Nebenprodukten	[377, 381]
	1,62	USA	2005	Mit Nebenprodukten	[377, 382]
	1,34	USA	2002	Mit Nebenprodukten	[379]
	1,9 - 2,3	\mathbf{USA}	2008	Inkl. Erzeugung von Nebenprodukten	[372]
-	2,8	USA	2008	Nutzung der Nebenprodukte zur Energieerzeu-	[372]
				gung; Verringerung des fossilen Energiebedarfs.	
	25,73	\mathbf{USA}	2008	Energiebedarf wird zu 100% aus erneuerbaren	[372]
				Kohstotten (Maisrückstände) gedackt.	
	1,01	USA	2011	Mit Nebenprodukten	[383]
cenkorn	-1.6-5.8	$\overline{\mathrm{UK}}, \overline{\mathrm{NL}}, \overline{\mathrm{AT}}, \overline{\mathrm{CH}}^{d}$	$ 2014^{-}$	Mit Nebenprodukten	$\overline{[366]}^{-1}$
cenkorn	0,7 - 1,7	UK	2003	Ohne Nebenprodukte	[365]
cenkorn	1,8 - 2,7	UK	2003	Mit Nebenprodukten	[365]
terrohr	9,2 - 11,2	Brasilien	1996	Inkl. Nutzung von Nebenprodukten (Bagasse)	[384]
terrohr	8,8	Brasilien	2008	Inkl. Nutzung von Nebenprodukten (Bagasse)	[385]
"donno	166	$\mathbf{R}_{macilion}$	2006	Kaina Nutzung yon Nahanmodultan	[386]

Fortsetzung					
Rohstoff	EROI	Standort	$\operatorname{Bezugsjahr}$	Kommentar	Quelle
Ethanol					
$\overline{Zuckerrohr}^{-}$	3,7	<u>Brasilien</u>	$\overline{}$ - $\overline{}$ 2005 $\overline{}$ - $\overline{}$	<u>Keine Nutzung von Nebenprodukten</u>	$\overline{[387]}$
Zuckerrohr	8,85	Brasilien	2005	Inkl. Nutzung von Nebenprodukten (Bagasse)	[388]
Zuckerrübe	1,2	UK	2014		[366]
Zuckerrübe	0.52 - 0.84	UK	2003	Ohne Nebenprodukte	[365]
Zuckerrübe	1,4 - 2,1	UK	2003	Mit Nebenprodukten	[365]
Zellulose-E	thanol				
$\overline{Pappel} \overline{Ku}\overline{Pa}^{-}$	$ \overline{4.55} $	<u>Ū</u> SĀ	2003	Ōhe Nebenprodukte	$\overline{[377, \overline{389}]}$
Holz KuP ^{a}	0,19 - 2,33	UK	2003	Worst Case Szenaoria (alte Technologie, oh-	[365]
				ne Nutzung von Lignin) - Best Case Szenario	
				(Neueste Technik + Ligninnutzung)	
Rutenhirse	0,69	USA	2005	Ohne Nebenprodukte	[377, 381]
Rutenhirse	3,96	USA	2011	Ohne Nebenprodukte	[390, 391]
Sorghumhirse	3,32	\mathbf{USA}	2011	Ohne Nebenprodukte	[390, 391]
Getreidestroh	4,4	\mathbf{USA}	2004	Ohne Nebenprodukte	[377, 392]
verschiedene	6,61	\mathbf{USA}	1993	Ohne Nebenprodukte	[377, 393]
Weizenstroh	0,78 - 1,79	UK	2003	Ohne Nebenprodukte	[365]
Weizenstroh	1,3 - 2,3	UK	2003	Mit Nebenprodukten	[365]
Fossile Kr ⁵	aftstoffe				
\overline{OI} und \overline{Gas}	$\frac{1}{18} = \frac{1}{18} = \frac{1}{18}$	Global	2006 2006	Erdöl- und Erdgasproduktion am Bohrloch	$- \frac{5}{[394]} - \frac{5}{[394]}$
Öl und Gas	40	Norwegen	2008	Erdöl- und Ergasproduktion	[395]
Öl und Gas	6,5	Daqing, China	2009	Produktion von Rohöl und Erdgas.	[396]
Öl und Gas	4 - 7	Golf von Mexiko	2000-2004	${ m Tiefseebohrung, 900m+}$	[397]
Öl und Gas	3 - 9	Golf von Mexiko	2011	${ m Tiefseebohrung, 900m+}$	[398]
Öl und Gas	10,65	\mathbf{USA}	2007	Ölproduktion	[399]
Ö	3,5 - 6,5	Kalifornien, USA	2005	Inkl. Kraftstoffproduktion und Transport zum	[401]
				Kunden	
Gas	15	Kanada	2009	Erdgasproduktion	[400]
a KuP = Kurz	cumtriebsplant	tage			
^b Ölkuchen au	s der Extrakti	ion wird in Kraft-Wä	rme-Kopplung	s-Kraftwerk verbrannt	
^c Ölkuchen au	s der Extrakti	ion wird direkt verbra	annt zur Redu	zierung der Wärmeproduktion über Gas	
d UK = Großb	ritannien. NI	i = Niederlande. AT	=Österreich.	CH = Schweiz	

Literaturverzeichnis

- DIE EUROPÄISCHE UNION: Richtlinie 2009/28/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien 2001/77/EG und 2003/30/EG, 2009. – Amtsblatt der Europäischen Union, Nr. L 140/16, S. 16-62
- [2] SURRIYA, O. ; SALEEM, Syeda S. ; WAQAR, K. ; GUL KAZI, A. ; ÖZTÜRK, M. ; ÖZTÜRK, A. (Hrsg.) ; ASHRAF, M. (Hrsg.) ; AKSOY, A. (Hrsg.) ; AHMAD, M.S.A (Hrsg.): Bio-fuels: a blessing in disguise. In: Phytoremediation for green energy. Springer Science+Business Media Dordrecht, NL, 2015. DOI 10.1007/978-94-007-7887-0_2
- [3] NIGAM, Poonam S.; SINGH, Anoop: Production of liquid biofuels from renewable resources. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011), Nr. 1, S. 52–68. – DOI 10.1016/j.pecs.2010.01.003
- [4] HILL, Jason ; NELSON, Erik ; TILMAN, David ; POLASKY, Stephen ; TIFFANY, Douglas: Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. In: *PNAS* 103 (2006), Nr. 30, S. 11206–11210. – DOI 10.1073/pnas.0604600103
- [5] JOULE UNLIMITED: Fotographie der Photobioreaktorn von Joule Unlimited. Online. http://www.jouleunlimited.com/joule-plants-heading-scale. – Abruf am 19.08.2014
- [6] ALGENOL BIOFUELS, INC. : Fotographie der Anlage von Algenol. Online. http://www.algenol.com/sites/default/files/media-gallery, Abruf: 06.12.2014. – Abruf am 06.12.2014
- BIOFUELSDIGEST: Fotographie der Anlage von Sapphire Energy. Online. http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/04/18/ looking-back-at-ablc-2013/. - Abruf am 19.08.2014
- [8] LAWLOR, David W. ; LIMITED, Longman Group U. (Hrsg.): Photosynthese: Stoffwechsel - Kontrolle - Physiologie. Übersetzer: Merlet Behncke; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1990
- [9] Abbildung Prokaryoten / Eukaryoten. Online. http:// schulbuch-o-mat.oncampus.de/mediawiki/index.php?title=Datei:

Pro_eu.jpg&filetimestamp=20130223141444#filelinks. - Abruf am 17.06.2017

- [10] CHORIS, Ingrid (Hrsg.); BARTRAM, Jamie (Hrsg.): Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public healtj consequences, monitoring and management. E&FN Spon, 1999 www.who.int/water_sanitation_health/ resourcesquality/toxcyanbegin.pdf
- [11] CHEN, Min ; BLANKENSHIP, Robert E.: Expanding the solar spectrum used by photosynthesis. In: *Trends in Plant Science* 16 (2011), Nr. 8, S. 427–431. – DOI 10.1016/j.tplants.2011.03.011
- [12] Abbildung Endosymbiontentheorie. Online. http://www.uni-duesseldorf. de/MathNat/Biologie/Didaktik/Evolutionsprojekt/dateien/Agnes/ bilder/Endo.jpg. - Abruf am 18.03.2013
- [13] WEYER, Kristina M.; BUSH, Daniel R.; DARZINS, Al; WILLSON, Bryan D.: Theoretical Maximum Algal Oil Production. In: *BioEnergy Research* 3 (2009), Nr. 2, S. 204–213. – DOI 10.1007/s12155-009-9046-x
- [14] GOLDMAN, Joel C.: Outdoor algal mass cultures II: photosynthetic yield limitation. In: Water Research 13 (1979), Nr. 2, S. 119–136. – DOI 10.1016/0043-1354(79)90083-6
- [15] WALKER, David A.: Biofuels, facts, fantasy, and feasibility. In: Journal of Applied Phycology 21 (2009), S. 509–517. – DOI 10.1007/s10811-009-9446-5
- [16] HAFNER, Lutz ; HOFF, Peter ; HORNUNG, Gerhard ; JAENICKE, Joachim ; JUNGBAUER, Wolfgang ; MIRAM, Wolfgang ; PHILIPP, Eckhard ; SCHARF, Karl-Heinz ; WEBER, Wilhelm ; MIRAM, Wolfgang (Hrsg.) ; SCHARF, Karl-Heinz (Hrsg.): *Biologie heute SII*. Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, DE, 1996
- [17] COX, Nicholas ; RETEGAN, Marius ; NEESE, Frank ; PANTAZIS, Dimitrios A. ; BOUSSAC, Alain ; LUBITZ, Wolfgang: Electronic structure of the oxygen-evolving complex in photosystem II prior to O-O bond formation. In: *Science* 345 (2014), Nr. 6198, S. 804–808. – DOI 10.1126/science.1254910
- [18] MITCHELL, Peter: Protonmotive redox mechanism of Cytochrome b- c_1 complex in respiratory chain: protonmotive ubiquinone cycle. In: *FEBS Letters* 56 (1975), Nr. 1, S. 1–6. DOI 10.1016/0014-5793(75)80098-6
- [19] SACKSTEDER, Colette A.; KANAZAWA, Atsuko; JACOBY, Michael E.; KRAMER, David M.: The proton to electron stoichiometry of steady-state photosynthesis in living plants: A proton-pumping Q cycle is continuously engaged. In: *PNAS* 97 (2000), Nr. 26, S. 14283–14288. – DOI 10.1073/pnas.97.26.14283
- [20] BRESINSKY, Andreas; KÖRNER, Christian; KADEREIT, Joachim W.; NEUHAUS, Gunther; SONNEWALD, Uwe: Strasburger Lehrbuch der Botanik. 36. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2008
- [21] WEILER, Elmar ; NOVER, Lutz: Allgemeine und molekulare Botanik. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2008
- [22] MUNK, Katharina (Hrsg.); BURK, Stefan: Grundstudium Biologie, Botanik.
 Ed. 1. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2001
- [23] RODOLFI, Liliana ; CHINI ZITTELLI, Graziella ; BASSI, Niccolò ; PADOVANI, Giulia ; BIONDI, Natascia ; BONINI, Gimena ; TREDICI, Mario R.: Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. In: *Biotechnology and Bioengineering* 102 (2009), Nr. 1, S. 100–112. – DOI 10.1002/bit.22033
- [24] POSTEN, Clemens ; SCHAUB, Georg: Microalgae and terrestrial biomass as source for fuels - A process view. In: *Journal of Biotechnology* 142 (2009), Nr. 1, S. 64–69. – DOI 10.1016/j.jbiotec.2009.03.015
- [25] SCHENK, Peer M.; THOMAS-HALL, Skye R.; STEPHENS, Evan; MARX, Ute C.; MUSSGNUG, Jan H.; POSTEN, Clemens; KRUSE, Olaf; HANKAMER, Ben: Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. In: *BioEnergy Research* 1 (2008), Nr. 1, S. 20–43. – DOI 10.1007/s12155-008-9008-8
- [26] BAEHR, Hans D.; STEPHAN, Karl: Wärme- und Stoffübertragung. Ed. 8. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, DE, 2013
- [27] MERTENS, Konrad: Photovoltaik Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis. Hanser Verlag, 2015
- [28] GUEYMARD, Christian A.: Smarts2, a simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine: Algorithms and performance assessment. Florida Solar Energy Center, USA, 1995. – Publikations-Nr.: FSEC-PF-270-95
- [29] GUEYMARD, Christian A.: Parameterized transmittance model for direct beam and circumsolar spectral irradiance. In: *Solar Energy* 71 (2001), Nr. 5, S. 325–346.
 – DOI 10.1016/S0038-092X(01)00054-8
- [30] GONZÁLEZ, J.A.; CALBÓ: Modelled and measured ratio of PAR to global radiation under cloudless skies. In: Agricultural and Forest Meteorology 110 (2002), Nr. 4, S. 319–325. – DOI 10.1016/S0168-1923(01)00291-X
- [31] ZHU, Xin-Guang ; LONG, Stephen P. ; ORT, Donald R.: What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass? In: *Current Opinion in Biotechnology* 19 (2008), Nr. 2, S. 153–159. – DOI 10.1016/j.copbio.2008.02.004

- [32] JACOVIDES, C.P.; TIMVIOS, F.S.; PAPAIOANNOU, G.; ASIMAKOPOULOS, D.N.; THEOFILOU, C.M.: Ratio of PAR to broadband solar radiation measured in Cyprus. In: Agricultural and Forest Meteorology 121 (2004), Nr. 3-4, S. 135–140.
 DOI 10.1016/j.agrformet.2003.10.001
- [33] BRENNER, Michael P.; ET al.: Engineering Microorganisms for Energy Production / U.S. Department of Energy, Washington, DC. Version: June 2006. http://fas.org/irp/agency/dod/jason/micro.pdf. 2006. - Report. -Report-Nr.: JSR-05-300
- [34] ROBERTSON, Dan E.; JACOBSON, Stuart A.; MORGAN, Frederick; BERRY, David; CHURCH, George. M.; AFEYAN, Nourbar B.: A new dawn for industrial photosynthesis. In: *Photosynthesis Research* 107 (2011), Nr. 3, S. 269–277. – DOI 10.1007/s11120-011-9631-7
- [35] TARDENT, Pierre: *Meeresbiologie Eine Einführung*. 2. neubearbeitete und erweitertte Auflage 1993. Goerg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1993
- [36] TREDICI, M.R.: Microalgae: to old for the next Green Revolution? When microalgae are a problem! Vortrag bei der 1st EABA Conference and General Assembly, Florenz, IT, Juni 2009
- [37] CHISTI, Yusuf: Biodiesel from microalgae. In: *Biotechnology Advances* 25 (2007),
 S. 294–306. DOI 10.1016/j.biotechadv.2007.02.001
- [38] TREDICI, M. R. ; PRUSSI, M. ; BASSI, N. ; RODOLFI, L.: Energy balance of microalgae cultures in photobioreactors and ponds. Vortrag beim 2nd European Workshop, Life Cycle Analysis of Algal Based Biofuels & Biomaterials, Brussel, NL, April 2014
- [39] DOUCHA, Jirí ; STRAKA, Frantisek ; LÍVANSKÝ, Karel: Utilization of flue gas for cultivation of microalgae (*Chlorella* sp.) in an outdoor open thin-layer photobioreactor. In: *Journal of Applied Phycology* 17 (2005), S. 403–412. – DOI 10.1007/s10811-005-8701-7
- [40] DOUCHA, Jirí; LÍVANSKÝ, Karel: Productivity, CO₂/O₂ exchange and hydraulics in outdoor open high density microalgal (*Chlorella* sp.) photobioreactors operated in a Middle and Southern European climate. In: *Journal of Applied Phycology* 18 (2006), S. 811–826. – DOI 10.1007/s10811-006-9100-4
- [41] DOUCHA, Jirí ; LÍVANSKÝ, Karel: Outdoor open thin-layer microalgal photobioreactor: potential productivity. In: *Journal of Applied Phycology* 21 (2008), S. 11–117. – DOI 10.1007/s10811-008-9336-2
- [42] MOLINA, Emilio ; FERNÁNDEZ, J ; ACIÉN, F G. ; CHISTI, Yusuf: Tubular photobioreactor design for algal cultures. In: *Journal of Biotechnology* 92 (2001), Nr. 2, S. 113–131. – DOI 10.1016/S0168-1656(01)00353-4

- [43] CONVERTI, Attilio ; LODI, Alessandra ; DEL BORGHI, Adriana ; SOLISIO, Carlo: Cultivation of Spirulina platensis in a combined airlift-tubular reactor system. In: Biochemical Engineering Journal 32 (2006), Nr. 1, S. 13–18. – DOI 10.1016/j.bej.2006.08.013
- [44] XIA, Jianrong ; GAO, Kunshan: Effects of doubled atmospheric CO₂ concentration on the photosynthesis and growth of *Chlorella pyrenoidosa* cultured at varied levels of light. In: *Fisheries Science* 69 (2003), Nr. 4, S. 767–771. – DOI 10.1046/j.1444-2906.2003.00684.x
- [45] Kapitel 7 Raceways-based production of algal crude oil. In: CHISTI, Yusuf: Microalgal Biotechnology: Potential and Production. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2012, S. 113–146. – DOI 10.1515/9783110225020.113
- [46] BARBER, James: Photosynthetic energy conversion: natural and artificial. In: Chemical Society Reviews 38 (2009), S. 185–196. – DOI 10.1039/B802262N
- [47] RÖSCH, Christine; POSTEN, Clemens: Challenges and Perspectives of Microalgae Production - Introduction to the thematic focus. In: *Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis* 21 (2012), Nr. 1, S. 5–16
- [48] ATKIN, Owen K.; EDWARDS, Everard J.; LOVEYA, Beth R.: Response of root respiration to changes in temperature and its relevance to global warming. In: *New Phytologist* 147 (2000), S. 141–154. – DOI 10.1046/j.1469-8137.2000.00683.x
- [49] ZEMKE, Peter E. ; WOOD, Byard D. ; DYE, Daniel J.: Considerations for the maximum production rates of triacylglycerol from microalgae. In: *Biomass and Bioenergy* 34 (2010), Nr. 1, S. 145–151. – DOI 10.1016/j.biombioe.2009.10.012
- [50] MATA, Teresa M. ; MARTINS, António ; CAETANO, Nidia S.: Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 1, S. 217–232. – DOI 10.1016/j.rser.2009.07.020
- [51] AMER, Luke ; ADHIKARI, Birendra ; PELLEGRINO, John: Technoeconomic analysis of five microalgae-to-biofuels processes of varying complexity. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 20, S. 9350–9359. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.08.010
- [52] BENEMANN, John R.; OSWALD, W. J.: Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass / Department of Energy Pittsburgh Energy Technolog Center. 1994. – Forschungsbericht. – Quarterly Technical Progress Report - DOI 10.2172/137315
- [53] BENEMANN, John R.; OSWALD, W. J.: Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO2 to biomass / Department of Energy Pittsburgh Energy Technolog Center. 1996 (Final Report). – Forschungsbericht.
 – DOI 10.2172/493389

- [54] CAMPBELL, Peter K. ; BEER, Tom ; BATTEN, David: Life cycle assessment of biodiesel production from microalgae in ponds. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 50–56. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.048
- [55] CLARENS, Andres F. ; RESURRECCION, Eleazer P. ; WHITE, Mark A. ; COLOSI, Lisa M.: Environmental life cycle comparison of algae to other bioenergy feedstocks. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Nr. 5, S. 1813– 1819. – DOI 10.1021/es902838n
- [56] DAVIS, Ryan ; ADEN, Andy ; PIENKOS, Philip T.: Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. In: *Applied Energy* 88 (2011), S. 3524–3531. – DOI 10.1016/j.apenergy.2011.04.018
- [57] FRANK, Edward D. ; HAN, Jeongwoo ; ELGOWAINY, Amgad ; WANG, Michael Q.: Life Cycle Analysis of Algae Lipid Fuels with the GREET Model / Center for Transportation Research Argonne National Laboratory. 2011. – Forschungsbericht. – Report: ANL/ESD/11-5
- [58] LARDON, Laurent ; HÉLIAS, Arnaud ; SIALVE, Bruno ; STEYER, Jean-Philippe ; BERNARD, Oliver: Life-Cycle Assessment of Biodiesel Production from Microalgae. In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 17, S. 6475–6481. – DOI 10.1021/es900705j
- [59] LIU, Junying; MUKHERJEE, Joy; HAWKES, Jeremy J.; WILKINSON, Stephen J.: Optimization of lipid production for algal biodiesel in nitrogen stressed cells of *Dunaliella salina* using FTIR analysis. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2013). – DOI 10.1002/jctb.4027
- [60] MOHEIMANI, Navid R. ; BRORWITZKA, Michael A.: The long-term culture of the coccolithophore *Pleurochrysis carterae* (haptophyta) in outdoor raceway ponds. In: *Journal of Applied Phycology* 18 (2006), Nr. 6, S. 703–312. – DOI 10.1007/s10811-006-9075-1
- [61] PATE, Ron ; KLISE, Geoff ; WU, Ben: Resource demand implications for US algae biofuels production scale-up. In: *Applied Energy* 88 (2011), Nr. 10, S. 3377–3388. DOI 10.1016/j.apenergy.2011.04.023
- [62] QUINN, Jason C. ; YATES, Tracy ; DOUGLAS, Nathaniel ; WEYER, Kristina ; BUTLER, Joel ; BRADLEY, Thomas H. ; LAMMERS, Peter J.: Nannochloropsis production metrics in a scalable outdoor photobioreactor for commercial applications. In: Bioresource Technology 117 (2012), S. 164–171. – DOI 10.1016/j.biortech.2012.04.073
- [63] ROGERS, Jonathan N.; ROSENBERG, Julian N.; GUZMAN, Bernardo J.; OH, Victor H.; MIMBELA, Luz E.; GHASSEMI, Abbas; BETENBAUGH, Michael J.;

OYLER, George A. ; DONOHUE, Marc D.: A critical analysis of paddlewheeldriven raceway ponds for algal biofuel production at commercial scales. In: *Algal Research* 4 (2014), S. 76–88. – DOI 10.1016/j.algal.2013.11.007

- [64] SHIRVANI, Tara ; YANA, Xiaoyu ; INDERWILDIA, Oliver R. ; EDWARDS, Peter P. ; KINGA, David A.: Life cycle energy and greenhouse gas analysis for algae-derived biodiesel. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 3773–3778. DOI 10.1039/C1EE01791H
- [65] WIJFFELS, René H.; BARBOSA, Maria J.: An outlook on microalgal biofuels. In: Science 329 (2010), Nr. 5993, S. 796–799. – DOI 10.1126/science.1189003
- [66] WILLIAMS, Peter J. le B. ; LAURENS, Lieve M. L.: Microalgae as biodiesel & biomass feedstocks: Review & analysis of the biochemistry, energetics & economics. In: *Energy & Environmental Science* 3 (2010), S. 554–590. – DOI 10.1039/b924978h
- [67] XU, Lixian ; WIM BRILMAN, Derk W F. ; WITHAG, Jan A M. ; BREM, Gerrit ; KERSTEN, Sascha: Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: energy balance analysis. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 8, S. 5113–5122. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.01.066
- [68] RAMACHANDRA, T.V. ; MADHAB, Mahapatra D. ; SHILPI, Samantray ; JOSHI, N.V.: Algal biofuel from urban wastewater in India: Scope and challenges. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21 (2013), S. 767–777. – DOI 10.1016/j.rser.2012.12.029
- [69] NATIONAL CENTER FOR PHOTOVOLTAICS (NCPV), NREL: Research Cell Efficiency Records. Online Chart. http://www.nrel.gov/ncpv/images/ efficiency_chart.jpg. Version: Februar 2016. – Abruf am 03.01.2017
- [70] FRAUNHOFER ISE: New world record for solar cell efficiency at 46 %. Online-Pressmeldung. http://www.ise.fraunhofer. de/en/press-and-media/press-releases/press-releases-2014/ new-world-record-for-solar-cell-efficiency-at-46-percent. Version: Dezember 2014. - Abruf am 03.01.2017
- [71] WIESENFARTH, Maike ; PHILIPPS, Simon P. ; BETT, Andreas W. ; HOROWITZ, Kelsey ; KURTZ, Sarah: Current status of concentrator photovoltaic (CPV) technology / Fraunhofer Institut for Solar Energy Systems (ISE) and National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2017 (Version 1.3). – Forschungsbericht. – Report-Nr.:TP-6A20-63916
- [72] DENG, Ming-De; COLEMAN, John R.: Ethanol Synthesis by Genetic Engineering in Cyanobacteria. In: Applied and Environmental Microbiology 65 (1999), Nr. 2, S. 523–528. – http://aem.asm.org/content/65/2/523.short

- [73] HEYER, Heike ; KRUMBEIN, Wolfgang E.: Excretion of fermentation products in dark and anaerobically incubated cyanobacteria. In: Archives of Microbiology 155 (1991), Nr. 3, S. 284–287. – DOI 10.1007/BF00252213
- [74] VAN DER OOST, J.; BULTHUIS, B.A.; FEITZ, S.; KRAB, K.; KRAAYENHOF, R.: Fermentation metabolism of the unicellular cyanobacterium *Cyanothece* PCC 7822. In: Archives of Microbiology 152 (1989), Nr. 5, S. 415–419. – DOI 10.1007/BF00446921
- [75] GFELLER, René P.; GIBBS, Martin: Fermentation metabolism of *Chlamydomas* reinhardtii: analysis of fermentation products from strarch in the dark and light. In: *Plant Physiology* 75 (1984), S. 212–218. – PMCID: PMC1066864
- [76] MONTENECOURT, B.S.: Zynmomonas, a unique genus of bacteria. In: N.A. SO-LOMON, A.L. D. (Hrsg.): Biology of Industrial Microorganisms. Benjamin-Summings Publishing Co., Inc., Menlo Park, Californien, 1985, S. 261–289
- [77] CONWAY, T. ; SEWELL, G.W. ; OSMAN, Y.A. ; INGRAM, L.O.: Cloning and Sequencing of the Alcohol and Dehydrogenase II Gene from and Zymomonas mobilis. In: Journal of Bacteriology 169 (1987), Nr. 6, S. 2591–2597. – PMCID: PMC212129
- [78] REPPAS, Nikos B.; RIDLEY, Christian P.: Joule Unlimited Inc. Methods and compositions for the recombinant biosynthesis of n-alkanes. US Patent vom 10.09.2010, 2011. – US Patent 7.794.969
- [79] SRI INTERNATIONAL PATHWAY TOOL: BioCyc Database Collection. Online Database Collection - https://biocyc.org/. http://biocyc.org/SYNEL/ NEW-IMAGE?type=ORGANISM&object=TAX-1140. - Abruf am 05.04.2017
- [80] DEXTER, Jason ; FU, Pengcheng: Metabolic engineering of cyanobacteria for ethanol production. In: Energy & Environmental Science 2 (2009), S. 857–864. – DOI 10.1039/b811937f
- [81] DUHRING, Ulf; ZIEGLER, Karl; KRAMER, Dan; ALGENOL BIOFUELS, INC.: Selection of ADH In Genetically Modified Cyanobacteria For The Production Of Ethanol. US Patent vom 09.02.2009, 2010. – US 2010/0003739 A1
- [82] GAO, Zhengxu; ZHAO, Hui; LI, Zhimin; TANA, Xiaoming; LU, Xuefeng: Photosynthetic production of ethanol from carbon dioxide in genetically engineered cyanobacteria. In: *Energy & Environmental Science* 5 (2012), S. 9857–9865. – DOI 10.1039/C2EE22675H
- [83] SCHIRMER, Andreas ; RUDE, Mathew A. ; LI, Xuezhi Z. ; POPOVA, Emanuela ; DEL CARDAYRE, Stephen B.: Microbial Biosynthesis of Alkanes. In: Science 329 (2010), S. 559–562. – DOI 10.1126/science.1187936

- [84] LI, Ning ; NORGAARD, Hanne ; WARUI, Douglas M. ; BOOKER, Squire J. ; KREBS, Carsten ; BOLLINGER, J. M.: Conversion of Fatty Aldehydes to Alka(e)nes and Formate by a Cyanobacterial Aldehyde Decarbonylase: Cryptic Redox by an Unusual Dimetal Oxygenase. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 16, S. 6158–6161. DOI 10.1021/ja2013517
- [85] LI, Qian ; ZHAO, Xin-Qing ; CHANG, Alan K. ; ZHANG, Qiu-Mei ; BAI, Feng-Wu: Ethanol-induced yeast flocculation directed by the promoter of *TPS1* encoding trehalose-6-phosphate synthase 1 for efficient ethanol production. In: *Metabolic Engineering* 14 (2012), Nr. 1, S. 1–8. – DOI 10.1016/j.ymben.2011.12.003
- [86] WANG, Weihua ; LU, Xuefeng: Microbial synthesis of alka(e)nes. In: Frontiers in Bioengineering and Biotechnology 1 (2013), Nr. 10, S. 1–5. – DOI 10.3389/fbioe.2013.00010
- [87] ANDRE, Carl A.; KIM, Sung W.; YU, Xiao-Hong; SHANKLIN, J: Fusing catalase to an alkane-producing enzyme maintains enzymatic activity by converting the inhibitory byproduct H2O2to the cosubstrate O2. In: *PNAS* 110 (2013), Nr. 8, S. 3191–3196. – DOI 10.1073/pnas.1218769110
- [88] WANG, Weihua ; LIU, Xufeng ; LU, Xuefeng: Engineering cyanobacteria to improve photosynthetic production of alka(e)nes. In: *Biotechnology for Biofuels* 6 (2013), Nr. 1, S. 69. – DOI 10.1186/1754-6834-6-69
- [89] ATSUMI, Shota ; HANAI, Taizo ; LIAO, James C.: Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. In: *Nature* 451 (2008), S. 86–90. – DOI 10.1038/nature06450
- [90] SHEN, Claire R. ; LIAO, James C.: Photosynthetic production of 2-methyl-1-butanol from CO2 in cyanobacterium Synechococcus elongatus PCC7942 and characterization of the native acetohydroxyacid synthase. In: Energy & Environmental Science 5 (2012), S. 9574–9583. – DOI 10.1039/C2EE23148D
- [91] LAN, Ethan I.; LIAO, James C.: Metabolic engineering of cyanobacteria for 1-butanol production from carbon dioxide. In: *Metabolic Engineering* 13 (2011), Nr. 4, S. 353–363. – DOI 10.1016/j.ymben.2011.04.004
- [92] ATSUMI, Shota ; HIGASHIDE, Wendy ; LIAO, James C.: Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide to isobutyraldehyde. In: *Nature Biotechnology* 27 (2009), Nr. 12, S. 1177–1180. – DOI 10.1038/nbt.1586
- [93] LAN, Ethan I.; LIAO, James C.: ATP drives direct photosynthetic production of 1-butanol in cyanobacteria. In: PNAS 109 (2012), Nr. 16, S. 6018–6023. – DOI 10.1073/pnas.1200074109
- [94] DUCAT, Daniel C.; WAY, Jeffrey C.; SILVER, Pamela A.: Engineering cyanobacteria to generate high-value products. In: *Trends in biotechnology* 29 (2011), Nr. 2, S. 95–103. – DOI 10.1016/j.tibtech.2010.12.003

- [95] BOIE, Werner: Vom Brennstoff zum Rauchgas: Feuerungstechnisches Rechnen mit Brennstoffkenngrössen und seine Vereinfachung mit Mitteln der Statistik. Teubner Verlag, 1957
- [96] SHEEHAN, John ; DUNAHAY, Terri ; BENEMANN, John ; ROESSLER, Paul: A Look Back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae / National Renewable Energy Laboratory. 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401-3393 : National Renewable Energy Laboratory, Juli 1998. – Forschungsbericht. – Report-Nr. NREL/TP-580-24190
- [97] LÜ, Jing; SHEAHAN, Con; FU, Pengcheng: Metabolic engineering of algae for fourth generation biofuels production. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 2451–2466. – DOI 10.1039/C0EE00593B
- [98] PERRINE, Zoee ; NEGI, Sangeeta ; SAYRE, Richard T.: Optimization of photosynthetic light energy utilization by microalgae. In: *Algal Research* 1 (2012), Nr. 2, S. 134–142. – DOI 10.1016/j.algal.2012.07.002
- [99] MOOIJ, T. de ; JANSSEN, M. ; WIJFFELS, R.H.: Antenna size reduction as a strategy to increase biomass productivity: A great potential not yet realized. In: Vortrag bei der 4th International Bielefeld CeBiTec Research Conference, Bielefeld, DE, 2014
- [100] ALGAE INDUSTRY MAGAZINE: Cyanobacteria efficient at "harvesting"light. Onlineartikel. http://www.algaeindustrymagazine.com/ cyanobacteria-efficient-at-harvesting-light/. Version: Dezember 2015. - Abruf am 09.12.2016
- [101] BIOSICHERHEIT: Erst gebraucht, dann unerwünscht Antiobiotikaresitenz-Gene als Marker. Onlineartikel. www.biosicherheit.de/basisinfo/288. gebraucht-unerwuenscht.html. Version: Februar 2006. – Abruf am 06.04.2015
- [102] SLADE, Raphael ; BAUEN, Ausilio: Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. In: *Biomass and Bioenergy* 53 (2013), S. 29–38. – DOI 10.1016/j.biombioe.2012.12
- [103] NORSKER, Niels-Henrik ; BARBOSA, Maria J. ; VERMUË, Marian H. ; WIJFFELS, René H.: Microalgal production - A close look at the economics. In: *Biotechnology Advances* 29 (2011), Nr. 1, S. 24–27. – DOI 10.1016/j.biotechadv.2010.08.005
- [104] VENTURA, Jey-R S.; YANG, Benqin; LEE, Yong-Woo; LEE, Kisay; JAHNG, Deokjin: Life cycle analyses of CO2, energy, and cost for four different routes of microalgal bioenergy conversion. In: *Bioresource Technology* 137 (2013), S. 302–310. – DOI 10.1016/j.biortech.2013.02.104
- [105] WEISSMAN, J.C.; GOEBEL, R.P.; J.R., Benemann: Photobioreactor design: mixing, carbon utilization, and oxygen accumulation. In: *Biotechnology and Bioengineering* 31 (1988), Nr. 4, S. 336–344

- [106] WEISSMAN, J.C. ; GOEBEL, R.P.: Design and Analysis of Microalgal Open Pond Systems for the Purpose of Producing Fuels. A Subcontract Report. / Solar Energy Research Institute. 1987. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: SERI/STR-231-2840
- [107] PULZ, Otto: Microalgae: photo bioreactor design principles. Vortrag beim 7th International Algae Congress, Hamburg, DE, 2013
- [108] BARBOSA, Maria J.; GONZAÁLEZ, Jesú; KLEINEGRIS, Dorinde; BOSMA, Rouke ; DE VREE, Jeroen; REITH, Hans; OLIVIERI, Giuseppe; EPPINK, Michel; WIJFFELS, René: Outlook on microalgae production chains. Vortrag bei der 4th International Bielefeld CeBiTec Research Conference, Bielefeld, DE, November 2014
- [109] SLEGERS, P.M. ; VAN BEVEREN, P.J.M. ; WIJFFELS, R.H. ; VAN STRATEN, G. ; VAN BOXTEL, A.J.B.: Scenario analysis of large scale algae production in tubulat photobioreactors. In: *Applied Energy* 105 (2013), S. 395–406. – DOI 10.1016/j.apenergy.2012.12.068
- [110] PULZ, Otto: Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. In: Applied Microbiology and Biotechnology 57 (2001), Nr. 3, S. 287–293.
 – DOI 10.1007/s002530100702
- [111] BECKER, E. W.: Microalgae: Biotechnology and Microbiology. Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1994
- [112] SEAMBIOTIC LTD.: Forotgraphie der Anlage von Seambiotic. Online. http: //www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/dimensions/issue4/algae.html. - Abruf am 19.08.2014
- [113] CELLANA, INC.: Forographie der Anlage von Cellana. Online. http://www.xconomy.com/san-diego/2013/06/06/ cellana-cuts-algae-biofuel-deal-with-finland-oil-giant/ attachment/cellana-algae-ponds-in-kona-hi/. - Abruf am 19.08.2014
- [114] CYANOTECH CORPORATION: Fotographie der Anlage von Cyanotech. Online. http://www.cyanotech.com/company/facility.html. – Abruf am 19.08.2014
- [115] GMBH, Bioprodukte Prof. S.: Photobioreaktoren der Anlage in Klötze, Sachsen-Anhalt, D. Fotorgraphie der Anlage der Bioprodukte Prof. Steinberg GmbH. http://www.bio-pro.de/magazin/thema/06273/index.html?lang= de&artikelid=/artikel/06956/index.html. - Abruf am 19.08.2014
- [116] Abruf am 28.07.2016
- [117] SUBITEC: Fotographie der Reaktoren der Firma Subitec. Online. http:// subitec.com/de/flat-panel-airlift-fpa-photobioreaktor. – Abruf am 19.08.2014

- [118] ROBINSON, D.; STONE, A: Solar radiation modellig in the urban context. In: Solar Energy 77 (2004), S. 295–209. – DOI 10.1016/j.solener.2004.05.010
- [119] PULZ, O. ; GROSS, W.: Valuable products from biotechnology of microalgae. In: Applied Microbiology and Biotechnology 65 (2004), S. 635–648
- [120] GICON HOLDING GMBH: Fotographie der Reaktoren von Gicon. Online. http: //www.gicon.de/geschaeftsbereiche/gte/bs.html. – Abruf am 19.08.2014
- [121] HULATT, Chris J.; THOMAS, David N.: Energy efficiency of an outdoor microalgal photobioreactor sited at mid-temperate latitude. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 6687–6695. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.03.098
- [122] SOLIX ALGREDIENTS, INC.: Fotographie der Anlage von Solix. Online. http: //www.solixalgredients.com/. - Abruf am 19.08.2014
- [123] BIOSOLARCELLS: Fotorgraphie der Reakotren der Firma Proviron. Online. http: //www.biosolarcells.nl/data/upload/images/algen/flat-panels.jpg. -Abruf am 19.08.2014
- [124] Kapitel Industrial production: methods and economics. In: BOROWITZKA, L.J.
 ; BOROWITZKA, M.A.: Algal and Cyanobacterial Biotechnology. Longman Scientific & Technical, Harlow, Essex, GB, 1989, S. 294–316
- [125] Kapitel 11 Construktion and assessment parameters of photobioreactors. In: POSTEN, Clemens (Hrsg.); WALTER, Christian (Hrsg.): Microalgal Biotechnology: Potential and Production. Berlin, Bosten: Walter de Gruyter, 2012, 225-236
- [126] POSTEN, Clemens: Design and Performance Parameters of Photobioreactors. In: *Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis* 21. JG, Heft 1 (2012), Juli, Nr. 1, S. 38–45
- [127] SCHLAGERMANN, Pascal ; GÖTTLICHER, Gerold ; DILLSCHNEIDER, Robert ; ROSELLO-SASTRE, Rosa ; POSTEN, Clemens: Composition of Algal Oil and Its Potential as Biofuel. In: *Journal of Combustion* (2012), S. 1–14. – DOI 10.1155/2012/285185
- [128] LAMERS, Packo; KLEINEGRIS, Dorinde; BARBOSA, Maria; BOSMA, Rouke
 ; WIJFFELS, René: AlgaePARC Towards optimal cultivation processes for sustainable microalgae production. Online. http://edepot.wur.nl/247058. – Abruf am 28.03.2014
- [129] RODOLFI, Liliana; BIONDI, Natascia; GUCCIONE, Alessia; ZITTELLI, Graziella C.; ABIUSI, Fabian; SAMPIETRO, Giacomo; BASSI, Nicclò; TREDICI, Mario R.: Optimisation of biomass and lipid productivity in outdoor Green Wall Panel photobioreactor with four different algal genera. Vortrag bei der 4th International Bielefeld CeBiTec Research Conference, Bielefeld, DE, 2014

- [130] BUCHHOLZ, R.; HEINING, M.; SUTOR, A.; LINDENBERGER, C.: Volumentrische Beleuchtung von Photobioreaktoren - Proof of Concept. Vortrag beim 6. Bundesalgenstammtisch, Hamburg, DE, 2013
- [131] POSTEN, Clemens: Concepts of Photobioreactor Design. Vortrag beim 7th International Algae Congress, Hamburg, DE, 2013
- [132] SUZUKI, Takahiro ; MATSUO, Takeshi ; OHTAGUCHI, Kazuhisa ; KOIDE, Kozo: Gas-sparged bioreactors for CO2 fixation by *Dunaliella tertiolecta*. In: *Journal* of Chemical Technology and Biotechnology 62 (1995), Nr. 4, S. 351–358. – DOI 10.1002/jctb.280620407
- [133] CONTRERAS, A. ; GARCIA, F. ; MOLINA, E. ; MERCHUK, J.C.: Interaction between CO2-mass transfer, light availability and hydrodynamic stress in the growth of *Phaeodactylum tricornutum* in a concentric tube airlift photobioreactor. In: *Biotechnology and Bioengineering* 60 (1998), Nr. 3, S. 317–325. – PMID: 10099434
- [134] MIRÓN, Asterio S. ; GARCÍA CAMACHO, Francisco ; CONTRERAS GÓMEZ, Antonio ; MOLINA GRIMA, Emilio ; CHISTI, Yusuf: Bubble-Column and Airlift Photobioreactors for Algal Culture. In: *AIChE Journal* 46 (2000), Nr. 9, S. 1872–1887. – DOI 10.1002/aic.690460915
- [135] HALL, David O.; FERNÁNDEZ, F G A.; GUERRERO, E C.; RAO, K K.; GRIMA, E M.: Outdoor helical tubular photobioreactors for microalgal production: modeling of fluid-dynamics and mass transfer and assessment of biomass productivity. In: *Biotechnology and Bioengineering* 82 (2003), Nr. 1, S. 62–73. – DOI 10.1002/bit.10543
- [136] POSTEN, Clemens: Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. In: *Engineering in Life Sciences* 9 (2009), Nr. 3, S. 165–177. – DOI 10.1002/elsc.200900003
- [137] SÁNCHEZ MIRÓN, Asterio ; CONTRERAS GÓMEZ, Antonio ; GARCÍA CAMACHO, Francisco ; MOLINA GRIMA, Emilio ; CHISTI, Yusuf: Comparative evaluation of compact photobioreactors for and large-scale monoculture of microalgae. In: *Journal of Biotechnology* 70 (1999), Nr. 1-3, S. 249–270. – DOI 10.1016/S0168-1656(99)00079-6
- [138] MURPHY, Cynthia F.; ALLEN, David T.: Energy-Water Nexus for Mass Cultivation of Algae. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 13, S. 5861–5868. – DOI 10.1021/es200109z
- [139] TRENT, Jonathan: OMEGA (Offshore Membrane Ecnclosures for Growing Algae) - A Feasibility Study for Wastewater to Biofuels / NASA Ames Reserach Center. 2012. – California Energy Commission. – Publikations-Nr.: CEC-500-2013-143

- [140] OMEGA Offshore Membrane Enclosure for Growing Algae. Online-Artikel. http://www.nasa.gov/centers/ames/research/OMEGA/index.html. - Abruf am 27.03.2014
- [141] COLLET, Pierre ; HÉLIAS, Arnaud ; LARDON, Laurent ; RAS, Monique ; GOY, Romy-Alice ; STEYER, Jean-Philippe: Life-cycle assessment of microalgae culture coupled to biogas production. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), S. 207–214.
 – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.154
- [142] JORQUERA, Orlando ; KIPERSTOK, Asher ; SALES, Emerson A. ; EMBIRUÇU, Marcelo ; GHIRARDI, Maria L.: Comparative energy life-cycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors. In: *Bioresource Technology* 101 (2010), S. 1406–1413. – DOI 10.1016/j.biortech.2009.09.038
- [143] SIERRA, E ; ACIÉN, F G. ; FERNÁNDEZ, J M. ; GARCÍA, J L. ; GONZÁLEZ, C ; MOLINA, E: Characterization of a flat plate photobioreactor for the production of microalgae. In: *Chemical Engineering Journal* 138 (2008), Nr. 1-3, S. 136–147.
 – DOI 10.1016/j.cej.2007.06.004
- [144] CLARENS, Andres F. ; NASSAU, Hagai ; RESURRECCION, Eleazer P. ; WHITE, Mark A. ; COLOSI, Lisa M.: Environmental Impacts of Algae-Derived Biodiesel and Bioelectricity for Transportation. In: *Environmental Science & Technology* (2011). – DOI 10.1021/es200760n
- [145] PERNER-NOCHTA, Iris ; POSTEN, Clemens: Simulations of light intensity variation in photobioreactors. In: *Journal of Biotechnology* 131 (2007), Nr. 3, S. 276–285. – DOI 10.1016/j.jbiotec.2007.05.024
- [146] PRUVOST, J ; VAN VOOREN, G ; LE GOUIC, B ; COUZINET-MOSSION, A ; LEGRAND, J: Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 1, S. 150–158. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.153
- [147] GROBBELAAR, Johan U. ; NEDBAL, Ladislav ; TICHY, Vladimír: Influence of high frequency light/dark fluctuations on photosynthetic and characteristics of microalgae photoacclimated to different light intensities and implications for mass algal cultivation. In: Journal of Applied Phycology 8 (1996), S. 335–343. – DOI 10.1007/BF02178576
- [148] TERRY, K.L.: Photosynthesis in modulated light: quantitative dependence of photosynthetic enhancement on flashing rate. In: *Biotechnology and Bioenginee*ring 28 (1986), Nr. 7, S. 988–995. – DOI 10.1002/bit.260280709
- [149] GROBBELAAR, Johan U.: AUFWIND: An ambitious German microalgae project for producing third-generation biofuels. In: South African Journal of Science 112(9/10) (2016). – DOI 10.17159/sajs.2016/a0174

- [150] GÜNTHER, Anja ; JAKOB, Torsten ; GOSS, Reimun ; KÖNIG, Swetlana ; SPINDLER, Daniel ; RÄBIGER, Norbert ; JOHN, Saskia ; HEITHOFF, Susanne ; FRESEWINKEL, Mark ; POSTEN, Clemens ; WILHELM, Christian: Methane production from glycolate excreting algae as a new concept in the production of biofuels. In: *Bioresource Technology* 121 (2012), S. 454–457. – DOI 10.1016/j.biortech.2012.06.120
- [151] INSITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA INMET, BRAZIL: World Weather Information Service - Monatlicher Mittelwert von 1961-1990 (Manaus, Brasilien). Online. http://worldweather.wmo.int/en/city.html?cityId=1073. -Abruf am 04.02.2017
- [152] NATIONAL METEOROLOGICAL OFFICE, ALGERIA: World Weater Information Service - Monatlicher Mittelwert von 1976-2005 (Tamanrasset, Algerien). Online. http://worldweather.wmo.int/en/city.html?cityId=1362. - Abruf am 04.02.2017
- [153] FRANZ, Anette ; LEHR, Florian ; POSTEN, Clemens ; SCHAUB, Georg: Modeling microalgae cultivation productivities in different geographic locations estimation method for idealized photobioreactors. In: *Biotechnology Journal* 7 (2012), Nr. 4, S. 546–557. – DOI 10.1002/biot.201000379
- [154] QUASCHING, Volker ; AUFLAGE, 4. (Hrsg.): Regenerative Energergiesysteme -Technologie - Berechnung - Simulation. Carl Hanser Verlag München, 2006
- [155] VANE, Leland M. ; ALVAREZ, Franklin R. ; HUANG, Yu ; BAKER, Richard W.: Experimental validation of hybrid distillation-vapor permeation process for energy efficient ethanol-water separation. In: *Journal of Chemical Technology* and Biotechnology 85 (2009), Nr. 4, S. 502–511. – DOI 10.1002/jctb.2318
- [156] HUANG, Wei-Dong ; PERCIVAL ZHANG, Y.-H.: Analysis of biofuels production from sugar based on three criteria: Thermodynamics, bioenergetics, and product separation. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), S. 784–792. – DOI 10.1039/C0EE00069H
- [157] ROESSLER, Paul: Photosynthetic production of biofuels from CO₂ by cyanobacteria using Algenol's Direct to Ethanol[®] process. Vortrag bei der 4th International Bielefeld CeBiTec Research Conference, Bielefeld, DE, September 2014
- [158] KAZI, F. K. ; FORTMAN, J. ; ANEX, R. ; KOTHANDARAMAN, G. ; HSU, D. ; ADEN, A. ; DUTTA, A.: Techno-Economic Analysis of Biochemical Scenarios for Production of Cellulosic Ethanol / National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2010. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: NREL/TP-6A2-46588
- [159] LUO, Dexin; HU, Zushou; CHOI, Dong G.; THOMAS, Valerie M.; REALFF, Matthew J.; CHANCE, Ronald R.: Life Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions for an Ethanol Production Process Based on Blue-Green Algae. In:

Environmental Science & Technology 44 (2010), Nr. 22, S. 8670–8677. – DOI 10.1021/es1007577

- [160] GUDIN, C.; THEPENIER, C.: Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. In: Advances in Biotechnological Processes 6 (1986), S. 73–110
- [161] BARROS, Ana I.; GONÇALVES, Ana L.; SIMÕES, Manuel; PIRES, José C.: 41 (2015). In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41 (2015), S. 1489–1500.
 DOI 10.1016/j.rser.2014.09.037
- [162] Kapitel 5 Algal Biomass Harvesting. In: SHOW, Kuan-Yeow; LEE, Duu-Jong: Biofuels from Algae. Elsevier, 2014, S. 85–110
- [163] MOLINA GRIMA, Emilio ; BELARBI, E.-H. ; ACIÉN FERNÁNDEZ, F.G. ; ROBLES MEDINA, A. ; CHISTI, Yusuf: Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. In: *Biotechnology Advances* 20 (2003), Nr. 7-8, S. 491–515. – DOI 10.1016/S0734-9750(02)00050-2
- [164] MILLEDGE, John J.: Disc Stack and Centrifugation Separation and Cell Disruption and of and Microalgae: A and Technical Note. In: *Environment and Natural Resources Research* 1 (2011), S. 17–24. – DOI 10.5539/enrr.v1n1p17
- [165] LEE, Andrew K.; LEWIS, David M.; ASHMAN, Peter J.: Energy requirements and economic analysis of a full-scale microbial flocculation system for microalgal harvesting. In: *Chemical Engineering Research and Design* 88 (2010), Nr. 8, S. 988–996. – DOI 10.1016/j.cherd.2010.01.036
- [166] TENNEY, Mark W.; ECHELBERGER JR., Wayne F.; SCHUESSLER, Ronald G.; PAVONI, Joseph L.: Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes. In: Applied Microbiology 18 (1969), Nr. 6, S. 965–971. – PMCID: PMC378177
- [167] TILTON, R.C.; MURPHY, John; DIXON, J.K.: The flocculation of algae with synthetic polymeric flocculants. In: Water Research 6 (1972), Nr. 2, S. 155–164.
 – DOI 10.1016/0043-1354(72)90090-5
- [168] BILANOVIC, D. ; SHELEF, G. ; SUKENIK, A.: Flocculation of microalgae with cationic polymers - Effects of medium salinity. In: *Biomass* 17 (1988), S. 65–76.
 – DOI 10.1016/0144-4565(88)90071-6
- [169] Die große Bertelsmann Lexikothek (A-Z). Bertelsmann Lexikon Institut, 1998
- [170] UDUMAN, Nyomi ; QI, Ying ; DANQUAH, Michael K. ; FORDE, Gareth M. ; HOADLEY, Andrew: Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. In: Journal of Renewable and Sustainable Energy 2 (2010), S. 1–15. – DOI 10.1063/1.3294480

- [171] SCHLESINGER, Ami ; EISENSTADT, Doron ; BAR-GIL, Amicam ; CARMELY, Hilla ; EINBINDER, Shai ; GRESSEL, Jonathan: Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production. In: *Biotechnology Advances* 30 (2012), Nr. 5, S. 1023–1030. – DOI 10.1016/j.biotechadv.2012.01.011
- [172] ZHOU, W.; CHENG, Y.; LI, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; LIN, X.; RUAN, R.: Novel fungal pelletization-assisted technology for algae harvesting and wastewater treatment. In: *Applied Biochemistry and Biotechnology* 167 (2012), Nr. 2, S. 214–228. – DOI 10.1007/s12010-012-9667-y
- [173] MCCAUSLAND, Malcolm A.; BROWN, Malcolm R.; BARRETT, Stephanie M.; DIEMAR, John A.; HEASMAN, Michael P.: Evaluation of live microalgae and microbial pastes as supplementary food for juvenile Pacific oyster (*Crassostrea* gigas). In: Aquaculture 174 (1999), Nr. 3-4, S. 323–342. – DOI 10.1016/S0044-8486(99)00018-6
- [174] Kapitel 6 Harvesting of Microalgal Biomass. In: SINGH, Manjinder ; SHUKLA, Rekha ; DAS, Keshav C.: Biotechnological applications of microalgae: biodiesel and value added products. CRC Press, 2013, S. 77–87
- [175] FÉRIS, L.A.; GALLINA, S.C.W; RODRIGUES, R.T.; RUBIO, J.: Optimizing Dissolved Air Flotation Design System. In: *Journal of Chemical Engineering* 17 (2000), Nr. 4-7, S. 549. – DOI 10.1590/S0104-66322000000400019
- [176] BENEMANN, John R.; KOOPMAN, B.; WEISSMAN, J.; EISENBERG, D.; GOEBEL, R.; SHELEF, G. (Hrsg.); C.J., Soeder; (Hrsg.): Development of microalgae harvesting and high-rate pond technologies in California. In: Algae Biomass: Production and Use. Elsevier North Holland Press: Amsterdam, NL, 1980. – 457–495 S.
- [177] MOHN, F.H.; SHELEF, G. (Hrsg.); SOEDER, C.J. (Hrsg.): Experiences and strategies in the recovery of biomass from mass cultures of microalgae. In: Algae Biomass: Production and Use. Elsevier North Holland Press: Amsterdam, NL, 1980. - 547-571 S.
- [178] Kapitel 8 Microalgae of economic potential. In: RICHMOND, Amos: CRC Handbook of Microalgal Mass Culture. Boca Raton: CRC Press, USA, 1986
- [179] HEASMAN, M.; DIEMAR, J.; O CONNOR, W.; SUSHAMES, T.; FOULKES, L; NELL, J.A.: Development of extended shelf-life microalgae concentrate diets harvested by centrifugation for bivalve molluscs - a summary. In: Aquaculture Research 31 (2000), Nr. 8-9, S. 637–659. – DOI 10.1046/j.1365-2109.2000.318492.x
- [180] HARUN, Razif ; DAVIDSON, Michael ; DOYLE, Mark ; GOPIRAJ, Rajprathab ; DANQUAH, Michael ; FORDE, Gareth: Technoeconomic analysis of an integrated

microalgae photobioreactor, biodiesel and biogas production facility. In: *Biomass and Bioenergy* 35 (2010), S. 741–747. – DOI 10.1016/j.biombioe.2010.10.007

- [181] PITTMAN, Jon K.; DEAN, Andrew P.; OSUNDEKO, Olumayowa: The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 1, S. 17–25. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.035
- [182] DODD, Joseph C.: Harvesting algae grown on pig wastes in Singapore. Workshop: High Rate Algae Ponds in Singapore, 1980
- [183] PEARSALL, Robert V.; CONNELLY, Rhykka L.; FOUNTAIN, Mark E.; HEARN, Clay S.; WERST, Michael D.; HEBNER, Robert E.; KELLY, Edward F.: Electrically dewatering microalgae. In: *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 18 (2011), Nr. 5, S. 1578–1583. – DOI 10.1109/TDEI.2011.6032827
- [184] AZARIAN, Ghasem H. ; MESDAGHINIA, Ar R. ; VAEZI, F. ; NABIZADEH, R. ; NEMATOLLAHI, Davood: Algae removal by electro-coagulation process, application for treatment of the effluent from an industrial wastewater treatment plant. In: *Iranian Journal of Public Health* 26 (2007), Nr. 4, S. 57–64
- [185] SHEN, Y.; YUAN, W.; PEI, Z.J.; WU, Q.; MAO, E.: Microalgae mass production methods. In: *Transactions of the ASABE* 52 (2009), Nr. 4, S. 1257–1287. – DOI 10.13031/2013.27771
- [186] WILEY, Patrick E.; CAMPBELL, J. E.; MCKUIN, Brandit: Production of Biodiesle and Biogas from Algae: A Review of Process Train Options. In: Water Environment Research 83 (2011), Nr. 4, S. 326–338. – DOI 10.2175/106143010X12780288628615
- [187] BRENNAN, Liam ; OWENDE, Philip: Biofuels from microalgae A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and coproducts. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010), Nr. 2, S. 557–577. – DOI 10.1016/j.rser.2009.10.009
- [188] SHELEF, G.; SUKENIK, A.; GREEN, M.: Microalgae Harvesting and Processing: A Literature Review / Solar Energy Research Institute, Golden Colorado. 1984.
 – Forschungsbericht. – Report-Nr.: SERI/STR-231-2396
- [189] DANQUAH, Michael K. ; ANG, Li ; UDUMAN, Nyomi ; MOHEIMANI, Navid ; FORDE, Gareth M.: Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: Exploring polymer flocculation and tangential flow filtration. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology 84 (2009), Nr. 7, S. 1078–1083. – DOI 10.1002/jctb.2137
- [190] SEMERJIAN, L. ; AYOUB, G. M.: High-pH-magnesium coagulation-flocculation in wastewater treatment. In: Advances in Environmental Research 7 (2003), Nr. 2, S. 389–403

- [191] RICHMOND, Amos ; RICHMOND, Amos (Hrsg.): Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. John Wiley & Sons, New Jersey, USA, 2004. – 588 S.
- [192] HALIM, Ronald ; GLADMAN, Brendan ; DANQUAH, Michael K. ; WEBLEY, Paul A.: Oil extraction from microalgae for biodiesel production. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 1, S. 178–85. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.136
- [193] HALIM, Ronald ; DANQUAH, Micahel K. ; WEBLEY, Paul A.: Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. In: *Biotechnology Advances* 30 (2012), S. 709–732. – DOI 10.1016/j.biotechadv.2012.01.001
- [194] HEBNER, Robert E. ; DAVEY, Kent ; WERST, M. D.Michael D. ; CONNELLY, Rhykka: *Electromechanical lysing of algae cells*. US Patent vom 19. Juli 2011, 2012. – US 20120021481 A1
- [195] MAKAREVICIENE, Violeta ; SKORUPSKAITE, Virginija ; ANDRULEVICIUTE, Vaida: Biodiesel fuel from microalgae-promising alternative fuel for the future: a review. In: *Revies in Environmental Science and Bio/Technology* 12 (2013), Nr. 2, S. 119–130. – DOI 10.1007/s11157-013-9312-4
- [196] JOHNSON, Michael B.; WEN, Zhiyou: Production of biodiesel fuel from the microalga Schizochytrium limacinum by direct transesterification of algal biomass. In: Energy Fuels 23 (2009), S. 5179–5183. – DOI 10.1021/ef900704h
- [197] WAHLEN, Bradley D.; WIILLIS, Robert M.; SEEFELDT, Lance C.: Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. In: *Bioresource Technology* 10 (2011), Nr. 3, S. 2724–2730. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.11.026
- [198] EHIMEN, E.A.; SUND, Z.F.; CARRINGTON, C G.: Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 3, S. 677–684.
 – DOI 10.1016/j.fuel.2009.10.011
- [199] VELASQUEZ-ORTA, S.B.; LEE, J.G.M.; HARVEY, A.: Alkaline in situ transesterification of Chlorella vulgaris. In: *Fuel* 94 (2012), S. 544–550. – DOI 10.1016/j.fuel.2011.11.045
- [200] PATIL, Vishwanath; TRAN, Khanh-Quang; GISELRØD, Hans R.: Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. In: International Journal of Molecular Sciences 9 (2008), Nr. 7, S. 1188–1195. – DOI 10.3390/ijms9071188
- [201] BILLER, Patrick: *Hydrothermal Processing of Microalgae*. Energy Research Institute, University of Leeds, GB, Diss., April 2013
- [202] KRUSE, Andrea ; FUNKE, Axel ; TITIRICI, Maria-Magdalena: Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. In: *Current Opinion in Chemical Biology* 17 (2013), S. 515–521. – DOI 10.1016/j.cbpa.2013.05.004

- [203] BIDDY, Mary ; DAVIS, Ryan ; JONES, Susanne ; ZHU, Yunhua: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction Technology Pathway / National Renewable Energy Laboratory (NREL) and Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), USA. 2013. – Forschungsbericht. – Report-Nr.:NREL/TP-5100-58051 oder PNNL-22314
- [204] JONES, S ; ZHU, Y ; ANDERSON, D ; HALLEN, R ; ELLIOTT, D ; SCHMIDT, A. ; ALBRECHT, K ; HART, T. ; BUTCHER, M ; DRENNAN, C ; SNOWDEN-SWAN, L ; DAVIS, R ; KINCHIN, C.: Process Design and Economics for the Conversion of Algal Biomass to Hydrocarbons: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction and Upgrading / Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, Washington, USA. 2014. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: PNNL-23227
- [205] BROWN, Tylisha M.; DUAN, Peigao; SAVAGE, Phillip E.: Hydrothermal Liquefaction and Gasification of Nannochloropsis sp. In: Energy Fuels 24 (2010), S. 3639–3646. – DOI 10.1021/ef100203u
- [206] DUAN, Peigao ; SAVAGE, Phillip E.: Hydrothermal Liquefaction and of a Microalga and with Heterogeneous and Catalysts. In: Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011), S. 52–61. – DOI 10.1021/ie100758s
- [207] VALDEZ, Peter J.: Hydrothermal Liquefaction of Microalgae and Other Microorganisms: Developing a Kinetic Model, University of Michigan, USA, Diss., 2013
- [208] YU, Guo: Hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, Diss., 2012
- [209] VARDON, Derek R.; SHARMA, B.K.; SCOTT, John; YU, Guo; WANG, Zhichao; SCHIDEMAN, Lance; ZHANG, Yuanhui; STRATHMANN, Timothy J.: Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure, and digested anaerobic sludge. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 17, S. 8295–8303. DOI 10.1016/j.biortech.2011.06.041
- [210] JAZRAWI, Christopher ; BILLER, Patrick ; ROSS, Andrew B. ; MONTOYA, Alejandro ; MASCHMEYER, Thomas ; HAYNES, Brian S.: Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. In: *Algal Research* 2 (2013), Nr. 3, S. 268–277. – DOI 10.1016/j.algal.2013.04.006
- [211] SILLS, Deborah L. ; PARAMITA, Vidia ; FRANKE, Michael J. ; JOHNSON, Michael C. ; AKABAS, Tal M. ; GREENE, Charles H. ; TESTER, Jefferson W.: Quantitative Uncertainty Analysis of Life Cycle Assessment for Algal Biofuel Production. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 2, S. 687–694. – DOi 10.1021/es3029236

- [212] JONES, S.B.; ZHU, Y.; SNOWDEN-SWAN, L.J.; ANDERSON, D.B.; HALLEN, R. T.; SCHMIDT, A.J.; ALBRECHT, K.A.; ELLIOTT, D.C.: Whole Algae Hydrothermal Liquefaction: 2014 State of Technology / Pacific Northwest National Laboratory (PNNL), Richland, Washington, USA. 2014. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: PNNL- 23867
- [213] ZHU, Yunhua ; ALBRECHT, Karl O. ; ELLIOTT, Douglas C. ; HALLEN, Richard T. ; JONES, Susanne B.: Development of hydrothermal liquefaction and upgrading technologies for lipid-extracted algae conversion to liquid fuels. In: *Algal Research* 2 (2013), S. 455–464. DOI 10.1016/j.algal.2013.07.003
- [214] GMBH, OKOBIT: Wirtschaftlichkeit BioMethan-Anlage. Planberechnung auf Anfrage durch Volkswagen vom 03.05.2012,
- [215] GMBH, PlanET B.: Investitionskosten für Bomethan-Anlagen mit 2MW und 3MW und Unterscheidung zwischen Physikalischer- und Aminwäsche. Planberechnung auf Anfrage durch Volkswagen vom 19.03.2012,
- [216] BOHUTSKYI, Pavlo; BOUWER, Edward: Biogas production from algae and cyanobacteriathrough anaerobic digestion: a review, analysis, and research needs. In: Lee, James W. (Hrsg.), Advanced Biofuels and Bioproducts. Springer New York, USA. – DOI 10.1007/978-1-4614-3348-4 36
- [217] LAKANIEMI, Aino-Maija ; TUOVINEN, Olli H. ; PUHAKKA, Jaakko A.: Anaerobic conversion of microalgal biomass to sustainable energy carriers a review. In: *Bioresource Technology* 135 (2013), S. 221–231. – DOI 10.1016/j.biortech.2012.08.096
- [218] FNR FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (HRSG.): Biogasaufbereitung. Online-Artikel. http://biogas.fnr.de/gewinnung/ anlagentechnik/biogasaufbereitung/. – Abruf am 04.01.2017
- [219] DIN EN 590:2014-04, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge Dieselkraftstoff Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2013 + AC:2014
- [220] DIN EN 228:2014-10, Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge Unverbleite Ottokraftstoffe - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 228:2012
- [221] ZIMMERMANN, Martina: Vorlesung Schadensanalyse Korrosion. Online Präsentation zur Vorlesung, Institut für Werkstoffwissenschaft, TU Dresden. https://tu-dresden.de/ing/maschinenwesen/ifww/wpc/ressourcen/ dateien/korrosionsschaeden?lang=en. - Abruf am 17.03.2017
- [222] ORTH, Michael: 10 Fragen zum Thema Kraftstoff Alles Super oder was? Online-Artikel. http://www.auto-motor-und-sport.de/news/ 10-fragen-zum-thema-kraftstoff-alles-super-oder-was-7450290.html. Version: August 2013. - Abruf am 01.06.2015

- [223] DIN EN 14214:2014-06, Flüssige Mineralölerzeugnisse Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 14214:2012+A1:2014
- [224] FIEBUG, Hans-Jochen: Fettsäurezusammensetzung wichtiger pflanzlicher und tierischer Speisefette und -öle. Online-Artikel. http://www.dgfett.de/material/ fszus.php. Version: 21. Dezember 2011. – Abruf am 03.08.2016
- [225] BELARBI, El H. ; MOLINA, Emilio ; CHISTI, Yusuf: A process for high yield and scaleable recovery of high purity eicosapentaenoic acid esters from microalgae and fish oil. In: *Enzyme and Microbial Technology* 26 (2000), Nr. 7, S. 516–529.
 DOI 10.1016/S0141-0229(99)00191-X
- [226] KLEINOVÁ, A.; CVENGROŠOVÁ, Z.; RIMARČÍK, J.; BUZETZKI, E.; MIKULEC, J.; CVENGROŠ, J.: Biofuels from Algae. In: *Proceedia Engineering* 42 (2012), S. 231–238. – DOI 10.1016/j.proeng.2012.07.414
- [227] MOLLENHAUER, Klaus (Hrsg.): Handbuch Dieselmotoren. Springer-Verlag Berlin Heidelberg DE, 1997
- [228] SHELL: Safty Data Sheet Hydrogenated Vegetabe Oil (HVO). Version 1.1, 03.05.2012. - Regulation 1907/2006/EC
- [229] OYJ, NESTE: Safty Data Sheet Neste Renewable Diesel; Neste Renewable Diesel 100 %; Neste Renewable Diesel. Version vom 15.08.2016,
- [230] FNR FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (HRSG.): Basisdaten Bioenergie Deutschland. August 2013. – Bestell-Nr. 469
- [231] GUPTA, Vishal ; RATHA, Sachitra K. ; SOOD, Anjuli ; CHAUDHARY, Vidhi ; PRASANNA, Radha: New insights into the biodiversity and applications of cyanobacteria (blue-green algae)-Prospects and challenges. In: Algal Research 2 (2013), S. 79–97. – DOI 10.1016/j.algal.2013.01.006
- [232] SALLER, G.: Technisch-wirtschaftliche Bewertung der Methanolerzeugung aus Biomasse mit Hilfe von Prozessmodellen, Universität-Gesamthochschule Siegen, DE, Diss., 1999
- [233] EHEBRECHT, Heinz-Peter ; KLEIN, Volker ; KRENITZ, Manfred: Finanzierung und Investition. 1. Stam Verlag, Köln, 1997
- [234] PETERS, Max S.; TIMMERHAUS, Klaus D.; WEST, Ronald E.; 5 (Hrsg.): Plant Design and Economics for Chemical Engineeres. McGraw-Hill Science, 2002 (Mcgraw-Hill Chemical Engineering Series)
- [235] HIRSCHBERG, Hans G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau: Chemie, Technik, Wirtschaftlichkeit. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, DE, 1999. – 1337 S.

- [236] PERRY, Robert H.; GREEN, Son W.: Perry's Chemical Engineers' Handbook.7. The McGraw-Hill Companies Inc., 1997
- [237] CHAUVEL, Alain ; FOURNIER, Gilles ; RAIMBAULT, Claude: Manual of Process Economic Evaluation. New, revised and expanded edition. Editions TECHNIP, Paris, 2003
- [238] RIECKMANN, Thomas: Cost Engineering: Methoden zur Ermittlung der Investitions- und Produktionskosten im Anlagenbau und in der Prozessindustrie. Seminarunterlagen des Kurses "Cost Engineering", April 2008. – Haus der Technik, Essen
- [239] VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE E.V.: Chemiewirtschaft in Zahlen. Version: 2016. https://www.vci.de/vci/downloads-vci/publikation/ chemiewirtschaft-in-zahlen-print.pdf. Online. – Abruf am 12.12.2016
- [240] DEUTSCHES BUNDESBANK: Euro-Referenzkurse der Europäischen Zentralbank. Online. http://www.bundesbank.de/Redaktion/DE/Downloads/ Statistiken/Aussenwirtschaft/Devisen_Euro_Referenzkurs/stat_ eurorefj.pdf?__blob=publicationFile. Version: Januar 2015. – Abruf am 04.05.2015
- [241] BÜSING, Andre: *Geaplan Folien GmbH*. E-Mail-Auskunft zu Folienpreisen vom 03.02.2014,
- [242] ZUM BROOK, Lars: VERGEO GmbH & Nordfol. E-Mail-Auskunft vom 03.02.2014,
- [243] NAUE, Alex: NAUE GmbH & Co. KG. E-Mail-Auskunft zu Folienkosten und Schutzvliesen vom 19.03. und 29.04.2014,
- [244] SCHWANK, Christian: Baur Folien GmbH. E-Mail-Auskunft zu Folienpreisen vom 25.03.2014,
- [245] GORKA, Frederike: Firma Bickhardt Bau. E-Mail-Auskunf zu Erdbaukosten vom 05.02.2014,
- [246] LEHMANN, Volker: Firma Hegemann Gruppe. E-Mail-Auskunft zu Erdbau- und Aufhaldungskosten vom 02./22.04.2014,
- [247] RICHARDSON, James W. ; JOHNSON, Myriah D. ; OUTLAW, Joe L.: Economic comparison of open pond raceways to photo bio-reactors for profitable production of algae for transportation fuels in the Southwest. In: *Algal Research* 1 (2012), Nr. 1, S. 93–100. – DOI 10.1016/j.algal.2012.04.001
- [248] BRADY, Rose: Game Change? How Algenol's Paul Woods is driving a move toward cheaper, renewable fuel. In: *Gulfshore Business* (2014), Mai

- [249] PETERKA, Amanda: BIOFUELS: Enthusiastic entrepreneur places big bet on algae. Online-Artikel bei E & E Publishing, LLC. http://www.eenews.net/ stories/1059997616. Version: 9. April 2014. – Abruf am 03.01.2017
- [250] HUMBIRD, D. ; DAVIS, R. ; TAO, L ; KINCHIN, C. ; HSU, D. ; ADEN, A. ; SCHOEN, P. ; LUKAS, J. ; OLTHOF, B ; WORLEY, M. ; SEXTON, D. ; DUDGEON, D.: Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol - Dilute-Acid Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Corn Stove / National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2011. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: NREL/TP-5100-47764 - DOI 10.2172/1013269
- [251] KOUTINAS, Apostolis A. ; CHATZIFRAGKOU, Afroditi ; KOPSAHELIS, Nikolaos ; PAPANIKOLAOU, Seraphim ; KOOKOS, Ioannis K.: Design and technoeconomic evaluation of microbial oil production as a renewable resource for biodiesel and oleochemical production. In: *Fuel* 116 (2014), S. 566–577. – DOI 10.1016/j.fuel.2013.08.045
- [252] STEIGER, Wolfgang ; WIMMER, Michael: Flottweg Separation Technology -Algenernte mit verbesserter Engergieeffizienz. Vortrag beim 5. Bundesalgenstammtisch, München, DE. https://events.dechema.de/events_media/10_ steiger_C_D-p-3996.pdf. Version: März 2012
- [253] GEA MECHANICAL EQUIPMENT DER GEA WESTFALIA SEPARA-TOR GROUP GMBH: GEA Westfalia Separator algaeprime and algaepro - Our new geneartion of algae separators. Informationsbroschüre. http://www.westfalia-separator.com/fileadmin/Media/PDFs/ Brochures/algaeprime-algaepro-RR-14-11-0037.pdf. Version: 2014. – Abruf am 10.12.2014
- [254] CARGILL: Biliterailer Austausch zur Biodieselproduktion vom 27.11.2013
- [255] SKARLIS, Str.; KONDILI, E.; KALDELLIS, J.K.: Small-scale biodiesel production economics: a case study focus on Crete Island. In: *Journal of Cleaner Production* 20 (2012), S. 20–26. – DOI 10.1016/j.jclepro.2011.08.011
- [256] HAAS, Michael J.; MCALOON, Andrew J.; YEE, Winnie C.; FOGLIA, Thomas A.: A process model to estimate biodiesel production costs. In: *Bioresource Technology* 97 (2006), S. 671–678. – DOI 10.1016/j.biortech.2005.03.039
- [257] MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F.: Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. In: *Fuel Processing Technology* 89 (2008), S. 740–748. – DOI 10.1016/j.fuproc.2008.01.007
- [258] SAVOLAINEN, Pekka: *Neste Oil*. Biliteraler-Austausch zum NExBTL-Verfahren, 2012

- [259] KLASSEN, Viktor ; BLIFERNES-KLASSEN, Olga ; WOBBE, Lutz ; SCHLÜTER, Andreas ; KRUSE, Olaf ; MUSSGNUG, Jan H.: Efficiency and biotechnological aspects of biogas production from microalgal substrates. In: *Journal of Biotechnology* 234 (2016), S. 7–26. – DOI 10.1016/j.jbiotec.2016.07.015
- [260] STEPHENSON, Anna L. ; KAZAMIA, Elena ; DENNIS, John S. ; HOWE, Christopher J. ; SCOTT, Stuart A. ; SMITH, Alison G.: Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors. In: *Energy Fuels* 24 (2010), Nr. 7, S. 4062–4077. – DOI 10.1021/ef1003123
- [261] KHOO, Hsien H. ; SHARRATT, Paul N. ; DAS, Probir ; BALASUBRAMANIAN, Rajesh K. ; NARAHARISETTI, Pavan K. ; SHAIK, Salim: Life cycle energy and CO2 analysis of microalgae-to-biodiesel: preliminary results and comparisons. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 10, S. 5800–5807. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.02.055
- [262] LEE, Jennifer G.; ROBERTS, Samantha B.; MOREL, François M. M.: Cadmium: A nutrient for the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*. In: *Limnology and Oceanography* 40 (1995), Nr. 6, S. 1056–1063. – DOI 10.4319/lo.1995.40.6.1056
- [263] LANE, Todd W.; SAITO, Mak A.; GEORGE, Graham N.; PICKERING, Ingrid J.; PRINCE, Roger C.; MOREL, François M. M.: Biochemistry: A cadmium enzyme from a marine diatom. In: *Nature* 435 (2005), Nr. 42. – DOI 10.1038/435042a
- [264] KOTHE, Erika: UMBRELLA against heavy metals. Online-Artikel. https: //www.uni-jena.de/en/PM090903_Umbrella.html. Version: September 2009. - Abruf am 24.07.2016
- [265] LEDERER, Franziska L.; GÜNTHER, Tobias J.; RAFF, Johannes; FLEMMING, Katrin; POLLMANN, Katrin: Eigenschaften von Bakterien aus Schwermetallkontaminierten Halden. In: *BIOspektrum* 20 (2014), Nr. 2, S. 172–175. – DOI 10.1007/s12268-014-0425-2
- [266] MOREAU, John W.; WEBER, Peter K.; MARTIN, Michael C.; GILBERT, Benjamin; HUTCHEON, Ian D.; BANFIELD, Jillian F.: Extracellular Proteins Limit the Dispersal of Biogenic Nanoparticles. In: *Science* 316 (2007), Nr. 5831, S. 1600–1603. – DOI 10.1126/science.1141064
- [267] Toni Climeworks RÜTTI, Redaktor ee-news.ch: und Audi: als $\ll Erneuerbare \gg$ Rohstoff -Weltneuheit. Online- CO_2 eineArtikel. http://www.ee-news.ch/de/erneuerbare/article/29452/ climeworks-und-audi-erneuerbare-co2-als-rohstoff-eine-weltneuheit. Version: 04. September 2014. – Abruf am 03.01.2017

- [268] CARUS, Michael: Industrial utilization of CO₂:Suitable strategy and political framework for implementation. Vortrag beim 2nd Conferenz in CO₂ - Carbon Dioxide as Feedstock for Chemistry and Polymers, Essen, DE, Oktober 2013
- [269] KNUTH, Christian: Prozesskostenbewertung von Carbon Capture and Storage
 Vergleich regionaler Kostenunterschiede und technologischer Optionen f
 ür Kohlenstoffdioxidabtrennung und -speicherung. Diplomarbeit, Januar 2012
- [270] BENEMANN, John R.: Algae Biofuels: Challenges in Scale-up, Productivity and Harvesting (and Economics too!). Vortrag bei der IEA Bioenergy ExCo64, Liege, BE am 01.10.2009, 2009
- [271] KURATORIUM FÜR TECHNIK UND BAUWESEN IN DER LANDWIRTSCHAFT E.V. (KTBL): *Energiepflanzen (KTBL-Datensammlung mit Internetangebot)*. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, 2006
- [272] ALIBABA.COM: Marktpreis für Harnstoff. Online-Marktplatz. http://www.alibaba.com/trade/search?Country=&SearchText=Urea+ price&IndexArea=product_en&fsb=y. Version: April 2015. – Abruf am 01.04.2015
- [273] ALIBABA.COM: Marktpreis für DAP (2,6-Diaminopimelinsäure). Online-Marktplatz. http://www.alibaba.com/trade/search?Country= &SearchText=DAP&IndexArea=product_en&fsb=y. Version: April 2015. – Abruf am 01.04.2015
- [274] FNR FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE E.V. (HRSG.): Preise Glycerin. Online-Artikel. https://mediathek.fnr.de/grafiken/ daten-und-fakten/preise-und-kosten/preise-glycerin-interaktiv. html. - Abruf am 04.01.2017
- [275] POSTEN, Clemens ; WALTER, Christian ; POSTEN, Clemens (Hrsg.) ; WALTER, Christian (Hrsg.): Microalgal Biotechnology: Integration and Economy. Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2012
- [276] TREDICI, M.R.; BASSI, N.; PRUSSI, M.; BIONDI, N.; RODOLFI, L.; CHINI ZITTELLI, G.; SAMPIETRO, G.: Energy balance of algal biomass production in a 1-ha Green Wall Panel plant: How to produce algal biomass in a closed reactor achieving a high Net Energy Ratio. In: Applied Energy 154 (2015), S. 1103–1111. – DOI 10.1016/j.apenergy.2015.01.086
- [277] YANG, Jia ; XU, Ming ; ZHANG, Xuezhi ; HU, Qiang ; SOMMERFELD, Milton ; CHEN, Yongsheng: Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: water footprint and nutrients balance. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 1, S. 159–165. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.07.017

- [278] F.O. LICHTS: F.O.Lichts World Ethanol & Biofiels Report Price Graphs. Online-Charts. https://www.agra-net.net/agra/ world-ethanol-and-biofuels-report/price-data/price-graphs/. -Abruf am 06.01.2017
- [279] PUDE, Ralf; WENIG, Barbara; 4, Ed. (Hrsg.): Pflanzen für die Industrie. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), 2005 http://www. fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_197industriepf12005.pdf
- [280] HANSA MELASSE HANDELSGESELLSCHAFT MBH: Die Herkunft der Melasse. Online-Artikel. http://www.melasse.de/index.php?id=melasse. – Abruf am 25.01.2017
- [281] STATISTISCHES LANDESAMT SACHSEN-ANHALT: Hektarerträge ausgewählter Fruchtarten in Sachsen-Anhalt nach Jahren (2005-2015). Onlinen-Statistik. http://www.stala.sachsen-anhalt.de/Internet/Home/Daten_und_ Fakten/4/41/412/41241/Hektarertraege_ausgewaehlter_Fruchtarten1. html. Version: 2016. – Abruf am 25.01.2017
- [282] BENEMANN, John R.; WOERTZ, Ian; LUNDQUIST, Tryg: Life Cycle and Assessment for Microalgae and Oil Production. In: *Disruptive Science and Technology* 1 (2012), Nr. 2, S. 68–78. – DOI 10.1089/dst.2012.0013
- [283] LUNDQUIST, Tryg J.; WOERTZ, Ian C.; QUINN, Nigel W.; BENEMANN, John R.: A Realistic Technology and Engineering Assessment of Algae Biofuel Production / Energy Biosciences Institute EBI, University of California. 2010. – Forschungsbericht
- [284] DARZINS, Al ; PIENKOS, Philip ; EDYE, Les: Current Status and Potential for Algal Biofuels Production / IEA BIOENEGY. 2010. – Forschungsbericht. – Report-NR.: T39-T2
- [285] NORSKER, Niels-Henrik; BARBOSA, Maria J.; VERMUË, Marian H.; WIJFFELS, René H.: Estimation of photosynthetic efficiency in raceway ponds, horizontal tubular photobioreactors and vertical flat panel photobioreactors. Zusatzinformation zu [103] (DOI 10.1016/j.biotechadv.2010.08.005), 2011
- [286] MAYFIELD, Stephan: When will algae-based transportation fuels be economically viable? In: International Society for Applied Phycology Newsletter, 2014, 3-5
- [287] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY: Corine Land Cover 2006 raster data -Version 15 (08/2011) - 250 m. Kopenhagen, 2011. http://www.eea.europa. eu/data-and-maps/data/corine-land-cover-2006-raster-1. - Abruf am 12.01.2015
- [288] SKARKA, Johannes: Microalgae Biomass Potential in Europe. Land availability as a key issue. In: *Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis* 21 (2012), Nr. 1, S. 72–79

- [289] BLYTH, Simon ; GROOMBRIDGE, Brian ; LYSENKO, Igor ; MILES, Lera ; NEW-TON, Adrian: Mountain Watch - 2002. UNEP World Conservation Monitoring Centre. 2002
- [290] VAN DEN BESSELAAR, E. J. M. ; HAYLOCK, M. R. ; VAN DER SCHRIER, G. ; KLEIN TANK, A. M. G.: A European and daily high-resolution observational gridded data set of sea level pressure. In: *Journal of Geophysical Research* 116 (2011), Nr. D11. – DOI 10.1029/2010JD015468
- [291] SÚRI, Marcel ; HULD, Thomas A. ; DUNLOP, Ewan D. ; OSSENBRINK, Heinz A.: Potential of solar electricity generation in the European Union member states and candidate countries. In: *Solar Energy* 81 (2007), Nr. 10, S. 1295–1305. – DOI 10.1016/j.solener.2006.12.007
- [292] BONVICINI, Giorgio ; VENTURIN, Alessandro ; FACCO, Lorenzo ; MORDINI, Claudio ; RENTOCCHINI, Paola: Final Report - Algae Bioenergy Siting, Commercial Deployment and Development Analysis / European Commission DG Energy, Brüssel, BE. 2015. – Forschungsbericht. – Report-Nr.: Doc. No. 12-920-H3
- [293] QUINN, Jason C.; SMITH, T. G.; DOWNES, Cara M.; QUINN, Casey: Microalgae to biofuels lifecycle assessment - Multiple pathway evaluation. In: *Algal Research* 4 (2014), S. 116–122. – DOI 10.1016/j.algal.2013.11.002
- [294] POEL, Peter W. d. ; SCHIWECK, Hubert M. ; SCHWARTZ, Thomas K.: Sugar Technology - Beet and Cane Sugar Manufacture. Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998
- [295] STROBEL, E. ; AHRENS, E. ; HARTMANN, G. ; KLUGE, H. ; JEROCH, H.: Gehalt an Inhaltsstoffen von Weizen, Roggen und Hafer bei Anbau unter konventionellen und den Bedingungen des ökologischen Landbaus. In: *Die Bodenkultur* 52 (2001), Nr. 4, S. 221–231
- [296] DRESCHER, Ingo: Fuel Cell: Challenges for the Electrification of Long Range Mobility. Vortrag beim 10th Braunschweig Symposium: Hybrid and Electric Vehicles, Braunschweig, DE vom 13./14.02.2013,
- [297] DE HAAN, Peter ; ZAB, Rainer: Chancen und Risiken der Elektromobilität in der Schweiz. vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, CH, 2013
- [298] CHOWDHURY, Raja ; VIAMAJALA, Sridhar ; GERLACH, Robin: Reduction of environmental and energy footprint of microalgal biodiesel production through material and energy integration. In: *Bioresource Technology* 108 (2012), S. 102–111. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.12.099
- [299] SANDER, Kyle ; MURTHY, Ganti S.: Life cycle analysis of algae biodiesel. In: International Journal of Life Cycle Assess 15 (2010), Nr. 7, S. 704–714. – DOI 10.1007/s11367-010-0194-1

- [300] BLOWERS, Paul ; CANTER, Christina ; SHONNARD, David ; HANDLER, Robert ; YOUNG, Chris: Evaluating the Environmental Sustainability of Algal Biomass for Biofuel Production. Vortrag bei der 1st International Conference on Algae Biomass, Biofuels, and Bioproducts, St. Louis, USA, 17-20 Juli 2011
- [301] DIE EUROPÄISCHE UNION: Richtlinie (EU) 2015/1513 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 9. September 2015 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG über die Qualität von Otto- und Dieselkraftstoffen und zur Änderung der Richtlinie 2009/28/EG zur Förderung der Nutzung von Energie aus erneuerbaren Quellen. – Amtsblatt der Europäischen Union Nr. L239/1, S. 1-29
- [302] DIE EUROPÄISCHE UNION: Richtlinie 2009/30/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/116-62. – Amtsblatt der Europäischen Union, Nr. L116-62, S. 88-113
- [303] BIPPES, Michael: Algae Products Autmotive Industry Needs and Expectations. Vortrag bei der 4th International Bielefeld CeBiTec Research Conference, Bielefeld, DE, 23. September 2014
- [304] KOTELEV, M.S.; ANTONOV, I. A.; BESKOROVAINYI, A. V.; VINOKUROV, V. A.: Photobioreactor operation condition optimization for high-energy cyanobacterial biomass synthesis to produce third-generation biofuels. In: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 49 (2013), Nr. 1, S. 1–4. – DOI 10.1007/s10553-013-0403-2
- [305] NARITA, Nobuhiko ; SAGISAKA, Masayuki ; INABA, Atsushi: Life Cycle Inventory Analysis of CO₂ Emissions. In: *The International Journal of Life Cycle* Assessment 7 (2002), Nr. 5, S. 277–282. – DOI 10.1007/BF02978888
- [306] CITY OF WINNIPEG: Appendix 7: CO2 emission factors database. Version: 2011. http://www.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/ documents//2012/682-2012/682-2012_Appendix_H-WSTP_South_End_ Plant_Process_Selection_Report//Appendix%207.pdf. In: Winnipeg Sewage Treatment Program - South End Plant - Proces Selection Report. City of Winnipeg, USA, 2011
- [307] HANDLER, Robert M. ; CANTER, Christina E. ; KALNES, Tom N. ; LUP-TON, F. S. ; KHOLIQOV, Oybek ; SHONNARD, David R. ; BLOWERS, Paul: Evaluation of environmental impacts from microalgae cultivation in open-air raceway ponds: Analysis of the prior literature and investigation of wide variance in predicted impacts. In: *Algal Research* 1 (2012), Nr. 1, S. 83–92. – DOI 10.1016/j.algal.2012.02.003

- [308] KADAM, Kiran L.: Microalgae Production from Power Plant Flue Gas and Environmental Implications on a Life Cycle Basis / NREL National Renewable Energy Laboratory. Golden, Colorado, USA, Juni 2001. – Forschungsbericht
- [309] RAZON, Luis F. ; TAN, Raymond R.: Net energy analysis of the production of biodiesel and biogas from the microalgae: *Haematococcus pluvialis* and *Nannochloropsis*. In: *Applied Energy* 88 (2011), Nr. 10, S. 3507–3514. – DOI 10.1016/j.apenergy.2010.12.052
- [310] GREEN CAR CONGRESS: EPA approves Algenol ethanol as RFS advanced biofuel with D5 code; 69% reduction in GHG compared to gasoline. Online, Mike Millikin (Editor). http://www.greencarcongress.com/2015/01/20150113-algenol. html. Version: Januar 2015. - Abruf am 19.01.2015
- [311] EDWARDS, Robert ; LARIVÉ, Jean-François ; RICKEARD, David ; WEINDORF, Werner: JRC Technical Report - WELL-TO-TANK Appendix 2 - Version 4a / European Commission, Joint Research Centre (JRC), Institute for Energy and Transport. 2014. – Forschungsbericht. – DOI10.2790/95629
- [312] Kapitel Sustainability. In: DOWNES, Cara M.; RICHARDSON, James W. (.: Full Final Report - Section II. National Alliance for Advanced Biofuels and Bioproducts (NAABB), 2014, S. 167–197
- [313] ZHANG, Xin; RONG, Junfeng; CHEN, Hui; HE, Chenliu; WANG, Qiang: Current status and outlook in the application of microalgae in biodiesel production and environmental protection. In: *Frontiers in Energy Research* 2 (2014), S. 1–15. – DOI 10.3389/fenrg.2014.00032
- [314] RIPPLINGER, Peter: LCA für die energetische Nutzung von Algenbiomasse -Systemgrenzen, Benchmarks und Datenbasis. Vortrag beim 5. Bundesalgenstammtisch, München, DE, März 2012
- [315] YOUNGS, Heather ; SOMERVILLE, Christopher R.: California's Energy Future -The Potential for Biofuels. California Council on Science and Technology, Mai 2013. – Forschungsbericht
- [316] HUNTLEY, Mark E. ; REDALJE, Donald G.: CO₂ Mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal. In: *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* 12 (2007), Nr. 4, S. 573–608. – DOI 10.1007/s11027-006-7304-1
- [317] SLEGERS, P.M.; WIJFFELS, R.H.; VAN STRATEN, G.; VAN BOXTEL, A.J.B.: Design scenarios for flat panel photobioreactors. In: *Applied Energy* 88 (2010), Nr. 10, S. 3342–3353. – DOI 10.1016/j.apenergy.2010.12.037
- [318] GERBENS-LEENES, P.W.; XU, L.; DE VRIES, G.J.; HOEKSTRA, A.Y.: The blue water footprint and land use of biofuels from algae. In: *Water Resources Research* 50 (2014), S. 8549–8563. – DOI 10.1002/2014WR015710

- [319] SINGH, Anoop ; NIGAM, Poonam S. ; MURPHY, Jerry D.: Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 1, S. 10–16. – DOI 10.1016/j.biortech.2010.06.032
- [320] DOMINGUEZ-FAUS, R. ; POWERS, Susan E. ; BURKEN, Joel G. ; ALVAREZ, Pedro J.: The Water and Footprint of Biofuels: A Drink or Drive Issue? In: *Environmental Science & Technology* 43 (2009), Nr. 9, S. 3005–3010. – DOI 10.1021/es802162x
- [321] GERBENS-LEENES, P.W.; HOEKSTRA, A.Y.; VAN DER MEER, Th.H.: The water footprint of energy from biomass: A quantitative assessment and consequences of an increasing share of bio-energy in energy supply. In: *Ecological Economics* 68 (2009), S. 1052–1060. – DOI 10.1016/j.ecolecon.2008.07.013
- [322] JANSSON, Christer ; WESTERBERGH, Anna ; ZHANG, Jiaming ; HU, Xinwen ; SUN, Chuanxin: Cassava, a potential biofuel crop in (the) People's Republic of China. In: Applied Energy 86 (2009), Nr. 1, S. 95–99. – DOI 10.1016/j.apenergy.2009.05.011
- [323] RAJVANYHI, Anil K.; SINGH, Vrijendra; NIMBKAR, Nandini: Biofuels Promise / Prospects. Vortrag bei der National Oilseeds Conference in Hyderabad, Indien. http://www.nariphaltan.org/biofuels.pdf. Version: Januar 2007
- [324] STEPHENS, Evan ; ROSS, Ian L. ; MUSSGNUG, Jan H. ; WAGNER, Liam D. ; BOROWITZKA, Michael A. ; POSTEN, Clemens ; KRUSE, Olaf ; HANKAMER, Ben: Future prospects of microalgal biofuel production systems. In: *Trends in Plant Science* 15 (2010), Nr. 10, S. 554–564. – DOI 10.1016/j.tplants.2010.06.003
- [325] ARMAROLI, Nicola: Energia La grande sfida del XXI secolo. Online bei Protetto Scienza Attiva, Torin, IT. http://www.scienzattiva.eu/ wp-content/uploads/2013/11/A_en_in_generale_Armaroli_parte_11.pdf. Version: 2013. - Abruf am 08.04.2015
- [326] SMIL, Vaclav: Global Catastrophes and Trends: The Next 50 Years. MIT Press, Cambridge Massachusetts, USA, 2008
- [327] Kapitel Phosphate Rock. In: JASINSKI, Stephen M.: Mineral Commodity Summaris 2014. U.S. Geological Survey, 2014, S. 118-119
- [328] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Bewirtschaftung von Abfällen (Kreislaufwirtschaftsgesetz - KrWG). Vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212), zuletzt geändert durch Art. 4 G. v. 4.4.2016 (BGBl. I S. 569), FNA: 2129-56
- [329] EUROPÄISCHE KOMMISSION: Große Herausforderungen für die Industrie der EU: 20 kritische Rohstoffe. Pressemitteilung vom 26.Mai 2014. http://europa. eu/rapid/press-release_IP-14-599_de.htm

- [330] MUSSGNUG, J H. ; KLASSEN, V ; SCHLÜTER, A ; KRUSE, Olaf: Microalgae as substrates for fermentative biogas production in a combined biorefinery concept. In: *Journal of Biotechnology* 150 (2010), Nr. 1, S. 51–56. – DOI 10.1016/j.jbiotec.2010.07.030
- [331] LAGA BUND/LÄNDER-ARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL: Bewertung von Handlungsoptionen zur nachhaltigen Nutzung sekundärer Phosphorreserven. Bericht. http://www.laga-online.de/servlet/is/23875/Bericht_ Phosphorr%C3%BCckgewinnung.pdf?command=downloadContent&filename= Bericht_Phosphorr%FCckgewinnung.pdf. Version: 2012
- [332] PINNEKAMP, Johannes ; EVERDING, Wibke ; GETHKE, Katrin ; MON-TAG, David ; WEINFURTNER, Karlheinz ; SARTORIUS, Christian ; VON HORN, Jana ; TETTENBORN, Felix ; GÄTH, Stefan ; WAIDA, Christine ; FEHRENBACH, Horst ; REINHARDT, Joachim: Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Verwertungskonzepts für Deutschland (PhoBe) / gefördert vom: Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF). Version: 2011. http://www.isi.fraunhofer.de/isi-wAssets/docs/n/de/ publikationen/Abschlussbericht_PhoBe-1.pdf. 2011. – Abschlussbericht
- [333] HARRIS, Mark: The key to water security could be lurking in a New Mexico sewage farm. In: the Guardien - sustainable business (2015). – Online-Artikel; Abruf am 28.08.2015
- [334] GRAHAM, Linda E. ; GRAHAM, James M. ; WILCOX, Lee W.: *Algae*. Benjamin Cummings, San Francisco, USA, 2009
- [335] OSWALD, William J.: My sixty years in applied algology. In: Journal of Applied Phycology 15 (2003), 99-106. https://ceenve.calpoly.edu/media/files/ oswald/03_my_sixty_years_in_algology.pdf
- [336] BHATTACHARJEE, Meenakshi ; SIEMANN, Evan: Low algal diversity systems are a promising method for biodiesel production in wastewater fed open reactors. In: Algae 30 (2015), Nr. 1, S. 67–79. – DOI 0.4490/algae.2015.30.1.067
- [337] XIN, Lin; HONG-YING, Hu; KE, Gan; JIA, Yang: Growth and nutrient removal properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. LX1 under different kinds of nitrogen sources. In: *Ecological Engineering* 36 (2010), Nr. 4, S. 379–381
- [338] KAPDAN, Ilgi K. ; ASLAN, Sebnem: Application of a Stove-Kincannon kinetic model to nitrogen removal by *Chlorella vulgaris* in a continuously operated immobilized photobioreactor system. In: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 83 (2008), Nr. 7, S. 998–1005. – DOI 10.1002/jctb.1905

- [339] WANG, Bei ; LAN, Christopher Q.: Biomass production and nitrogen and phosphorus removal by the green alga *Neochloris oleoabundans* in simulated wastewater and secondary municipal wastewater effluent. In: *Bioresource Technology* 102 (2011), Nr. 10, S. 5639–5644. – DOI 10.1016/j.biortech.2011.02.054
- [340] MARTINEZ, M.E. ; SÁNCHEZ, Sebastián ; JIMÉNEZ, J.M. ; YOUSFI, Farida E. ; MUÑOZ, L.: Nitrogen and phosphorus removal from urban wastewater by the microalga *Scenedesmus obliquus*. In: *Bioresource Technology* 73 (2000), Nr. 3, S. 263–272. – DOI 10.1016/S0960-8524(99)00121-2
- [341] WALSH, Christopher J.; ROY, Allison H.; FEMINELLA, Jack W.; COTTINGHAM, Peter D.; GROFFMAN, Peter M.; MORGAN II, Raymond P.: The urban stream syndrome current knowledge and the search for a cure. In: *Journal of the North American Benthological Society* 24 (2005), Nr. 3, S. 706–723. – DOI 10.1899/04-028.1
- [342] KOVACH, Joelle: Water purification technologies being developed by Noble Purification in expanded quarters in former Trentway bus garage on River Rd. Online-ARtikel, Sep 2015. – Abruf am 17.09.2015
- [343] KNUD-HANSEN, Christopher F. ; MCELWEE, K. ; BAKER, J. ; CLAIR, D.: Pond fertilization: ecological approach and practical application. Pond Dynamics/Aquaculture Collaborative Research Support Program, Oregon State University, USA. http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/Pnach582.pdf. Version: September 1998
- [344] BERTILSSON, S. ; BERGLUND, O ; KARL, D.M. ; CHISHOLM, S.W.: Elemental composition of marine *Prochlorococcus* and *Synechococcus*: Implications for the ecological stoichiometry of the sea. In: *Limnology and Oceanography* 48 (2003), Nr. 5, S. 1721–1731. – DOI 10.4319/lo.2003.48.5.1721
- [345] Kapitel Sugarcane. In: SRIVASTAVA, S.C. ; MALAVOLTA, E. ; WOOD, R.A.: IFA World Fertilizer Use Manual. International Fertilizer Industry Association in Paris, 1992
- [346] Kapitel Sugarcane Plant Nutrient Diagnosis. In: MCCRAY, J. M.; RICE, Ronald W.; EZENWA, Ike V.; LANG, Timothy A.; BAUCUM, Les: Sugarcane Handbook. University of Florida USA, 2006
- [347] WIERSMA, John V.; MORAGHAN, John T.: Within-Seed Distribution of Selected Mineral Elements among Soybean Genotypes that Vary in Iron Efficiency. In: *Crop Science* 53 (2013), S. 2051–2062. – DOI 10.2135/cropsci2012.10.0599
- [348] MANDALAM, Ranmkumar K. ; PALSSON, B.O.: Elemental balancing of biomass and medium composition enhances growth capacity in high-density *Chlorella* vulgaris cultures. In: *Biotechnology and Bioengineering* 59 (1998), Nr. 5, S. 605–611. – PMID: 10099378

- [349] KEPPNER, Lutz (Hrsg.); GRIMM, Frauke (Hrsg.); FISCHER, Dagmar (Hrsg.): Nitrat-Bericht 2016. Bundesministerium für Umwel, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit (BMUB), DE, 2016 http://www.bmub.bund.de/fileadmin/ Daten_BMU/Download_PDF/Binnengewaesser/nitratbericht_2016_bf.pdf
- [350] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY (DOE), OFFICE OF ENERGY EFFICIENCY AND RENEWABLE ENERGY (EERE): Productivity Enhanced Algae and Tool-Kits, Funding Opportunity Announcement (FOA) Number: DE-FOA- 0001628. Online. https://eere-exchange.energy.gov/FileContent.aspx?FileID= 01a0d3a4-c3a2-442e-8a96-1871ac14fd0c. Version: 2016
- [351] UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA (UPC): The UPC investigates how to generate resources from urban wastewater. Online-Meldung. http://www.upc.edu/saladepremsa/al-dia/mes-noticies/ the-upc-investigates-how-to-generate-resources-from-urban-wastewater? set_language=en. Version: 11 2016. - Abruf am 19.12.2016
- [352] FILMETRICS: *Brechungsindexdatenbank*. Online-Datenbank. http://www.filmetrics.de/refractive-index-database. Abruf am 04.8.2016
- [353] BERDNIKOW, Sergej; ENGELMANN, Sven; KE, Zheng; MAAS, Mario; PORS-HYN, Vitali: Lichtleitung durch Wasser. Protokoll. http://app.physik. uni-wuppertal.de/files/protokolle/VP20.pdf. – Abruf am 04.08.2016
- [354] SPEKTRUM.DE: Lexikon der Physik Brechzahl. Online Zugriff, . 1998 Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; Abruf am 04.08.2016
- [355] GARCÍA-GONZÁLEZ, M.; MORENO, J.; CAÑAVATE, J.P; ANGUIS, V.; PRIETO, A.; MANZANO, C.; FLORENCIO, F.J.; GUERRERO, M.G.: Conditions for open-air outdoor culture of *Dunaliella salina* in southern Spain. In: *Journal of Applied Phycology* 15 (2003), Nr. 2, S. 177–184. – DOI 10.1023/A:1023892520443
- [356] F.G. ACIÉN FERNÁNDEZ, J.M. Fernandez ; MAGÁN, J.J. ; MOLINA GRIMA, E.: Production cost of a real microalgae production plant and strategies to reduce it. In: *Biotechnology Advances* 30 (2012), Nr. 6, S. 1344–1353. – DOI 10.1016/j.biotechadv.2012.02.005
- [357] TREDICI, Mario R.: Photobiooly of microalgae mass culture: understanding the tools for the next green revolution. In: *Biofuels* 1 (2010), Nr. 1, S. 143–162. – DOI 10.4155/bfs.09.10
- [358] RICHMOND, Amos ; CHENG-WU, Zhang: Optimization of a flat plate glass reactor for mass production of Nannochloropsis sp. outdoors. In: Journal of Biotechnology 85 (2001), Nr. 3, S. 259–269. – DOI 10.1016/S0168-1656(00)00353-9

- [359] WEBB, Edwin C.; INTERNATIONAL UNION OF BIOCHEMISTRY AND MOLECU-LAR BIOLOGY. NOMENCLATURE COMMITTEE: Enzyme nomenclature 1992: Recommendations of the Nomenclature Committee of the International Union of Biochemistry and Molecular Biology on the Nomenclature and Classification of Enzymes. San Diego: Published for the International Union of Biochemistry and Molecular Biology by Academic Press., 1. September 1992
- [360] BEIERMANN, Dagmar: Analyse von thermochemischen Konversionsverfahren zur Herstellung von BtL-Kraftstoffen, Universität Stuttgart, DE, Diss., 2010
- [361] CHEMICAL ENGINEERING: Economic Indicators Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). Online. http://www.chemeng.queensu.ca/courses/ CHEE332/files/CEPCI_2014.pdf. Version: März 2014. – Abruf am 17.06.2015
- [362] CHEMICAL ENGINEERING: Economic Indicators Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). Online. http://cdn.chemengonline.com/wp-content/ uploads/2014/12/548726a5e3499-129.jpg. Version: Dezember 2014. - Abruf am 17.06.2015
- [363] CHEMICAL ENGINEERING: Economic Indicators Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). https://imgv2-2-f.scribdassets. com/img/document/310334114/original/ca7eea434d/1464853483. Version: September 2009. - Abruf am 05.01.2017
- [364] EUROSTAT (STATISTISCHES AMT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAF-TEN): Kaufkraftparitäten (KKP) und vergleichende Preisniveauinindizes für die Aggregate des ESVG 2010. Online-Statistik, letzte Aktualisierung 15.06.2016. http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do? dataset=prc_ppp_ind&lang=de. Version: Juni 2016
- [365] WOODS, J. ; BAUEN, A.: Technology status review and carbon abatement potential of renewable transport fuels in the UK / Imperial College London Centre for Energy Policy and Technology (ICEPT). 2003. Forschungsbericht. B/U2/00785/REP URN 03/982
- [366] Kapitel Introduction. In: KOIZUMI, Tatsuji: Biofuels and Food Security: Biofuel Impact on Food Security in Brazil, Asia and Major Producing Countries. Springer International Publishing, 2014, S. 1–12. – DOI: 10.1007/978-3-319-05645-6_1
- [367] MORTIMER, N. D.; CORMACK, P.; ELSAYED, M. A.; HORNE, R. E.: Evaluation of the comparative energy, global warming and socio-economic costs and benefits of Biodiesel / Department for Environment, Food and Rural Affairs. 2003 (20/1). Forschungsbericht
- [368] BATAN, Liaw ; QUINN, Jason ; WILLSON, Bryan ; BRADLEY, Thomas: Net Energy and Greenhouse Gas Emission Evaluation of Biodiesel Derived from

Microalgae. In: *Environmantal Science & Technology* 44 (2010), S. 7975–7980. – DOI 10.1021/es102052y

- [369] BRENTNER, Laura B. ; ECKELMAN, Matthew J. ; ZIMMERMAN, Julie B.: Combinatorial life cycle assessment to inform process design of industrial production of algal biodiesel. In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), Nr. 16, S. 7060–7067. – DOI 10.1021/es2006995
- [370] NRC: Sustainable Development of Algal Biofuels in the United States / National Research Concil of the National Academies. Version: 2012. https://www.laboratoryequipment.com/sites/laboratoryequipment. com/files/legacyimages/101412_report.pdf. 2012. - Forschungsbericht
- [371] VASUDEVAN, Venkatesh ; STRATTON, Russell W. ; PEARLSON, Matthew N. ; ERSEY, Gilbert R. ; BEYENE, Abraham G. ; WEISSMAN, Michele Joseph C.and R. Joseph C.and Rubino ; HILEMAN, James I.: Environmental performance of algal biofuel technology options. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 4, S. 2451–2459. – DOI 10.1021/es2026399
- [372] SHAPOURI, H.; GALLAGHER, Paul W.; NEFSTEAD, Ward; SCHWARTZ, Rosalie ; NOE, Stacey; CONWAY, Roger: 2008 Energy Balance for the Corn-Ethanol Industry / United States Department of Agriculture. Version: 2010. http:// lib.dr.iastate.edu/econ_reportspapers/20. 2010. – Economics Technical Reports and White Papers
- [373] KIM, Seungdo ; DALE, Bruce E.: Life cycle assessment of various cropping systems utilized for producing biofuels: Bioethanol and biodiesel. In: *Biomass and Bioenergy* 29 (2005), Nr. 6, S. 426–439. – DOI 10.1016/j.biombioe.2005.06.004
- [374] HALL, Charles A.; DALE, Bruce E.; PIMENTEL, D.: Seeking to Understand the Reasons for Different Energy Return on Investment (EROI) Estimates for Biofuels. In: Sustainability 3 (2011), S. 2413–2432. – DOI 10.3390/su3122413
- [375] Kapitel Ethanol production using corn, switchgrass and wood; biodiesel production using soybean. In: PIMENTEL, David; PATZEK, Tad W.: Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks. Dordrecht, NL: Springer Science+Business Media B.V., 2008, S. 357–394. – DOI 10.1007/978-1-4020-8654-0
- [376] MARLAND, G.; TURHOLLOW, A.F.: CO₂ emissions from the production combustion of fuel ethanol from corn. In: *Energy* 16 (1991), Nr. 11-12, S. 1307–1316. – DOI 10.1016/0360-5442(91)90004-6
- [377] HAMMERSCHLAG, Roel: Ethanol's Energy Return on Investment: A Survey of the Literature 1990 - Present. In: *Environmental Science & Technology* 40 (2006), Nr. 6, S. 1744–1750. – DOI 10.1021/es052024h

- [378] LORENZ, David ; MORRIS, David: How Much Energy Does It Take to Make a Gallon of Ethanol? / Institute for Local Self-Reliance. Version: August 1995. http://large.stanford.edu/courses/2014/ph240/dikeou1/docs/ ethanolnetenergy.pdf. 1995. - Forschungsbericht
- [379] SHAPOURI, Hosein ; DUFFIELD, James A. ; WANG, Michael Q.: The Energy Balance of Corn Ethanol: An Update / United States Department of Agriculture, Economic Research Service. Version: 2002. https://ideas.repec.org/p/ags/ uerser/34075.html. 2002 (34075). – Agricultural Economics Reports
- [380] GRABOSKI, Michael S.: Fossil Energy Use in the Manufacture of Corn Ethanol / National Corn Growers Association. Chesterield, MO, USA, 2002. – Forschungsbericht
- [381] PIMENTEL, David ; PATZEK, Tad W.: Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. In: *Natural Resources Research* 14 (2005), Nr. 1, S. 65–76. – DOI 10.1007/s11053-005-4679-8
- [382] KIM, Seungdo ; DALE, Bruce E.: Environmental aspects of ethanol derived from no-tilled corn grain: nonrenewable energy consumption and greenhouse gas emissions. In: *Biomass and Bioenergy* 28 (2005), Nr. 5, S. 475–489. – DOI 10.1016/j.biombioe.2004.11.005
- [383] MURPHY, David J.; HALL, Charles A.; POWERS, Bobby: New perspectives on the energy return on (energy) investment (EROI) of corn ethanol. In: *Environment, Development and Sustainability* 13 (2011), Nr. 1, S. 179–202. – DOI 10.1007/s10668-010-9255-7
- [384] CARVALHO MACEDO, Isaias de: Greenhouse gas emissions and energy balance in Bio-Ethanol production and utilization in Brazil (1996). In: *Biomass and Bioenergy* 14 (1998), Nr. 1, S. 77–81. – PII: S0961-9534(97)00038-X
- [385] Kapitel Bio-Ethanol Production in Brazil. In: BODDEY, Robert M.; DE B. SOARES, Luis H.; ALVES, Bruno J.; URQUIAGA, Segundo: Biofuels, Solar and Wind as Renewable Energy Systems: Benefits and Risks. Dordrecht : Springer Netherlands, 2008, S. 321–356. – DOI 10.1007/978-1-4020-8654-0_13
- [386] PIMENTEL, David ; PATZEK, Tad: Ethanol production: Energy and economic issues related to U.S. and Brazilian sugarcane. In: *Natural Resources Research* 16 (2007), Nr. 3, S. 235–242. – DOI 10.1007/s11053-007-9049-2
- [387] OLIVEIRA, Marcelo E. Dias D.; VAUGHAN, Burton E.; RYKIEL, Edward J. Jr.: Ethanol as fuel: Energy, carbon dioxide balances and ecological footprint. In: *BioScience* 55 (2005), Nr. 7, S. 593–602. – DOI 10.1641/0006-3568(2005)055[0593:EAFECD]2.0.CO;2

- [388] CARVALHO MACEDO, Isaias de ; ALMEIDA, Mario A. (Hrsg.): Sugar Cane's Energy - Twelve studies on Brazilian sugar cane agribusiness and its sustainability. 2. UNICA - União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo, 2007 https://books.google.de/books?id=8eZiAAAAMAAJ
- [389] LYND, Lee R. ; QANG, Michael Q.: A product-nonspecific framework for evaluating the potential of biomass-based products to displace fossil fuels. In: Journal of Industrial Ecology 7 (2003), Nr. 3-4, S. 17–32. – DOI 10.1162/108819803323059370
- [390] MCLAUGHLIN, Will A.: The Economic and Financial Implications of Supplying a Bioenergy Conversion acility with Cellulose, Department of Agriculture Economics, Texas A&M University, USA, Diplomarbeit, 2011
- [391] ADUSUMILLI, Naveen C. ; LACEWELL, Ronald D. ; RISTER, M. E.: Energy Balance With Cellulosic Biofuels. BioEnergy Policy Brief. http://www.ag.auburn.edu/biopolicy/documents/Energy%20Balance% 20Cellulosic%20Biofuels.pdf. Version: Februar 2013
- [392] SHEEHAN, John ; ADEN, Andy ; PAUSTIAN, Keith ; KILLIAN, Kendrick ; BRENNER, John ; WALSH, Marie ; NELSON, Richard: Energy and environmental aspects of using corn stover for fuel ethanol. In: *Journal of Industrial Ecology* 7 (2003), Nr. 3-4, S. 117–146. – DOI 10.1162/108819803323059433
- [393] TYSON, K. S. ; RILEY, Cynthia ; BAILEY, Brent ; HUMPHREYS, Ken ; PLACET, Marylynn ; WRIGHT, Lynn: Fuel Cycle Evaluations of Biomass-Ethanol and Reformulated Gasoline / National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA. 1993. – Forschungsbericht. – NREL/TP-463-4950
- [394] GAGNON, Nathan ; HALL, Charles A. ; BRINKER, Lysle: A Preliminary Investigation of Energy Return on Energy Investment for Global Oil and Gas Production. In: *Energies* 2 (2009), S. 490–503. – DOI 10.3390/en20300490
- [395] GRANDELL, Leena ; HALL, Charles A. ; HÖÖK, Mikael: Energy Return on Investment for Norwegian Oil and Gas from 1991 to 2008. In: Sustainability 3 (2011), S. 2050–2070. – DOI 10.3390/su3112050
- [396] HU, Yan ; FENG, Lianyong ; HALL, C.S. C. ; TIAN, Dong: Analysis of the Energy Return on Investment (EROI) of the Huge Daqing Oil Field in China. In: Sustainability 3 (2011), S. 2323–2338. – DOI 10.3390/su3122323
- [397] GATELY, Mark: The EROI of US offshore energy extraction: A net energy analysis of the Gulf of Mexico. In: *Ecological Economics* 63 (2007), Nr. 2-3, S. 355–364. – DOi 10.1016/j.ecolecon.2007.02.015
- [398] MOERSCHBAECHER, Matthew ; DAY JR., John W.: Ultra-Deepwater Gulf of Mexico Oil and Gas: Energy Return on Financial Investment and a Preliminary
Assessment of Energy Return on Energy Investment. In: Sustainability 3 (2011), S. 2009–2026. – 3

- [399] GUILFORD, Megan C. ; HALL, Charles A. ; O'CONNOR, Pete ; CLEVELAND, Cutler J.: A New Long Term Assessment of Energy Return on Investment (EROI) for U.S. Oil and Gas Discovery and Production. In: Sustainability 3 (2011), S. 1866–1887. – DOI 10.3390/su3101866
- [400] FREISE, Jon: The EROI of Conventional Canadian Natural Gas Production. In: Sustainability 3 (2011), S. 2080–2104. – DOI 10.3390/su3112080
- [401] BRANDT, Adam R.: Oil Depletion and the Energy Efficiency of Oil Production: The Case of California. In: Sustainability 3 (2011), S. 1833–1854. – DOI 10.3390/su3101833