

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Januar 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/009733 A2

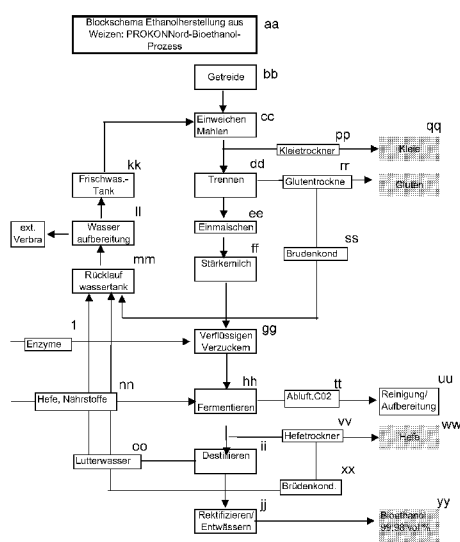
- (51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/057490
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. Juli 2007 (19.07.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2006 033 791.3 19. Juli 2006 (19.07.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **PROKON NORD ENERGIESYSTEME GMBH** [DE/DE]; Gustav-Elster-Strasse 1, 26789 Leer (DE). **ACS AGROCHEMISCHE SYSTEME GMBH** [DE/DE]; Fabrikstr. 51, 66424 Homburg (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **TUSEL, Günther** [DE/DE]; An den Barken 5, 66424 Homburg/Saar (DE). **HAMERS, André** [DE/DE]; Hauptstrasse 45, 26810 Westoverledingen (DE). **DE BUHR, Ingo** [DE/DE]; Lindenweg 5, 26789 Leer (DE).
- (74) Anwälte: **SENDROWSKI, Heiko** usw.; c/o Eisenführ, Speiser & Partner, Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR PRODUCING ETHANOL, GLUTEN AND BRAN FROM CEREALS

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHANOL, GLUTEN UND KLEIE AUS GETREIDE



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ethanol, gluten, bran, yeast and carbon dioxide from cereals. The invention especially relates to improved methods for producing ethanol, gluten, bran, yeast and carbon dioxide from cereals.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol, Gluten, Kleie, Hefe und Kohlendioxid aus Getreide. Insbesondere betrifft die Erfindung verbesserte Verfahren zur Herstellung von Ethanol, Gluten, Kleie, Hefe und Kohlendioxid aus Getreide.

- | | | | |
|----|--|----|-------------------------|
| aa | block diagram for ethanol production from wheat: PROKONNord bioethanol process | oo | water from distillation |
| bb | cereals | pp | bran drier |
| cc | steeping/grinding | qq | bran |
| dd | separating | rr | gluten drier |
| ee | mashing | ss | vapour condenser |
| ff | starch milk | tt | outflow air, CO2 |
| gg | liquefy/saccharify | uu | purification/treatment |
| hh | fermenting | vv | yeast drier |
| ii | distilling | ww | yeast |
| jj | rectifying/dehydrating | xx | vapour condenser |
| kk | fresh water tank | yy | bioethanol 99.98 vol. % |
| ll | water treatment | 1 | enzyme |
| mm | efflux water tank | | |
| nn | yeast, nutrients | | |

WO 2008/009733 A2



SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verbesserte Verfahren zur Herstellung von Ethanol, Gluten und Kleie aus Getreide

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol, Gluten, Kleie, Hefe und Kohlendioxid aus Getreide. Insbesondere betrifft die Erfindung verbesserte Verfahren zur Herstellung von Ethanol, Gluten, Kleie, Hefe und Kohlendioxid aus Getreide.

- 5 Die Fermentierung (Vergärung) zur Darstellung von Alkoholen aus dem Rohstoff Getreide ist eines der ältesten biotechnologischen Verfahren und wird u.a. für die Herstellung alkoholischer Getränke, wie Bier und Wein, eingesetzt. Industriell genutzter Alkohol kann durch die Fermentation von Getreide dargestellt werden. Entsprechende Alkohole, insbesondere Ethanol, werden als Ausgangsstoff für die
- 10 Herstellung von pharmazeutischen Produkten und Rezepturen, kosmetischen Produkten und zur Synthese einer Reihe von Chemikalien verwendet.

- Als Energieträger ist Ethanol seit langem bekannt, war jedoch aufgrund der im Vergleich zur Gewinnung von fossilen Energieträgern höheren Verfahrenskosten in der Vergangenheit nicht wirtschaftlich nutzbar. Durch die Verknappung der
- 15 fossilen Erdölreserven und die im Kyoto-Abkommen geforderte CO₂-Reduzierung hat die mögliche Nutzung von Bioethanol als Energieträger neue Bedeutung

erlangt. Ökonomische sowie ökologische Interessen fordern eine Verbesserung der bestehenden Verfahren zur Herstellung von Ethanol sowie einen effizienten Einsatz der vorhandenen Biomasse im großen Umfang.

Stand der Technik sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Biomasse. Da völlig unterschiedliche Ausgangsstoffe (Glucose, Stärke oder Cellulose) für diese Verfahren verwendet werden, u.a. Zuckerrohr, Zuckerrübe, Getreide, etc. unterscheiden sich auch die Verfahren zur Gewinnung des Bioalkohols stark voneinander. Auch bei Verwendung identischer Ausgangsstoffe gibt es unterschiedliche technologische und biologische Verfahrenskonzepte.

10 In herkömmlichen Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus Getreide durch Fermentation wird üblicherweise:

- (a) zunächst das Getreide vermahlen,
- (b) das gemahlene Getreide in Wasser suspendiert und mit Mikroorganismen, insbesondere Hefen, versetzt,
- 15 (c) die so erhaltene Fermenterbrühe wird fermentiert, und anschließend wird
- (d) Ethanol durch thermische Trennung aus der Fermenterbrühe aufkonzentriert.

Die Abtrennung des Ethanols erfolgt üblicherweise durch Destillation. Dabei fällt als Reststoff Schlempe an, die üblicherweise konzentriert und als Dünger oder
20 nach Trocknung als proteinhaltiges Futtermittel verwendet wird.

Beispiele für entsprechende Fermentationsverfahren und für einzelne Verfahrensschritte sind AT 398981, DE 2944483 C2, DE 3007138 C2 und US 6569653 B1

Die bei den üblichen Verfahren anfallende Schlempe ist sehr proteinhaltig, die allgemein zu Futtermittel aufgearbeitet und verwendet wird, Schlempe kann nur bedingt als Dünger eingesetzt werden. Die Herstellung des Futtermittels, insbesondere die Trocknung der Schlempe bedeutet jedoch einen hohen
5 Energieaufwand, der etwa 50% der Energie umfasst, die das gesamte Herstellungsverfahren einer Standardanlage für Bioethanol benötigt.

CO₂ ist ein klimaschädliches Gas, dessen Freisetzung vermieden werden sollte, eine wirtschaftliche Nutzung wäre sinnvoll. Das Treibhausgas-Emissionshandelsgesetz vom 8.Juli 2004 macht die Vermeidung und Reduktion
10 von CO₂ betriebswirtschaftlich sinnvoll.

Das bei einer Fermentation anfallende CO₂ wird allgemein an die Umwelt abgeben, nachdem die Gase gereinigt und von umweltproblematischen Begleitstoffen getrennt wurden. Die Nutzung der mit CO₂ angereicherten Luft z.B. durch Gartenbaubetriebe, ist nur bedingt möglich gewesen.

15 Das Gesamtverfahren nach dem Stand der Technik benötigt sehr große Mengen an Wasser, insbesondere für die Einmischung werden pro Tonne verwendeten Getreides bis zu 3,5 m³ Frischwasser benötigt, dieses Wasser muss zum Teil kosten- und energieintensiv aufgearbeitet werden.

Bei allen nach dem Stand der Technik üblichen Verfahren stellt sich somit das
20 Problem, dass der Energieverbrauch sehr hoch ist, dass die Kosten für Enzyme und Hilfsstoffe sehr hoch sind, dass kurze Reinigungsintervalle für die Anlage benötigt werden, dass für die Fermentation der Fermenterbrühe und das Gewinnen des Ethanol eine lange Verweilzeit benötigt wird, was dazu führt, dass die Anlage insgesamt apparativ sehr aufwendig wird, da sehr große Mengen
25 von Flüssigkeiten und Feststoffen bewegt werden müssen. Anlagengrößen für Tageskapazität von über 100m³/Ethanol sind daher nur unter erheblichen Aufwand zu realisieren. Es war deshalb die Aufgabe der Erfindung, den oben beschriebenen Nachteilen abzuhelpen oder sie zu verringern. Insbesondere war es die Aufgabe der Erfindung, den Energie- und Wasserbedarf einer Ethanol-

Herstellung zu verringern, ohne die Ethanol-Ausbeute oder die Verfahrensdauer wesentlich zu beeinträchtigen.

Erfindungsgemäß wurde nunmehr gefunden, dass das Verfahren zur Ethanolherstellung insgesamt energie- zeit- und kostensparender durchgeführt werden kann, wenn eine auf bestimmte Weise gereinigte Stärke als Fermentationsedukt verwendet wird. Dementsprechend wird erfindungsgemäß ein Verfahren zum Herstellen gereinigter Stärke angegeben, umfassend die Schritte:

- i) Mahlen von stärkehaltigem Getreide in einer Luftwirbelmühle zu einem Stärkemehl, so dass 90% der Partikel des Mehls eine Partikelgröße von 150-250 μm , vorzugsweise 180-220 μm und besonders bevorzugt von 190-210 μm besitzen,
- ii) Abtrennen von Kleie vom Mehl, und anschließend
- iii) Abtrennen von Proteinen vom Mehl.

Dabei ist das Mahlen des Getreides in einer Luftwirbelmühle von besonderer Bedeutung. Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass für die energiesparende Durchführung eines Fermentationsverfahrens die schonende Vermahlung von Getreide besonders förderlich ist. Wenn die Feinstruktur der Stärkepartikel des gemahlenen Getreides derjenigen des ungemahlenen Getreides nahe kommt, kann eine besonders gute Fermentation und Abtrennung des Ethanols von der Fermenterbrühe bzw. Maische erreicht werden. Beste Ergebnisse für eine schonende Vermahlung wurden mit einer Luftwirbelmühle erzielt.

Als Getreide im Sinne dieser Erfindung werden insbesondere Weizen, Mais oder Triticale verwendet. Die Verwendung von Weizen ist besonders bevorzugt. Die Kleie wird vorzugsweise mit einer Siebanlage abgetrennt. Zum Abtrennen der Proteine wird die gemahlene Stärke vorzugsweise mit Wasser eingemaischt und die Proteine durch Sieben abgetrennt und optional getrocknet. Die abgetrennten Proteine werden vorzugsweise zu Gluten weiterverarbeitet.

Erfindungsgemäß wird weiter ein eigentliches Verfahren zur Herstellung von Ethanol angegeben, das die mit dem oben beschriebenen Aufreinigungsverfahren herstellbare Stärke verwendet. Das Verfahren umfasst die Schritte:

- iv) Bereitstellen gereinigter Stärke,
- 5 v) Fermentieren der in Schritt iv) bereitgestellten Stärke durch Mikroorganismen zu einer Fermenterbrühe, gegebenenfalls nach Verflüssigen der Stärke,
- vi) Herstellen einer Maische durch Abtrennen von Mikroorganismen aus der Fermenterbrühe,
- 10 vii) Abtrennen von Ethanol aus der Maische.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren konnte überraschende Vorteile erreicht werden: Durch die Verwendung von Luftwirbelmühlen, die die natürliche Feinstruktur der Stärke, des Proteins und der Kleie erhalten, können Teilchengrößen von 200 µm erreicht werden. Die Beibehaltung der natürlichen
15 Struktur der Stärke, der Kleie wie der Proteine erlaubt es eine Abtrennung der Kleie und Proteine von der Stärke bevor eine enzymatische oder thermische Behandlung des Substrates durchgeführt werden muss. Es ergeben sich insbesondere Vorteile bei der Fermentation; hier wurden wesentlich kürze Fermentationszeiten erreicht, herkömmliche Verfahren benötigen
20 Fermentationszeiten von 60 Stunden für einen Fermentationszyklus, durch das erfindungsgemäßen Verfahren wurde eine Fermentationszeit von unter 40 Stunden erreicht, dadurch konnte der apparative Aufwand erheblich eingeschränkt werden. Es konnte der Einsatz von Enzymen reduziert werden, die Kosten für die Wasseraufbereitung wurde gesenkt, Frischwasser wird nicht
25 benötigt, Abwässer haben keine nennenswerte Belastung und können an Verbraucher abgegeben werden. Erfindungsgemäß konnte weiterhin überraschend erreicht werden, dass durch die Abtrennung aller Nebenprodukte vor der thermischen Aufbereitung keine Schlempe mehr anfällt, wodurch wesentliche Vorteilen bei der Destillation erreicht werden. Der wässrige Rückstand der
30 Destillation und Rektifikation enthält als Hauptbestandteil organische Verbindungen, die thermisch oder anderweitig verwendet werden können.

Vorteile ergeben sich bei einer Destillation zum Abtrennen des Ethanols im Wesentlichen durch Energie- und Zeitersparnis sowie eine erhebliche Einsparung bei der Aufarbeitung der Nebenprodukte (Kleie, Proteine, Hefe).

Das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere wenn das eigentliche Verfahren
5 der Ethanolherstellung kombiniert wird mit dem Verfahren zum Herstellen gereinigter Stärke, erlaubt somit auf vorteilhafte Weise die Herstellung von Ethanol, Gluten, Kleie, Hefe und Kohlendioxid aus Getreide.

Die Nebenprodukte Protein, Kleie und die aus der Festphase der Schlempe erhaltene Hefe sind als Futtermittel einsetzbar und qualitativ hochwertiger, als
10 Futtermittel die nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt werden, da die Nebenprodukte erfindungsbedingt einer geringen thermischen Belastung ausgesetzt wurden.

Vorzugsweise wird das Getreide zunächst vor der Zerkleinerung durch Zugabe von Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, einer Quellung unterzogen. Das Getreide
15 wird dann in gequollenem Zustand gemahlen, da sich die Kleie in diesem Zustand gut abtrennen lässt, die Kleie wird durch Siebe abgetrennt.

Luftwirbelmühlen versetzen das Mahlgut in extreme Turbulenzen und durch Prallwirkung von Partikel auf Partikel sowie durch Prallwirkung mit dem Werkzeug wird das Mahlgut durch Impulsübertragung zerkleinert. Das Mahlgut
20 wird durch Luftwirbel aufgenommen und beschleunigt, die Rotation der Luft wird durch die hohe radiale Beschleunigung und die hohen Bahngeschwindigkeit des drehenden Werkzeugs induziert. Eine hohe Luftmenge führt das zerkleinerte Getreide effizient ab und ermöglicht eine geringe thermische Belastung des Getreides.

Die Vermahlung des Getreides mit Luftwirbelmühlen ermöglicht die Abtrennung
25 der Proteine bevor die Verflüssigung, Verzuckerung unter Zuge von Enzymen eingeleitet wird, die Proteine werden durch Dekantieren abgetrennt und getrocknet, wodurch eine Stärkemilch und Gluten erhalten werden.

Die in der Stärkemilch enthaltenen Kohlehydrate werden in herkömmlicher Weise enzymatisch verflüssigt, verzuckert und anschließend fermentiert.

Äquivalente Mengen Ethanol zur eingesetzten Stärke werden während der Fermentation, durch die Hefen, die allgemein zum Starten der Fermentation
5 zugegeben werden, gebildet. Die Fermentation kann nach einem der im Stand der Technik bekannten Verfahren durchgeführt werden. Die Fermentation kommt zum Stillstand, wenn alle fermentierbaren Kohlenhydrate vergoren sind. Nach der Beendigung der Fermentation werden die Mikroorganismen und insbesondere die Hefe separiert und zu Futterhefe aufgearbeitet.

10 Das bei der Fermentation entstehende CO₂ stammt aus erneuerbaren Rohstoffen und weist nur geringe Verunreinigungen mit anderen Gasen auf gegenüber konventionell erzeugtem CO₂. Es kann aus der Fermenterabluft aufgefangen, in herkömmlicher Weise separiert und kondensiert werden.

Durch die Fermentation und die anschließende Abtrennung der Hefe wird eine
15 Maische erhalten. Der in der Maische vorhandene Alkohol wird vorzugsweise destilliert und rektifiziert, dabei können die bekannten Verfahren zur Destillation und Rektifikation eingesetzt werden. Die Entwässerung des abgetrennten Ethanols erfolgt vorzugsweise durch Membransiebe. Durch die erfindungsgemäße Abtrennung der Kleie und der Proteine entstehen in der
20 Fermentation weniger Alkoholnebenbestandteile zum Ethanol. Dies führt zu einem qualitativ hochwertigen Rohalkohol und reduziert damit den Destillations- und Rektifikationsaufwand. Der Wirkungsgrad von eingesetzter Energie zu gewonnenem Ethanol wird, durch das Verfahren der Verwendung einer fast gänzlich von Feststoffen befreiten Maische, verbessert.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das durch die Destillation, Rektifikation und Dehydrierung erhaltene Wasser rezirkuliert und dem Prozess wieder zugeführt werden.

Die Erfindung betrifft demgemäss insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus Getreide, umfassend die Schritte:

- a) Quellenlassen des Getreides,
- b) Mahlen des gequollenen Getreides in einer Luftwirbelmühle, so das 90%
5 der Partikel des Mahlgutes eine Teilchengröße von 200 µm erreichen,
- c) Abtrennen der Kleie vom Mahlgut mit einer Siebanlage,
- d) Abtrennen von Proteinen durch einen Dekanter und Trocknen der Proteine,
- e) Fermentieren der von Kleie und Proteinen abgereicherten Stärke mit einem Mikroorganismus, vorzugsweise einer Hefe, und
- 10 f) Abtrennen des Mikroorganismus,
- g) wobei das durch die Fermentation entstandene CO₂ in aufgefangen und ggf. gereinigt und verflüssigt wird,
- h) Abtrennen von Ethanol aus der in Schritt f) erhaltenen Ethanol/Wasser-Lösung, vorzugsweise durch Destillation und
- 15 i) optional Absoluieren des erhaltenen Ethanols durch ein Pervaporationsverfahren.

In Fermentationsverfahren, insbesondere zum Herstellen von Ethanol in einem erfindungsgemässen Verfahren wie oben beschrieben, ist das Herstellen geeigneter Zuckerlösungen als fermentierbare Ausgangsstoffe ein
20 wiederkehrendes Problem. Als Nachteil herkömmlicher Zuckerlösungen wird insbesondere angesehen, dass ein hoher Anteil nicht verwertbaren Abfalls bei der Fermentation und ein hoher Anteil an Schlempe bei einer anschließenden Destillation anfällt. Eine weitere Aufgabe war es deshalb, Zuckerlösungen als

Ausgangsstoffe für Fermentationen und vorzugsweise anschließende Destillationen sowie entsprechende Fermentations- und Destillationsverfahren anzugeben, mit denen die Nachteile des Standes der Technik vermieden oder verringert werden können.

- 5 Erfindungsgemäß wird deshalb ebenfalls Verfahren zum Herstellen einer ersten Zuckerlösung bereitgestellt, umfassend die Schritte:

aa) Herstellen oder Bereitstellen einer Stärkemilch,

ab) thermisches Verflüssigen der Stärke der Stärkemilch,

ac) Spalten der Stärke zum Gewinnen Mono-, Di- und/oder Oligosacchariden,

- 10 ad) Abtrennen von Fetten, Ölen und Proteinen aus der in Schritt ac) erhaltenen Stärkemilch, und

ae) Gewinnen der ersten Zuckerlösung als Permeat einer ersten Membranfiltration der in Schritt ac) und/oder ad) erhaltenen Stärkemilch.

- 15 Die erste Zuckerlösung ist weitgehend frei von schwer vergärbaren Bestandteilen und eignet sich daher besonders, das Anfallen einer Destillations-Schlempe zu vermeiden oder zu verringern. Die erste Zuckerlösung ist bei geeigneter Ausführung des Verfahrens steril. Zudem fallen bei der Herstellung der ersten Zuckerlösung keine schwer zu entsorgenden Abfälle an; stattdessen können die abgetrennten Fette, Öle und Proteine als Futtermittel verwendet werden.

- 20 Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem erste Zuckerlösung einen Anteil von nicht mehr als 0.01 Gew.-% Stärke enthält, wobei die erste Zuckerlösung besonders bevorzugt stärkefrei ist.

Insbesondere bevorzugt umfasst die erste Zuckerlösung einen Anteil von 15 - 25 Gew.-% Glucose, besonders bevorzugt von 18 - 22 Gew.-% Glucose. Solche

Zuckerlösungen lassen sich besonders leicht und rückstandsfrei zur Ethanolgewinnung vergären.

Zum weiteren Verringern des Anteils nicht zu Zuckerlösung umgesetzter Stärkemilch-Bestandteile und zum Vergrößern der Zuckerausbeute ist es
5 bevorzugt, einen ersten Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt ac) zu spaltenden Stärkemilch zum Durchführen von Schritt ac) zuzugeben. Vorzugsweise werden von der in die Membranfiltration eingesetzten Stärkemilch 25-30 Vol.-%, bevorzugt 27 Vol.-%, als Retentat-Teilstrom zum Durchführen von Schritt ac) zurückgeführt.

10 Ebenfalls erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Herstellen einer zweiten Zuckerlösung bereitgestellt, umfassend die Schritte:

ba) Herstellen oder Bereitstellen einer Pentosanfraktion einer Stärkemilch,

bb) optional Aufkonzentrieren der Pentosanfraktion,

bc) Spalten von Zellulose und/oder Hemicellulose der Pentosanfraktion,
15 vorzugsweise unter Säurezusatz und besonders bevorzugt unter Säurezusatz in einem Entspannungsverdampfer,

bd) Abtrennen von Fetten, Ölen und Proteinen aus der in bd) erhaltenen Pentosanfraktion, und

be) Gewinnen der zweiten Zuckerlösung als Permeat einer dritten
20 Membranfiltration der in Schritt bc) und/oder bd) erhaltenen Pentosanfraktion.

Die zweite Zuckerlösung ist ebenfalls weitgehend frei von schwer vergärbaren Bestandteilen und eignet sich daher besonders, das Anfallen einer Destillations-Schlempe zu vermeiden oder zu verringern. Dies ist insbesondere vorteilhaft, weil die zum Herstellen der zweiten Zuckerlösung eingesetzte Pentosan-Fraktion
25 einen hohen Anteil an sich nicht oder nur schwer vergärbaren Substanzen,

insbesondere Zellulose und/oder Hemizellulose enthält. Die zweite Zuckerlösung ist bei geeigneter Ausführung des Verfahrens steril. Zudem fallen bei der Herstellung der zweiten Zuckerlösung keine schwer zu entsorgenden Abfälle an; stattdessen können die abgetrennten Fette, Öle und Proteine als Futtermittel
5 verwendet werden.

Bevorzugt ist dabei ein Verfahren, bei dem zweite Zuckerlösung einen Anteil von nicht mehr als 0.01 Gew.-% Stärke enthält, wobei die erste Zuckerlösung besonders bevorzugt stärkefrei ist.

Insbesondere bevorzugt umfasst die zweite Zuckerlösung einen Anteil von 15 -
10 25 Gew.-% Glucose, besonders bevorzugt von 18 - 22 Gew.-% Glucose. Solche Zuckerlösungen lassen sich besonders leicht und rückstandsfrei zur Ethanolgewinnung vergären.

In einem besonders bevorzugten Verfahren wird ein Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt bc) zu spaltenden Pentosanfraktion zum
15 Durchführen von Schritt bc) zugegeben. Durch diese Verfahrensgestaltung kann die Ausbeute an Zuckerlösung gemessen an der Gesamtmenge eingesetzter Stärkemilch und Pentosan-Fraktion vorteilhaft erhöht werden. Vorzugsweise werden von der in der ersten Membranfiltration eingesetzten Stärkemilch 1-5 Vol.-%, bevorzugt 3 Vol.-%, als Retentat-Teilstrom zum Durchführen von Schritt
20 bc) zurückgeführt.

Besonders bevorzugt sind solche Verfahren zum Herstellen einer ersten oder zweiten Zuckerlösung, bei denen der Stärkemilch in Schritt ac) und/oder der Pentosanfraktion in Schritt bc) Verzuckerungsenzyme zugesetzt werden. Die Verzuckerungsenzyme unterstützen vorteilhaft das Spalten der Stärke, Zellulose-
25 und/oder Hemizellulose-Bestandteile zu leichter fermentierbaren Zuckern.

Zum Herstellen der Stärkemilch in Schritt aa) der Hauptstrom und/oder zum Herstellen einer Pentosanfraktion in Schritt ba) der Nebenstrom wird besonders bevorzugt eine in einem Dreiphasen-Dekanter gereinigten Stärkemilch

verwendet. Solche Hauptstrom- und Nebenstromfraktionen einer Stärkemilch lassen sich mit herkömmlichen Dreiphasen-Dekantern leicht herstellen. Der Ausdruck "Hauptstrom" bezeichnet dabei eine Stärkemilch mit folgender Zusammensetzung (Durchschnitts-Angaben, in Gew.-%): 31% Stärke, 0,8 %
5 Proteine, 0,3 % Fette, 0,1 % Pentosane, 0,2 % Salze und Mineralien, 0,2 % Zellulose, Rest Wasser. Der Ausdruck "Nebenstrom" bezeichnet dabei eine Pentosanfraktion mit folgender Zusammensetzung: (Durchschnitts-Angaben, in Gew.-%): 5% Stärke, 2 % Proteine, 0,3 % Fette, 1 % Pentosane, 0,3 % Salze und Mineralien, 2 % Zellulose, Rest Wasser.

10 Ferner bevorzugt ist es, wenn eine gereinigte Stärke wie oben beschrieben in einem wässrigen Lösungsmittel aufgenommen und anschließend wie oben beschrieben in einem Dreiphasen-Dekanter aufgereinigt wird zum Gewinnen gereinigter Stärkemilch und/oder einer Pentosanfraktion. Die oben beschriebene erfindungsgemäße gereinigte Stärke ist besonders vorteilhaft gereinigt von
15 schwer fermentierbaren Bestandteilen und unterstützt so das Vermeiden von Schlempe bei einer Destillation und das Vermeiden von Abfällen bei der Herstellung der leicht fermentierbaren Zuckerlösung.

Besonders bevorzugt wird ein zweiter Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt bc) zu spaltenden Pentosanfraktion zum
20 Durchführen von Schritt bc) zugegeben. Dabei werden bevorzugt von 100 t der gesamten in die Membranfiltration eingesetzten Pentosanfraktion 30 t zum Durchführen von Schritt bc) zurückgeführt.

Mit den erfindungsgemäß hergestellten oder herstellbaren Zuckerlösungen kann ein besonders vorteilhaftes Fermentationsverfahren durchgeführt werden. Das
25 Fermentationsverfahren, vorzugsweise zum Herstellen von Ethanol, umfasst dabei die Schritte:

ca) Bereitstellen einer ersten oder zweiten Zuckerlösung wie oben beschrieben,

cb) Durchführen der Fermentation zum Herstellen einer Fermenterbrühe,

cc) Abtrennen von Mikroorganismen aus der Fermenterbrühe zum Herstellen einer Maische,

cd) Reinigen der in Schritt cc) erhaltenen Maische durch Membranfiltration zu einem Permeat.

- 5 Das so erhaltene Permeat ist vollständig oder weitgehend frei von schleimbildenden Bestandteilen und deshalb besonders geeignet zum Durchführen einer Destillation, insbesondere zur Ethanolgewinnung.

Ein Teil der in Schritt cc) abgetrennten Mikroorganismen der in Schritt ca) bereitgestellten Zuckerlösung wird vorzugsweise zum Durchführen von Schritt
10 cb) zugeführt, und ein anderer Teil der in Schritt cc) abgetrennten Mikroorganismen wird vorzugsweise zu einem Mikroorganismen-Trockenprodukt getrocknet. Auf diese Weise kann die Menge an nicht fermentierten Stoffen weiter verringert werden.

Besonders bevorzugt ist es, in einem Hauptstrom-Fermentationsverfahren eine
15 erste Zuckerlösung wie beschrieben zu fermentieren, in einem Nebenstrom-Fermentationsverfahren eine zweite Zuckerlösung wie beschrieben zu fermentieren wird, und die jeweils in Schritt cd) erhaltenen Permeate zu vereinigen. Auf diese Weise können beide Fermentationen optimal zum Erreichen einer hohen Fermentationsprodukt-Ausbeute (insbesondere Ethanol-
20 Ausbeute) gesteuert werden.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Destillationsverfahren umfasst die Schritte:

da) Durchführen einer Destillation zum Herstellen eines Destillationsproduktdampfes,

db) Komprimieren eines ersten Destillationsproduktdampf-Teilstroms in einem
25 Brüdenverdichter, Betreiben eines Wärmetauschers mit dem komprimierten

Teilstrom zum Gewinnen von Wärme zum Betreiben der Destillation und zum Gewinnen eines Kondensats als Rücklauf für die Destillation, und/oder

dc) Aufreinigen eines zweiten Destillationsproduktdampf-Teilstroms in einem Permeations- oder Pervaporationsschritt zum Gewinnen eines gereinigten Destillationsproduktes und eines abgereicherten Destillationsproduktdampf-Teilstroms, wobei der abgereicherte Destillationsproduktdampf-Teilstrom in einem Brüdenverdichter komprimiert und in einem Wärmetauscher zum Gewinnen von Wärme zum Betreiben der Destillation und zum Gewinnen eines Kondensats als Rücklauf für die Destillation eingesetzt wird.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Destillationsverfahren, bei dem insbesondere ein Permeat eines erfindungsgemäßen Fermentationsverfahrens destilliert werden kann, wird vorteilhaft viel Wärme zurückgewonnen, so dass nur eine minimale Beheizung der verwendeten Destillationsvorrichtung benötigt wird. Ferner können die Betriebsbedingungen des Permeations- oder Pervaporationsschrittes dem
15 jeweils durch Destillation zu gewinnenden Produkt optimal angepasst werden.

Bei einer Ethanol-Destillation mit Hilfe eines erfindungsgemäßen Destillationsverfahrens weist der Destillationsproduktdampf einen Ethanolgehalt von vorzugsweise zumindest 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zumindest 85 Gew.-% auf und besonders bevorzugt 85-90 Gew.-%.

20 Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Ausführungsbeispiele näher beschrieben, ohne dass die Beispiele den Schutzbereich der Ansprüche einschränken:

Wie in Figur 1 gezeigt, wird das Getreide, das vorzugsweise in einem Silo gelagert wird, in das Verfahren eingebracht. Das Getreide wird in einer Luftwirbelmühle gemahlen und die Kleie durch Abscheidung entfernt. Proteine
25 werden dekantiert und abgeschieden.

Durch dieses Vorgehen wird eine Stärkemilch erhalten, das die gesamten verwertbaren Kohlehydrate des Getreides enthält. Die nicht alkoholbildenden Bestandteile sind somit vor dem Fermentationsprozess separiert. Diese Stärkemilch wird mit Enzymen verflüssigt und verzuckert.

- 5 Diese Stärkemilch dient als Substrat für eine Fermentation, zum Starten der Fermentation werden Hefe und Nährstoffe zugegeben.

Die Fermentation erzeugt eine alkoholische Maische, aus der nach Beendigung der Fermentation die entstanden Hefe abgeschieden und separiert wird. Dadurch wird ein Futtermittel erhalten, das sehr gut für die Fütterung von Tieren,
10 insbesondere Kühen, Schweinen, Pferden, Hühnern etc. verwendet werden kann.

Das bei der Fermentation entstehende CO₂ wird gewaschen und von anderen Gasen gereinigt, es wird in herkömmlicher Weise separiert und kondensiert.

Die so gewonnene Ethanol/Wasser-Lösung wird nach einem Stand der Technik
15 üblichen Verfahren in einer Destillationsanlage für die Gewinnung von Rohalkohol eingesetzt. Bei der Destillation entsteht Rohalkohol, welcher durch Rektifikation zu Bioethanol oder Neutralalkohol aufgereinigt wird. Die vollständige Entwässerung wird durch ein Membransiebverfahren geleistet. Die Reinheit des so erhaltenen Produktes kann bis zu 99,6 vol.% betragen.

- 20 Figur 2 zeigt ein weiteres, detaillierteres Fließschema eines erfindungsgemäßen Verarbeitungsverfahrens zur Ethanolgewinnung.

Durch einen Dreiphasen-Dekanter wird die Stärkemilch in drei Fraktionen zerlegt, deren eine die Proteine bilden, die in bekannter Weise aufgearbeitet und gereinigt werden können; die in dieser Fraktion noch enthaltenen Stärke wird durch
25 Waschen abgetrennt und im Hauptstrom weiter verarbeitet. Als zweite wird eine Pentosanfraktion abgetrennt, die neben Stärke fast alle Reststoffe, Pentosen, Cellulose und Hemicellulosen enthält und als Nebenstrom weiterverarbeitet wird.

Die dritte Fraktion bildet eine¹ gereinigte Stärkemilch, die als Hauptstrom weiter verarbeitet wird. Vor der Vergärung werden sowohl aus dem Haupt- als auch dem Nebenstrom die Feststoffe abgetrennt, so dass in der Destillation nur das so genannte Lutterwasser anfällt, das zum größten Teil zum Anteigen des Mehls und
5 zur Verdünnung wieder im Prozeß benutzt wird.

Verarbeitung des Hauptstromes

Die durch den Dreiphasen-Dekanter abgetrennte Stärkemilch wird zur Verflüssigung und Lösung der Stärke in einer Serie von Wärmetauschern in mehreren Stufen aufgeheizt, wobei ihre Viskosität mit der Temperatur zunächst
10 stark ansteigt, durch ein Maximum geht und wieder abfällt. Die Stärkemilch wird in Zwischenbehältern über einen Zeitraum von 0,5 bis 3 h, vorzugsweise 1 bis 1,5 h bei einer Temperatur zwischen 80 bis 90° C, vorzugsweise 85° C gehalten, bis die Viskosität hinreichend erniedrigt ist. In einer zweiten Stufe wird sie dann auf eine
15 Temperatur von 85 bis 115° C, vorzugsweise 102 bis 105° C, gebracht und über eine Zeitspanne von 0,5 bis 3 h, vorzugsweise 40 bis 80 min, bei dieser Temperatur gehalten, wobei sie sterilisiert wird und alle Mikroorganismen abgetötet werden. Die Beheizung der letzten Stufe des Wärmetauschers erfolgt mit Dampf, die im Prozeß davor befindlichen Wärmetauscher werden zur Wärmerückgewinnung mit dem bereits verflüssigten heißen Stärkemilch beheizt,
20 die dabei gekühlt wird. Sowohl vor dem Eingang in die Stufe der ersten Wärmetauscher als auch in den Zwischenstufen und vor der letzten Stufe können geeignete Verflüssigungsenzyme zugesetzt werden. Nach der Verflüssigung wird die auf 30 bis 40° C, vorzugsweise etwa 35° C, abgekühlten Stärkelösung gegebenenfalls zur Erniedrigung des Gehalts an Trockensubstanz verdünnt und
25 es werden geeignete Verzuckerungsenzyme zugefügt. Die Lösung wird über einen Zeitraum von 1 bis 20 h, vorzugsweise 2 bis 10 h in Behältern unter Rühren gelagert, bis der Verzuckerungsprozeß abgeschlossen ist. Die Dauer des Verzuckerungsprozesses hängt von der Art und Konzentration der eingesetzten Enzyme ab. In einer Zentrifuge werden die noch in der verzuckerten Stärkelösung
30 enthaltenen Fette und Öle und sowie die restliche Eiweißstoffe abgetrennt und aus dem Prozeß ausgeschleust.

In einer anschließenden ersten Membranfiltration werden die Verzuckerungsenzyme sowie die nicht vollständig abgebauten Stärkebruchstücke und Oligosaccharide zurückgehalten, die als Permeat erhaltenen gereinigte und sterile Zuckerlösung weist einen Glucose-Trockengehalt von vorzugsweise 18-22 Gew.-% auf und wird, gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung, zur Hauptstrom- Fermentation geführt.

Das Retentat der Membranfiltration wird in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein erster Teilstrom wird in den Eingang der Verzuckerung zurückgeführt, um die Konzentration der Enzyme in diesem Verfahrensschritt zu erhöhen und die Verzuckerung in optimaler Zeit mit einem minimalen Zusatz an frischen Enzymen durchzuführen. Das Retentat der Membranfiltration enthält neben Enzymen und Bruchstücke der Ausgangsstärke zusätzlich noch Pentosane und Hemicellulosen, die durch die eingesetzten Verzuckerungsenzyme nicht oder nur teilweise aufgespalten werden. Um eine Aufkonzentrierung dieser Stoffe durch die Rückführung in die Verzuckerung zu vermeiden, wird ein zweiter Teilstrom des Retentats der ersten Membranstufe, gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung, in den Nebenstrom geführt.

Die Fermentation der sterilen Zuckerlösung des Hauptstromes erfolgt in geschlossenen Rührbehältern an sich bekannter Bauart. Sie sind mit einem Kühlmantel zur Abfuhr der bei der Fermentation entstehenden Wärme sowie mit Anschlüssen zur Reinigung und Sterilisation, zur Zufuhr des Substrates, von Nährlösung, Druckluft, frischer und zurück geführter Hefemilch sowie zur Abführung der vergorenen Maische und des entstehenden Kohlendioxids versehen. Letzteres wird in einer Kolonne mit Wasser gewaschen, bevor es in die Atmosphäre entlassen oder einer weiteren Nutzung zugeführt wird.

Mehrere Fermenter können sowohl in Reihe als auch parallel betrieben werden. Durch eine geeignete Betriebsweise und Selektion der Hefe kann bei einer Temperatur zwischen 28 und 35°C, vorzugsweise bei 32° C gearbeitet werden, mit einer hohen Konzentration der Hefe, vorzugsweise durch den Einsatz flockulierender Hefen und deren Rückführung. Dadurch kann nicht nur die

Fermentationszeit verkürzt werden, es wird auch die Bildung primärer und sekundärer Nebenprodukte unterdrückt und eine höhere Ausbeute und Reinheit des Endproduktes erreicht.

Nach Beendigung der Fermentation wird eine Maische mit einem Alkoholgehalt
5 von 6 bis 14%, vorzugsweise 8-12% und einem TS- Gehalt an Hefe zwischen 5 und 8% erhalten. Die Maische wird zentrifugiert, der Klarlauf mit einem Hefegehalt von weniger als 0,5% wird in einer zweiten Membranstufe weiter gereinigt, das nur noch aus Wasser, Alkohol und einigen gelösten Mineralien bestehende Permeat in Zwischentanks gelagert und zur Destillationskolonne geführt. Das
10 Retentat dieser Membranstufe wird zum Eingang der Zentrifuge geführt. Ein Teilstrom der Dickphase aus der Zentrifuge, die Hefemilch, mit einem TS- Gehalt von 18 bis 20% wird zur Abtrennung des Alkohols nach Vorwärmung in einem Vakuumverdampfer bei einer Temperatur von 44 bis 48°C auf einen Restgehalt an Alkohol von weniger als 2% eingedampft, ein zweiter Teilstrom wird direkt in
15 die Fermentation zurück geführt. Der Brüden aus der Eindampfung wird verdichtet und beheizt den Vakuumverdampfer, das Kondensat wird mit dem Klarlauf vereinigt. Ein Anteil der eingedampften Dickphase wird mit Wasser verdünnt und, gegebenenfalls nach Zusatz von Nährstoffen, als Hefemilch in die Hauptstrom-Fermentation zurückgeführt, der andere Anteil wird gesondert weiter eingedampft
20 und getrocknet und bildet als Trockenhefe ein weiteres Nebenprodukt.

Verarbeitung des Nebenstromes

Zur Nutzung der in ihr enthaltenen vergärbaren Substanzen wird die durch den Dreiphasen-Dekanter abgetrennte, sehr verdünnte Pentosanfraktion, gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung, vorgewärmt und in einem
25 Entspannungsverdampfer bei einer Temperatur von 70 bis 85° C, vorzugsweise 74 bis 80°C, aufkonzentriert. Der hierbei entstehende Dampf wird durch einen Brüdenkompressor verdichtet und dient zur Beheizung des Verdampfers, das abgekühlte Kondensat wird als Prozeßwasser genutzt.

Der zweite Teilstrom des Retentats aus der ersten Membranfiltration nach der Verzuckerung des Hauptstromes wird mit dem durch Eindampfen vorkonzentrierten Nebenstrom vereinigt und in mehreren Stufen auf eine Temperatur von 110 bis 160°C, vorzugsweise 125 bis 150°C aufgeheizt und für
5 10 bis 60 min, vorzugsweise 20 bis 40 min, bei dieser Temperatur und einem Druck von 3 bis 6 bar, vorzugsweise 4 bis 5 bar, gehalten. Anschließend wird schlagartig auf einen Druck von 150 bis 250 mbar in einen Entspannungsbehälter entspannt. Der anfallende Dampf wird über einen Brüdenkompressor verdichtet und dient ebenfalls zur Beheizung des vorgeschalteten Eindampfers.

10 Durch die hohe Temperatur und die schlagartige Entspannung wird die in der Nebenstromfraktion enthaltenen Zellulose und Hemicellulose gespalten und es werden auch die durch die Enzyme nicht in Monosaccharide gespaltenen Stärkebruchstücke weiter abgebaut. Durch Zugabe von Säure während der Aufheizung kann dieser Vorgang beschleunigt werden.

15 Im unteren Teil des Entspannungsbehälters wird eine bereits teilweise verzuckerte sterile Lösung des Nebenstromes mit einem TS Gehalt von 30 bis 35% erhalten. Zur vollständigen Verzuckerung werden Enzyme zugesetzt und die Lösung in Behältern über einen Zeitraum von 1 bis 20 h, vorzugsweise 2 bis 10 h gerührt. Sie wird anschließend zentrifugiert, um Fette und Proteine
20 auszuschleusen. In der, gegebenenfalls nach einer Zwischenlagerung folgenden dritten Membranfiltration wird als Permeat eine sterile Zuckerlösung erhalten, die neben Glucose noch weitere Hexosen und Pentosen enthält und zur Nebenstrom-Fermentation geführt wird. Das Retentat aus der Membranfiltration des Nebenstromes enthält die abgetrennten Verzuckerungsenzyme, es wird
25 zentrifugiert, um nicht vergärbare Feststoffe auszuschleusen, und in die Verzuckerungsbehälter zurück geführt.

Die Fermentation der sterilen Zuckerlösung des Nebenstromes erfolgt in geschlossenen Rührbehältern an sich bekannter Bauart, entsprechend denen der Fermentation des Hauptstromes. Sie sind mit einem Kühlmantel zur Abfuhr der
30 bei der Fermentation entstehenden Wärme sowie mit Anschlüssen zur Reinigung

und Sterilisation, zur Zufuhr des Substrates, von Nährlösung, Druckluft, frischer und zurück geführter Hefemilch sowie zur Abführung der vergorenen Maische und des entstehenden Kohlendioxids versehen. Letzteres wird in einer Kolonne mit Wasser gewaschen, bevor es in die Atmosphäre entlassen oder einer weiteren
5 Nutzung zugeführt wird.

Mehrere Fermenter können sowohl in Reihe als auch parallel betrieben werden. Durch eine geeignete Betriebsweise und Selektion der Hefe kann bei einer Temperatur zwischen 28 und 35°C, vorzugsweise bei 32° C gearbeitet werden, mit einer hohen Konzentration der Hefe, vorzugsweise durch den Einsatz
10 flockulierender Hefen und deren Rückführung. Dadurch kann nicht nur die Fermentationszeit verkürzt werden, es wird auch die Bildung primärer und sekundärer Nebenprodukte unterdrückt und eine höhere Ausbeute und Reinheit des Endproduktes erreicht. Bei der Auswahl der Hefen sind solche vorzuziehen, die auch Pentosen zu Alkohol vergären können.

15 Die Maische wird zentrifugiert, der Klarlauf mit einem Hefegehalt von weniger als 0,5% wird in einer vierten Membranstufe weiter gereinigt, das nur noch aus Wasser, Alkohol und einigen gelösten Mineralien bestehende Permeat in Zwischentanks gelagert und mit der entsprechenden gereinigten Maische des Hauptstromes zur Destillationskolonne geführt. Das Retentat dieser vierten
20 Membranstufe wird zum Eingang der Zentrifuge geführt. Ein Teilstrom der Dickphase aus der Zentrifuge, die Hefemilch, mit einem TS- Gehalt von 18 bis 20% wird zur Abtrennung des Alkohols nach Vorwärmung in einem Vakuumverdampfer bei einer Temperatur von 44 bis 48°C auf einen Restgehalt an Alkohol von weniger als 2% eingedampft, ein zweiter Teilstrom wird direkt in
25 die Nebenstrom-Fermentation zurück geführt. Der Brüden aus der Eindampfung wird verdichtet und beheizt den Vakuumverdampfer, das Kondensat wird mit dem Klarlauf vereinigt. Ein Anteil der eingedampften Dickphase wird mit Wasser verdünnt und als Hefemilch in die Nebenstrom-Fermentation zurückgeführt, der andere Anteil wird mit dem entsprechenden Anteil aus dem Hauptstrom gesondert
30 weiter eingedampft und getrocknet und bildet als Trockenhefe ein weiteres Nebenprodukt.

Destillation:

Bei der Destillation oder Rektifikation fällt das Produkt am Kopf der Destillationskolonne dampfförmig an, der Dampf wird im Allgemeinen anschließend kondensiert, ein Teil wird als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne
5 gegeben, der andere Teil stellt das gewünschte Produkt dar. Der Wärmeinhalt des Kopfdampfes geht meist verloren, seine Temperatur ist geringer als die am Sumpf der Kolonnen, er kann also nicht direkt zur Beheizung der Kolonnen eingesetzt werden. Dem Fachmann ist bekannt, dass in Sonderfällen der Kopfdampf in einem Brüderverdichter komprimiert werden kann, durch die
10 Kompression steigt sein Druck und seine Temperatur auf ein solches Niveau, dass er nunmehr zur Beheizung des Sumpfes der Kolonne dienen kann.

Hat der Dampf am Kopf der Kolonnen eine annähernd azeotrope Zusammensetzung, so wird er häufig direkt in eine Dampfpermeationsanlage geleitet. Damit der Dampf die für die Dampfpermeationsanlage optimale
15 Temperatur aufweist, wird die Kolonne häufig bei einem höheren Druck als Atmosphärendruck betrieben. Meist liegt gesättigter Dampf vor, bei bestimmten Membranen kann der Dampf auch überhitzt sein. Auch der Produktdampf der Dampfpermeationsanlage hat im Allgemeinen keine ausreichende Temperatur, um den Sumpf der Kolonnen zu beheizen.

Es hat sich nun in überraschender Weise gezeigt, dass auch der Produktdampf der Dampfpermeationsanlage durch einen Brüdenverdichter komprimiert und damit seinen Temperatur auf ein solches Niveau gebracht werden kann, dass der Sumpf der Kolonne mit dem Produktdampf beheizt werden kann. Damit ist es
20 möglich, eine Kombination aus einer Destillations- oder Rektifikationskolonne mit einer nachgeschalteten Dampfpermeation mit einem Minimum an Heizenergie zu betreiben und die sonst im Produktdampf erhaltene Wärme zu nutzen.
25

Das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Entwässerung oder Absolutierung von Ethanol kann auch verwendet werden für die Abtrennung von Wasser aus anderen, mit Wasser Azeotrope bildenden Komponenten. Diese können die

höheren Alkohole wie 2-Propanol, Butanol oder die Pentanole sein, aber auch Ketone wie Butanon, Ester wie Ethylester oder Äther sein. Für den Fachmann ist ferner klar, dass auch ternäre oder höhere Azeotrope in gleicher Weise vorteilhaft mit dem Verfahren entwässert werden können. Ferner ist klar, dass beim Einsatz
5 geeigneter Membranen auch rein organische Mischung getrennt werden können, als Beispiele seien die Abtrennung von Methanol aus Gemischen mit seinen Estern oder mit Aceton genannt, oder die Abtrennung von Aromaten wie Benzol aus seinen Gemischen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

Die Destillationskolonne wird so betrieben, dass am Kopf ein dampfförmiges
10 Ethanol - Wasser - Gemisch annähernd azeotroper Zusammensetzung anfällt. Es hängt von den Erfordernissen an die Reinheit des entwässerten Ethanois ab, wie weit Verunreinigungen entfernt werden müssen. Soll der produzierte Alkohol z.B. als Kraftstoff eingesetzt werden, so ist es häufig ausreichend, nur auf einen Ethanoigehalt von etwa 85 Gew.% zu destillieren und das restliche Wasser durch
15 die Membraneinheit zu entfernen, andernfalls muss näher an das Azeotrop destilliert werden. Der anfallende Dampf wird in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom wird in einem Brüdenverdichter komprimiert und in einem Wärmetauscher, der den Sumpf der Kolonne aufheizt, kondensiert. Das heiße Kondensat wird am Kopf der Kolonne als Rücklauf für die Rektifikation
20 aufgegeben. Der zweite Teilstrom vom Kopf der Kolonne wird in einen Dampfpermeationsanlage geleitet und das Wasser bis zu dem spezifizierten Restgehalt entfernt. Die Betriebsbedingungen der Dampfpermeationsanlage bezüglich Druck und Temperatur sind durch die entsprechenden Betriebsbedingungen vorgegeben, und können über diese in weiten Bereichen
25 gewählt werden. Das entwässerte dampfförmige Produkt wird in einem zweiten Brüdenkompressor verdichtet und beheizt über einen weiteren Wärmetauscher den Sumpf der Kolonne. Der Wärmeinhalt des heißen Kondensats dient zur Vorheizung des Zulaufs zur Kolonne. Auf diese Weise wird die der größte Teil der für den Betrieb der Kolonne benötigte thermische Energie aus dem Kopfdampf
30 der Kolonne zurück gewonnen und genutzt.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass beide Teilströme getrennt verdichtet und ihre Drücke und Temperaturen getrennt geregelt werden können. Zwar ist es möglich, den gesamten Dampf am Kopf der Kolonne in einem Brüdenverdichter zu komprimieren und so die für die Beheizung der Kolonne erforderliche Temperatur zu erreichen, und erst danach in einen
5 Teilstrom für den Rücklauf und einen zweiten für die Dampfpermeationsanlage aufzuteilen. Dann muss die Dampfpermeationsanlage aber bei der für die Beheizung des Kolonnensumpfes erforderlichen Temperatur betrieben werden, was die Freiheit zur Wahl der Betriebsbedingungen stark einschränkt. Ferner
10 erfährt der Dampf beim Durchströmen durch die Dampfpermeationsanlage einen gewissen Druckverlust wodurch seine Temperatur von der des Teilstromes für den Rücklauf abweichen wird. Daher ist eine solche Zusammenschaltung von einer Kolonne, einer Dampfpermeation und einer Brüdenverdichtung weniger bevorzugt.

15 Erfindungsgemäß weist das Gesamt-Verfahren einen Energiebedarf auf, der sich zusammensetzt aus:

1 Energieverbrauch Destillation/Rektifikation/Dehydrierung:

- Dampfbedarf: $1590 \text{ kg/t Ethanol} \times 2,10 \text{ MJ/kg} = 3339 \text{ MJ/t Ethanol}$
- Strombedarf: $490 \text{ kWh/t Ethanol} \times 3,6 \text{ MJ/kg} = 1764 \text{ MJ/t Ethanol}$

20 Energieverbrauch insgesamt = 5103 MJ/t Ethanol.

2 Energieverbrauch der Nebenproduktproduktion:

- Dampfbedarf: $1410 \text{ kg/t Ethanol} \times 2,10 \text{ MJ/kg} = 2961 \text{ MJ/t Ethanol};$
- Strombedarf: $300 \text{ kWh/t Ethanol} \times 3,6 \text{ MJ/kg} = 1080 \text{ MJ/t Ethanol}.$

Energieverbrauch insgesamt = 3041 MJ/t Ethanol.

3 Als Energieverbrauch des Gesamtprozess ergibt (3.1 und 3.2) sich somit:

- Dampfbedarf von 3000 kg/t Ethanol x 2,02 MJ/kg = 6300 MJ/kg
- Stromverbrauch von 790 kWh/t Ethanol x 3,6 MJ/kg = 2844 MJ/kg.

Die Produktion aller Produkte benötigt damit einen Energieverbrauch von 9144
5 MJ/t Ethanol.

Die Energiebilanz herkömmlicher Verfahren ergibt demgegenüber:

- Dampfbedarf für die Destillation/Rektifikation, Absolutierung, Trocknung der Getreideschlämpe,
- 7000 kg/t Ethanol x 2,10 MJ/kg = 14700 MJ/t Ethanol,
- 10 - Strombedarf für die Destillation/Rektifikation, Absolutierung, Trocknung der Getreideschlämpe,
- 330 kWh/t Ethanol x 3,6 MJ/kg = 1188 MJ/t Ethanol,

Dies entspricht einem Gesamtenergieverbrauch von 15888 MJ/t Ethanol.

Es zeigt sich, dass der Erfindung zu Grunde liegendem Verfahren 6744 MJ/t
15 Ethanol weniger Energie verbraucht als die dem Stand der Technik üblichen Verfahren. Dies entspricht einer Reduzierung des Energieverbrauchs um 43%. Die Erfindung zur Darstellung von Ethanol aus Getreide benötigt lediglich etwa 57% der Energie, die für die Durchführung herkömmlicher Verfahren zur Herstellung von Ethanol aus Getreide benötigt werden. Dies belegt die Vorteile
20 der Erfindung des Verfahrens zur Herstellung von Bioethanol, Gluten, Hefe und Kleie.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gereinigter Stärke, umfassend die Schritte:
 - i) Mahlen von stärkehaltigem Getreide in einer Luftwirbelmühle zu einem Stärkemehl, so dass 90% der Partikel des Mehls eine Partikelgröße von
5 150 bis 250 µm besitzen,
 - ii) Abtrennen von Kleie vom Mehl, und anschließend
 - iii) Abtrennen von Proteinen vom Mehl.
2. Verfahren nach Anspruch 1, ferner umfassend die Verarbeitung der abgetrennten Proteine zu Gluten.
- 10 3. Gereinigte Stärke, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche.
4. Verfahren zur Herstellung von Ethanol, umfassend die Schritte:
 - iv) Bereitstellen gereinigter Stärke nach Anspruch 3,
 - v) Fermentieren der in Schritt iv) bereitgestellten Stärke durch
15 Mikroorganismen zu einer Fermenterbrühe, gegebenenfalls nach Verflüssigen der Stärke,
 - vi) Herstellen einer Maische durch Abtrennen von Mikroorganismen aus der Fermenterbrühe,
 - vii) Abtrennen von Ethanol aus der Maische.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Ethanol destillativ von der Fermenterbrühe abgetrennt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das abgetrennte Ethanol durch ein Pervaporationverfahren entwässert wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, ferner umfassend das
25 Auffangen von bei der Fermentation freigesetztem CO₂.

8. Verfahren zum Herstellen einer ersten Zuckerlösung, umfassend die Schritte:

aa) Herstellen oder Bereitstellen einer Stärkemilch,

ab) thermisches Verflüssigen der Stärke der Stärkemilch,

5 ac) Spalten der Stärke zum Gewinnen Mono-, Di- und/oder Oligosacchariden,

ad) Abtrennen von Fetten, Ölen und Proteinen aus der in Schritt ac) erhaltenen Stärkemilch, und

ae) Gewinnen der ersten Zuckerlösung als Permeat einer ersten Membranfiltration der in Schritt ac) und/oder ad) erhaltenen Stärkemilch.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zuckerlösung stärkefrei ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Zuckerlösung einen Anteil von 15 - 25 Gew.-% Glucose enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
15 dass ein erster Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt ac) zu spaltenden Stärkemilch zum Durchführen von Schritt ac) zugegeben wird.

12. Verfahren zum Herstellen einer zweiten Zuckerlösung, umfassend die Schritte:

ba) Herstellen oder Bereitstellen einer Pentosanfraktion einer Stärkemilch,

20 bb) optional Aufkonzentrieren der Pentosanfraktion,

bc) Spalten von Zellulose und/oder Hemicellulose der Pentosanfraktion, vorzugsweise unter Säurezusatz,

bd) Abtrennen von Fetten, Ölen und Proteinen aus der in bd) erhaltenen Pentosanfraktion, und

- 5 be) Gewinnen der zweiten Zuckerlösung als Permeat einer dritten Membranfiltration der in Schritt bc) und/oder bd) erhaltenen Pentosanfraktion.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zuckerlösung stärkefrei ist.

- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Zuckerlösung einen Anteil von 15-25 Gew.-% Glucose enthält.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass ein Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt bc) zu spaltenden Pentosanfraktion zum Durchführen von Schritt bc) zugegeben wird.

- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Stärkemilch in Schritt ac) und/oder der Pentosanfraktion in Schritt bc) Verzuckerungsenzyme zugesetzt werden.

- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass zum Herstellen der Stärkemilch in Schritt aa) der Hauptstrom und/oder zum Herstellen einer Pentosanfraktion in Schritt ba) der Nebenstrom einer in einem Dreiphasen-Dekanter gereinigten Stärkemilch verwendet wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass eine gereinigte Stärke nach Anspruch 3 in einem wässrigen Lösungsmittel aufgenommen und anschließend in einem Dreiphasen-Dekanter aufgereinigt wird zum Gewinnen eines Hauptstromes und/oder eines Nebenstromes.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweiter Retentat-Teilstrom der ersten Membranfiltration der in Schritt bc) zu spaltenden Pentosanfraktion zum Durchführen von Schritt bc) zugegeben wird.

- 5 20. Zuckerlösung, herstellbar oder hergestellt nach einem der Ansprüche 8 bis 19.

21. Fermentationsverfahren, vorzugsweise zum Herstellen von Ethanol, umfassend die Schritte:

ca) Bereitstellen einer ersten oder zweiten Zuckerlösung nach Anspruch 20,

- 10 cb) Durchführen der Fermentation zum Herstellen einer Fermenterbrühe,

cc) Abtrennen von Mikroorganismen aus der Fermenterbrühe zum Herstellen einer Maische,

cd) Reinigen der in Schritt cc) erhaltenen Maische durch Membranfiltration zu einem Permeat.

- 15 22. Fermentationsverfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil der in Schritt cc) abgetrennten Mikroorganismen der in Schritt ca) bereitgestellten Zuckerlösung zum Durchführen von Schritt cb) zugeführt wird, und ein anderer Teil der in Schritt cc) abgetrennten Mikroorganismen zu einem Mikroorganismen-Trockenprodukt getrocknet werden.

- 20 23. Fermentationsverfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Hauptstrom-Fermentationsverfahren eine erste Zuckerlösung nach Anspruch 20 fermentiert wird, in einem Nebenstrom-Fermentationsverfahren eine zweite Zuckerlösung nach Anspruch 20 fermentiert wird, und die jeweils in Schritt cd) erhaltenen Permeate vereinigt werden.

24. Destillationsverfahren, umfassend die Schritte:

da) Durchführen einer Destillation zum Herstellen eines Destillationsproduktdampfes,

5 db) Komprimieren eines ersten Destillationsproduktdampf-Teilstroms in einem Brüdenverdichter, Betreiben eines Wärmetauschers mit dem komprimierten Teilstrom zum Gewinnen von Wärme zum Betreiben der Destillation und zum Gewinnen eines Kondensats als Rücklauf für die Destillation, und/oder

10 dc) Aufreinigen eines zweiten Destillationsproduktdampf-Teilstroms in einem Permeations- oder Pervaporationsschritt zum Gewinnen eines gereinigten Destillationsproduktes und eines abgereicherten Destillationsproduktdampf-Teilstroms, wobei der abgereicherte Destillationsproduktdampf-Teilstrom in einem Brüdenverdichter komprimiert und in einem Wärmetauscher zum Gewinnen von Wärme zum Betreiben der Destillation und zum Gewinnen eines Kondensats als Rücklauf für die Destillation eingesetzt wird.

15 25. Destillationsverfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Destillationsproduktdampf einen Ethanolgehalt von zumindest 80 Gew.-% besitzt.

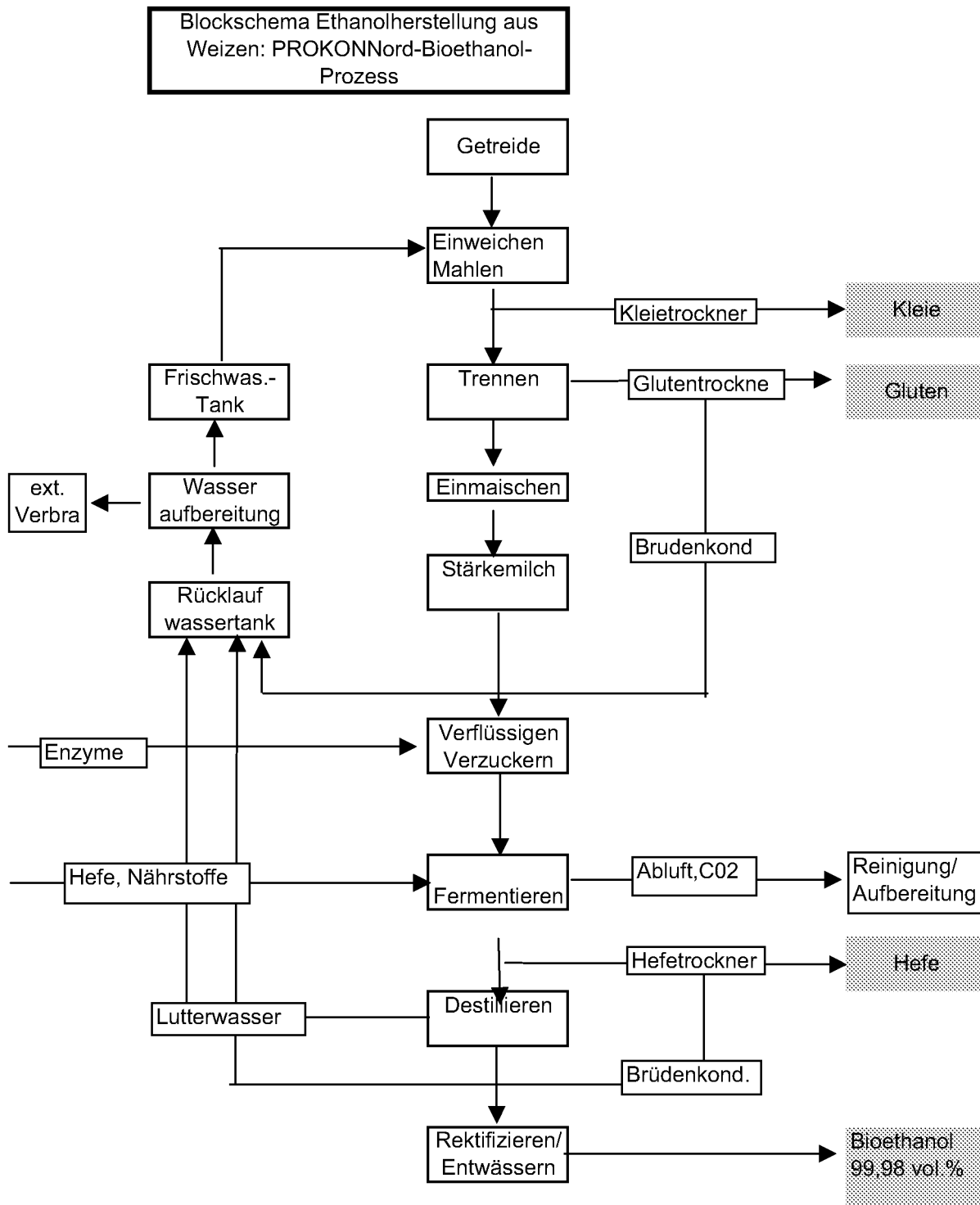


Fig. 1

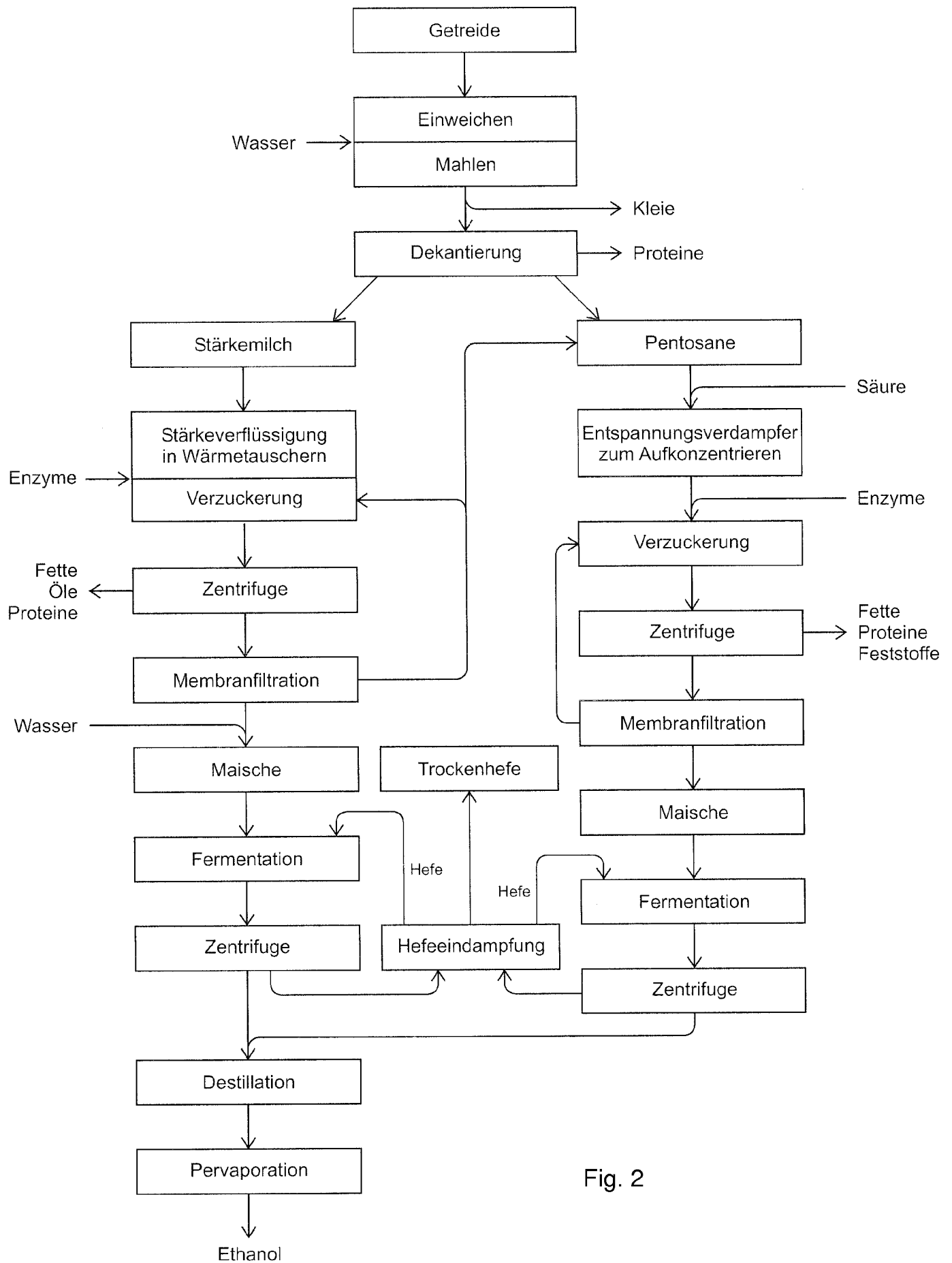


Fig. 2