

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Oktober 2008 (02.10.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/116842 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C12P 5/02 (2006.01) C12M 1/107 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/053425

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2008 (20.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 017 358.1 27. März 2007 (27.03.2007) DE
10 2007 000 834.3 8. Oktober 2007 (08.10.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWARZ, Björn** [DE/DE]; Würzburger Str. 59, 01187 Dresden (DE). **FASSAUER, Burghardt** [DE/DE]; Bärensteiner Str. 26, 01277 Dresden (DE). **FRIEDRICH, Hannelore** [DE/DE]; Wahnsdorfer Weg 10, 01445 Radebeul (DE). **FRIEDRICH, Eberhard** [DE/DE]; Wahnsdorfer Weg 10, 01445 Radebeul (DE). **MICHAELIS, Alexander** [DE/DE]; Altgostritz 3a, 01217 Dresden (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE FERMENTATION OF ENSILAGED RENEWABLE RAW MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERGÄRUNG SILIERTER NACHWACHSENDER ROHSTOFFE

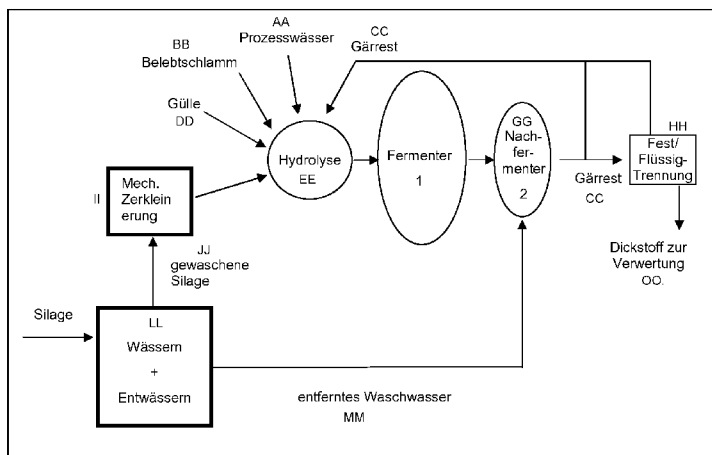


Fig. 2

- LL... Rinsing + Draining
- JJ... Washed silage
- II... Mechanical comminution
- DD... Liquid manure
- BB... Activated sludge
- AA... Process water
- CC... Digestate
- EE... Hydrolysis
- GG... Subsequent fermenter
- MM... Removed wash water
- HH... Solid/liquid separation
- OO... Thick matter for use

products are subjected to the known method for the production of biogas in fermenters.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Gebiete der Biochemie und Energieerzeugung und betrifft ein Verfahren zur Vergärung siliertter nachwachsender Rohstoffe, die nachfolgend in einer Biogaserzeugungsanlage eingesetzt werden und durch die erfindungsgemäße Vorbehandlung verbesserte Eigenschaften aufweisen. Ein Einsatz ist sowohl bei der Monovergärung von nachwachsenden Rohstoffen als auch bei der Co-Vergärung

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/116842 A1



- (74) **Anwalt:** RAUSCHENBACH, Marion; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht

mit Wirtschaftsdüngern (z.B. Gülle) in landwirtschaftlichen Biogasanlagen oder bei der Co-Vergärung mit Klärschlämmen auf kommunalen Kläranlagen möglich. Die Aufgabe der erfindungsgemäßen Lösung besteht in der Angabe eines Verfahrens, durch welches die Gesamtzeiten zur Herstellung von Biogas verringert und eine geringere Schwankungsbreite der Qualität des erzeugten Biogases erreicht wird. Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem silierte nachwachsende Rohstoffe zuerst gewaschen und mechanisch zerkleinert werden, nachfolgend die gewaschenen und zerkleinerten silierten nachwachsenden Rohstoffe, bei denen mindestens ein Teil des Waschwasser entfernt worden ist, einer separaten Hydrolyse unterworfen werden, danach die Hydrolyseprodukte dem bekannten Verfahren zur Biogaserzeugung in Fermentern unterworfen werden.

Verfahren zur Vergärung silierter nachwachsender Rohstoffe

Die Erfindung betrifft die Gebiete der Biochemie und Energieerzeugung und betrifft ein Verfahren zur Vergärung silierter nachwachsender Rohstoffe, die nachfolgend in einer Biogaserzeugungsanlage eingesetzt verbesserte Eigenschaften aufweisen. Ein Einsatz ist sowohl bei der Monovergärung von nachwachsenden Rohstoffen als auch bei der Co-Vergärung mit Wirtschaftsdüngern (z.B. Gülle) in landwirtschaftlichen Biogasanlagen oder bei der Co-Vergärung mit Klärschlämmen auf kommunalen Kläranlagen möglich.

Die Umwandlung von Biomasse in energetisch zu verwertendes Biogas unter Ausnutzung der biochemischen Leistungsfähigkeit einer anaeroben Mischpopulation von Mikroorganismen wird großtechnisch sowohl in landwirtschaftlichen Biogasanlagen als auch in Faultürmen kommunaler Kläranlagen praktiziert. Die dabei verwendete Verfahrenstechnik umfasst ein sehr breites Spektrum an Kombinationen und Anzahl und Schaltung von Fermentern, Prozesstemperatur (mesophil, thermophil), Substratbehandlung, Beschickungsregime, Durchmischung, Aufenthaltsdauer und Raumbelastung.

Bei der Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Haupt- oder Co-Substrat zur Biogaserzeugung verhindert deren chemische Struktur eine vollständige Umsetzung zu Biogas. Größere Anteile dieses pflanzlichen Materials bestehen aus, für Mikroorganismen, schwer oder gar nicht zugänglicher Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Außerdem liegt die Partikelgröße der silierten Rohstoffe im Zentimeterbereich und ist damit relativ grob. Etwa 60 - 80 % der Trockenmasse weisen eine Partikelgröße von mehr als 1mm auf. Das Verhältnis von Umfang/Fläche als Maß für die spezifische Oberfläche dieser Grobfraction beträgt im Mittel 1 - 2 mm/mm². Diese spezifische Oberfläche pro Substratmenge, an denen hydrolytisch wirkende Mikroorganismen und Enzyme für eine stoffliche Umsetzung angreifen können ist vergleichsweise gering. Sowohl die Partikelgröße als auch die chemische Struktur führen bei der Anwendung herkömmlicher Vergärungstechnologien zu unbefriedigenden und teilweise unwirtschaftlichen Abbaugraden. Die Verweilzeiten der Substrate in anaeroben Fermentern sind mit 50 bis 150 Tagen entsprechend dem Stand der Technik sehr lang und die erreichten Abbaugrade gleichzeitig ungenügend, was sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit der Anlagen auswirkt.

Die verschiedenen Beschickungssubstrate werden entweder in einer Vorgrube miteinander vermischt (angemaischt) oder separat in den Fermenter eingetragen. Eine gezielte biologische Vorhydrolyse oder Zerkleinerung wird selten praktiziert. Die Hydrolyse stellt jedoch bekanntermaßen den die Geschwindigkeit limitierenden Schritt in der anaeroben Abbaukette dar. Aus diesem Grund ist deren Realisierung im eigentlichen Fermenter gemeinsam mit allen anderen Abbauschritten als kritisch zu bewerten. Im Fermenter stellen sich die Milieubedingungen als Folge aller ablaufenden biochemischen Prozesse ein. Diese Bedingungen sind besonders für die Hydrolyse nicht als optimal einzuschätzen, so dass eine Entkopplung dieses Schrittes mit der Einstellung bestmöglicher Verhältnisse Stand der Technik sein sollte, aber für silierte Materialien nicht ist.

Problem bei der Vorhydrolyse von silierten Materialien ist deren sehr hoher Gehalt an organischen Säuren, welche während des Silierprozesses als natürliche Konservierungsmittel entstehen. Der pH-Wert einer mit Silagen betriebenen Hydrolysestufe fällt ohne entsprechende Puffersubstanzen in einen Bereich ab, welcher keine weitere Freisetzung von organischen Säuren zulässt (Konservierung/Selbsthemmung). Bei der Co-Vergärung von Silagen mit Gülle reicht die Pufferwirkung der Gülle zwar aus, um Milieubedingungen für eine biologische Hydrolyse zu schaffen. Trotzdem

wird der Prozess der gewünschten Substratlösung durch die Fracht an organischen Säuren in der Silage begrenzt (rascher Gradientenausgleich). Das bedeutet eine derartige Stufe arbeitet nicht effizient genug bezogen auf die innerhalb einer Zeiteinheit freigesetzten leicht verfügbaren Bestandteile.

Im Zuge des Ausbaus der Erzeugung regenerativer Energie, gewinnt die Verwendung nachwachsender (siliierter) Rohstoffe stark an Bedeutung. Da im Gegensatz dazu die zur Verfügung stehende Güllemenge als gleich bleibend anzusehen ist, werden gegenwärtig und in Zukunft vermehrt Anlagen installiert, welche auf Gülle fast oder gänzlich verzichten. Für solche Anlagen ist die Nutzung einer vorgeschalteten Hydrolysestufe erheblich erschwert, da bisher kein der Gülle adäquates Puffer-substrat zur Neutralisation der Silagesäuren zur Verfügung steht.

Des Weiteren ist bei in Reihe geschalteten Reaktoren (Kaskaden) nur der erste Reaktor voll ausgelastet, da der größte Anteil der mikrobiologisch verfügbaren organischen Stoffe bereits in den ersten 20 bis 30 Tagen umgesetzt wird. Alle nach geschalteten Reaktoren sind in ihrer Abbauaktivität und Geschwindigkeit sehr stark begrenzt. Ursache ist die sehr langsame Hydrolyse der verbliebenen organischen Fraktionen. Dies führt zu einer Unterlastung der Methanogenese, welche noch deutliche Reserven aufweist.

Bei der energetischen Verwertung des entstehenden Biogases ist dessen Qualität für die genutzten Systeme von großer Bedeutung. Besonders hervorzuheben ist dabei der Gehalt an Schwefelwasserstoff und Methan. Während ersterer Auswirkungen auf die Betriebsstabilität infolge Korrosion hat, bedeutet ein höherer Methananteil eine größere Leistungsdichte und damit beispielsweise einen höheren Wirkungsgrad eines Blockheizkraftwerkes. Nach dem Stand der Technik wird der Methangehalt von Biogasanlagen nicht direkt beeinflusst, sondern ist in der Regel abhängig vom eingesetzten Substrat. Ausnahme ist die Aufbereitung zur Einspeisung in Gas- oder Treibstoffnetze, für die eine Vielzahl von technischen Lösungen bereitsteht, welche energetisch aufwendig zu betreiben sind. Für die Reduzierung des Schwefelwasserstoffgehaltes werden sowohl die biologische Entschwefelung (O_2 -Eintrag) als auch externe Entschwefelungsanlagen eingesetzt.

In einer offenen Hydrolysestufe werden besonders Kohlendioxid und Schwefelwasserstoff an die Atmosphäre abgegeben. Diese abgetrennten Reaktionsprodukte feh-

len im Biogas der nachfolgenden Fermentationsstufe, weshalb sich dessen Qualität verbessert.

Nachteile der bekannten technischen Lösungen bestehen in der vergleichsweise langen Reaktionszeit und den zum Teil großen qualitativen Schwankungen der Eigenschaften des erzeugten Biogases.

Die Aufgabe der erfindungsgemäßen Lösung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Vergärung siliierter nachwachsender Rohstoffe, durch welches die Gesamtzeiten zur Herstellung von Biogas verringert, die Methanausbeuten erhöht und eine geringere Schwankungsbreite der Qualität des erzeugten Biogases erreicht wird.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Vergärung siliierter nachwachsender Rohstoffe werden silierte nachwachsende Rohstoffe gewaschen und zerkleinert, nachfolgend die gewaschenen und zerkleinerten silierten nachwachsenden Rohstoffe, bei denen mindestens ein Teil des Waschwassers entfernt worden ist, einer separaten Hydrolyse unterworfen, und danach die Hydrolyseprodukte dem bekannten Verfahren zur Biogaserzeugung in Fermentern unterworfen.

Vorteilhafterweise werden die silierten nachwachsenden Rohstoffe mit dem Waschwasser gemischt oder besprüht.

Weiterhin vorteilhafterweise werden als Waschwasser dünnflüssige Substanzen, die keine nachteiligen Auswirkungen auf die nachfolgenden anaeroben Abbauschritte in dem Verfahren zur Biogaserzeugung in Fermentern ausüben, eingesetzt, wobei besonders vorteilhafterweise als Waschwasser Abwässer, Betriebswässer, Trinkwasser oder Prozesswässer von Entwässerungsanlagen eingesetzt werden.

Ebenfalls vorteilhafterweise wird eine Menge von 20 bis 500 Ma.-% Waschwasser bezogen auf die zu waschende Silagemasse (Originalsubstanz) eingesetzt.

Vorteilhaft ist es weiterhin, wenn das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe mit gezielter Durchmischung der Rohstoffe durchgeführt wird.

Auch vorteilhaft ist es, wenn das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe bei Temperaturen im Bereich von 1°C bis 60 °C durchgeführt wird.

Und vorteilhaft ist es auch, wenn das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe in einer Zeit von 1 s bis 10 h durchgeführt wird.

Von Vorteil ist es, wenn das Waschwasser durch Pressen, Filtrieren oder Abtrennen im Schwerkraft- oder Zentrifugalkraftfeld von der gewaschenen Silage entfernt wird.

Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die silierten Rohstoffe vor der Waschung mechanisch zerkleinert werden.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die silierten und mit Waschwasser vermischten Rohstoffe simultan während des Wasch- und Entwässerungsprozesses mechanisch zerkleinert werden.

Und auch von Vorteil ist es, wenn die silierten und mindestens teilweise entwässerten nachwachsenden Rohstoffe mechanisch zerkleinert werden.

Von Vorteil ist es auch, wenn die mechanische Zerkleinerung mittels Schneiden, Quetschen, Reiben und Zerfasern durchgeführt wird.

Und vorteilhaft ist es auch, wenn die mechanische Zerkleinerung innerhalb von 1 s - 10 min durchgeführt wird.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn dem Hydrolyseprozess neben den gewaschenen silierten und mindestens teilweise entwässerten nachwachsenden Rohstoffen, bezogen auf die entstehende Gesamtmischung, 10 % - 40 % Gülle oder 10 % - 70 % Gärrest aus dem eigenen Biogasgewinnungsverfahren oder 5 % - 25 % Gülle gemeinsam mit 5 – 25 % Gärrest zugesetzt werden, wobei alle Varianten mit 0 % - 50 % Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen und/oder 0 % - 50 % Prozesswässern kombiniert sein können.

Und vorteilhaft ist es auch, wenn das mindestens teilweise entfernte Waschwasser in den nachfolgenden Verfahrensschritten zur Biogaserzeugung in den Fermentern dosiert wird.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird es möglich, den Gesamtprozess zur Herstellung von Biogas aus silierten nachwachsenden Rohstoffen zu beschleunigen und die gewünschte Verkürzung der Verfahrenszeiten insgesamt zu erreichen.

Gleichzeitig wird die pro eingesetzte Substratmenge erzeugte Methanmenge erhöht und die Qualität der Eigenschaften des erzeugten Biogases verbessert.

Weiterhin ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren die Voraussetzung für den Betrieb einer biologischen Hydrolysestufe für die Versäuerung siliierter Substrate ohne den zwingenden Einsatz einer größeren Güllemenge geschaffen. Dadurch ist es möglich, einen von der eigentlichen Vergärungsstufe zur Herstellung von Biogas entkoppelten Prozessschritt voranzustellen, welcher unter optimalen Milieubedingungen den Geschwindigkeit limitierenden Schritt der Hydrolyse beschleunigt. Die in der nachfolgenden Vergärungsstufe notwendige Verweilzeit wird verkürzt, womit sich die Behältergrößen und damit die notwendigen Investitionskosten reduzieren.

Bei der Verwendung von in Reihe geschalteten Fermentern werden die einzelnen Prozessstufen gleichmäßiger belastet und die Überlastung des ersten Fermenter wird zum Teil auf die Nachfolgenden übertragen. Der Gesamtprozess wird stabilisiert und die Gasausbeute je zugeführter Substratfracht gesteigert.

Die Gasqualität wird hinsichtlich des Methan- und Schwefelwasserstoffgehaltes verbessert.

Erreicht wird dies, indem durch das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe die beschriebene Selbsthemmung der Hydrolyse durch eingebrachte organische Säuren aus den Silagen behoben oder vermindert wird. Weiterhin werden durch eine möglichst starke mechanische Zerkleinerung der silierten nachwachsenden Rohstoffe vor, während oder nach dem Waschen das Mischverhalten der Rohstoffe sowie deren Reaktivität deutlich verbessert. Dies wird insbesondere durch die Vergrößerung der Oberfläche der Rohstoffe erreicht. Durch diese erfindungsgemäße Prozessstufe der mechanischen Zerkleinerung wird der Hydrolyseprozess weiter beschleunigt. Zur Pufferung des pH-Wertes und für die Zuführung von hydrolysierten Mikroorganismen ist die Rückführung von Gärresten in den Hydrolyseschritt sehr wichtig.

Zuerst werden die silierten nachwachsenden Rohstoffe gewaschen, vorteilhafterweise erfolgt dies durch Vermischung oder Besprühung der einzusetzenden Silage mit Waschwasser, wobei das Waschwasser in einer Menge zwischen 20 Masse-% und 500 Massen-% bezogen auf die zu waschende Silagemasse (feuchte Masse - original Silage) eingesetzt wird. Als Waschmedium können dünnflüssige (0 – 5 % Trockensubstanzgehalt) Substanzen eingesetzt werden, welche verfügbar sind und kei-

nerlei schädliche Wirkung auf einen nachfolgenden anaeroben Abbauschritt zur Herstellung von Biogas ausüben. Vorteilhafterweise werden dazu Abwässer, Betriebswässer, Trinkwässer oder Filtrate von Entwässerungsstufen eingesetzt.

Die Kontaktzeit zwischen Waschwasser und Silage beträgt vorteilhafterweise 1s bis 10 h. Ebenfalls ist es vorteilhaft, eine aktive Durchmischung während der Kontaktzeit durch eine mechanische Bewegung der Silage mit dem Waschwasser durchzuführen.

Im Anschluss ist mindestens eine teilweise Abtrennung des Waschwassers von der Silage notwendig. Vorteilhafterweise sollten mindestens 50 % des Waschwassers entfernt werden. Dabei kann ein Großteil schon mit Hilfe der Schwer- oder Zentrifugalkraft oder durch Abpressen entzogen werden. Eine Unterstützung dieses Prozesses durch den Einsatz von mechanischen Aggregaten ist allerdings zu bevorzugen (z.B. Schneckenseparator). Damit ist vorteilhafterweise auch eine sehr hohe Menge an Presswasser von 100 - 200 % gegenüber der ursprünglich eingesetzten Wassermenge erreichbar.

Im Ergebnis der erfindungsgemäßen Waschstufe werden zwei Produkte erhalten. Zum einen entsteht ein entferntes Waschwasser, welches möglichst frei von groben Partikeln und stark beladen mit organischen Säuren und anderen gelösten, leicht abbaubaren Substraten ist und vorteilhafterweise als schnell verwertbares Substrat den Fermentern zugeführt werden kann. Ein besonderer Vorteil ist die sehr einfache Handhabung, welche eine gleichmäßige Dosierung ermöglicht. Bei einstufigen Anlagen ist eine Dosierung in Beschickungspausen zur vorteilhaften Vergleichmäßigung der Beschickungsbelastung möglich. Bei mehrstufigen Anlagen ist die Zugabe des abgetrennten Waschwassers besonders in dem zweiten oder weiteren Fermentern vorteilhaft. Letzteres führt zu einer Entlastung der ohnehin in der Regel hoch belasteten ersten Fermenter und zu einer besseren Ausnutzung bestehender Kapazitäten.

Als zweites Produkt wird die gewaschene und mindestens teilweise entwässerte Silage welche von seinen Eigenschaften her (Trockenrückstand, Handhabung) sehr der ungewaschenen Silage ähnelt, gewonnen. Wesentlicher Unterschied ist aber die nun um 20% bis 80% verminderte Fracht an gelösten Stoffen, wie z.B. den organischen Säuren.

Die mechanische Zerkleinerung der silierten Rohstoffe kann erfindungsgemäß sowohl vor (Rohsilage) als auch nach der Waschung (Pressgut) durchgeführt werden. Einen großen Vorteil bietet auch die dritte Möglichkeit der Einbindung einer Zerkleinerung, bei der die Silage während des Waschvorganges, beispielsweise während des Abpressens des Waschwassers, simultan mechanisch zerkleinert wird. Letzteres vermindert den maschinellen Aufwand, da nur ein Aggregat für Waschung und Zerkleinerung benötigt wird.

Die mechanische Zerkleinerung der (gewaschenen) Silage erfolgt vorteilhafterweise in Schneidmühlen, Extrudern oder Prallmühlen, wobei ein Schneiden, Quetschen, Reiben und Zerfasern der Grobbestandteile erfolgt. Die Beanspruchungsdauer liegt zwischen 1 s und 10 min. Nach der Behandlung liegt der Anteil von Partikeln > 1mm bei nur noch 20%. Außerdem wird für diesen Grobanteil ein Verhältnis von Umfang/Fläche der Partikel von ca. 6 - 10 mm/mm² erreicht.

Das gewaschene und zerkleinerte Pressgut gelangt anschließend in die Hydrolysestufe. In dieser ist, bezogen auf die entstehende Gesamtmischung, eine Vermengung mit 10 % - 70 % Gärrest, welcher aus der nachgeschalteten Fermentation zurückgeführt wird und 0 % - 50 % Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen und/oder 0 % bis 50 % Prozesswässer möglich. Eine weitere Möglichkeit ist die Vermengung mit 10 % - 40 % Gülle und 0 % - 50 % Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen und/oder 0 % bis 50 % Prozesswässer. Auch eine Zugabe von 5 – 25 % Gärrest und 5 – 25 % Gülle kombiniert mit den genannten Anteilen von Belebtschlamm und Prozesswässern stellt eine mögliche Variante dar. Durch das Anmaischn mit den genannten Substraten wird die Silage in einen rührfähigen Zustand überführt (Trockenrückstand = 7 – 15 %), der pH-Wert gepuffert und eine ausreichende Menge an aktiven Mikroorganismen der Prozessstufe zugeführt. Eine mechanische Zerkleinerung des Materials bringt hierfür weitere Vorteile. Die Rückführung von Gärresten oder entwässerten Gärresten (Flüssigkeit) in die Hydrolysestufe ist bei Verzicht auf einen Gülleeinsatz besonders vorteilhaft. Die Feststoffe der eingesetzten Silage gehen bei einer Aufenthaltszeit von 6 h bis 5 Tagen (je nach Rührintensität und Prozesstemperatur) im Hydrolyseschritt zu Teil in Lösung über. Die freigesetzten Stoffe sind im anschließenden Fermentationsschritt leicht verfügbar und führen zu einer beschleunigten Gasbildung.

Bei einer Anlage mit zwei Fermentern wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im ersten Vergärungsfermenter eine Verweilzeit von 20 – 30 Tagen eingestellt. Für den Nachfermenter genügen dann 10 – 20 Tage, da dieser zum einen den Ablauf vom Hauptfermenter mit geringerem Gaspotenzial und zum anderen das Presswasser der Waschstufe mit sehr schnellen Umsatzzeiten als Input erhält. Damit wird die Gesamtverweilzeit in den Fermentern vorteilhaft vermindert.

Gegenüber Lösungen des Standes der Technik kommt es zu einer Beschleunigung des anaeroben Abbaus von silierten nachwachsenden Rohstoffen und zu einer Steigerung der Methanausbeute pro eingesetztes Substrat. Auf den Einsatz von Gülle für den Betrieb der Hydrolysestufe kann verzichtet werden, was den Standort der Biogasanlage unabhängig vom Vorhandensein von Gülle oder Viehbetrieben macht. Besonders interessant wird dieser Aspekt, wenn es um eine Kombination von Entsorgungsbetrieben und nachwachsenden Rohstoffen geht.

Es werden weiterhin die Gasqualität, die Prozessstabilität und die Ausnutzung der vorhandenen Kapazitäten verbessert. Letzteres hat seine Ursache besonders in der Flexibilität bei der Nutzung der anfallenden Presswässer.

Auch auf bestehenden Anlagen, welche mit Gülle arbeiten, bringt eine Waschung und Zerkleinerung der silierten Beschickungssubstrate mit anschließender Hydrolyse die genannten Vorteile.

Nachfolgend wird die Erfindung an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Dabei zeigt

Fig. 1 ein Schema des Gesamtverfahrens zur Biogaserzeugung mit dem Hydrolyseprozessschritt,

Fig. 2 ein Schema des Gesamtverfahrens zur Biogaserzeugung mit dem Zerkleinerungs- und Hydrolyseprozessschritt.

Beispiel 1

1000 kg Silage, bestehend aus 60% Mais und 40% Roggen GPS wird einem Waschreaktor zugeführt. Anschließend werden dem Waschreaktor 1000l Flüssigkeit, die

aus Brauchwasser (Kläranlagenablauf) besteht, zugegeben. Die Silage wird nach dem Einfüllen der Flüssigkeit durch Knetstempel für 10min bewegt. Danach verbleibt die gewaschene Silage für 5min im Waschreaktor, wobei durch zusammendrücken der Silage das Waschwasser zu 100% aus der Silage entfernt wird. Das ausgepresste Waschwasser wird aufgefangen. Es weist eine Zusammensetzung von 2,5% Trockensubstanzgehalt und 50g/l gelösten CSB auf und wird den in den nachfolgenden Prozessstufen vorhandenen Fermentern zugegeben. Die gewaschene und teilentwässerte Silage wird einem Hydrolysereaktor zugeführt, dem 0 Ma.-% Gülle, 15 Ma.-% Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage und 50 Ma.-% an Gärresten aus dem eigenen Biogaserzeugungsverfahren zugeführt werden. Die Stoffe verbleiben 2 Tage im Hydrolysereaktor und werden dann dem bekannten Verfahren zur Biogaserzeugung zugeführt.

Das Gesamtverfahren zur Biogaserzeugung benötigt erfindungsgemäß eine Zeit von 37 Tagen im Vergleich zu 60 Tagen nach Verfahren nach dem Stand der Technik. Weiterhin erfolgt durch die Waschung der Silage eine Vereinheitlichung der Zusammensetzung, so dass die dem bekannten Biogaserzeugungsverfahren zugeführte hydrolysierte Silage eine gleichmäßigere Zusammensetzung aufweist, wodurch das erzeugte Biogas ebenfalls eine verbesserte Gasqualität aufweist.

Beispiel 2

1000 kg Silage, bestehend aus 60%Mais und 40% Roggen GPS wird einem Waschreaktor zugeführt. Anschließend werden dem Waschreaktor 500l Flüssigkeit, die aus Brauchwasser (Kläranlagenablauf) besteht, zugegeben. Danach verbleibt die gewaschene Silage für 5min im Waschreaktor, wodurch das Waschwasser aufgrund der Schwerkraft durch den Silagekörper sickert und sich am Boden sammelt. Durch Entleeren des gesamten Behälters wird das Wasser und die Silage erneut durchmischt, eine weitergehende mechanische Durchmischung erfolgt nicht. Mit einer Fördereinrichtung wird dieses Silage-Wasser-Gemisch zu einer Schneckenpresse geführt und dort das Waschwasser abgepresst. Im Ergebnis der Entwässerung werden ca. 800 l Presswasser mit 4,5% Trockensubstanzgehalt und 55g/l gelösten CSB erhalten. Dieses Presswasser wird vollständig dem Nachfermenter der zweistufigen in Reihe geschalteten Vorrichtung zugeführt. Die gewaschene und teilentwässerte Silage wird

mit Hilfe eines Planetwalzenextruders kontinuierlich zerkleinert, wobei die Grobstoffe > 1mm von einem Massenanteil 80% auf 20% reduziert bzw. 75% dieser Grobstoffe auf unter 1mm zerkleinert werden. Die Aufenthaltszeit im Aggregat beträgt ca. 15s, wobei das Verhältnis von Umfang zu Fläche der Partikel von 1,5 auf 9 mm/mm² steigt.

Nachfolgend wird die gewaschene, abgepresste und zerkleinerte Silage einem Hydrolysereaktor zugeführt, dem 0 Ma.-% Gülle, 10 Ma.-% Belebtschlamm einer kommunalen Kläranlage und 65 Ma.-% an Gärresten aus dem eigenen Biogaserzeugungsverfahren zugeführt werden. Die Stoffe verbleiben 2 Tage im Hydrolysereaktor und werden dann der ersten Vergärungsstufe im ersten Fermenter zugeführt, in welchem die hydraulische Verweilzeit 25 Tage beträgt. Nachfolgend werden die Produkte in den Nachfermenter geführt und verbleiben dort im Mittel noch 10 Tage.

Das Gesamtverfahren zur Biogaserzeugung benötigt erfindungsgemäß eine Zeit von 37 Tagen im Vergleich zu 60 Tagen nach Verfahren nach dem Stand der Technik. Weiterhin erfolgt durch die Waschung und mechanische Zerkleinerung der Silage eine Vereinheitlichung der Zusammensetzung, so dass die dem bekannten Biogaserzeugungsverfahren zugeführte hydrolysierte Silage eine gleichmäßigere Zusammensetzung aufweist, wodurch das erzeugte Biogas ebenfalls eine verbesserte Gasqualität aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vergärung siliierter nachwachsender Rohstoffe bei dem silierte nachwachsende Rohstoffe gewaschen und zerkleinert werden, nachfolgend die gewaschenen und zerkleinerten silierten nachwachsenden Rohstoffe, bei denen mindestens ein Teil des Waschwassers entfernt worden ist, einer separaten Hydrolyse unterworfen werden, danach die Hydrolyseprodukte dem bekannten Verfahren zur Biogaserzeugung in Fermentern unterworfen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die silierten nachwachsenden Rohstoffe mit dem Waschwasser gemischt oder besprüht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Waschwasser dünnflüssige Substanzen, die keine nachteiligen Auswirkungen auf die nachfolgenden anaeroben Abbauschritte in dem Verfahren zur Biogaserzeugung in Fermentern ausüben, eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem als Waschwasser Abwässer, Betriebswässer, Trinkwasser oder Prozesswässer von Entwässerungsanlagen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine Menge von 20 bis 500 Ma.-% Waschwasser bezogen auf die zu waschende Silagemasse (Originalsubstanz) eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe mit gezielter Durchmischung der Rohstoffe durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe bei Temperaturen im Bereich von 1°C bis 60 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Waschen der silierten nachwachsenden Rohstoffe in einer Zeit von 1 s bis 10 h durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Waschwasser durch Pressen, Filtrieren oder Abtrennen im Schwerkraft- oder Zentrifugalkraftfeld von der gewaschenen Silage entfernt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die silierten Rohstoffe vor der Waschung mechanisch zerkleinert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die silierten und mit Waschwasser vermischten Rohstoffe simultan während des Wasch- und Entwässerungsprozesses mechanisch zerkleinert werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die silierten und mindestens teilweise entwässerten nachwachsenden Rohstoffe mechanisch zerkleinert werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die mechanische Zerkleinerung mittels Schneiden, Quetschen, Reiben und Zerfasern durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die mechanische Zerkleinerung innerhalb von 1 s - 10 min durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem dem Hydrolyseprozess neben den gewaschenen silierten und mindestens teilweise entwässerten nachwachsenden Rohstoffen, bezogen auf die entstehende Gesamtmischung, 10 % - 40 % Gülle oder 10 % - 70 % Gärrest aus dem eigenen Biogasgewinnungsverfahren oder 5 % - 25 % Gülle gemeinsam mit 5 - 25 % Gärrest zugesetzt werden, wobei alle Varianten mit 0 % - 50 % Belebtschlamm kommunaler Kläranlagen und/oder 0 % bis 50 % Prozesswässern kombiniert sein können.

16. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das mindestens teilweise entfernte Waschwasser in den nachfolgenden Verfahrensschritten zur Biogaserzeugung in den Fermentern dosiert wird.

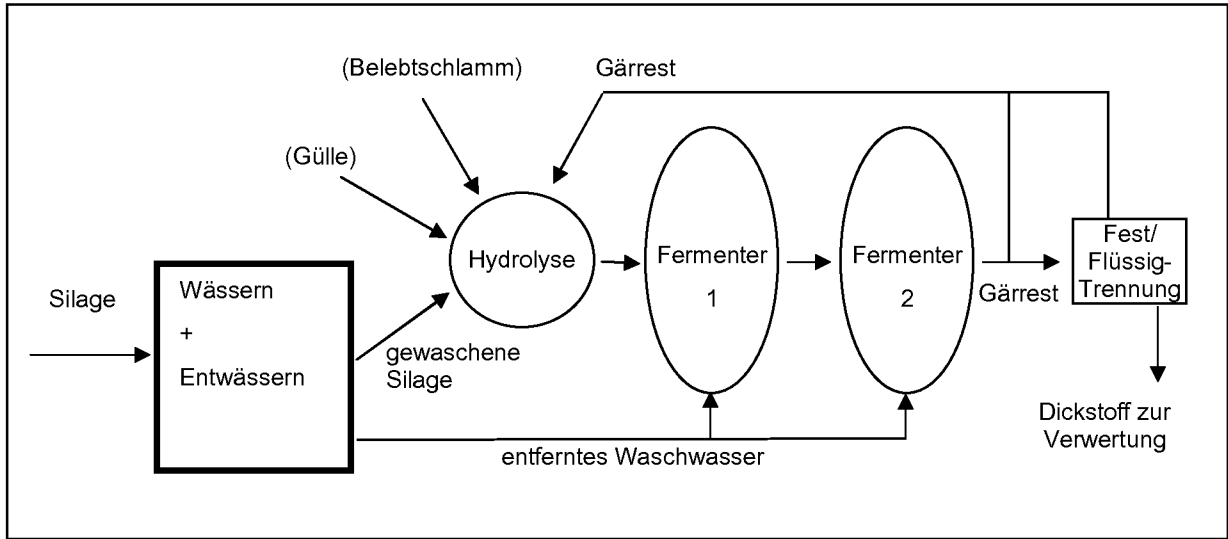


Fig. 1

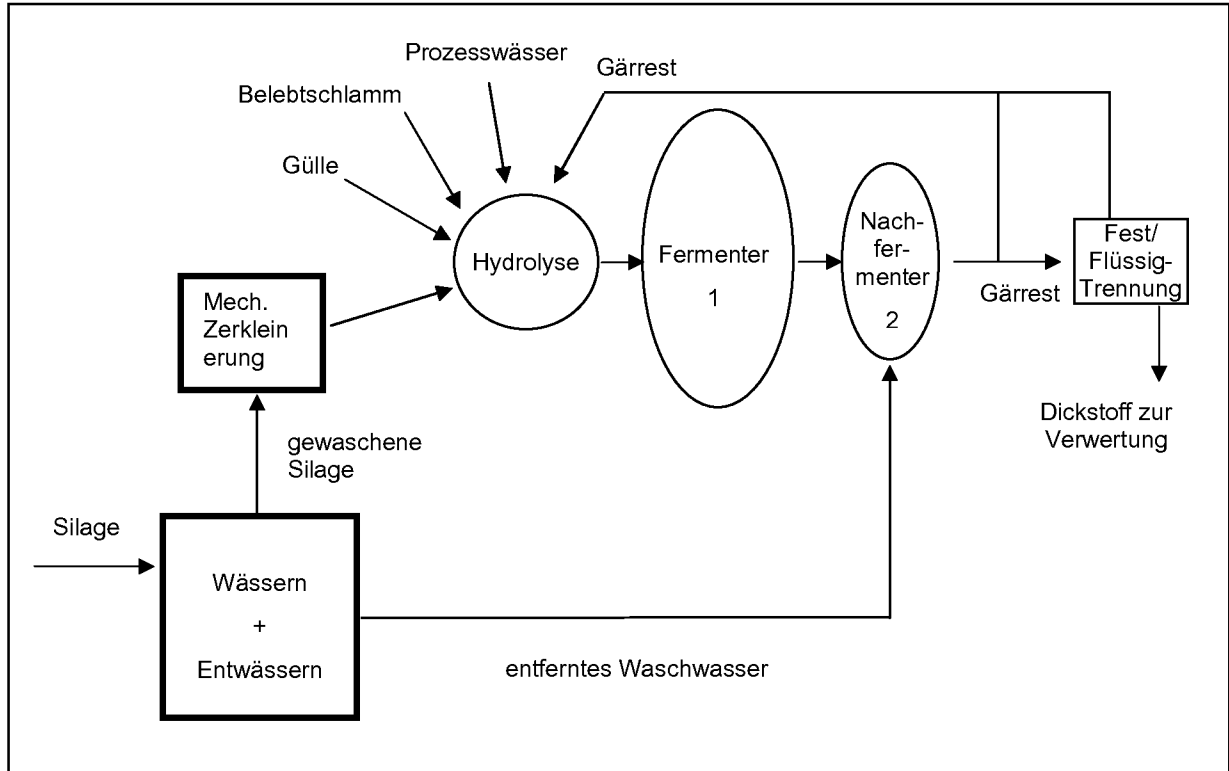


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/053425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C12P5/02 C12M1/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C12P C12M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MANDL, M. ET AL.: "Grüne Bioraffinerie- Aufbereitung und Verwertung der Grasfaserfraktion" February 2006 (2006-02), BUNDESMINISTERIUM FÜR VERKEHR, INNOVATION UND TECHNOLOGIE. WIEN, HARTBERG UND GRAZ (ÖSTERREICH), XP002485606 page 31 - page 32 page 108	1-16
Y	DE 42 01 166 A1 (LINDE KCA DRESDEN GMBH [DE]) 22 July 1993 (1993-07-22) page 4, line 56 - line 57 claim 1	1-16
	----- -/-- -----	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 Juni 2008

Date of mailing of the international search report

07/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cubas Alcaraz, Jose

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/053425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 101 57 347 A1 (APPLIKATIONS UND TECHNIKZENTRU [DE]) 12 June 2003 (2003-06-12) paragraph [0023] claim 1 figure	1-16
A	----- DE 10 2005 030980 A1 (TUCHENHAGEN DAIRY SYSTEMS GMBH [DE]) 4 January 2007 (2007-01-04) paragraph [0031]; figure 2a -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2008/053425

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4201166	A1	22-07-1993	NONE
DE 10157347	A1	12-06-2003	NONE
DE 102005030980	A1	04-01-2007	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/053425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C12P5/02 C12M1/107

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C12P C12M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	MANDL, M. ET AL.: "Grüne Bioraffinerie- Aufbereitung und Verwertung der Grasfaserfraktion" Februar 2006 (2006-02), BUNDESMINISTERIUM FÜR VERKEHR, INNOVATION UND TECHNOLOGIE. WIEN, HARTBERG UND GRAZ (ÖSTERREICH), XPO02485606 Seite 31 - Seite 32 Seite 108	1-16
Y	DE 42 01 166 A1 (LINDE KCA DRESDEN GMBH [DE]) 22. Juli 1993 (1993-07-22) Seite 4, Zeile 56 - Zeile 57 Anspruch 1	1-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Juni 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/07/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cubas Alcaraz, Jose

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 101 57 347 A1 (APPLIKATIONS UND TECHNIKZENTRU [DE]) 12. Juni 2003 (2003-06-12) Absatz [0023] Anspruch 1 Abbildung -----	1-16
A	DE 10 2005 030980 A1 (TUCHENHAGEN DAIRY SYSTEMS GMBH [DE]) 4. Januar 2007 (2007-01-04) Absatz [0031]; Abbildung 2a -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4201166	A1	22-07-1993	KEINE
DE 10157347	A1	12-06-2003	KEINE
DE 102005030980	A1	04-01-2007	KEINE