

Gewinnung von Fettsäuremethylestern aus industriellem Kaffeesatz mittels eines In-situ-Prozesses

Jürgen Grän-Heedfeld*, Axel Kraft, Anna Fastabend und Fabian Kahl

DOI: 10.1002/cite.202400049

 This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.



Supporting Information
available online

In Kaffeesatz enthaltenes Kaffeeöl weist einen nennenswerten Anteil an ungesättigten Fettsäuren auf. In einem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekt wurde Kaffeesatz aus der industriellen Herstellung von Instant-Kaffee für die Nutzung in der stoffverarbeitenden Industrie untersucht, wobei die Isolierung, Funktionalisierung und Nutzung der ungesättigten Fettsäuren einen Schwerpunkt darstellte. Durch einen In-situ-Prozess der Ver- und Umesterung wurden die im Kaffeesatz enthaltenen Fettsäuren in Form von Fettsäuremethylestern zugänglich gemacht.

Schlagwörter: EU-Taxonomie, Fettsäuremethylester, In-situ-Prozess, Kreislaufwirtschaft, Umesterung von Kaffeeöl

Eingegangen: 22. April 2024; *revidiert:* 12. Juli 2024; *akzeptiert:* 07. August 2024

In Situ Process for the Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters from Industrial Spent Coffee Grounds

Spent coffee grounds (SCG) contain coffee oil with a significant amount of unsaturated fatty acids. In a publicly funded research project, SCG from the industrial production of instant coffee was investigated regarding their applications in the material processing industry. The isolation, functionalization, and application of the unsaturated fatty acids was a central objective. Fatty acids enclosed in the SCG were released in the form of fatty acid methyl esters by means of an in situ process of esterification and transesterification.

Keywords: Circular economy, EU taxonomy, Fatty acid methyl ester, In situ process, Transesterification of coffee oil

1 Einführung

Die Nutzung von Kaffeesatz (engl.: spent coffee grounds, SCG) als wertvolle, nachwachsende Rohstoffquelle wurde in den vergangenen Jahren vielseitig untersucht. Während SCG aus Privathaushalten aufgrund seiner Anfälligkeit zur Schimmelbildung nur schwer einer gezielten Verwertung zuzuführen ist, bestehen für den gesammelten SCG aus Gastronomie und Gewerbe bereits Ansätze für hochwertige Verwertungskonzepte, z. B. die Extraktion bioaktiver Substanzen für Nahrungsmittel, Kosmetika oder Pharmazeutika [1].

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) förderte in den Jahren 2019 bis 2022 das Forschungsprojekt „InKa – Intermediate aus industriellem Kaffeesatz“. Dieses Projekt verfolgte das Ziel, über Interme-

diat aus SCG verbesserte Endprodukte zu erzeugen, die auch im Rahmen der europäischen Taxonomie-Verordnung anrechenbar wären. Ein Fokus lag dabei auf der Gewinnung von Fettsäuremethylestern (engl.: fatty acid methyl esters, FAME), wobei eine mengenmäßig große Fraktion mit hohem C18:2-Alkylesteranteil erwartet wurde. Es wurde ein

¹Dr. Jürgen Grän-Heedfeld (juergen.graen-heedfeld@umsicht.fraunhofer.de), ¹Dr. Axel Kraft, ¹Dr. Anna Fastabend, ²Fabian Kahl

¹Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen, Deutschland.

²Westfälische Hochschule, August-Schmidt-Ring 10, 45665 Recklinghausen, Deutschland.

sequenzieller Prozess zur Ver- und Umesterung der enthaltenen freien bzw. triglyceridisch gebundenen Fettsäuren dargestellt [2]. Als Alternative hierzu wurde zusätzlich ein In-situ-Prozess der Ver- und Umesterung (engl.: in situ transesterification, IST) entwickelt.

Der sequenzielle Herstellungsprozess von FAME aus industriellem SCG zeichnet sich durch mehrere klar definierte Prozessschritte aus, die zum einen die Extraktion und anschließende Reinigung der Lipide vorsieht sowie die nachgeschaltete Ver- und Umesterung. Schließlich erfolgt die Trennung der FAME von Nebenprodukten, hauptsächlich Glycerin. Der Vorteil der schrittweisen Herstellung liegt darin, dass die einzelnen Prozesse separat optimiert werden können. Als nachteilig zu bewerten ist der Aufwand für Apparate und Prozesssteuerung. Demgegenüber vereint der In-situ-Prozess die Extraktion und Umesterung in einem Verfahrensschritt. Dadurch gestaltet sich der In-situ-Prozess potenziell einfacher.

Neben der verfahrenstechnischen Konzeption erfolgte auch eine statistische Analyse des entwickelten In-situ-Prozesses zur Gewinnung von FAME aus SCG.

1.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Eine Alternative zu konventionellen sequenziellen Biodiesel-Herstellungsverfahren aus nativen Fetten und Ölen mittels Extraktion und anschließender Umesterung ist die IST. Dieses Verfahren wird nicht allein für SCG diskutiert. Go et al. [3] betrachteten in einer Übersicht die IST für verschiedene Biomasserohstoffe, die sich für die Produktion von Biodiesel eignen. Die Autoren sahen in dieser Verfahrensvariante eine vielversprechende wirtschaftliche Alternative zum konventionellen sequenziellen Prozess, da auf einige kostenintensive Prozessschritte wie die Biomassevorbehandlung, Lipidextraktion und Raffination verzichtet werden könnte. Sie wiesen jedoch darauf hin, dass die stoffspezifischen Eigenschaften der Rohstoffe entscheidend für die Anwendbarkeit des In-situ-Verfahrens wären. Hierzu gehörten insbesondere der Fettgehalt der Biomasse und der Gehalt an freien Fettsäuren (engl.: free fatty acids, FFA), aber auch die Partikelgröße und der Wassergehalt der Biomasse. Zusätzlichen Forschungsbedarf sahen sie hinsichtlich der Wahl von Prozessparametern. Hierzu gehörten die Art und Beladung von Katalysatoren, das Verhältnis von Lösungsmittel zu Biomasse, das Verhältnis von Lösungsmittel zu Öl sowie gegebenenfalls über- oder unterkritische Prozesszustände. Zudem sollte sich zukünftige Forschung auf nichtessbare Biomasseressourcen und auf Aspekte des Reaktordesigns, der Wärmeübertragung und des Scale-up konzentrieren.

Zur In-situ-Umesterung von SCG liegen verschiedene Veröffentlichungen vor.

Calixto et al. [4] untersuchten die IST von SCG in überkritischem Methanol bei Temperaturen zwischen 200 und 330 °C und Drücken zwischen 10 und 30 MPa. Dabei

konnte ein maximaler FAME-Umsatz von 84,9 % erreicht werden. Kohlenstoffdioxid wurde dem Reaktionssystem beigemischt, um Betriebsdruck und -temperatur zu senken. Die Autoren erreichten so eine FAME-Ausbeute von 93,4 %, bei einer Temperatur von 300 °C, einem Druck von 10 MPa und einem CO₂/MeOH-Molverhältnis von 0,11. Die Autoren erwarteten unter den gewählten Bedingungen eine Effizienzsteigerung des Umesterungsprozesses, da Pflanzenöle im Vergleich zu Umgebungsbedingungen eine höhere Löslichkeit in überkritischem Methanol aufwiesen. Zudem seien auch Öle mit erhöhtem Anteil an Wasser und FFA leichter umsetzbar.

Park et al. [5] untersuchten die IST von feuchtem SCG zu Biodiesel. Die IST erfolgte mit Methanol, sauren Katalysatoren und unter Beteiligung eines Co-Solvents als One-pot-Synthese. Variationen wurden bezüglich der Temperatur, der Art des Katalysators und der Menge an Feuchtigkeit, Methanol sowie Co-Solvent durchgeführt. Die maximale FAME-Ausbeute betrug 16,8 Gew.-% (bezogen auf SCG) bei einer Reaktionstemperatur von 95 °C. Mäßig polare und alkoholmischbare organische Lösungsmittel eigneten sich für hohe FAME-Ausbeuten. Ungesättigte FAME unterlagen einer oxidativen Spaltung durch Salpetersäure, während unter Verwendung von Schwefelsäure langkettige ungesättigte FAME stabil blieben.

Spätere Arbeiten der gleichen Autoren adressierten die „solvo-thermale“ IST von SCG [6]. Dieses Verfahren umfasste einen autokatalytischen Prozess unter Beteiligung von 1,2-Dichlorethan bei Temperaturen oberhalb von 160 °C. Ein höherer Wassergehalt im SCG hatte dabei einen positiven Effekt, da hydrolytische Spaltungen kurzkettige Säuren aus der Biomasse freisetzten, was die Umesterung der Lipide katalysierte. Die maximale FAME-Ausbeute betrug für diese Verfahrensvariante 11,8 Gew.-%, bezogen auf die Masse des getrockneten SCG, bei einer Reaktionstemperatur von 197 °C.

Tuntiwiwattanapun et al. [7] und Tuntiwiwattanapun und Tongcumpou [8] setzten sich bei dem von ihnen entwickelten IST-Verfahren mit dem hohen Gehalt an FFA im verwendeten industriellen SCG auseinander. Der Ölgehalt des im Rahmen dieser Studie eingesetzten SCG belief sich auf 14,8 Gew.-%, die Säurezahl wurde mit 10,3 mg_{KOH} g_{Öl}⁻¹ bestimmt. Der SCG wurde einer Methanolwäsche unterzogen, die zu einer Reduzierung der Säurezahl auf 0,8 mg_{KOH} g_{Öl}⁻¹ führte. Der Ölgehalt betrug nach der Behandlung 11,4 Gew.-%. Die im Anschluss durchgeführte IST wurde mit einer Kaliummethoxid-Lösung durchgeführt. Es konnte eine FAME-Ausbeute von 89 % erreicht werden. Die Breite der Partikelgrößenverteilung des SCG erwies sich als signifikanter Parameter. Die Reduzierung der SCG-Partikelgröße (0,25–1,68 mm) und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C erhöhte die Biodieselausbeute. Ein Scale-up gelang für die Verarbeitung von 4 kg SCG pro Charge.

Die von Tuntiwiwattanapun et al. [9] veröffentlichte Ökobilanz lieferte einen Vergleich zwischen einem

konventionellen sequenziellen Prozess und dem von ihnen entwickelten IST-Verfahren. Für die Betrachtung des konventionellen Prozesses gingen die Autoren von örtlich verteilten SCG-Quellen aus, was ein entsprechendes Transportsystem notwendig mache. Zudem erfordere der Prozess die Bereitstellung des Extraktionsmittels *n*-Hexan. Für die Betrachtung des IST-Prozesses wurde hingegen eine On-site-SCG-Quelle unterstellt. Dieser Prozess käme ohne zusätzliche Extraktionsmittel aus. Nach Berechnungen erforderte die Herstellung von Biodiesel aus SCG nach einem konventionellen Verfahren 43 % weniger Energie in Bezug auf das In-situ-Verfahren und verursachte weniger Umweltauswirkungen. Zurückzuführen war dieses Ergebnis auf den Energiebedarf für die Rückgewinnung des Methanols im In-situ-Verfahren, er betrug 73 % des gesamten Energieverbrauchs. Das IST-Verfahren habe nach Ansicht der Autoren Vorteile im Hinblick auf die Gesundheitsgefährdung und Flächenbeanspruchung. Im Rahmen einer Sensitivitätsanalyse des Energieverbrauchs in Abhängigkeit von der Transportentfernung zeigte sich, dass der IST-Prozess vorteilhafter wäre, wenn die Transportwege mehr als 180 km betragen, bei einem Kraftstoffverbrauch von 7 km L⁻¹.

Liu et al. [10] verwendeten SCG aus handelsüblichem Kaffee für den von ihnen vorgeschlagenen IST-Prozess. Dieser erfolgte in einem Soxhlet-Extraktor, wobei der SCG zunächst getrocknet und mit Schwefelsäure als Katalysator imprägniert wurde. Der Säurewert des Kaffeeöls betrug im Mittelwert 6,5 mg_{KOH} g_{Öl}⁻¹. Variiert wurden die Schwefelsäurebelastung des SCG, die Reaktionszeit und die Reaktionstemperatur in Bezug auf die FAME-Ausbeute. Diese erreichte unter optimalen Bedingungen 17,1 Gew.-% (bezogen auf SCG), was einem Umsatz von 98,6 % bezogen auf den Ölanteil des SCG entsprach.

In der Arbeit von Najdanovic-Visak et al. [11] stand zunächst die kinetische Untersuchung der Ölextraktion aus SCG im Vordergrund, mit dem Ziel, den Prozessschritt der Extraktion zu beschleunigen und einen Prozess zur Umwandlung des extrahierten Öls in Fettsäureester zu integrieren. Die maximale Ölausbeute gaben die Autoren mit 13,6 g pro Gramm DSCG (getrockneter SCG) bei 60 °C an, wobei der maximale Ölgehalt im SCG 14,1 g g⁻¹ betrug. Die Autoren konnten im Rahmen ihrer Studie auch aufzeigen, dass die IST als einstufiger Prozess zur Herstellung von Biodiesel zu erheblichen Kosteneinsparungen führte. Mittels der In-situ-Umesterung konnte bei einem Molverhältnis Methanol zu Öl von 400 mol mol⁻¹, einer Temperatur von 60 °C und einer NaOH-Katalysatorkonzentration von 0,2 mol L⁻¹ eine maximale Ausbeute von 96 % erreicht werden.

Tarigan et al. [12] entwickelten ein IST-Verfahren in einer Soxhlet-Apparatur, um Biodiesel aus feuchtem SCG herzustellen. Dabei zeigten homogene basische Katalysatoren in einer molaren Konzentration von 0,75 mol L⁻¹ eine bessere Aktivität als saure. *n*-Hexan wurde als Co-Solvent eingesetzt. Bei einem Methanol/*n*-Hexan-Verhältnis

Tabelle 1. Analyse des eingesetzten SCG.

Parameter	Ergebnis
Feuchtigkeitsgehalt [Gew.-%]	10,6
Säurezahl [mg _{KOH} g _{Öl} ⁻¹]	61
FAME-Gehalt [Gew.-%]	22,8
Fettsäurespektrum [Gew.-%]	
C16:0 Palmitinsäure	37,5
C18:0 Stearinsäure	8,2
C18:1 Ölsäure	10,7
C18:2 Linolsäure	38,7
C20:0 Arachinsäure	3,7
Sonstige	1,2

von 1:2 und einer Reaktionszeit von 30 min konnte eine FAME-Ausbeute von 97 % erreicht werden.

Kim und Yeom [13] setzten SCG mit geringem FFA-Gehalt (2,3 %) ein, sodass ein alkalischer Katalysator verwendet werden konnte. Eine Mischung aus Methanol und *n*-Hexan war die beste Kombination für den entwickelten IST-Prozess. Die Optimierung der Prozessparameter wurde mit statistischen Methoden erreicht. Es wurde eine FAME-Ausbeute von 10,8 % erzielt (bezogen auf g_{SCG}). Im Vergleich zu einem sequenziellen Prozess konnte dieses IST-Verfahren laut den Erfahrungen der Autoren 70 % Methanol und 67 % *n*-Hexan einsparen. Die FAME-Ausbeuten waren in beiden Verfahren vergleichbar.

2 Materialien und Methoden

2.1 Kaffeesatz

Tab. 1 fasst die Analysedaten zur Charakterisierung des eingesetzten SCG zusammen. Einzelheiten zu den Analysemethoden finden sich in [2].

2.2 Chemikalien und Reagenzien

Für die experimentelle Untersuchungen kamen Methanol (≥99 %; Carl Roth), Schwefelsäure (96 %; Carl Roth) und Natriumsulfat (≥99 %, wasserfrei; Carl Roth), *n*-Heptan (techn. 99 %; Alfa Aesar) und Kaliumhydrogencarbonat (≥99 %; Alfa Aesar) zum Einsatz. Für die quantitative Analyse der FAME mittels Gaschromatografie mit Flammenionisationsdetektion (GC-FID) wurde Methylmargarat (Merck) als interner Standard verwendet.

2.3 Methode zur Herstellung von FAME aus SCG

Die Untersuchung der In-situ-Umesterung von industriellem SCG erfolgte mittels statistischer Versuchsplanung (engl.: design of experiment, DoE). Hierfür wurde vorab,

als Basis für weitere Versuche, ein robuster Prozess entwickelt, der reproduzierbare Ergebnisse lieferte. Die Versuche zu dieser Methodenentwicklung wurden mit jeweils 10 g SCG durchgeführt, sodass sich bei einem FAME-Anteil im SCG von 22,8 % eine maximale Ausbeute von 2,28 g FAME ergab.

Als reproduzierbare Methode erwies sich eine Sequenz von Aufarbeitungsschritten über „Filtration“, „Methanolwäsche“ und „Extraktion“. Zunächst wurden SCG, konzentrierte Schwefelsäure, Methanol und *n*-Heptan als Co-Solvent in einem 250-mL-Dreihalsrundkolben vorgelegt. Das Co-Solvent *n*-Heptan wurde zugegeben, um den Stofftransport sowie die Extraktionswirkung auf das Kaffeeöl zu maximieren. Hierdurch sollte die FAME-Ausbeute gesteigert werden. Die Reaktion erfolgte unter Siedebedingung über 4 h. Nach Ablauf der Reaktionszeit kühlte die Suspension im Eisbad ab. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der Rückstand mit 100 mL frischem Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde in einen 250-mL-Scheidetrichter überführt und dreifach mit 100 mL *n*-Heptan extrahiert. Die beiden Lösungsmittel waren nicht miteinander mischbar, sodass die hergestellten FAME in der unpolaren *n*-Heptan-Phase und Nebenprodukte wie Glycerin in der polaren Methanol-Phase vorlagen. Die unpolaren Extrakte wurden vereinigt, mit 100 mL einer 2%igen KHCO_3 -Lösung neutralisiert und im Rotationsverdampfer eingengt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 In-situ-Prozess

Mittels eines zweistufigen vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans wurden die Faktoren molares Methanol-Verhältnis (Faktor A), molares Katalysator-Verhältnis (Faktor B) und Co-Solvent-Verhältnis zur SCG-Masse (Faktor C) bezüglich ihres Einflusses auf die FAME-Ausbeute untersucht (2^3 -Design). Demnach waren acht Versuche unter Variation der gewählten Niveaus der Faktoren durchzuführen. Im Folgenden bezeichnen die Symbole „+“ das obere bzw. „-“ das untere Niveau. Dieser Versuchsplan wurde ergänzt durch drei Reproduktionsversuche im Center Point des Designs (Symbol „o“), sodass insgesamt 11 durchzuführende Versuche resultierten.

Die in der folgenden Diskussion vergebenen Versuchsbezeichnungen symbolisieren das jeweilige Niveau in der Reihenfolge der drei variierten Faktoren A, B und C. Zum Beispiel entspricht (+ - +) der Variation der Faktoren A und C auf hohem und des Faktors B auf niedrigem Niveau, (o o o) entspricht dem Center Point.

Der notwendige molare Überschuss von Methanol wurde auf die molare Anzahl der im Kaffeeöl enthaltenen Fettsäuregruppen bezogen. Die chemische Analyse des Kaffeeöls lieferte den Gewichtsanteil der enthaltenen Fettsäuren in Form ihrer entsprechenden Methylester (FAME). Aus dem

Fettsäurespektrum ließ sich ein mittleres Molekulargewicht des Öls von 855 g mol^{-1} bzw. ein mittleres Molekulargewicht der FAME von 287 g mol^{-1} errechnen. Damit ergab sich rechnerisch die molare Anzahl der Fettsäuremoleküle, die die Bezugsgröße zur Einstellung der molaren Methanol- und Katalysator-Verhältnisse darstellte. Die Menge des zur Intensivierung des Extraktionsprozesses eingesetzten Co-Solvents *n*-Heptan wurde auf die SCG-Masse bezogen.

Für jeden variierten Faktor wurden ein unteres und ein oberes Niveau festgelegt. Diese Niveaus orientierten sich an den apparativen Bedingungen und technisch vertretbaren Mengenverhältnissen. Die Durchführung des Versuchsplans erfolgte randomisiert, um externe Einflüsse auf die Versuchsergebnisse zu minimieren.

Als Zielgröße wurde die FAME-Ausbeute gewählt, definiert als das Massenverhältnis zwischen den analysierten FAME im Rohprodukt und den theoretisch enthaltenen FAME im eingesetzten SCG. Zudem wurde eine Produktausbeute definiert als Massenverhältnis der Gesamtmenge an erzeugtem Rohprodukt und eingesetztem SCG.

Tab. 2 fasst den untersuchten statistischen Versuchsplan zusammen und enthält die erreichten FAME-Ausbeuten als Zielgröße. Abb. 1 zeigt die FAME-Ausbeuten nochmals grafisch sowie die erzielten Produktausbeuten und die analysierten FAME-Gehalte im Rohprodukt.

Die Reproduzierbarkeit der verwendeten Methode wurde durch eine statistische Auswertung der FAME-Ausbeuten der drei Center-Point-Versuche (o o o) belegt. Der Fehler der durchgeführten drei Wiederholungsmessungen ließ sich durch die Hälfte der Spannweite der Messreihenergebnisse abschätzen. Es ergab sich eine mittlere FAME-Ausbeute von 79,5 % bei einem relativen Fehler von $\pm 1,3$ %.

Die Variation der Produkt- und FAME-Ausbeuten im Rahmen des durchgeführten Versuchsplans ist aus Abb. 1 deutlich zu erkennen. Die Produkt- und FAME-Ausbeute war am geringsten für den Versuch (- + +) mit 32 % und 24 %, am höchsten für den Versuch (+ + +) mit 94 % und 87 %.

FAME-Ausbeuten über 80 % wurden für die Center-Point-Versuche sowie die Versuche (+ + +) und (+ + -) erzielt. Diese zwei Versuche zeichneten sich durch hohe molare Überschüsse an Methanol und Katalysator aus, während der Co-Solvent-Anteil maximal variierte. Eine Reduzierung der molaren Überschüsse auf die Hälfte des Variationsbereiches (Center-Point-Versuche) führte nur zu marginal geringeren FAME-Ausbeuten.

FAME-Ausbeuten von weniger als 50 % ergaben sich für die Versuche (- + +), (- - +) und (+ - +). Diese Versuche wurden alle mit einem hohen Anteil an Co-Solvent durchgeführt, während der molare Anteil an Methanol und Katalysator variierte.

Die Versuche (+ - -), (- + -) und (- - -) führten zu moderaten FAME-Ausbeuten zwischen 50 % und 65 %. Die eingesetzte Co-Solvent-Menge lag bei allen drei Versuchen auf niedrigem Niveau. Die molaren Anteile an Methanol und Katalysator variierten wiederum.

Tabelle 2. Vollfaktorieller statistischer Versuchsplan für den In-situ-Prozess.

Niveau Nr.	Run	Molares Methanol-Verhältnis [mol mol ⁻¹]	Molares Katalysator-Verhältnis [mol mol ⁻¹]	Co-Solvent-Verhältnis [g g ⁻¹]	FAME-Ausbeute [%]
Minimal (-)		230	1	0,5	
Maximal (+)		570	12	2,0	
Center Point (o)		400	6,5	1,25	
1	8	+	+	+	86,5
2	2	+	+	-	83,5
3	9	+	-	+	41,6
4	4	+	-	-	62,6
5	11	-	+	+	24,5
6	6	-	+	-	52,9
7	3	-	-	+	37,5
8	7	-	-	-	54,4
9	10	o	o	o	79,2
10	5	o	o	o	78,6
11	1	o	o	o	80,7

Es ließ sich insgesamt schließen, dass das eingesetzte Co-Solvent negativ auf die FAME-Ausbeute wirkte. Bei geringen Co-Solvent-Mengen ließen sich nur bei ausreichend hohen Mengenverhältnissen von Methanol und Katalysator gute FAME-Ausbeuten erzielen. Offensichtlich lag eine Wechselwirkung dieser beiden Faktoren vor.

Der betrachtete Versuchsraum ließ den Schluss zu, dass ein hohes molares Methanol-Verhältnis die

FAME-Ausbeute erhöhte. Aufgrund der vorliegenden Gleichgewichtsreaktion war dieser Einfluss erklärbar und auch zu erwarten. Hohe FAME-Ausbeuten konnten jedoch nur mit einer ausreichenden Quantität an Katalysator erzielt werden. Der vermutete prozessintensivierende Einfluss des Co-Solvents ließ sich hingegen nicht bestätigen. Vielmehr wirkte sich die Beteiligung einer lipophilen Komponente im betrachteten Reaktionssystem negativ auf die FAME-Ausbeute aus.

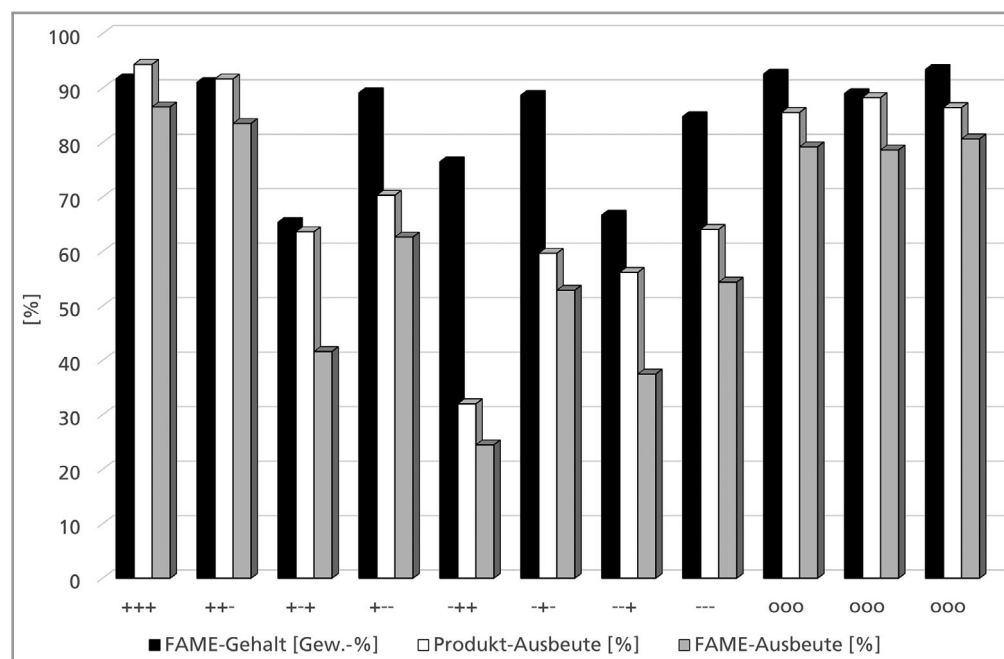


Abbildung 1. FAME-Gehalt im Rohester, Massenverhältnis von Rohester zu SCG (Produktausbeute) und FAME-Ausbeute.

Tabelle 3. Korrelation der gewählten Faktoren mit der Zielgröße.

Faktor	R^2	R
A: molares Methanol-Verhältnis	0,300	0,547
B: molares Katalysator-Verhältnis	0,073	0,270
C: Co-Solvent-Verhältnis zur SCG-Masse	0,115	0,339

3.2 Statistische Auswertung des DoE

Die Stärke der Wirkung eines Faktors auf die Zielgröße ließ sich näherungsweise über eine lineare Regression abschätzen. Dazu wurde die FAME-Ausbeute mit jedem einzelnen Faktor korreliert und das entsprechende Bestimmtheitsmaß nach Gl. (1) berechnet.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

Je näher das Bestimmtheitsmaß am Wert 1 liegt, desto stärker ist die Korrelation. Für die hier beschriebenen Daten ergaben sich die in Tab. 3 aufgeführten Werte. Demnach korrelierten die Faktoren separat nur schwach mit der FAME-Ausbeute, am stärksten dabei der Faktor A.

Mittels multipler linearer Regression (MLR) konnten die Versuchsdaten in einem empirischen statistischen Modell zusammengefasst werden. Vor der Durchführung einer MLR sollten grundsätzlich die verwendeten Prädiktoren (Faktoren) auf Multikollinearität untersucht werden. Multikollinearität besteht, wenn zwei oder mehrere Prädiktoren stark miteinander korrelieren. In einem solchen Fall ist nicht exakt zu erkennen, welcher der bestimmten Korrelationskoeffizienten signifikant zur Änderung der Zielgröße beiträgt. Multikollinearität ist also zwischen den Prädiktoren möglichst auszuschließen. Um dieses zu prüfen, wurde der Toleranzwert Tol_j bzw. der Varianzinflationsfaktor VIF_j für jeden einzelnen Prädiktor j bestimmt, mittels MLR für diesen Prädiktor in Abhängigkeit aller anderen Prädiktoren. Der Toleranzwert bzw. der Varianzinflationsfaktor ergab sich dann gemäß Gl. (2) aus dem Bestimmtheitsmaß der Regression.

$$Tol_j = 1 - R_j^2 \quad \text{bzw.} \quad VIF_j = \frac{1}{1 - R_j^2} = \frac{1}{Tol_j} \quad (2)$$

Im Fall starker Multikollinearität nimmt das Bestimmtheitsmaß Werte nahe 1 an. Dann ist der Toleranzwert nahe 0 und der Varianzinflationsfaktor nimmt hohe Werte an. Ein Varianzinflationsfaktor von 1 indiziert keine Korrelation zwischen den Prädiktoren, Werte zwischen 1 und 5 moderate Korrelationen, bei Werten über 5 liegt starke Multikollinearität vor, und es sollte geprüft werden, ob auf einen oder mehrere der geprüften Prädiktoren bei der Regression der Zielvariablen verzichtet werden kann. Die hier ermittelten Daten gaben keinen Hinweis auf Multikollinearität. Tab. 4 fasst die entsprechenden Prüfwerte zusammen.

Tabelle 4. Prüfwerte zur Multikollinearität.

Faktor	Tol_j	VIF_j
A: molares Methanol-Verhältnis	0,99994	1,00006
B: molares Katalysator-Verhältnis	0,99993	1,00007
C: Co-Solvent-Verhältnis zur SCG-Masse	0,99987	1,00013

Tabelle 5. Mittels MLR erhaltene Regressionskennwerte und Regressionskoeffizienten.

Modell	Linear	2FI	2FIQ
R^2	0,483	0,684	0,968
Adjusted R^2	0,261	0,211	0,893
p -Wert	0,178	0,376	0,030
b_0	35,728	83,432	-45,292
b_A	0,079	-0,031	0,692
b_B	1,138	-3,796	-3,692
b_C	-10,583	-24,928	-23,900
b_{AB}		0,011	0,011
b_{AC}		0,029	0,028
b_{BC}		0,442	0,364
b_{AA}			-0,001

Ein mittels MLR abgeleitetes Regressionsmodell mit drei Faktoren hat unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Faktoren und Einbeziehung quadratischer Anteile die allgemeine Form nach Gl. (3).

$$Y = b_0 + b_{AA}A + b_B B + b_C C + b_{AB}AB + b_{AC}AC + b_{BC}BC + b_{AA}A^2 + b_{BB}B^2 + b_{CC}C^2 \quad (3)$$

Die Variable Y beschreibt in diesem Fall die FAME-Ausbeute als Zielgröße, die Variablen A , B und C die variierten Faktoren in ihren gewählten Einheiten. Die Korrelationskoeffizienten b_i resultieren aus der mathematischen Regression.

Aus Gl. (3) wurden drei Modellvarianten abgeleitet und betrachtet:

- Modell „Linear“ (nur lineare Anteile der Faktoren),
- Modell „2FI“ („Linear“ plus Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Faktoren) und
- Modell „2FIQ“ („2FI“ plus quadratischer Anteil des Faktors A).

Tab. 5 enthält die ermittelten Regressionskennwerte und Regressionskoeffizienten. Das Modell „2FIQ“ zeigte die besten Abbildungseigenschaften. Das Bestimmtheitsmaß betrug 0,968 und der p -Wert zeigte mit einem Wert von 0,03, der kleiner als die allgemein angenommene Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % ist, die Signifikanz der ermittelten Regressionskoeffizienten an. Auch das auf die Anzahl der gewählten Regressionskoeffizienten bezogene Bestimmtheitsmaß nach Gl. (4) bestätigte die gute

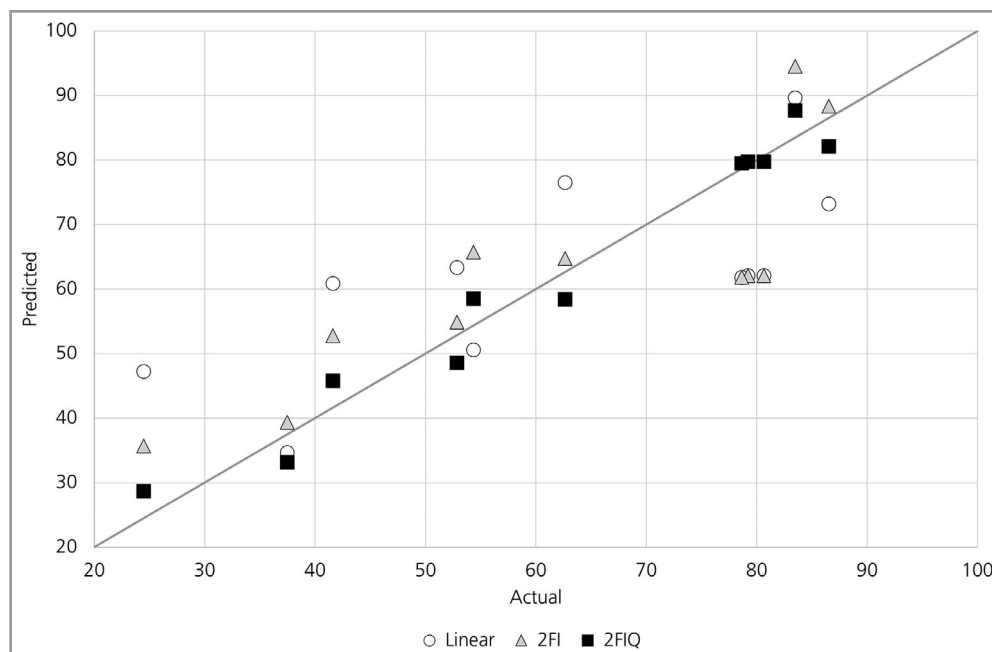


Abbildung 2. Predicted-vs-Actual-Diagramm als Ergebnis der Modellbildung mittels MLR.

Abbildungseigenschaft des Modells.

$$R_{adj}^2 = 1 - \left[(1 - R^2) \cdot \frac{(n_{Obj} - 1)}{(n_{Obj} - n_{Coef})} \right] \quad (4)$$

Die anderen zwei untersuchten Modelle „Linear“ und „2FI“ bildeten die experimentellen Daten deutlich schlechter ab. Die Anpassungsgüte war nicht zufriedenstellend ($R^2 < 0,7$), und auch die p -Werte ($> 0,15$) ließen nicht den Rückschluss auf signifikant ermittelte Regressionskoeffizi-

enten zu. Abb. 2 zeigt die Abbildungseigenschaften der drei Modelle in Form eines Predicted-vs-Actual-Diagramms.

Aufgrund des enthaltenen quadratischen Anteils bezüglich des Faktors A beschreibt das Modell „2FIQ“ eine gekrümmte Fläche. Abb. 3 zeigt das Modell beispielhaft in Form einer 3-D-Fläche für den unteren und oberen Grenzwert des variierten Faktors C als Parameter. Deutlich wird die Zunahme der FAME-Ausbeute bei geringen Zusätzen des Co-Solvents *n*-Heptan. Gründe für die nicht begünstigende Wirkung des Co-Solvents auf die FAME-Ausbeute

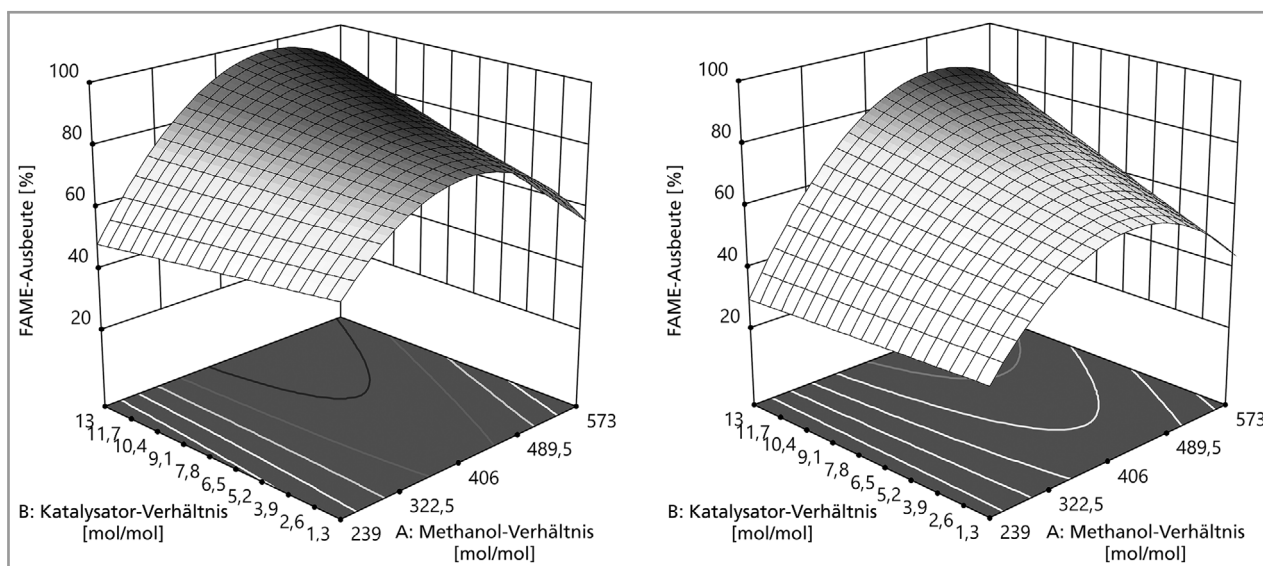


Abbildung 3. 3-D-Darstellung des Modells „2FIQ“; FAME-Ausbeute als Funktion der Faktoren A und B für die Parameterwerte $C = 0,5$ (links) und $C = 2,0$ (rechts).

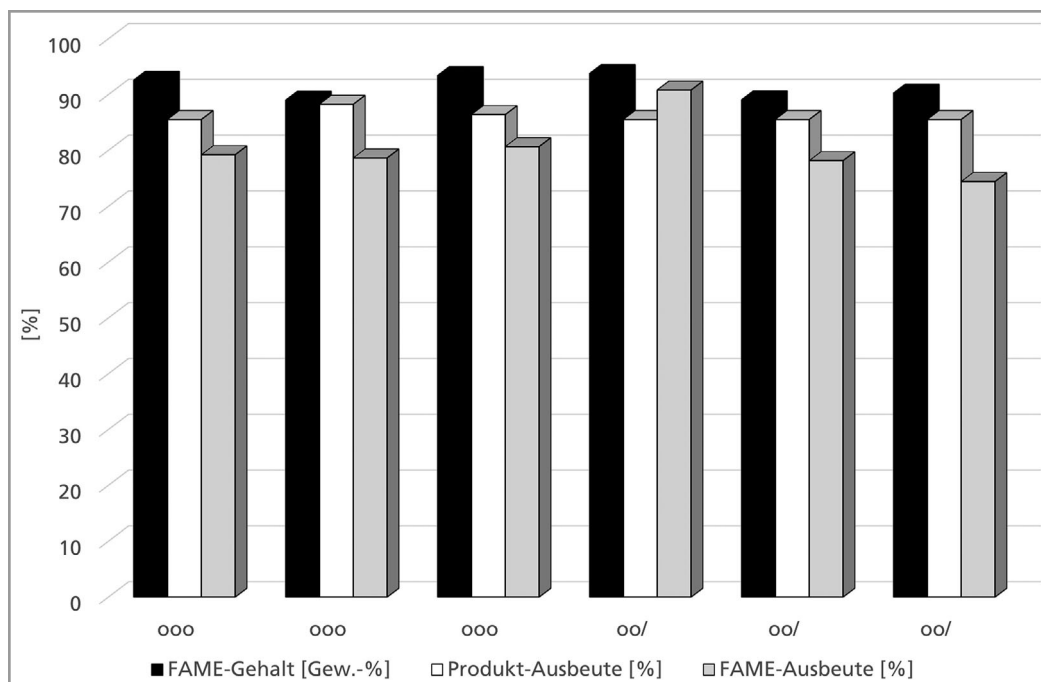


Abbildung 4. Ergebnisse der Center-Point-Versuche mit (o o o) und ohne (o o /) Co-Solvent.

wären zum einen der Verdünnungseffekt (Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit), zum anderen der zusätzliche Stofftransportwiderstand, der sich an den Phasengrenzflächen sowohl am Feststoff als auch zwischen der polaren und unpolaren Phase ausbildet.

Zur Überprüfung, ob das eingesetzte Co-Solvent überhaupt einen positiven Einfluss auf die FAME-Ausbeute hätte, wurden die Center-Point-Versuche nochmals äquivalent durchgeführt, jedoch unter Verzicht des Einsatzes von *n*-Heptan als Co-Solvent (Symbol „/“ für den Faktor C). Abb. 4 zeigt, dass diese Verfahrensvariante zu vergleichbaren Ergebnissen führte. Die Reproduzierbarkeit der verwendeten Methode konnte für die drei Versuche (o o /) wiederum nachgewiesen werden. Es ergab sich bei diesen drei Versuchen sogar eine höhere mittlere FAME-Ausbeute von 81,1 %, jedoch bei einem größeren relativen Fehler von $\pm 10,1$ %.

Mathematisch ließ sich aus dem 2FIQ-Modell ein Optimum der FAME-Ausbeute ableiten. Unter Verzicht des Einsatzes des Co-Solvents lag es im untersuchten Raum theoretisch am Punkt $A = 458 \text{ mol mol}^{-1}$ (Methanol-Verhältnis) und $B = 12 \text{ mol mol}^{-1}$ (Katalysator-Verhältnis). Zur Überprüfung des Modells wurde dieser Punkt ebenfalls experimentell vermessen. Es ergab sich bei dreifacher Wiederholungsmessung eine mittlere FAME-Ausbeute von 71 % bei einem relativen Fehler von $\pm 7,5$ %. Dieser Wert lag unterhalb der maximal erreichten FAME-Ausbeute am Punkt (+ + +) mit 86,5 %, was anzeigte, dass das entwickelte Modell den quadratischen Einfluss des Faktors A überschätzte.

Experimentell ergab sich ein optimaler Betriebspunkt im untersuchten Parameterraum an den oberen Grenzwerten der variierten Faktoren (+ + +). Auch ohne den Zusatz des Co-Solvents wurde dieses Optimum bestätigt. Die Faktorenkombination (+ + /) lieferte eine FAME-Ausbeute von 86,7 %. Ob dieser Betriebspunkt das tatsächliche Optimum des Parameterraumes darstellte, ließ sich aus dem gewählten DoE-Ansatz und durch Extrapolation des abgeleiteten 2FIQ-Modells jedoch nicht verlässlich ableiten. In Ergänzung erfolgte daher eine Variation der Faktoren A und B über die gesetzten Grenzwerte hinaus (Symbol „X“). Dazu wurden die ursprünglichen Faktor-Obergrenzen jeweils verdoppelt, d. h. der Versuch (X + /) wurde mit einem Methanolüberschuss von $1134 \text{ mol mol}^{-1}$ und der Versuch (+ X /) mit einem Katalysator-Verhältnis von 25 mol mol^{-1} durchgeführt. Bei diesen Versuchen kam kein Co-Solvent zur Anwendung. Abb. 5 zeigt die Ergebnisse im Verhältnis zu den besten Ergebnissen im untersuchten DoE.

Aus Abb. 5 wird deutlich, dass eine Erhöhung des Methanol- bzw. Katalysator-Verhältnisses zu keiner weiteren Steigerung der FAME-Ausbeute führte. Die Erhöhung der Methanolmenge ergab lediglich eine leichte Erhöhung der gesamten Produktmenge, jedoch keine Erhöhung der FAME-Ausbeute. Eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge wirkte sich sogar negativ auf die FAME-Ausbeute aus. Insofern konnte die Parameterwahl für den Versuch (+ + /) als optimaler Betriebspunkt des untersuchten Reaktionssystems angesehen werden. Dieses Ergebnis wurde für ein Scale-up des Prozesses genutzt.

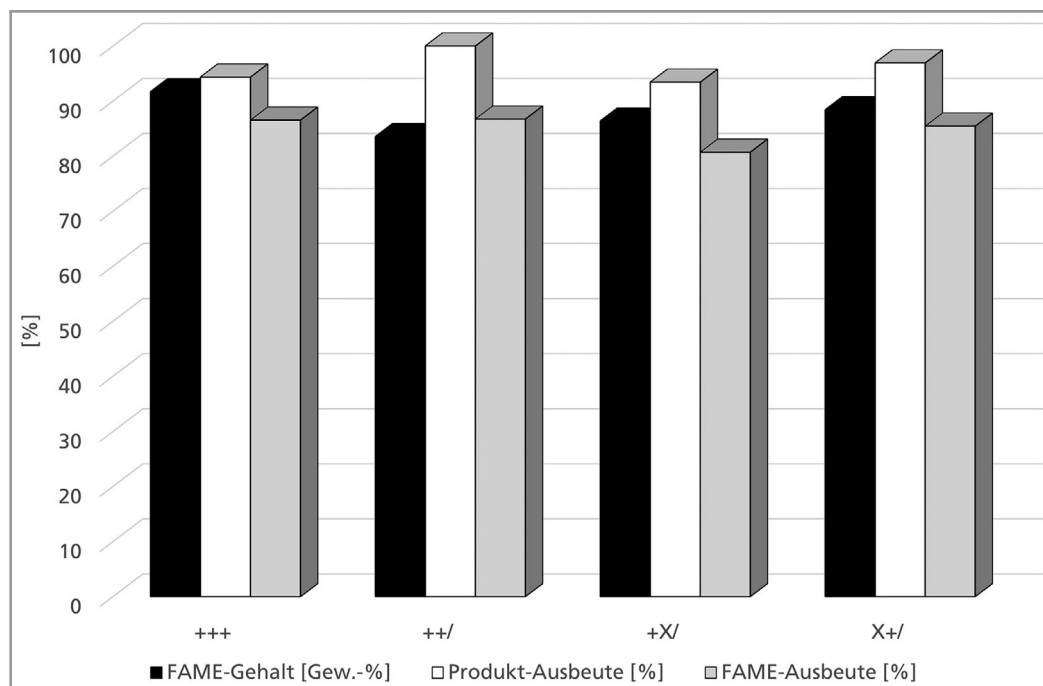


Abbildung 5. Ergebnisse der Versuche außerhalb des im DoE variierten Parameterraumes ohne Co-Solvent.

3.3 Scale-up des In-situ-Prozesses

Der Scale-up wurde mit jeweils 100 g SCG (Faktor 10) in einem 3-L-Rührreaktor durchgeführt. Der Prozess erfolgte so, dass eine saure Methanol-Lösung zunächst vorgelegt und anschließend SCG zugegeben wurde. Die Reaktion fand bei Siedetemperatur unter Rückfluss und starkem Rühren statt. Die Reaktionszeit betrug 4 h. Die Aufarbeitung des Rohesters beinhaltete das Abfiltrieren der festen Bestandteile und die Extraktion mit *n*-Heptan in mehreren Stufen. Die vereinigte organische Phase wurde mit einer 2%igen Kaliumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert, separiert und über Natriumsulfat getrocknet. Der Extrakt wurde im Rotationsverdampfer vom Extraktionsmittel befreit.

V Versuchsergebnisse zum Scale-up sind in Abb. 6 dargestellt. Es ergab sich eine mittlere FAME-Ausbeute von 86,5 % bei einem relativen Fehler von $\pm 5,7$ %, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus dem DoE stand. Die FAME-Konzentration im Produkt lag im Durchschnitt bei $88,8 \pm 4,4$ %.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In dem vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projekt „InKa – Intermediate aus industriellem Kaffeesatz“ (siehe [Supporting Information](#)) wurde SCG aus der industriellen Herstellung von Instantkaffee für die Nutzung in der stoffverarbeitenden Industrie

untersucht. Ein Projektteil befasste sich mit der Gewinnung von FAME aus SCG. Entwickelt wurde neben einem sequenziellen Prozess mit Extraktion des SCG und anschließender Umsetzung des gewonnenen Kaffeeöls zu FAME [2] auch der hier dargestellte In-situ-Prozess der Ver- und Umesterung von SCG.

Der entwickelte In-situ-Prozess wurde mittels eines zweistufigen vollfaktoriellen statistischen Versuchsplans (DoE) untersucht. Variiert wurden die Faktoren „molares Methanol-Verhältnis“ (A), „molares Katalysator-Verhältnis“ (B) und „Co-Solvent-Verhältnis zur SCG-Masse“ (C).

Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass ein hohes molares Methanol-Verhältnis die FAME-Ausbeute erhöhte. Maximale FAME-Ausbeuten konnten jedoch nur mit einer ausreichenden minimalen Quantität an Katalysator erzielt werden, die wie dargestellt auch nach oben begrenzt war. Der vermutete prozessintensivierende Einfluss des Co-Solvents *n*-Heptan ließ sich nicht bestätigen. Vielmehr wirkte sich die Beteiligung einer lipophilen Komponente im betrachteten Reaktionssystem negativ auf die FAME-Ausbeute aus. Die experimentellen Ergebnisse des DoE wurden statistisch ausgewertet. Ein lineares Modell, das Wechselwirkungen zwischen den Faktoren und einen quadratischen Anteil des Faktors A berücksichtigte, lieferte die besten Abbildungseigenschaften. Eine Maßstabsübertragung des Prozesses um den Faktor 10 gelang in einem 3-L-Rührreaktor.

Im Vergleich mit dem in [2] beschriebenen sequenziellen Prozess erfordert das beschriebene In-situ-Verfahren einen höheren Methanolüberschuss. Insgesamt lässt sich

daraus ein höherer Investitionsaufwand für die industrielle Implementierung des Verfahrens abschätzen. Im Vergleich zu einem neu zu bauenden Prozess mit geringerem Methanolüberschuss bedeutet dies neben höheren Investitionskosten für größere Reaktor- und Destillationsanlagen auch höhere Betriebskosten, da mehr Methanol erwärmt und abdestilliert werden muss. Sofern der Prozess allerdings in einem bestehenden Chemiapark mit Anlagen in geeigneter Kapazität und in Kombination mit einem ausreichenden Abwärmestrom benachbarter Prozesse implementiert werden könnte, wären diese Nachteile nicht mehr relevant. Daher könnten in Abhängigkeit von der gegebenen Infrastruktur am Industriestandort beide Prozessvarianten vielversprechend für die Herstellung von wertschöpfenden Intermediaten aus SCG für die stoffverarbeitende Industrie sein.

In weiteren, hier nicht dargestellten Teilprojekten des Forschungsprojektes „InKa“ konnten die aus SCG abgeleiteten FAME destillativ fraktioniert werden. Eine FAME-Fraktion mit hohem Anteil an C18:2 ließ sich chemisch modifizieren und als monomeres Additiv in der Kunststoffherstellung einsetzen. Zudem konnte entölter SCG erfolgreich in der Papier- und Kartonherstellung eingesetzt werden. Der gewählte Forschungsansatz leistet somit insgesamt einen innovativen Beitrag zur zukünftigen stofflichen Nutzung von SCG mit hoher Wertschöpfung, als Alternative zur bisher gängigen energetischen Verwendung als Brennstoff bei der Herstellung von Instant-Kaffee.

Aufgrund des hohen Anteils der auf Sauerstoff sehr empfindlich reagierenden Doppelbindungen, ist Kaffeeöl nicht für die Herstellung von Biodiesel für den Mobilitätssektor zu empfehlen. Aus dem gleichen Grund ist auch die Hydrierung von Kaffeeöl zu HVO-Diesel (engl.: hydrogenated vegetable oil) oder HEFA-Jetfuel (engl.: hydroprocessed esters and fatty acids) wirtschaftlich nicht attraktiv, im Vergleich zu gebrauchten Frittierölen und Resten aus der Tierfetterherstellung, die deutlich weniger Wasserstoff bei der Hydrierung benötigen [14]. Weiterhin ist auch die Anrechnung auf Quoten im Luftfahrt- und Schiffssektor im Rahmen der Erfüllung von Nachhaltigkeitsanforderungen in der EU, zumindest für die nächsten 2 Jahre, nachdem im März 2024 beschlossenen delegierten Rechtsakt der „Erneuerbare-Energien-Richtlinie“ (RED-II) nicht erlaubt [15].

Positiv im Sinne der nachhaltigen stofflichen Nutzung von SCG sollten sich zwei delegierte Rechtsakte zur (EU) 2020/852 („EU-Taxonomie-Verordnung“) auswirken, die im November 2023 im EU-Amtsblatt veröffentlicht wurden [16]. Die Taxonomie ist ein europäisches System zur Klassifizierung von nachhaltigen Wirtschaftsaktivitäten. Sie soll Investoren Orientierung und Anreize geben, um Kapital für den nachhaltigen Umbau der Energieproduktion und Wirtschaft bereitzustellen [17]. Hierbei ist insbesondere das Umweltziel in Artikel 9 d) („Übergang zu einer Kreislaufwirtschaft“) der (EU) 2020/852 von Interesse, da hierdurch die Nutzung von SCG bei der Finanzierung von nachhaltigen Investitionen anrechnungsfähig sein sollte [18].

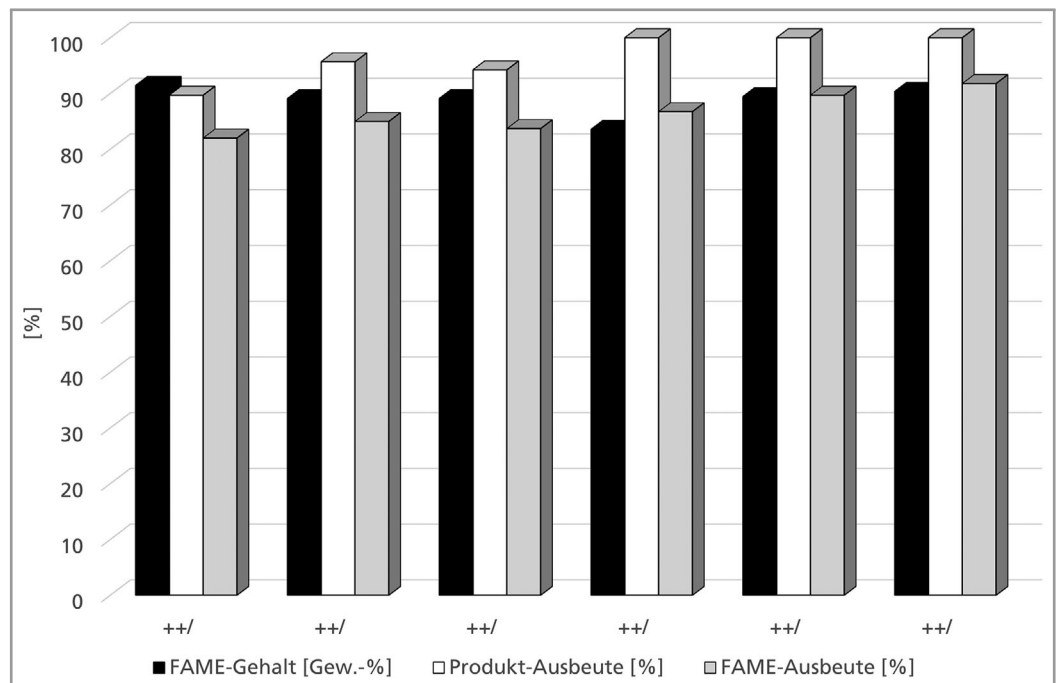


Abbildung 6. Ergebnisse der Scale-up-Versuche am optimierten Betriebspunkt.

Supporting Information

Weiterführende Informationen zu diesem Artikel (Supporting Information) finden Sie unter DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202400049>.

Danksagung

Die Autoren danken der Deutschen Bundesregierung und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Unterstützung (FKZ 031B0665A) des Forschungsprojektes „Intermediate aus industriellem Kaffeesatz – InKa“.

Open access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

b	[.]	Koeffizient
n_{Coef}	[-]	Anzahl der Koeffizienten
n_{Obj}	[-]	Anzahl der Objekte
R^2	[-]	Bestimmtheitsmaß
R^2_{adj}	[-]	angepasstes Bestimmtheitsmaß
Tol_j	[-]	Toleranzwert
VIF_j	[-]	Varianzinflationsfaktor
\bar{y}	[.]	Mittelwert
y_i	[.]	aktueller Wert
\hat{y}_i	[.]	aktueller Schätzwert

Abkürzungen

DoE	statistische/r Versuchsplan/ung (design of experiment)
DSCG	getrockneter Kaffeesatz (dried spent coffee grounds)
FAME	Fettsäuremethylester (fatty acid methyl ester)
FFA	freie Fettsäure (free fatty acid)
IST	In-situ-Umesterung (in situ transesterification)
MLR	multiple lineare Regression
SCG	Kaffeesatz (spent coffee grounds)

Literatur

- [1] J. E. van Dam, P. F. H. Harmsen, *Wageningen UR-Food & Biobased Research*, Report 1146, 2010, www.wur.nl.
- [2] J. Grän-Heedfeld, A. Kraft, A. Fastabend, F. Kahl, *Chem. Ing. Tech.* 2024, 96 (3), 347–354. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202300113>
- [3] A. W. Go, S. Sutanto, L. K. Ong, P. L. Tran-Nguyen, S. Ismadji, Y.-H. Ju, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2016, 60, 284–305. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.070>
- [4] F. Calixto, J. Fernandes, R. Couto, E. J. Hernández, V. Najdanovic-Visak, P. C. Simões, *Green Chem.* 2011, 13 (5), 1196. DOI: <https://doi.org/10.1039/C1GC15101K>
- [5] J. Park, B. Kim, J. W. Lee, *Bioresour. Technol.* 2016, 221, 55–60. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.001>
- [6] J. Park, B. Kim, J. Son, J. W. Lee, *Bioresour. Technol.* 2018, 249, 494–500. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.048>
- [7] N. Tuntiwattanapun, E. Monono, D. Wiesenborn, C. Tongcumpou, *Ind. Crops Prod.* 2017, 102, 23–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.03.019>
- [8] N. Tuntiwattanapun, C. Tongcumpou, *Ind. Crops Prod.* 2018, 117, 359–365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.025>
- [9] N. Tuntiwattanapun, P. Usapein, C. Tongcumpou, *Energy Sustainable Dev.* 2017, 40, 50–58. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.esd.2017.07.002>
- [10] Y. Liu, Q. Tu, G. Knothe, M. Lu, *Fuel* 2017, 199, 157–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.094>
- [11] V. Najdanovic-Visak, F. Y.-L. Lee, M. T. Tavares, A. Armstrong, *J. Environ. Chem. Eng.* 2017, 5 (3), 2611–2616. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.04.041>
- [12] J. B. Tarigan, M. Ginting, S. N. Mubarakah, F. Sebayang, J. Karo-Karo, T. T. Nguyen, J. Ginting, E. K. Sitepu, *RSC Adv.* 2019, 9, 35109–35116. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ra08038d>
- [13] J. Y. Kim, S. H. Yeom, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 2020, 25, 320–326. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12257-019-0353-6>
- [14] L. Tao, A. Milbrandt, Y. Zhang, W.-C. Wang, *Biotechnol. Biofuels* 2017, 10, 261. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0945-3>
- [15] https://ec.europa.eu/info/law/better-regulation/have-your-say/initiatives/13484-Biofuels-updated-list-of-sustainable-biofuel-feedstocks_de (accessed on April 09, 2024).
- [16] <https://www.drsc.de/news/umwelttaxonomievo-neue-delegierte-rechtsakte-im-eu-amtsblatt-veroeffentlicht/> (accessed on April 09, 2024).
- [17] *Was ist die EU-Taxonomie*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz, Berlin 2022, <https://www.bmu.de/faq/was-ist-die-taxonomie>.
- [18] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0852> (accessed on April 09, 2024).