nachwachsende-rohstoffe.de

Gülzower Fachgespräche

Band 28

Biocrudeoil

Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft
und Verbraucherschutz

FACHAGENTUR
NACHWACHSENDE
ROHSTOFFE e. V.

Gülzower Fachgespräche, Band 28

Biocrudeoil

18. September 2007 in Gülzow

Herausgegeben von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), Hofplatz 1, 18276 Gülzow mit Förderung des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

FNR 2008

Herausgeber
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow
Tel.: 0 38 43/69 30-0
Fax: 0 38 43/69 30-102
info@fnr.de • www.fnr.de

Redaktion
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Abt. Öffentlichkeitsarbeit

Layout und Herstellung
nova-Institut GmbH, 50354 Hürth
www.nova-institut.de/nr

Druck und Verarbeitung
Media Cologne Kommunikationsmedien GmbH, 50354 Hürth
www.mediacologne.de

Förderung
Erstellt mit finanziellen Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, Berlin (BMELV).

Für die Ergebnisdarstellung mit Schlussfolgerungen, Konzepten und fachlichen Empfehlungen sowie die Beachtung etwaiger Autorenrechte sind ausschließlich die Verfasser zuständig. Daher können mögliche Fragen, Beanstandungen oder Rechtsansprüche u. ä. nur von den Verfassern bearbeitet werden. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dergleichen in dieser Veröffentlichung berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei betrachtet und damit von jedermann benutzt werden dürften. Ebenso wenig ist zu entnehmen, ob Patente oder Gebrauchsmusterschutz vorliegen. Die aufgeführten Bewertungen und Vorschläge geben nicht unbedingt die Meinung des Herausgebers wieder.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieses Werkes darf ohne schriftliche Einwilligung des Herausgebers in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt, verbreitet oder archiviert werden.

Inhalt

Vorwort 5
Dr. A. Schütte

Einführung und Grundlagen

Stand der Pyrolyse und „Biocrude Oil“ (BCO) Erzeugung zur energetischen Nutzung 9
Dr. D. Meier

Zusammenfassung der Studie Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen 27
Prof. F. Behrendt, Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes und N. Zobel

Mechanismen und Reaktionen bei der Pyrolyse von Biomasse 30
Dipl.-Ing. D. Reichel, S. Krzack, B. Meyer

Verfahren

Direktverflüssigung von Biomasse am Beispiel der Entwicklungen der HAW Hamburg 54
Th. Willner

Die ablative Flashpyrolyse der PyTec – erste Erfahrungen und Produkteigenschaften 87
Dr. R. Bayerbach

Die Schnellpyrolyse im Rahmen des bioliq®-Verfahrens am Forschungszentrum Karlsruhe. 98
Dr. N. Dahmen

Katalytische Umwandlungsverfahren für Biomasse 115
A. Martin, M. Richter, M. Beller

Anwendungen

Mitraffination von Biomasse-Pyrolyseölen bei der Erdölverarbeitung 144
Prof. G. Schaub

Nutzung von BCO in Motoren. 154
Dipl.-Ing. D. Backofen, Dipl.-Ing. G. Braungarten, Prof. H. Tschöke

Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung. 172
Dr. S. Daebeler, Dr. T. Gottschau, D. Kemnitz, R. Winkelmann

Vorwort

Dr. A. Schütte
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Die nachhaltige Energieversorgung ist eine der Herausforderungen der nahen Zukunft – das im August 2007 anlässlich der Klausurtagung der Bundesregierung auf Schloß Meseberg verabschiedete Eckpunktepapier für ein integriertes Energie- und Klimaprogramm der Bundesregierung zeigt dies. Die Eckpunkte des Programms im Überblick:

- Verdoppelung des Anteil an Strom aus der Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) auf 25 % im Jahre 2020
- Erhöhung des Anteil erneuerbarer Energien an der Stromproduktion auf 25 bis 30 % im Jahre 2020 sowie weiterer Ausbau bis zum Jahr 2030,
- Regelung für die Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz, potenziell könnten bis zum Jahre 2020 6 % der Erdgasmenge durch Biogas ersetzt werden,
- Erhöhung des Anteil der Wärmeproduktion aus regenerativen Energien auf 14 % bis zum Jahre 2020,
- Erhöhung des Biokraftstoffanteils auf 17 % energetischen Anteil am Kraftstoffverbrauch im Jahre 2020 sowie Bewertung der Klimaeffizienz von Biokraftstoffen,
- Stärkung der Forschung zur energetischen Nutzung von Biomasse,
- Förderprogramme für Klimaschutz und Energieeffizienz.

Dabei wird durch die Bundesregierung der Realisierung dieser Klimaschutzziele sowie der nachhaltigen Entwicklung der Gesellschaft der Nutzung von Bioenergieträgern eine hohe Bedeutung zugemessen. Bereits heute besitzen Bioenergieträger im Konzert der regenerativen Energieträger eine hohe Bedeutung. Die heutige Situation ist in Abb. 1 dargestellt. Ca. 71 % der erzeugten regenerativen Energie stammt aus Biomasse. Manche Bereiche werden von Bioenergieträgern dominiert, so sind Kraftstoffe aus Biomasse derzeit die einzig verfügbaren regenera-

tiven Energieträger im Verkehrsbereich, im Wärmebereich ist der Beitrag von Bioenergieträgern ebenfalls von besonderer Bedeutung.

Ehrgeizige Ziele wie die Klimaschutzpläne der Bundesregierung bleiben nicht ohne Widerspruch. Der Bereich Bioenergie ist längst nicht mehr unumstritten. Derzeit wird die Diskussion weniger bestimmt von technischen Aspekten als vielmehr von Gesichtspunkten wie Nachhaltigkeit und vermeintlicher „Monokulturen" sowie der Nutzungskonkurrenz der Erzeugung von Bioenergieträgern zur Nahrungs- und Futtermittelproduktion. Zusätzlich werden diese Auseinandersetzungen weiter durch den durch das Biokraftstoffquotengesetz verstärkten Import von Bioenergieträgern angeregt.

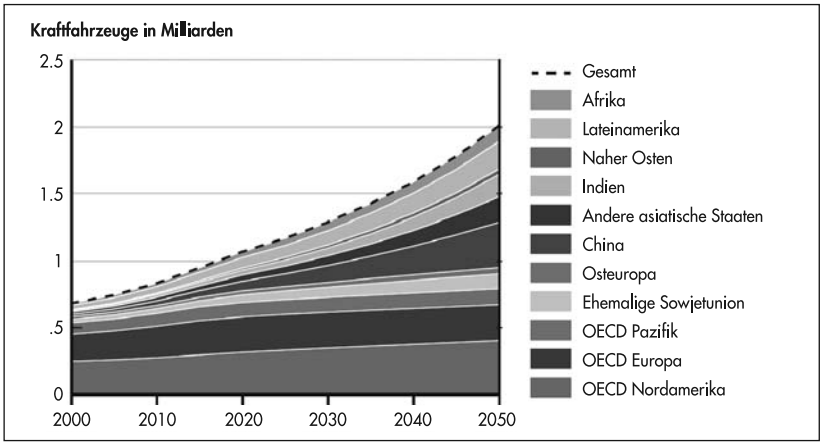


Abb. 1: Endenergiebereitstellung aus erneuerbaren Energien Deutschland 2006 (Quellen: BMU Publikation „Erneuerbare Energien in Zahlen – nationale und internationale Entwicklung –"; Stand: Juni 2007 Angaben vorläufig)

Für das Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV) betreut die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) die Durchführung des Programms Nachwachsende Rohstoffe des BMELV zur Förderung von Forschungs-, Entwicklungs- und Demonstrationsvorhaben (kurz: Förderprogramm). Im Rahmen dieses Förderprogramms sind die gesetzten Schwerpunkte zu evaluieren und ggf. neue Schwerpunkte zu setzen. Die aktuelle Schwerpunktsetzung im Förderprogramm muss auch die klima- und energiepolitischen Ziele der Bundesregierung widerspiegeln. Vor diesem Hintergrund ist es notwen-

dig, im Spannungsfeld von politischen Zielen, Effizienz, Nachhaltigkeit und verfügbarer Fläche sorgfältig mögliche Konversionsrouten zu analysieren und erfolgversprechende Tendenzen im Bereich Bioenergie aufzugreifen und weiter zu entwickeln.

Die Gewinnung flüssiger Bioenergieträger über verschiedene Pyrolyseverfahren ist dabei nicht neu. Seit ca. 30 Jahren wird dieser Bereich entwickelt, im Geschäftsbereich des BMELV ist hier die Arbeit von Herrn Dr. Meier an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH), Hamburg, vornehmlich im Rahmen EU-finanzierter Verbundvorhaben, zu nennen. In den vergangenen fünf Jahren hat nun, bedingt durch steigende Preise für fossile Energieträger und sich ändernde Regeln bei der sog. „Agrardiesel"-Besteuerung die Nachfrage aus der Land- und Forstwirtschaft nach biogenen Kraftstoffen stark zugenommen. Die Verflüssigung von Biomasse über Pyrolyseverfahren wird derzeit als Alternative zu den von manchen Kreisen als zu aufwendig und zu kostenintensiv kritisierten Verfahren der Biomass-to-Liquid(BtL)-Route insbesondere in der Landwirtschaft diskutiert. Dabei werden von interessierten Kreisen teilweise Vorstellungen geweckt, die mit dem anerkannten Stand von Wissenschaft und Technik schwerlich in Übereinstimmung gebracht werden können. Hier sei nur der in Bezug auf die Erzeugung von Kohlenwasserstoffen festzustellende inhärente Wasserstoffmangel bei Biomasse genannt. Vermeintlich einfache, aber wirkungsvolle Lösungen im Bereich Bioenergie finden auch schnell Eingang in die politische Diskussion. Im vergangenen Jahr wurden deshalb die Mechanismen der Direktverflüssigung von Biomasse im Rahmen einer Studie der Technischen Universität (TU) Berlin, die im Fachgespräch vorgestellt werden wird, untersucht. Die Ergebnisse der Studie konnte die Euphorie bei Direktverflüssigungsverfahren, d.h. Verfahren, die durch thermochemische Umwandlung von Biomasse in einem Schritt zu einem normgerechten Kraftstoff führen, nicht wissenschaftlich unterstützten. Im Gegenteil wurden erhebliche Probleme solcher Direktverflüssigungsverfahren deutlich.

Die Umwandlung von Biomasse in flüssige Form über Pyrolyseverfahren kann aber Probleme bei der Biomasselogistik oder -umwandlung lösen, die Entwicklung des bioliq-Prozesses am Forschungszentrum Karlsruhe zeigt dies. Eine Perspektive ist auch die Mitraffination von sog. „Biocrudeoil (BCO)" im Zuge der Erdölaufbereitung. Des Weiteren ist auch eine energetische Nutzung von Pyrolyseflüssigkeiten in Spezialmotoren möglich. Insgesamt haben Pyrolyseverfahren eine Bedeutung und

ein öffentliches Interesse erreicht, das eine Aufarbeitung des Standes der Technik sinnvoll erscheinen lässt.

Im Zuge des Gülzower Fachgesprächs „Biocrudeoil – Stand und Perspektiven“ wurden die folgenden Themen behandelt:

- Übersicht zum Stand der Technik der Herstellung von flüssigen Energieträger aus Biomasse über Pyrolyseverfahren,
- Vorstellung verschiedener thermochemischer Biomasseverflüssigungsverfahren
- Verwendung von in verschiedenen Bioenergiebereichen
- möglicher FuE-Bedarf bei der Erzeugung flüssiger Bioenergieträger über thermochemischen Verfahren.

Aus meiner Sicht hat das Fachgespräch wesentlich dazu beigetragen, den Bereich der Erzeugung flüssiger Bioenergieträger über thermochemische Verfahren zu evaluieren, das Verständnis zu vertiefen, Entwicklungslinien zu benennen und offene Fragen aufzuzeigen.

Den Referenten und Teilnehmern danke ich für ihre aussagekräftigen und durchweg sehr guten Präsentationen sowie für die aktive Mitarbeitung und Gestaltung der anschließenden, in sehr konstruktiver Atmosphäre durchgeführten Diskussion. Auf den folgenden Seiten finden Sie die Vorträger der Referenten zu den jeweiligen Themen sowie eine kurze Zusammenfassung der Diskussion am 19. September 2007.

Anschrift des Autors:
Dr.-Ing. Andreas Schütte
Geschäftsführer
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Hofplatz 1, 18276 Gülzow
info@fnr.de

Stand der Pyrolyse und „Biocrude Oil" (BCO) Erzeugung zur energetischen Nutzung

Dr. D. Meier
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft

1 Einleitung

Lignocellulosische Biomassen sind nachwachsende Rohstoffe, die seit jeher zur energetischen Nutzung durch Verbrennung für die Wärmebereitstellung genutzt wurden. Die Verknappung fossiler Rohstoffe – sei es aufgrund von politischen Rahmenbedingungen oder aufgrund der Endlichkeit von Vorräten an fossilen Energieträgern, den Klimawandel und Versorgungssicherheit – führt in der Regel dazu, regenerative Biomasse als Energieträger in Betracht zu ziehen. Neben der simplen Verbrennung stehen dafür weitere thermochemische Verfahren wie die Vergasung und Pyrolyse zur Verfügung, deren Hauptprodukte sich sowohl direkt als auch indirekt motorisch nutzen lassen und daher sowohl die Produktion von elektrischer Energie als auch von flüssigen Kraftstoffen ermöglichen.

In jüngster Zeit sind Verflüssigungsverfahren in die Diskussion gekommen, die vorgeben, mehr oder weniger direkt einen dieselähnlichen Kraftstoff aus Biomasse erzeugen zu können. Dies ist wissenschaftlich nicht nachvollziehbar. Da auch manchmal die Flüssigkeiten aus Flash-Pyrolyseverfahren (Pyrolyseöle, Bio-Öle, Biocrudeoil) in diesem Zusammenhang erwähnt werden, soll dieser Aufsatz dazu beitragen, die Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes der Bio-Öle aufzuzeigen.

2 Chemie der Lignocellulosen

Lignocellulosen wie Holz oder Stroh bestehen aus drei wesentlichen Hauptkomponenten:

- Cellulose
- Hemicellulosen
- Lignin

Darüber hinaus treten noch verschiedene Extraktstoffe auf, die zwar wesentliche Eigenschaften beispielsweise von Holz bestimmen (natürliche Dauerhaftigkeit, Farbe Geruch), aber aufgrund ihres geringen Anteils (0,5–3 %) bei der pyrolytischen Zersetzung keine Rolle spielen.

Die Mengenverteilung der Hauptkomponenten in Lignocellulosen zeigt Abbildung 1. Daraus wird ersichtlich, dass Nadelhölzer mehr Lignin und weniger Hemicellulosen enthalten als Laubhölzer und Einjahrespflanzen. Letztere besitzen jedoch die höchsten Anteile an anderen Stoffen, die überwiegend aus Ascheanteilen bestehen. Für die Pyrolyse folgt daraus, dass sich aufgrund des höheren Ligninanteils die energiereichsten Öle aus Nadelholz herstellen lassen. Hingegen lässt die Qualität von Bio-Ölen aus Einjahrespflanzen nach, weil die hohen Ascheanteile während der Pyrolyse katalytische Spaltreaktionen bewirken, was zur vermehrten Bildung von CO_2 und Wasser führt.

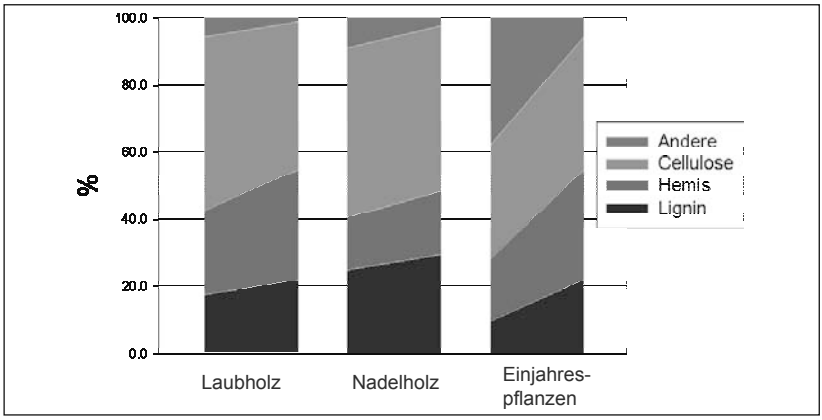


Abb. 1: Mengenverteilung de Hauptkomponenten in Lignocellulosen

Eine Darstellung der makromolekularen Struktur der Hauptkomponenten sowie der übermolekulare Aufbau von Holz zeigt Abbildung 2.

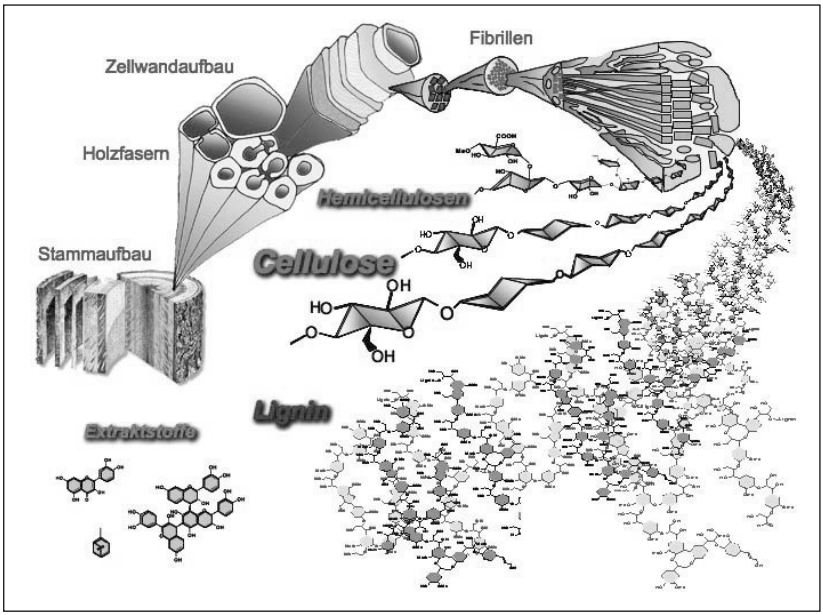


Abb. 2: Molekularer und übermolekularer Aufbau des Holzes

Die komplexen Molekülstrukturen der Biomasse werden bei der Pyrolyse in kleinere Bruchstücke gespalten, so dass wiederum ein Bio-Öl mit entsprechend komplizierter Zusammensetzung entsteht. Wichtig dabei ist, dass fast alle Moleküle mindestens ein Sauerstoffatom tragen, was den polaren Charakter des Bio-Öls bewirkt. Darüber hinaus entsteht auch noch bei der Spaltung der Biopolymere Reaktionswasser, das über Wasserstoffbrücken im Öl gelöst bleibt; es sei denn, der Wassergehalt erreicht ca. 40 %, dann vollzieht sich eine Phasentrennung in Wasser (mit gelösten niedermolekularen Bestandteilen) und Teer (mit eher hydrophoben und höhermolekularen Fragmenten).

Die Komplexität des Pyrolyseproduktspektrums zeigt sich bereits schon, wenn man die Biopolymere einzeln pyrolysiert. Abbildung 3 informiert über die Produkte aus Cellulose. Wichtig zu erwähnen sind die Komponenten A (Hydroxyacetaldehyd) und B (Levoglucosan), da sie die

Hauptmenge bilden und als Endprodukte unterschiedlicher Abbaumechanismen gelten. In Gegenwart von Aschen bildet sich überwiegend „A“, während durch Entfernung katalytisch wirksamer Aschen vorzugsweise „B“ entsteht.

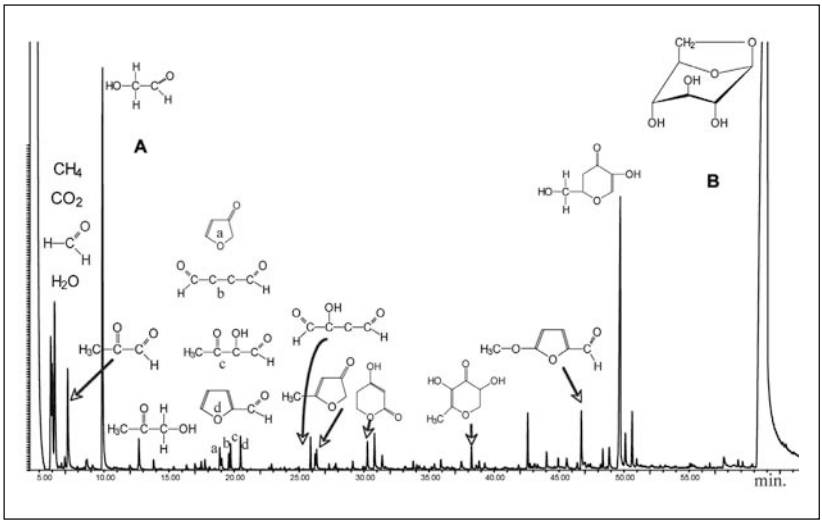


Abb. 3: Pyrogramm von reiner Cellulose

Das Pyrogramm von Lignin (Abbildung 4) weist naturgemäß eine Vielzahl von phenolischen Verbindungen auf, die dem Pyrolyseöl die typisch rauchige Geruchsnote verleihen.

Die Pyrogramme zeigen naturgemäß nur diejenigen Substanzen, die sich auch chromatographieren lassen, d.h. höhermolekulare, ligninartige Verbindungen werden nicht detektiert, gehören aber auch zu den Bestandteilen des Bio-Öls, worauf später noch eingegangen wird.

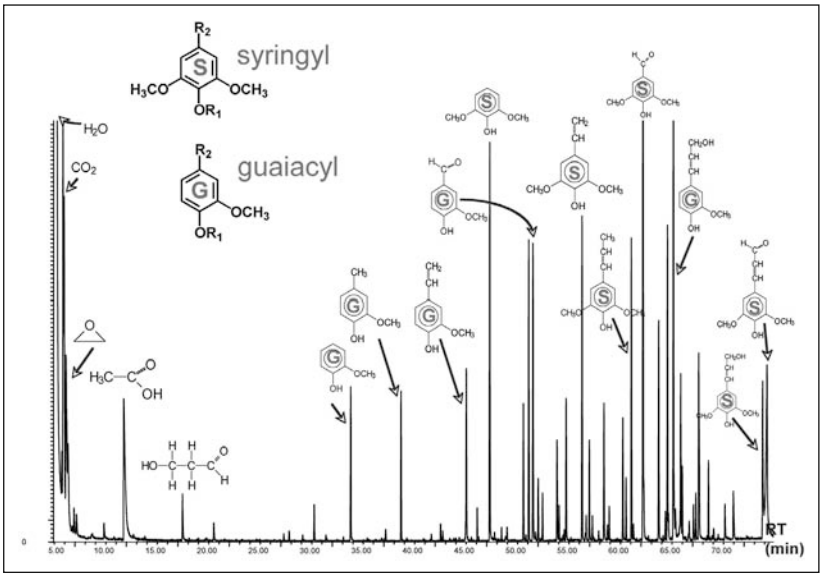


Abb. 4: Pyrogramm von Buchenholzlignin (MWL)

3 Definition und Eigenschaften von Bio-Ölen

Als Bio-Öle werden diejenigen Flüssigkeiten bezeichnet, die sich bei der Flash-Pyrolyse von lignocellulosischer Biomasse bilden. Chemisch gesehen haben sie mit herkömmlichen Ölen aus fossilen Rohstoffen nichts gemeinsam. Bio-Öle haben einen polaren Charakter, was bedeutet, dass sie mit niederen Alkoholen wie Methanol oder Ethanol unbegrenzt mischbar sind, mit Wasser tritt bei etwa 40 % Phasentrennung in eine obere, wässrige und eine untere teerige Phase ein.

Tabelle 1 verdeutlicht noch einmal wesentliche Unterschiede zwischen Bio-Ölen aus der Flash-Pyrolyse und Pflanzenöl bzw. Heizöl aus Erdöl. Hervorzuheben ist bei den Bio-Ölen der Wassergehalt und hohe Sauerstoffgehalt, wodurch der Heizwert entsprechend verringert wird. Charakteristisch für Bio-Öle ist auch der niedrige pH-Wert im Bereich von 2,3, der durch organische Säuren (überwiegend Essigsäure) verursacht wird.

Tab. 1: Wichtige Unterschiede zwischen Bio-Öl und Rapsöl sowie schwerem Heizöl

	Bio-Oil	Rape Seed Oil	Heavy Fuel Oil
density [g/cm^3] @ 15 °C]	1.2	0.9	1.0
viscosity [mm^2/s] @ 15 °C]	11	8	175
water [%]	25	0.1	0.1
LHV [MJ/kg]	15	37	40
ash [%]	0.3	0.01	0.1
elemental analysis			
- C [%]	52	77	86
- H [%]	7	6	10
- O [%]	40	10	0.5
- N [%]	0.1	<0.1	0.6
- S [%]	0	0	2

Chemisch gesehen sind Flash-Pyrolyseöle aufgrund der relativ unspezifischen thermischen Zersetzung der drei Hauptkomponenten von Biomasse - nämlich Cellulose, Hemicellulosen und Lignin – sehr komplex zusammengesetzte Gemische. Eine grobe Einteilung nach Polarität und Molekülgröße zeigt Abbildung 5.

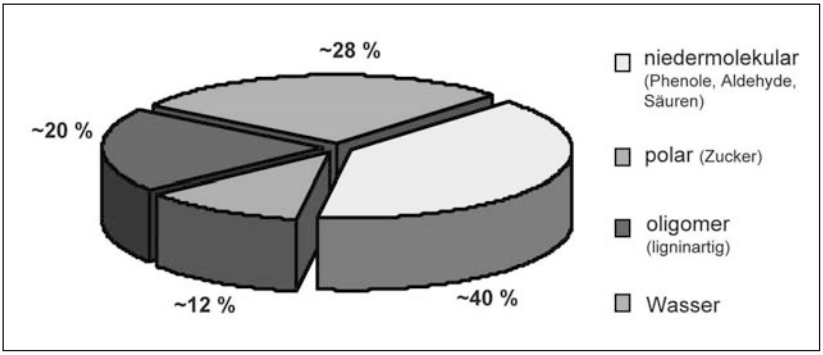


Abb. 5: Typische Zusammensetzung von Pyrolyseölen aus der Flash-Pyrolyse von Biomasse

Alle Flash-Pyrolyseöle haben einen natürlichen Wassergehalt, der sich aus Reaktionswasser und der Feuchte des Eintragsgutes ergibt. In der Regel liegen die Wassergehalte zwischen 20 und 30 %.

4 Reaktorkonfigurationen der Flash-Pyrolyse

Derzeit existieren sechs verschiedene Verfahrensweisen, um Flash-Pyrolyse von Biomassen durchführen zu können. Eine schematische Übersicht zeigt Abbildung 6.

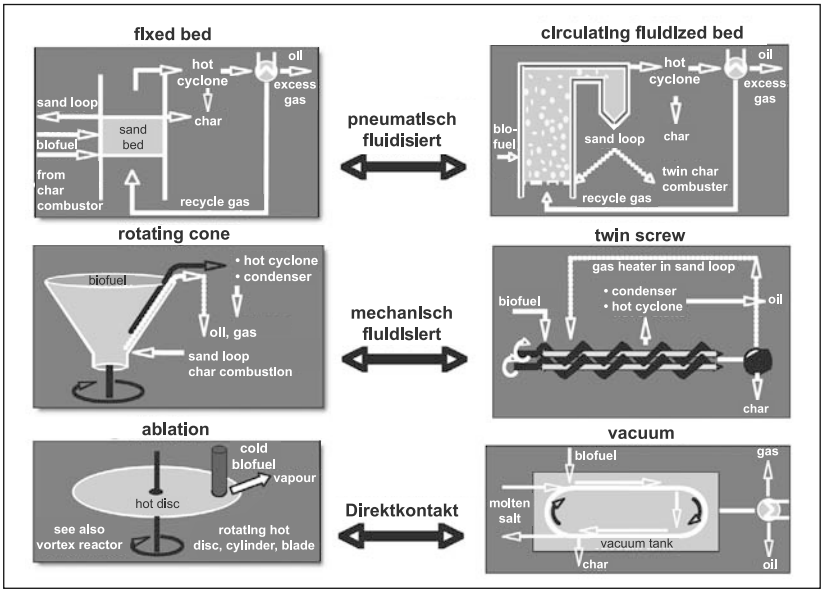


Abb. 6: Schematische Übersicht der Reaktorprinzipien für Flash-Pyrolyse

Aufgrund der hohen Anforderungen an schnellen Wärme- und Stofftransport sind oft Reaktoren in Benutzung, die heißen Sand als Wärmeträger nutzen. Im Fall von stationären und zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren wird der Sand pneumatisch mit dem Produktgas bzw. den Koksverbrennungsgasen fluidisiert. Darüber hinaus sind auch Reaktoren in Betrieb, bei denen der Sand mechanisch fluidisiert wird, entweder durch einen rotierenden Konus oder durch Doppelschnecken. Allen Reaktoren, die Sand benutzen ist gemeinsam, dass eine Mahlung des Eintragsgutes auf Korngrößen zwischen 1–3 mm notwendig ist, damit die Partikel gleichmäßig von allen Seiten erhitzt werden können und kurze Wege für den Stofftransport sichergestellt werden.

Eine weitere Möglichkeit, Wärme in die Biomasse hineinzubringen, ist der direkte Kontakt mit einer heißen Oberfläche. Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Biomasse wird sie dadurch nur an der Kontaktfläche pyrolysiert. Durch eine Relativbewegung der Biomasse mit der heißen Fläche vollzieht sich dann eine Ablation (Abtrag von Material durch Wärme), wenn die Biomasse gegen die heiße Oberfläche gepresst wird.

Einen Sonderfall der Flash-Pyrolyse stellt die Vakuumpyrolyse dar, in der die Produkte sehr schnell aus der heißen Reaktionszone entfernt werden.

5 Aktuelle Betriebsanlagen für Flash-Pyrolyse

Abbildung 7 stellt die fünf derzeitigen Betriebsstätten für die Flash-Pyrolyse von Lignocellulosen vor. Sie sind in der Reihenfolge ihrer Kapazitätsberechnungen geordnet.

5.1 Dynamotive Energy Systems

Dynamotive Energy Systems, Vancouver, hat den BioTherm Prozeß entwickelt und baut Anlagen mit stationären Wirbelschichtreaktoren [1]. Die erste kommerzielle Anlage steht bei einem Parkettthersteller in West Lorne (Ontario). Dort werden 100 Tagestonnen (tato) Holzreste zu Bioöl, Gas und Koks umgesetzt. Die Verwendung der Produkte zur Wärme- und Stromerzeugung wird derzeit erprobt. Dazu werden sowohl reines Bio-Öl als auch Bio-Öl/Koks Mischungen in umgebauten Brenner oder in einer Gasturbine der Fa. Orenda eingesetzt. Eine zweite Pyrolyseanlageanlage für die Umsetzung von Altholz mit einer Kapazität von 200 tato ist 2007 in Guelph, nahe bei Toronto, in den Probebetrieb gegangen (siehe Abbildung 8).

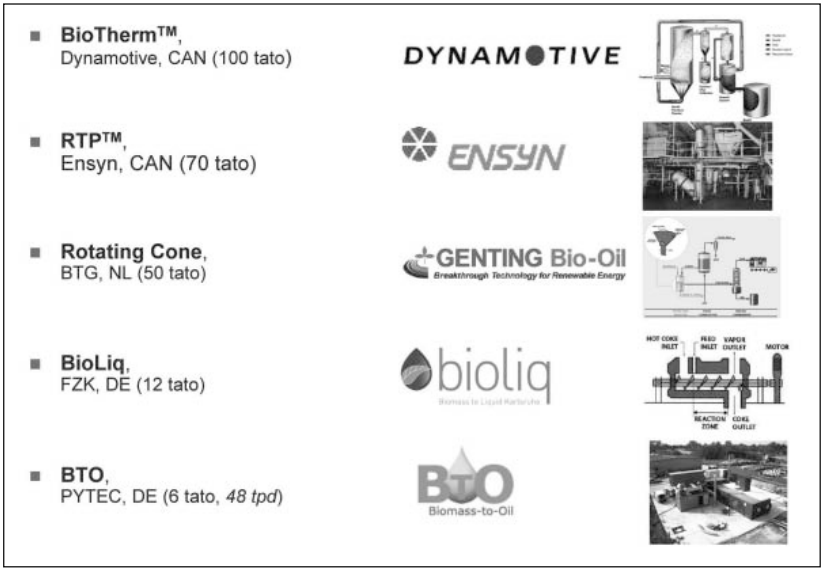


Abb. 7: Liste der Betriebsanlagen für Flash-Pyrolyse von Lignocellulosen

Abb. 8: Ansicht der 200 tato Dynamotive Anlage in Guelph, Ontario, Kanada

5.2 Ensyn Corporation

Die Firma Ensyn in Ottawa, Ontarion, Kanada, hat den RTP Prozess (Rapid Thermal Processing) entwickelt [2]. Ihre derzeit sechs Anlagen werden mit zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren betrieben. Das Bio-Öl wird fraktioniert und teilweise für die Herstellung von Raucharomen und chemischen Grundstoffen verwendet. Der übrige Teil wird energetisch genutzt. Die größte Anlage in Renfrew, Ontario, Kanada, hat eine nominale Kapazität von 200 tato Biomasse und ist auf die Herstellung von Leimharzen, Co-Polymeren und Energie ausgerichtet. Eine 70 tato Anlage wird von Red Arrow, einem führenden Hersteller von flüssigen Raucharomen, in Wisconsin betrieben (Abbildung 9).

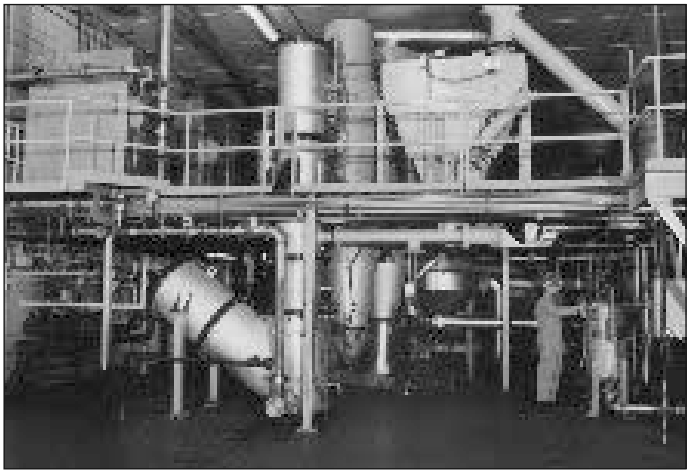


Abb. 9: 70 tato Ensyn Anlage der Fa. Red Arrow zur Herstellung von Flüssigrauch und Energie [2]

5.3 BTG – Genting Group

BTG (Biomass Technology Group) in Enschede, Niederlande, hat zusammen mit der Twente Universität ein Flashpyrolyseverfahren entwickelt [3], das mit Sand als Wärmeträger arbeitet, der mechanisch mit Hilfe eines rotierenden Konusses fluidisiert wird (Abbildung 10). Der Sand wird zusammen mit der Kohle aus dem Reaktionsraum entfernt, durch Abbren-

nen des Kokses wieder auf die nötige Temperatur aufgeheizt und in den Reaktionsraum zum Konus zurückgeführt. Eine 50 tato Anlage wird von Genting in Malaysia zur Pyrolyse von leeren Fruchtschalen (EFB empty fruit bunches) der Ölpalmen eingesetzt. Das gewonnene Pyrolyseöl wird zur Wärmegewinnung in einem Ölbrenner verbrannt. Abbildung 11 zeigt die Dimension der kompletten Anlage.

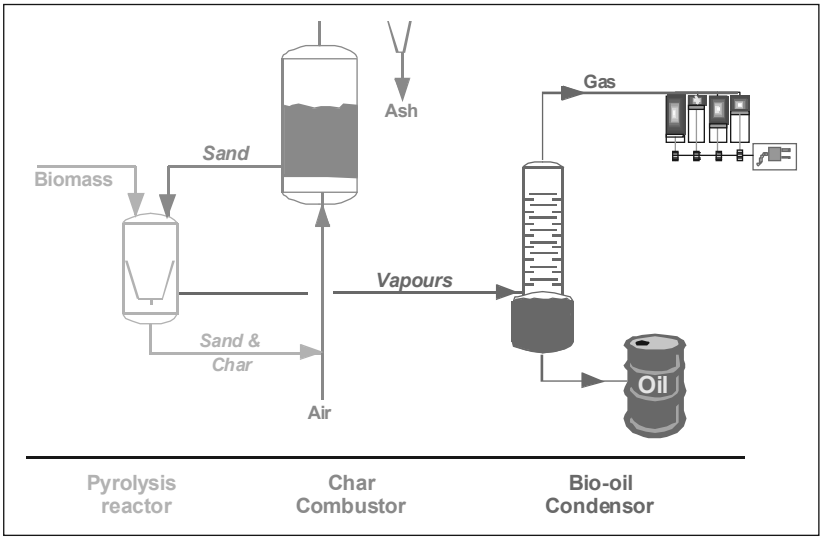


Abb. 10: Prinzipschema des BTG-Verfahrens

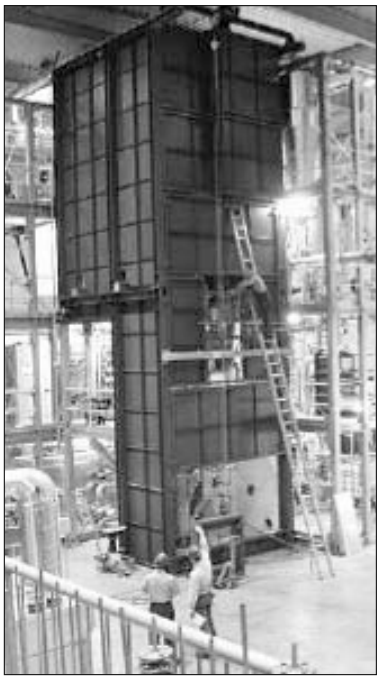


Abb. 11: BTG Anlage der Genting Gruppe in Malaysia

5.4 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Am Forschungszentrum Karlsruhe ist das *bioliq*-Verfahren entwickelt worden, das die dezentrale Herstellung einer Bioslurry vorsieht, die aus einer Mischung von Stroh-Pyrolyseöl und dem anfallenden Koks besteht. Sie enthält etwa 90 % der Ausgangseenergie. Es ist vorgesehen, die Bio-Slurry zu zentralen Vergasungsanlagen zu transportieren, um daraus Synthesegas zu erzeugen, das danach für die Herstellung von Methanol eingesetzt werden soll. Die Herstellung des Öles und des Kokses erfolgt in einem Doppelschnecken-Mischreaktor; die Vergasung der Slurry soll in einem GSP-Hochdruck-Flugstromvergaser mit Sauerstoff durchgeführt werden. Die technische Machbarkeit ist bereits in mehreren Versuchskampagnen demonstriert worden. Derzeit erfolgt der Aufbau der gesamten Produktionskette am FZK [4–6].

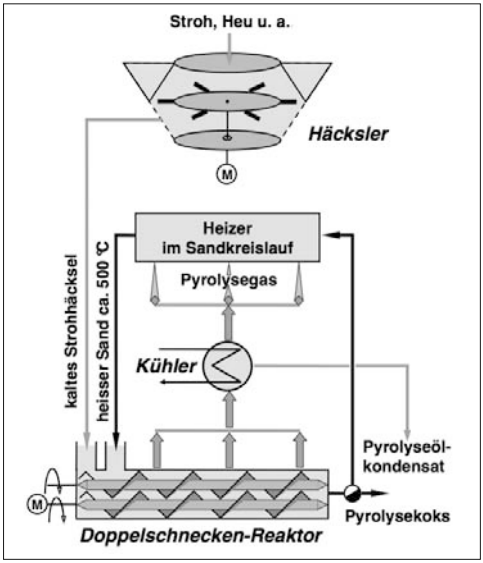


Abb. 12: Prinzipschema der Flash-Pyrolyse mit Doppelschnecken Mischreaktor [7]

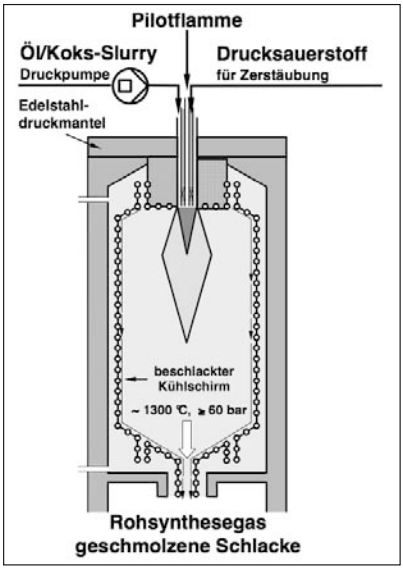


Abbildung 13: Prinzipschema des GSP-Hochdruck-Flugstromvergasers [7]

5.5 PYTEC GmbH

PYTEC hat in den vergangenen fünf Jahren das BTO-Verfahren (Biomass-to-Oil) entwickelt, das nach dem Prinzip der ablativen Pyrolyse arbeitet [8, 9]. Dazu muss die Biomasse nicht auf 1-3 mm Korngrösse gemahlen werden wie es für die übrigen Verfahren notwendig ist; es lassen sich vielmehr ganze Hackschnitzel mit dem BTO-Pyrolysator zu Bio-Öl umwandeln, das PYTEC in einem eigens dafür modifiziertem Dieselmotor eines BHKW's für die Strom- und Wärmeerzeugung einsetzen will. Derzeit steht eine Demonstrationsanlage im Pilotmaßstab (6 tato) bei Fa. Hagenah in Bülkau (bei Cuxhaven). Die erste kommerzielle Anlage mit einer Kapazität von 48 tato befindet sich in der Genehmigungs-, bzw. Bauphase bei der Gemeinde Malliß (Amt Dömitz-Malliß) und soll Waldrestholz umsetzen. PYTEC's Standard-Pyrolysemodul hat eine Kapazität von 12 tato und soll bei größeren Kapazitäten entsprechend multipliziert werden. Abbildung 14 zeigt das BTO-Fließbild und Abbildung 15 ein Foto der gesamten PYTEC-Installation beim Sägewerk Hagenah.

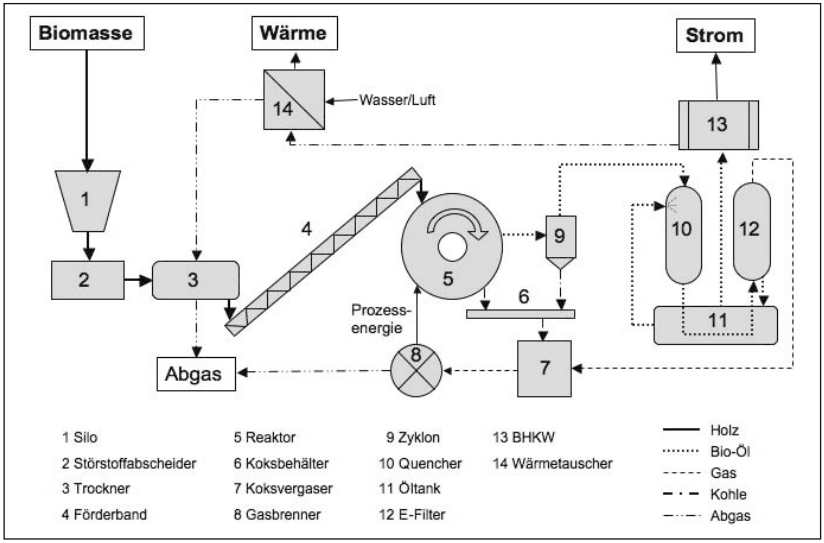


Abb. 14: Prinzipschema des BTO-Verfahrens von PYTEC

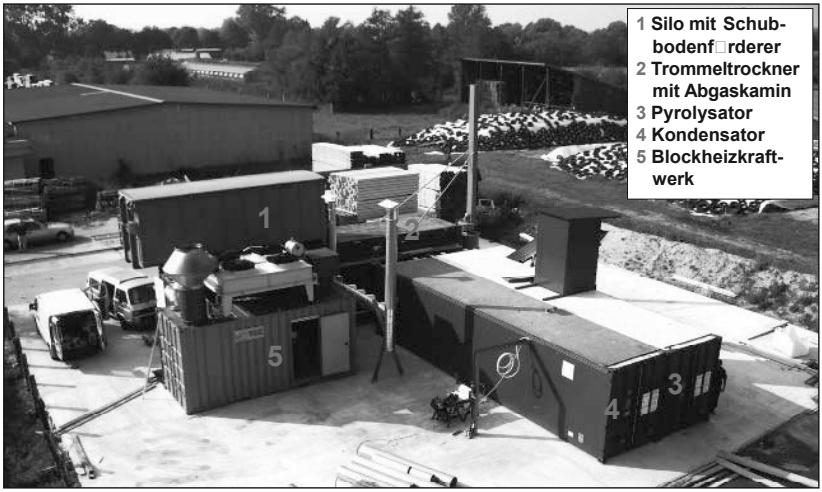


Abb. 15: Foto von PYTEC's BTO-Anlage bei Fa. Hagenah in Bülkau

6 Verwendung von Flash-Pyrolyseölen

6.1 Thermische Nutzung

Die Nutzung der Bio-Öle ist ein wichtiges Arbeitsgebiet, auf dem noch viele Möglichkeiten offen stehen. Die meisten Untersuchungen wurden mit der einfachen Verbrennung oder Co-Verbrennung in industriellen Heizkesseln vorgenommen. Hierbei spielt die Ölqualität keine wichtige Rolle. Ebenso verhält es sich bei Verwendung des Bio-Öls als Vergaserbrennstoff, wie es vom FZK im bioliq-Verfahren verfolgt wird. Höhere Qualitätsanforderungen an die Viskosität, Stabilität, Feststoffanteil etc. werden gestellt, wenn Turbinen oder Motoren zur Verbrennung zum Einsatz kommen.

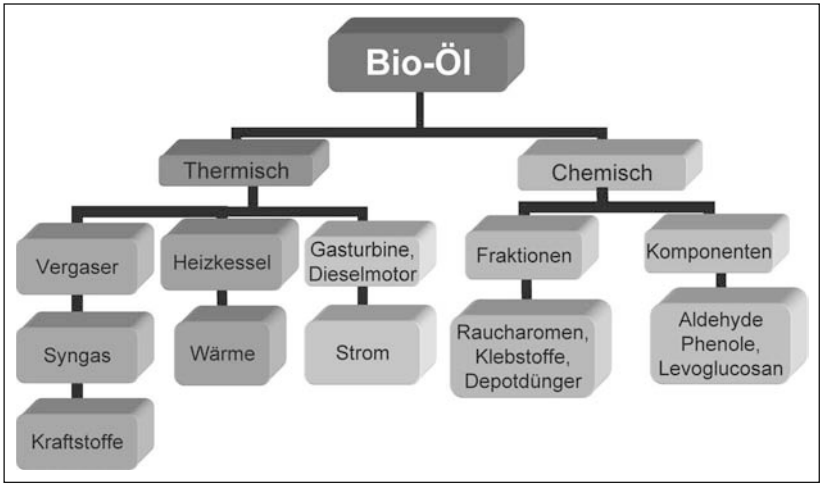


Abb. 16: Verwendungspfade von Flash-Pyrolyseölen

6.2 Chemische Nutzung

Die chemische Nutzung beschränkt sich überwiegend auf die Verwendung eines wässrigen Auszuges als Lebensmittelzusatzstoff im Bereich der flüssigen Raucharomen. In Europa laufen derzeit verschiedene Zulassungsverfahren der EU, um die Verwendung dieser Aromastoffe einheitlich EU-weit zu regeln. In diversen Forschungsvorhaben, die vorwiegend von der EU gefördert werden, bemüht man sich, die Palette der thermischen und chemischen Nutzungsalternativen zu erweitern. So gab es im 5. Rahmenprogramm das Projekt „Fertilizer" (FAIR-CT-98-4042) in dem die chemische Modifizierung von Bioölen zu Depotdüngemitteln durch Einlagerung von Stickstoff untersucht wurde. Im 6. Rahmenprogramm förderte die EU das Vorhaben „RENURESIN" (QLK5-CT-2002-01596), in dem die Verwendbarkeit von Bio-Öl und verschiedener Fraktionen für die Herstellung von Phenol-Formaldehyd Holzleimen erprobt wurde. Im laufenden 7. Rahmenprogramm beschäftigt sich beispielsweise ein integriertes Großprojekt (BIOCOUP) mit der Teilveredelung der Bio-Öle um sie durch Hydro-deoxygenierung (HDO) und Hydro-decarboxylierung (HDO) kompatibel für den Einsatz in Standard-Erdölraffinerien zu machen. Parallel dazu wird die Wertstoffgewinnung aus den Nebenströmen dieser Reaktionen untersucht.

7 Zusammenfassung

Die Produktionskapazitäten von Pyrolyseflüssigkeiten aus Biomasse (Bio-Öle) haben sich in den letzten Jahren stark erhöht, bedingt durch die Installation von neuen, größeren Anlagen, die vor allem aus Kanada stammen. Dort wurden auch zu Beginn der achtziger Jahre die ersten Versuche zur Flash-Pyrolyse vorgenommen, so dass in Kanada ein technologischer Vorsprung besteht. In Europa sind BTG in Holland sowie FZK und PYTEC in Deutschland mit der Flash-Pyrolyse beschäftigt.

Die großen Herausforderungen liegen noch in dem Bereich Dauerbetrieb und Bio-Öl Verwertung, da aufgrund seiner speziellen Eigenschaften herkömmliche Aggregate zur Verbrennung angepasst werden müssen. Es ist zu erwarten, dass mit den steigenden Erdölpreisen sich die wirtschaftlichen Aussichten weiter verbessern und die Entwicklungsdynamik auf dem Gebiet der Biomassepyrolyse zunimmt.

Literatur

[1] Morris, K.W., Fast pyrolysis of bagasse to produce BioOil fuel for power generation, *International Sugar Journal*, 103, 259, (2001).

[2] Ensyn, The conversion of wood and other biomass to bio-oil, June, 2001, 13 pp.

[3] Wagenaar, B.M., Prins, W. and Van Swaaij, W.P.M., Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: Modelling and experimental justification, *Chemical Engineering Science*, 49, 5109, (1994).

[4] Dahmen, N., Dinjus, E. and Henrich, E., Synthesis gas from biomass - Problems and solutions en route to technical realization, *Oil Gas-European Magazine*, 33, 31, (2007).

[5] Henrich, E. and Weirich, F., Pressurized entrained flow gasifiers for biomass, *Environmental Engineering Science*, 21, 53, (2004).

[6] Henrich, E., Burkle, S., Meza-Renken, Z.I. and Rumpel, S., Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 49, 221, (1999).

[7] Dahmen, N., Dinjus, E. and Henrich, E., Das Karlsruher bioliq-Verfahren - Stand und Entwicklung, Mobil mit Biomasse, Stuttgart, Mercedes-Benz Museum, 27. September 2006.

[8] Schöll, S., Klaubert, H. and Meier, D., Bio-oil from a new ablative pyrolyser, in: *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, Bridgwater, A.V., Boocock, D.G.B. (Eds.), CPL Press, Newbury, UK, 2006, p. 1372.

[9] Meier, D., Schöll, S., Klaubert, H. and Markgraf, J., Betriebsergebnisse der ersten BTO-Anlage zur ablativen Flash-Pyrolyse von Holz mit Energiegewinnung in einem BHKW, in: *DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen", 24. - 26. August 2006*, DGMK, Velen, 2006, p. 115.

Anschrift des Autors:
Dr. Dietrich Meier
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
Leuschnerstr. 91, 21031 Hamburg
d.meier@holz.uni-hamburg.de

Zusammenfassung der Studie Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produkt-verteilungen

Prof. F. Behrendt unter Mitwirkung von Y. Neubauer, K. Schulz-Tönnies, B. Wilmes und N. Zobel
Technische Universität Berlin

Die Begrenztheit der Reserven fossiler Primärenergieträger - und damit der daraus hergestellten flüssigen Sekundärenergieträger besonders für mobile Anwendungen – ist eine entscheidende Triebfeder für die Suche nach möglichen Alternativen. Zwei grundsätzliche Strategien für eine zumindest teilweise Substitution sind denkbar. Zum einen besteht die Möglichkeit zur Nutzung von Pflanzenteilen (z. B. Rapssamen für die Herstellung von Bio-Diesel oder Getreidekörnern für Bio- Ethanol), zum anderen gibt es die langfristig wohl sinnvollere Variante der Nutzung ganzer Pflanzen.

Hierbei sind zu unterscheiden der zweistufige Prozess einer Vergasung zu Synthese-Gas (CO/H_2) mit anschließender Fischer-Tropsch- oder Methanol-Synthese zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserwasserstoffe und die so genannte Direktverflüssigung von Biomasse, die zumindest prinzipiell in einem Einschritt-Verfahren ohne den Umweg über Synthese-Gas zu solchen Kraftstoffen führen soll. Die Bewertung dieses letztgenannten Verfahrens ist Gegenstand dieser Studie.

Ausgehend von einer Zusammenstellung der historischen Arbeiten zur Direktverflüssigung von Kohle und Biomasse werden in der vorliegenden Studie kurz theoretisch denkbare Reaktionspfade beschrieben. Einen breiten Raum nimmt eine Übersicht zu den in der Literatur beschriebenen experimentellen Untersuchungen zahlreicher Teilaspekte der Direktverflüssigung von Biomasse ein.

Es schließt sich eine Übersicht zu den in Deutschland derzeit bekannten Verfahren zur Direktverflüssigung an. Obwohl die Flash-Pyrolyse streng genommen nicht zu den Direktverflüssigungs-Verfahren dieser

Studie gehört, werden die zugehörigen Verfahren auch vorgestellt. Basierend auf diesen Unterlagen wird eine Handlungsempfehlung formuliert. Der Studie beigefügt ist ein umfangreiches Literaturverzeichnis.

Direktverflüssigung von Biomasse zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe geht methodisch auf ein fast hundert Jahre altes und gut bekanntes Verfahren zur Verflüssigung von Kohle unter erhöhtem Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre zurück. Die unverzichtbare Rolle des Wasserstoffs wird klar, wenn man die Überführung von Biomasse in flüssige Kohlenwasserstoffe chemisch betrachtet.

Getrocknetes Holz kann durch die Summenformel $CH_{1,4}O_{0,7}$, flüssiger Kraftstoff durch CH_2 beschrieben werden, so dass die chemische Basis und gleichzeitig technische Herausforderung des Prozesses durch die summarische Reaktionsgleichung

$$\mathbf{CH_{1,4}O_{0,7}} \rightarrow \mathbf{CH_2}$$

wiedergegeben wird. Die Anwesenheit von Wasserstoff dient somit formal einerseits der Anpassung des C/H-Verhältnisses des Holzes an das des flüssigen Kohlenwasserstoffs, andererseits dem Entfernen des Sauerstoffs als Wasser. Das eigentliche chemische Geschehen ist von erheblicher Komplexität, die durch solche Summenformeln nicht einmal ansatzweise wiedergegeben wird.

Schon während der ersten Ölkrise Mitte der 70er Jahre wurden verschiedene Ansätze zur Direktverflüssigung von Biomasse in umfangreichen Vergleichsstudien untersucht, aber letztendlich nicht weiter verfolgt. Dieses war nicht nur den, verglichen mit dem damaligen Ölpreis, zu hohen Verfahrenskosten geschuldet, sondern wurde letztendlich mit ungelösten verfahrenstechnischen Problemen begründet. Ein Kernpunkt der Kritik war das fehlende wissenschaftliche Verständnis des zugrunde liegenden Prozesses, das letztendlich zum Scheitern der früh gebauten großen Demonstrationsanlagen führte.

In der Zwischenzeit sind international zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, die zumindest Teilaspekte des Reaktionsgeschehens und ihre Abhängigkeit von Betriebsparametern erklären helfen.

Einige der gegenwärtig verfolgten Ansätze zur Direktverflüssigung von Biomasse in Deutschland beziehen sich direkt auf die Arbeiten zur Kohleverflüssigung und verwenden auch ähnliche Reaktionsbedingungen. Andere Verfahrensanbieter glauben durch eine geeignete Wahl

von Reaktionsbedingungen und/oder spezieller Katalysatoren den Prozess auch bei Normaldruck ohne Wasserstoff durchführen zu können.

Die Mehrheit der gegenwärtig in Deutschland betriebenen Verfahrensentwicklungen zur Direktverflüssigung von Biomasse treten in die Fußstapfen ihrer gescheiterten Vorgänger. Es werden zum Teil abenteuerliche Annahmen zum Reaktionsgeschehen getroffen, die einer chemisch fundierten Überprüfung nicht standhalten. Die oben angegebene summarische Reaktionsgleichung wird z. T. unreflektiert als Grundlage der Verfahrensentwicklung übernommen. Ein weiteres Versäumnis bei den gegenwärtigen Verfahren in Deutschland ist die fehlende systematische wissenschaftliche Untersuchung der postulierten Verfahrensschritte sowie einer realistischen Produktanalyse im Hinblick auf eine vollständige Erfüllung der einschlägigen Kraftstoffnormen.

Eine weitere Gruppe von Verfahrensanbietern konzentriert sich auf die thermische Umwandlung von Altkunststoffen in flüssige Kohlenwasserstoffe. Diese Ansätze haben kein sehr hohes Innovationsniveau, bieten aber eine vergleichsweise hohe Realisierungswahrscheinlichkeit. Die Verfahrens- bzw. Produktkosten bedürfen aufgrund der Erfahrung mit solchen Ansätzen in der Vergangenheit einer sorgfältigen Betrachtung.

Sie können die gesamte Studie im Literaturbereich der FNR-Website oder unter http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_253studie_zur_direktverfluessigung_final_komprimiert.pdf herunterladen

Anschrift des Autors:
Professor Dr. Frank Behrendt
Technische Universität Berlin
Fakultät III – Institut für Energietechnik
Marchstr. 18, 10587 Berlin
Frank.Behrendt@tu-berlin.de

Mechanismen und Reaktionen bei der Pyrolyse von Biomasse

Zwischenergebnisse aus einem Forschungsprojekt der TU Bergakademie Freiberg

Dipl.-Ing. D. Reichel, S. Krzack, B. Meyer
Technische Universität Bergakademie Freiberg

1 Motivation und Projektziele

Die Pyrolyse ist ein Schlüsselprozess bei der stofflichen und energetischen Nutzung von Biomasse. Sie spielt einerseits als Einzelverfahren zur Teer/Öl- und Kokserzeugung bzw. zur thermochemischen Biomasseaufbereitung sowie andererseits auch als Teilschritt von Vergasungs- und Verbrennungsprozessen eine zentrale Rolle. Die Biomassepyrolyse wird infolge der komplexen Natur ihrer Zersetzungsmechanismen durch eine Vielzahl von verfahrenstechnischen und rohstofflichen Parametern beeinflusst. Grundvoraussetzung für die Implementierung des Pyrolyseprozesses in Modelle zur Biomassekonversion sowie zur detaillierten stofflichen und energetischen Bilanzierung und Bewertung derartiger Prozesse sind konsistente Datensätze zu Pyrolyseproduktverteilung und -zusammensetzung. In der Literatur existieren zwar Daten zu Pyrolyseproduktverteilungen von verschiedensten Biomassen, jedoch sind infolge unterschiedlicher Forschungsinteressen selten alle Pyrolyseprodukte mengenmäßig erfasst und hinsichtlich ihrer Elementarzusammensetzung charakterisiert. Hinzu kommt, dass in den Untersuchungen in der Regel nur ein Reaktortyp betrachtet wird und dadurch die variierten Parameterbereiche der Versuche begrenzt sind. Aufgrund des großen Einflusses des Reaktorprinzips ist deshalb selten eine Vergleichbarkeit von Daten verschiedener Literaturquellen gegeben.

Im Rahmen eines von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. geförderten Projektes geht es daher um die „Ermittlung konsistenter Stoffdaten für die Biomassepyrolyse im Hinblick auf die Validierung, Auslegung und den Betrieb labor-, kleintechnischer und technischer BtL-Vergasungsan-

lagen". Bestandteil des o. g. Projektes ist es, eine Versuchsanlage zur Pyrolyse von Biomassen für technisch relevante Bedingungen zu konstruieren und zu errichten, die eine hinreichend genaue Bilanzierung des Pyrolyseprozesses zulässt und bei der eine annähernd vollständige Rückgewinnung der einzelnen Produkte (Koks, Öl, Gas) für Analysenzwecke gegeben ist. Für ein breites Spektrum an Biomassen sollen Pyrolysebilanzen in Abhängigkeit der Prozessparameter Temperatur (bis 800 °C), Druck (bis 30 bar), Aufheizgeschwindigkeit (1…500 K/min) und Gasatmosphäre (inert, reaktiv) untersucht werden. Der Einfluss verschiedener Vorbehandlungsschritte (Trocknung, Mahlung, Silierung, Pelletierung) sowie der Einsatz von Biomassemischungen werden ebenfalls berücksichtigt. Die Auswahl relevanter Biomassen für technische Prozesse erfolgt in Zusammenarbeit mit der Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft. Es werden Weizenstroh, Waldrestholz, Kurzumtriebsholz, aber auch Ganzpflanzengetreide sowie Mais-, Gras- und Ganzpflanzensilage untersucht.

Aus den Daten der Pyrolysebilanzierung sind mit Hilfe von thermodynamischer Simulationssoftware Prozessmodelle zu erstellen. Diese Modelle sollen die Einbindung des Pyrolyseprozesses als Teilschritt in die thermodynamische Berechnung von Vergasungsanlagen ermöglichen. Die Abbildung des Pyrolyseprozesses erfolgt dadurch, dass eine Datenbank hinterlegt wird, die das entsprechende Produktspektrum in Abhängigkeit von Einsatzstoff und Prozessbedingungen erzeugt. Es wird ein Modell zur Beschreibung der Bruttoreaktionen der Pyrolyse angewendet. Dies ist insofern sinnvoll, da bisher kein Modell für die Biomassepyrolyse existiert, bei dem der Prozess durch Einzelreaktionen zur Bildung der Produkte vollständig beschrieben werden kann. Mit den implementierten Versuchsdaten kann ein breiter Bereich an Pyrolysebedingungen nachgebildet werden. Dies gewährleistet die Anwendung des Modells für die Modellierung unterschiedlicher Reaktortypen. Da neben verschiedenen Biomassen auch die einzelnen Stoffgruppen (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) betrachtet werden, wird versucht, entsprechende Korrelationen zwischen den Stoffgruppen der Biomasse und den resultierenden Produkten zu ermitteln. Somit wäre die Pyrolysemodellierung nicht nur für die im Versuchsprogramm enthaltenen Einsatzstoffe möglich, sondern auch für weitere Biomassen, bei denen die Stoffgruppenzusammensetzung bekannt ist.

Im Ergebnis des Forschungsvorhabens werden eine umfangreiche Datensammlung für die Pyrolyse von Biomassen und entsprechende Modellierungswerkzeuge zur Verfügung stehen, die die Entwicklung, die Auslegung

und die Betriebsoptimierung von Pyrolyse-, Vergasungs- und Verbrennungsanlagen für Biomasse signifikant unterstützen.

2 Pyrolysemechanismus und -modellierung

Bei der pyrolytischen Zersetzung von Biomasse laufen eine Reihe chemischer Reaktionen ab, die von sehr komplexer Natur sind. Im Wesentlichen werden die makromolekularen Ketten der Komponenten Hemicellulose, Cellulose und Lignin in eine Vielzahl kleinerer Moleküle depolymerisiert. Die Zufuhr von thermischer Energie aktiviert die Bindungen der einzelnen Komponenten. Abhängig von der Höhe der Temperatur und damit auch der Aktivierungsenergie werden die Bindungen vornehmlich an den Stellen der Makromoleküle mit geringerer Bindungsenergie aufgespalten. Ein Schema der Abbauwege von Cellulose als einem der Hauptbestandteile von Biomasse ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Cellulose wird dabei zunächst in eine aktivierte Form überführt und im Weiteren über zwei verschiedene Reaktionswege, der Dehydratation (Bildung von Anhydrocellulose) und der Depolymerisation (Bildung von Levoglucosan) zersetzt.

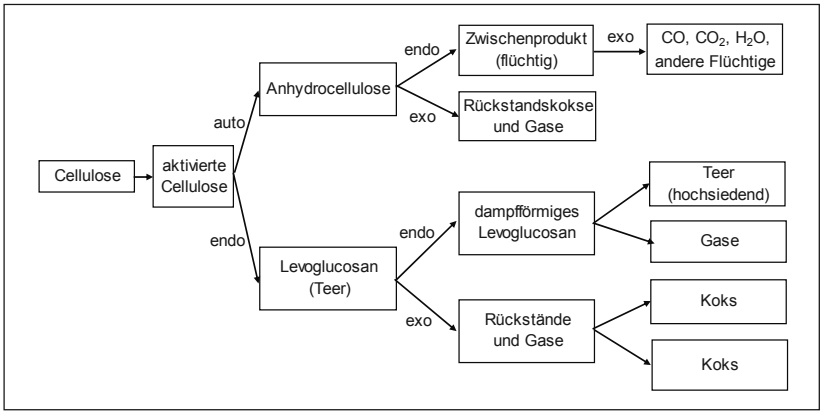


Abb. 1: Schema der Abbauwege bei der Cellulosepyrolyse nach [1]

Bei niedrigen Temperaturen werden zunächst Wasserstoffbrückenbindungen aufgespalten und nicht kovalent gebundene Molekülanteile verdampft. Es kommt unter Freisetzung von CO_2 und H_2O zur Tieftempe-

ratur-Vernetzung. Der Aufbruch der schwächsten Bindungen führt dann zur Bildung von sehr reaktiven Fragmenten, die durch Wasserstoff aus den Hydroaromaten und Aromaten abgesättigt werden und zur Teerbildung führen. Durch die Zerstörung von funktionellen Gruppen werden CO_2, niedermolekulare Aliphaten, teilweise CH_4 und H_2O gebildet. Bei höheren Temperaturen kommt es dann zusätzlich zur Bildung von CH_4 aus Methylgruppen, von CO aus Etherbrücken und von H_2 durch Ringkondensation. HCN kann aus ringförmig gebundenem Stickstoff entstehen.

Bei der Modellierung thermochemischer Umwandlungsprozesse von festen Stoffen gibt es bereits eine Vielzahl von Untersuchungen, die ausgehend von kinetischen Parametern und unter Berücksichtigung von Stoff- und Wärmetransportprozessen den Abbau von Einzelpartikeln beschreiben. Für chemisch homogene und relativ einfach aufgebaute Stoffe findet man Modelle, die die chemisch-physikalischen Vorgänge beim Abbauprozess sehr genau beschreiben. Im Gegensatz dazu lässt sich der Abbau makromolekularer Stoffe wie z. B. Biomasse nur unzureichend beschreiben. Dies ist insbesondere auf die mangelnde Kenntnis der kinetischen Parameter zurückzuführen. Aufgrund des makromolekularen Aufbaus und des daraus resultierenden komplizierten Abbaumechanismus ist die Ermittlung kinetischer Parameter äußerst schwierig und in Abhängigkeit von den Versuchsparametern nur eingeschränkt übertragbar. In der Literatur sind verschiedene Modelle zur Pyrolyse einzelner Holzpartikel zu finden [1, 3, 4, 5]. Die Anwendung auf Partikelschüttungen und die Berücksichtigung der auftretenden Wechselwirkungen wurden nicht untersucht. Somit war eine zufriedenstellende Beschreibung des Pyrolyseverhaltens unter technisch relevanten Pyrolysebedingungen bisher noch nicht möglich.

3 Charakterisierung der eingesetzten Rohstoffe

Für die Pyrolyseuntersuchungen wurde in einem ersten Schritt Weizenstroh mit deutschlandtypischer Zusammensetzung verwendet. Die Proben stammen von der Firma PTG Flurstedt (Apolda, Thüringen). Es wurden zwei verschiedene Chargen untersucht, die nachfolgend als gelbes und graues Weizenstroh (WS) bezeichnet werden. Letzteres ist durch eine

längere Feldliegezeit gekennzeichnet. Die Rohstoffanalyse erfolgte nach den gültigen DIN-Normen.

Die Ergebnisse der Immediatanalyse liegen für beide Rohstoffe in der gleichen Größenordnung (Tabelle 1). Ähnliches gilt für Brennwert/Heizwert der Proben.

Tab. 1: Immediatanalyse sowie Brenn- und Heizwert von Weizenstroh (WS)

	Wasser	Asche[a]	Flüchtige	Fixer C	Brennwert	Heizwert
	in Ma.-%	in Ma.-% (wf)			in kJ/kg (wf)	
WS, gelb	5,35	6,60	74,83	18,57	18,31	16,99
WS, grau	7,26	6,63	74,52	18,85	18,58	17,34

[a] nach Veraschung bei 550 °C

Auch hinsichtlich der Zusammensetzung der Hauptelemente (C, H, O, N, S) (Tabelle 2) ergeben sich nur geringfügige Unterschiede zwischen gelbem und grauem Weizenstroh.

Anders sieht dies bei Kalium und Chlor aus. Deren Gehalte verringern sich bei grauem Stroh im Vergleich zum gelben deutlich, was auf die längere Feldliegezeit des grauen Weizenstrohs und den damit verbundenen Auswaschprozess (durch Niederschlag) einzelner Verbindungen zurückzuführen ist.

Tab. 2: Elementarzusammensetzung von Weizenstroh (WS)

in Ma.-% (wf)	C	H	N	Sges	SA	SC	O	Cl[a]	K[a]
WS, gelb	46,39	6,02	0,77	0,30	0,11	0,19	40,03	0,221	1,42
WS, grau	47,19	5,65	0,72	0,20	0,04	0,16	39,65	0,099	0,88

[a] Werte aus Ascheanalyse (RFA) umgerechnet auf Ausgangsbiomasse

Die Hauptaschebestandteile der Biomassen sind Si, K, Ca und Mg. Weiterhin kommen Elemente im Spurenbereich wie z. B. Cl, S, P, Fe, Al und Na vor. Aschebildner sind in Biomassen organisch und in Form von Oxiden, Silikaten, Carbonaten, Phosphaten, Sulfaten und Chloriden gebunden. Diese Mineralien können thermochemische Konversionsprozesse von Biomassen katalytisch beeinflussen. Nach Shafizadeh et al. [6] werden bei Anwesenheit anorganischer Salze die Teerbildung unterdrückt und sekundäre Koksbildungsreaktionen begünstigt. Auch Raveendran et

al. [7] und Di Blasi et al. [8] konnten mit ihren Untersuchungen eine Beeinflussung der Pyrolyseproduktverteilung und der Produkteigenschaften infolge unterschiedlicher Mineraliengehalte der Biomassen feststellen. Weiterhin ist bekannt, dass mineralische Bestandteile die Zersetzungsreaktionen der Cellulose beeinflussen. Jensen et al. [9] schlussfolgerten aus ihren Untersuchungen, dass in der Biomasse vorhandene Mineralien die Vernetzung der Biopolymere Cellulose, Hemicellulose und Lignin beeinflussen.

Um Veränderungen der Gehalte der anderen Aschehauptelemente zwischen den beiden Strohqualitäten feststellen zu können, die nicht auf das Auswaschen von Kalium und Chlor zurückgeführt werden können, sind in Tabelle 3 die Hauptelemente der Aschen zusammengestellt, wobei Kalium und Chlor herausgerechnet wurden. Auffällig sind die Verdopplung des Phosphorgehaltes und die deutliche Abnahme des Schwefelgehaltes beim grauen im Vergleich zum gelben Weizenstroh, sowie der erhöhte Eisenanteil. Der Gehalt an Silizium variiert zwischen den betrachteten Strohqualitäten kaum, obwohl i. d. R. ein höherer Anteil bei grauem Stroh erwartet wird, der infolge der längeren Feldliegezeit auf die stärkere Verunreinigung mit Erde und Sand zurückgeführt wird. Gegebenenfalls ist die Mineralstoffzusammensetzung des Strohs an die Qualität des Bodens gebunden.

Tab. 3: Aschezusammensetzung (Hauptelemente ohne K, Cl[1]) von Weizenstroh (WS)

in Ma.-% (wf)	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	CaO	Fe_2O_3
WS, gelb	0,48	6,84	0,64	71,69	1,79	4,35	13,54	0,23
WS, grau	n.n.[a]	6,66	0,81	71,63	3,73	2,29	14,00	0,53

[a] nicht nachweisbar

Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchungen (TG, DTG, DTA[2]) der Weizenstrohproben (Partikelgröße < 0,2 mm) unter Heliumatmosphäre. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/min und die Endtemperatur 1.000 °C.

[1] Gehalt an Kalium und Chlor auf Null gesetzt

[2] TG…Thermogravimetrie; DTG…Differenzthermogravimetrie; DTA…Differentialthermoanalyse

Bei den DTG-Kurven zeigt sich eine Verschiebung der maximalen Massenänderungsgeschwindigkeit von 320 °C für graues Weizenstroh auf 300 °C für gelbes Weizenstroh. Dieser Trend wird in der Literatur bestätigt [8, 9]. Weiterhin wird über die Trennung der Peaks für die Cellulose- und Hemicellulosezersetzung bei gewaschenem Weizenstroh [9] und einer deutlich höheren maximalen Massenänderungsgeschwindigkeit bei nicht demineralisiertem Weizenstroh [8] berichtet. Diese Ergebnisse können bei den durchgeführten Untersuchungen nicht bestätigt werden, was möglicherweise daran liegt, dass bei den genannten Referenzen die Demineralisierung des Weizenstrohs über Waschen mit Salzsäure [7] bzw. destilliertem Wasser [8] erfolgte und nicht über längere Feldliegezeiten.

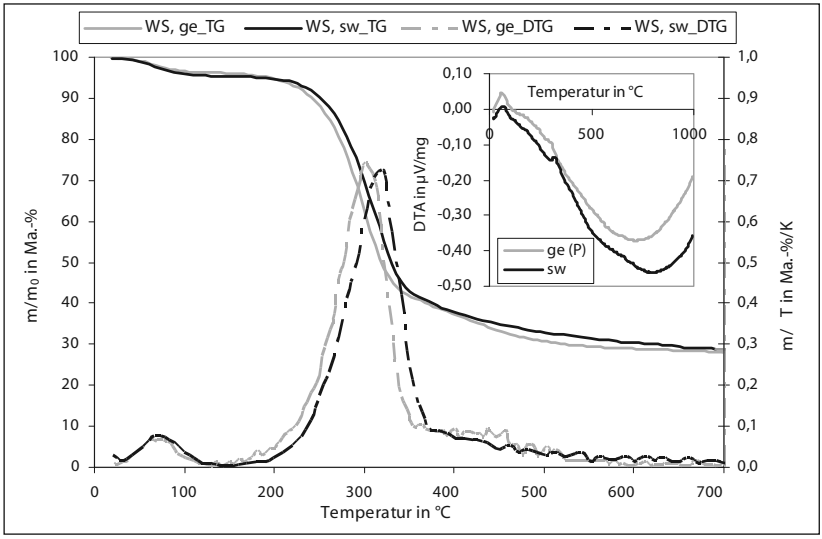


Abb. 2: TG- und DTG-Kurven[3] des verwendeten Weizenstrohs (WS)

Aus den Daten der DTA lassen sich qualitative Aussagen zur Wärmetönung der einzelnen Reaktionsschritte treffen. Die Ergebnisse sind jedoch überlagert von den temperatur- und strukturbedingten Veränderungen der Wärmekapazität der Proben. Der erste kleine endotherme Peak ist auf die Wasserverdampfung zurückzuführen. Bei ca. 320 °C ist

[3] Gerät: Netzsch-Thermowaage STA 409

ein gering ausgeprägter endothermer Effekt zu erkennen, der mit der maximalen Massenänderungsgeschwindigkeit zusammenfällt. Für graues Weizenstroh ist dieser auffälliger.

4 Durchführung der Pyrolyseuntersuchungen

Für die Pyrolysevoruntersuchungen wurde eine Laborapparatur, bestehend aus Reaktor und Ofen (1,15 kW) mit Regler entsprechend Abbildung 3 verwendet. Der Reaktor weist einen Innendurchmesser von ca. 12 mm und eine Höhe von 65 mm auf. Daraus ergibt sich eine sehr geringe Probemenge von ca. 2,5 bis 5 g je nach Dichte und eingesetzter Korngröße des Ausgangsstoffes. Die geringe Probemenge besitzt den Vorteil, dass auch bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten Temperaturgradienten in der Probe minimiert werden. Zum Auffangen flüchtiger Bestandteile wird am unteren Ende des Reaktors ein Gasbag angebracht.

Das verwendete Weizenstroh wurde für die Untersuchungen auf eine Halmlänge von ca. 15 mm zerkleinert und beim Einbringen in den Reaktor manuell verdichtet (Probe: 2,5 g). Zur Inertisierung des Reaktionsraumes, wurde der Reaktor anschließend 20 min mit Argon gespült.

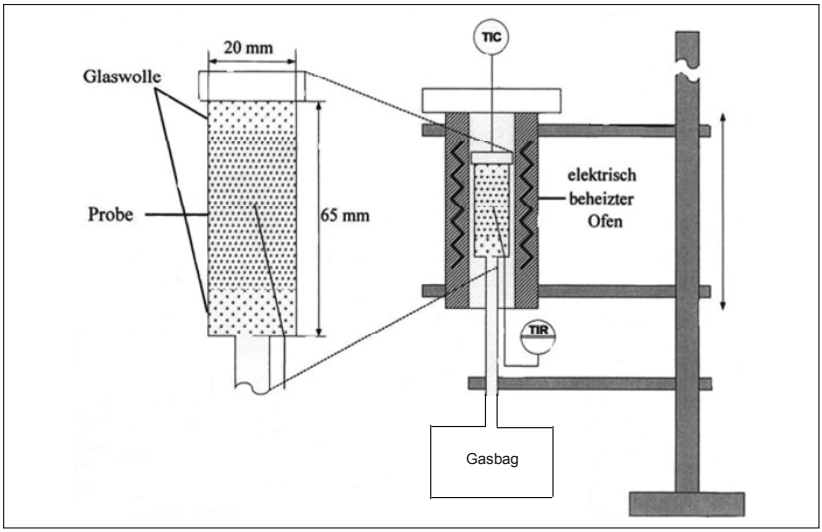


Abb. 3: Schematische Darstellung der Laborpyrolyseapparatur für die Vorversuche

Die Weizenstrohpyrolyse wurde bei Temperaturen von 400, 500 und 600 °C untersucht, wobei der vorgeheizte Ofen über den Reaktor geschoben wurde (Schnellaufheizung). Dabei ergeben sich Aufheizgeschwindigkeiten der Probe von ca. 100 K/min. Für die Pyrolyseendtemperatur von 500 °C wurde außerdem der Einfluss geringerer Aufheizgeschwindigkeiten (5 und 10 K/min) untersucht, wobei Ofen und Reaktor (Probe) simultan aufgeheizt wurden. Der Versuch ist beendet, wenn die gewünschte Endtemperatur (Reaktorthermoelement) erreicht wurde. Für jede Parameterkombination wurden drei Versuche durchgeführt und Mischproben der Produkte Koks und Kondensat hergestellt, um ausreichende Produktmengen für die Analysen zur Verfügung stellen zu können.

Die im Rahmen der experimentellen Untersuchungen gewonnenen Pyrolyseprodukte Koks, Gas und Kondensat wurden hinsichtlich Zusammensetzung und Brennwert/Heizwert charakterisiert. Folgende Analysen wurden durchgeführt:

- Pyrolysegas: Gaszusammensetzung mittels Gaschromatographie (*GC-Modell: Quad Series Micro GC, Hewlett Packard, USA)*
  Heizwertberechnung über die Mischungsregel aus der Gaszusammensetzung und den Heizwerten der Gasbestandteile
- Koks: Elementaranalyse, Brennwert/Heizwert nach DIN 51 900-3 (Mischprobe aus drei Pyrolyseversuchen)
- Kondensat: Elementaranalyse (Mischprobe aus drei Pyrolyseversuchen), *Bestimmung von Brennwert und Wassergehalt der Probe aufgrund der geringen Mengen nicht möglich*

Um den Pyrolyseprozess bilanzieren zu können, werden im Weiteren folgende Annahmen getroffen:

- Der bei den Versuchen aufgetretene Bilanzfehler (3 bis 10 Ma.-%) wird dem Kondensat zugerechnet, da die Mengen an Koks und Gas hinreichend genau bestimmbar sind.
- Das Pyrolysegas wird im Analysenzustand (bei der jeweiligen Raumtemperatur) als wasserdampfgesättigt betrachtet.
- Es wird festgelegt, dass Feuchte der Ausgangsbiomasse abzüglich der Wassermenge im Pyrolysegas vollständig ins Kondensat übergeht und der Koks somit wasserfrei vorliegt.
- Die Elementarzusammensetzung des Kondensats (Pyrolyseöl + Zersetzungswasser + Gutfeuchte) wird aus der Differenz der Elementebilanzen zwischen der Biomasse und den Produkten Koks und Pyrolysegas berechnet.
- Die Berechnung des Brennwerts erfolgt über die Näherungsgleichung nach *Grummel und Davis* [10] aus der berechneten Elementarzusammensetzung:
  $H_O = 4{,}187 \bullet (3{,}635 \bullet H + 235{,}9) \bullet [C/3 + H - (O - S)/8]$ in kJ/kg
- Die gesamte Brennstoffasche verbleibt im Koks, da bis zu einer Temperatur von 600 °C kaum mit einer Verflüchtigung von Aschebestandteilen zu rechnen ist.

5 Ergebnisse der Pyrolysebilanzierung

Nachfolgend werden die Einflüsse von Pyrolyseendtemperatur, Aufheizgeschwindigkeit und Strohqualität (Mineralienzusammensetzung) auf die Pyrolyseproduktverteilung sowie auf Zusammensetzung und Energieinhalt von Koks, Kondensat und Gas betrachtet. Als Kondensat wird dabei die Mischung aus Pyrolyseöl und Wasser (Zersetzungswasser + Gutfeuchte) bezeichnet.

Produktverteilung
Die Produktverteilung und –zusammensetzung bei der Pyrolyse von Biomassen ist in hohem Maß von den Prozessbedingungen und der Zusammensetzung der Rohstoffe abhängig. Je nach gewünschtem Zielprodukt (z. B. Pyrolyseöl) kann durch Einstellung der Prozessbedingungen ein Ausbeutemaximum erzielt werden. Außerdem können über die Wahl der Pyrolysebedingungen die Produkteigenschaften gezielt beeinflusst werden.

Die Pyrolyse von Weizenstroh ergibt im untersuchten Parameterbereich die folgenden Produktausbeuten:

- Kondensat (Pyrolyseöl+Zersetzungswasser): 50…59 Ma.-% (waf)
- Koks: 23…34 Ma.-% (waf)
- Gas: 16…22 Ma.-% (waf)

Die relative Standardabweichung bei der Dreifachbestimmung für die einzelnen Versuchspunkte liegt für alle Produkte zwischen 0,4 und 6,7 %.

In Abbildung 4 sind die Produktverteilungen für die Weizenstrohpyrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur (400, 500, 600 °C) und der Aufheizgeschwindigkeit (5, 10, 100 K/min) dargestellt. Es sind die bekannten Trends für die einzelnen Pyrolyseprodukte erkennbar. Die Gasausbeute steigt mit höheren Temperaturen, während die Koksausbeute abnimmt und die Ausbeute an Pyrolysekondensat ein Maximum bei 500 °C aufweist. Literaturangaben zufolge liegen die Maxima für die Ölausbeuten je nach Biomasse im Bereich zwischen 500 und 600 °C. Die Ausbeute an Koks verändert sich oberhalb 500 °C nur geringfügig, weil die schwerer flüchtigen Bestandteile bis zu diesen Temperaturen weitestgehend entbunden sind (s. a. Ergebnisse der TGA).

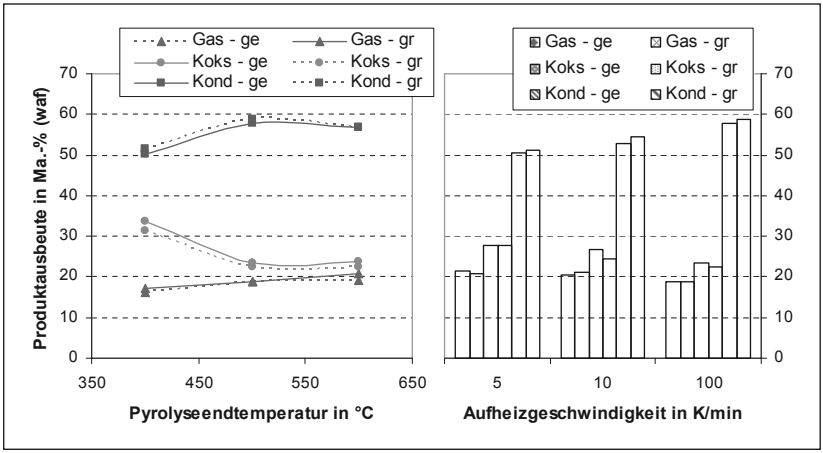


Abb. 4: Produktverteilung in Abhängigkeit von der Endtemperatur bei der Pyrolyse von Weizenstroh (ge: WS, gelb; gr: WS, grau)

Steigende Aufheizgeschwindigkeiten führen zu einer Erhöhung der Flüssigproduktausbeute zu Ungunsten der Ausbeuten an Koks und Pyrolysegas. Gründe hierfür sind in der Begünstigung bzw. Hemmung verschiedener Zersetzungsreaktionen zu suchen. Höhere Aufheizgeschwindigkeiten begünstigen die Depolymerisationsreaktionen der Cellulose sowie die Entbindung von Flüchtigen, während die Dehydratation zu Anhydrocellulose und die Koksbildungsreaktionen gehemmt ablaufen [11]. Die Ursache ist in der Unterdrückung von Sekundärreaktionen durch kurze Verweilzeiten der flüchtigen Produkte zu finden.

Beim Vergleich der beiden Weizenstrohqualitäten fällt auf, dass das graue Weizenstroh höhere Ausbeuten an Flüssigprodukt zu Ungunsten der Koksausbeute liefert. Ähnliche Aussagen werden für demineralisierte Biomasse in [8] und für Braunkohlen in [12] getroffen. Steigende Aufheizgeschwindigkeiten führen zudem dazu, dass sich die Differenzen der Flüssigprodukt- und Koksausbeuten zwischen den beiden Weizenstrohqualitäten vergrößern. Die Gasausbeute wird im untersuchten Parameterbereich durch den unterschiedlichen Mineraliengehalt kaum beeinflusst.

Pyrolysegaszusammensetzung

Abbildung 5 zeigt die Pyrolysegaszusammensetzung sowie die Ausbeute der einzelnen Gaskomponenten in Abhängigkeit von der Pyrolyseen-

dtemperatur. Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (ca. 77–98 Vol.-%) als Primärprodukte der Pyrolyse stellen die Hauptkomponenten im Gas dar. Ihre Entstehung ist auf Decarbonylierungs- und Decarboxylierungsreaktionen der Biomasse zurückzuführen. Weiterhin sind Methan, Wasserstoff und andere niedermolekulare Kohlenwasserstoffe (C_2 bis C_4) sowie Spuren schwefelhaltiger Komponenten (COS, H_2S) enthalten. Bei steigender Pyrolysetemperatur nehmen die Volumenanteile an Wasserstoff und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen zu. Der Grund hierfür liegt im Fortschreiten der pyrolytischen Zersetzung des Feststoffes (Methylgruppenspaltung, Ringkondensation) und oberhalb von 500 °C zusätzlich in den einsetzenden Sekundärreaktionen (Crackreaktionen) der flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Die Gasausbeute nimmt im betrachteten Temperaturbereich erwartungsgemäß zu (Ausnahme: CO).

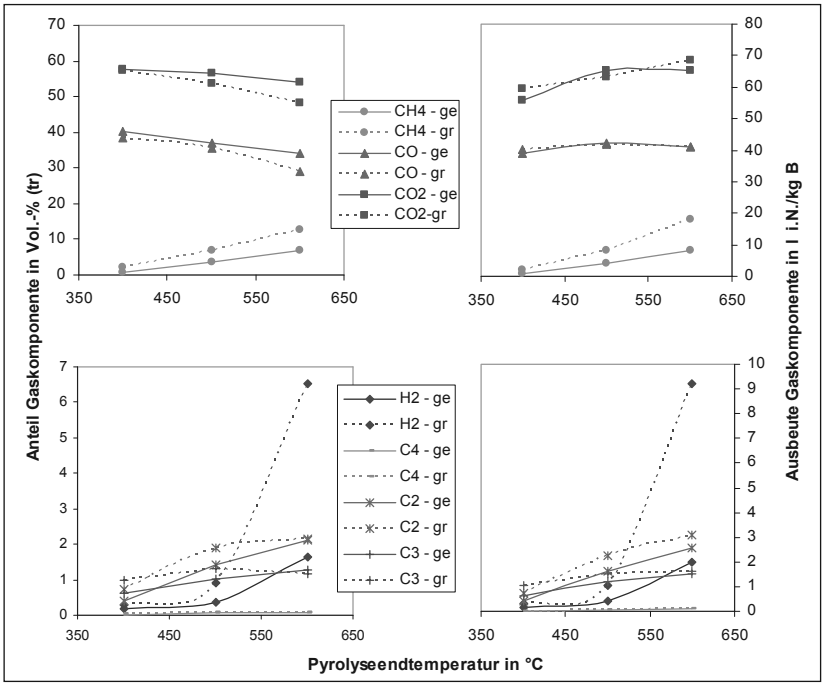


Abb. 5: Gaszusammensetzung und Ausbeute der Pyrolysegaskomponenten in Abhängigkeit von der Pyrolyseendtemperatur (ge: WS, gelb; gr: WS, grau)

Beim Vergleich der beiden Strohqualitäten wird deutlich, dass graues Stroh tendenziell geringere Gehalte an CO und CO_2 sowie höhere Anteile an Wasserstoff und niedermolekularen Kohlenwasserstoffen einschließlich Methan im Pyrolysegas aufweist. Dieser Einfluss verstärkt sich bei zunehmender Pyrolyseendtemperatur mit Ausnahme der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe. Die wesentlich stärkere Bildung von Wasserstoff und Methan im Temperaturbereich ab 500 °C bei grauem Stroh und der gleichzeitig abflachende Verlauf der C_2- bis C_4-Kohlenwasserstoffe deuten darauf hin, dass Kalium die Crackreaktionen dieser Komponenten katalytisch unterstützt. In der Literatur hingegen wurden bezüglich CO, CO_2, CH_4 und H_2 geringere Anteile dieser Komponenten im Pyrolysegas des demineralisierten Weizenstrohs im Vergleich zum unbehandelten festgestellt [9]. Dies wird u. a. auf die katalytische Wirkung des Kaliums auf die heterogene Wassergasreaktion zurückgeführt, bei der sich der Kohlenstoff des Kokses mit Wasser zu CO und H_2 umsetzt.

H/C- und O/C-Atomverhältnisse der Pyrolyseprodukte

Die Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in den Pyrolyseprodukten sind für ihre Weiterverwendung von größter Bedeutung. Sauerstoff als heizwertmindernde bzw. C- und H-bindende Komponente ist in den Produkten Koks und besonders Pyrolyseöl nicht erwünscht. Daher erscheint es sinnvoll, die Prozessbedingungen nicht nur hinsichtlich des Ausbeutemaximums zu wählen sondern auch im Hinblick auf eine günstige Elementeverteilung.

Abbildung 6 zeigt die H/C- und O/C-Verhältnisse der Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von den untersuchten Prozessparametern. Mit steigender Pyrolysetemperatur fällt das H/C-Verhältnis im Koks, während es im Gas ansteigt und im Kondensat ein Minimum bei 500 °C durchläuft. Dabei weisen alle Produkte des grauen gegenüber denen des gelben Weizenstrohs ein höheres H/C-Verhältnis auf. Die Unterschiede zwischen den beiden Strohqualitäten nehmen mit steigender Pyrolyseendtemperatur zu.

Das O/C-Verhältnis von Gas und Koks fällt mit steigender Pyrolyseendtemperatur, während beim Kondensat ein Minimum durchlaufen wird. Das graue Weizenstroh zeigt geringere Werte bei Koks und Gas. Beim Kondensat treten nur geringfügige Unterschiede auf.

Steigende Aufheizgeschwindigkeiten führen, insbesondere bei grauem Weizenstroh, zur Abnahme der H/C- und O/C-Verhältnisse im Kon-

densat. Verglichen mit der Ausgangsbiomasse besitzt das Kondensat ein etwa doppelt so hohes H/C- und O/C-Verhältnis.

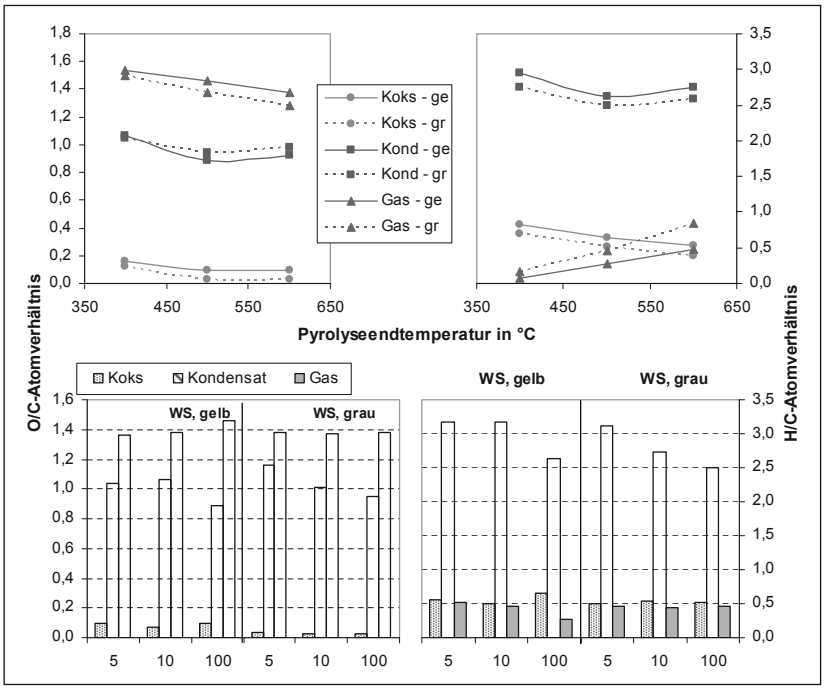


Abb. 6: O/C- und H/C-Atomverhältnis der Pyrolyseprodukte von Weizenstroh in Abhängigkeit von Pyrolyseendtemperatur und Aufheizgeschwindigkeit

Die Verteilung des in der Biomasse gebundenen Sauerstoffs und Kohlenstoffs auf die Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen zeigt Abbildung 7. Im untersuchten Parameterbereich werden 37–48 % des Kohlenstoffs und 61–70 % des Sauerstoffs im Kondensat gebunden, d. h. es kommt zu einer Anreicherung von Sauerstoff im Kondensat und im Gas (in Form von CO_2). Kohlenstoff wird hingegen im Koks angereichert.

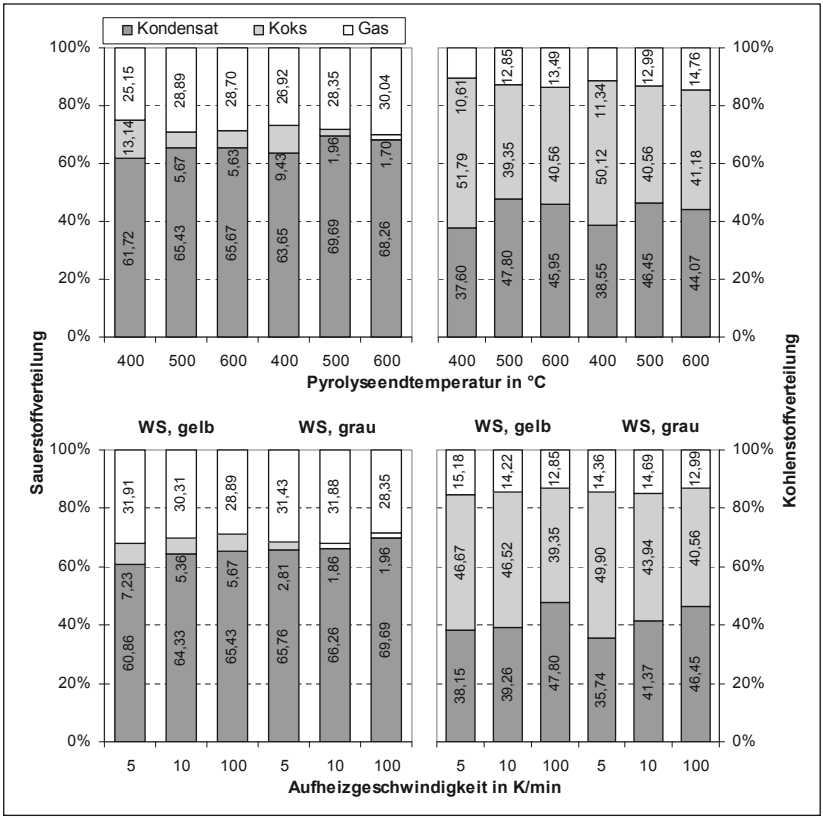


Abb. 7: Prozentuale Verteilung des Kohlen- und Sauerstoffes der Ausgangsbiomasse auf die Pyrolyseprodukte in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen (Bezugszustand: waf)

Mit steigender Pyrolysetemperatur werden weniger Kohlenstoff und Sauerstoff im Koks und mehr im Gas gebunden. Für Kondensat ergibt sich der charakteristische Verlauf mit einem Maximum bei 500 °C. Bei steigender Aufheizgeschwindigkeit werden tendenziell mehr Kohlenstoff und Sauerstoff im Kondensat gebunden, während die Werte für Kohlenstoff im Koks abnehmen. Beim Vergleich der beiden Strohqualitäten lässt sich feststellen, dass ein höherer Anteil des Sauerstoffs (2–5 %) und auch

des Kohlenstoffs (1–3 %) im Kondensat des grauen Weizenstrohs gebunden wird.

Die Verteilung der Hauptelemente der Biomasse und die Aufteilung auf die Pyrolyseprodukte (Koks, Kondensat und Gas) kann anschaulich als Summenformel der Art $C_XH_YO_ZN_US_V$ dargestellt werden. Nachfolgend sind die Reaktionsgleichungen (Summenformeln) der Biomassepyrolyse für die untersuchten Rohstoffe und Prozessbedingungen dargestellt. Die Angaben beziehen sich auf den wasser- und aschefreien Zustand.

Biomasse		Pyrolyseöl + Zersetzungs-wasser	+	Gas	+	Koks	
	100 K/min						
Weizenstroh, gelb $CH_{1,55}O_{0,65}N_{0,014}S_{0,0015}$		$CH_{3,79}O_{1,28}N_{0,012}S_{0,0027}$	+	$CH_{0,08}O_{1,53}S_{0,000057}$	+	$CH_{0,83}O_{0,16}N_{0,014}S_{0,0021}$	400 °C
		$CH_{2,62}O_{0,92}N_{0,014}S_{0,0028}$	+	$CH_{0,28}O_{1,46}S_{0,000053}$	+	$CH_{0,65}O_{0,12}N_{0,012}S_{0,0022}$	500 °C
		$CH_{4,45}O_{1,36}N_{0,013}S_{0,0028}$	+	$CH_{0,49}O_{1,38}S_{0,000056}$	+	$CH_{0,53}O_{0,09}N_{0,0012}S_{0,0022}$	600 °C
	500 °C						
		$CH_{3,62}O_{1,18}N_{0,015}S_{0,0022}$	+	$CH_{0,51}O_{1,36}S_{0,0001}$	+	$CH_{0,56}O_{0,10}N_{0,014}S_{0,0019}$	5 K/min
		$CH_{3,38}O_{1,14}N_{0,014}S_{0,0026}$	+	$CH_{0,44}O_{1,38}S_{0,00008}$	+	$CH_{0,51}O_{0,08}N_{0,014}S_{0,0018}$	10 K/min
		$CH_{2,62}O_{0,92}N_{0,014}S_{0,0028}$	+	$CH_{0,28}O_{1,46}S_{0,000053}$	+	$CH_{0,65}O_{0,12}N_{0,012}S_{0,0022}$	100 K/min
	100 K/min						
Weizenstroh, grau $CH_{1,42}O_{0,63}N_{0,013}S_{0,0013}$		$CH_{2,42}O_{0,87}N_{0,0082}S_{0,0016}$	+	$CH_{0,69}O_{0,12}N_{0,01}S_{0,0015}$	+	$CH_{0,17}O_{1,5}S_{0,00005}$	400 °C
		$CH_{3,62}O_{1,16}N_{0,0079}S_{0,0018}$	+	$CH_{0,52}O_{0,03}N_{0,01}S_{0,001}$	+	$CH_{0,45}O_{1,38}S_{0,00005}$	500 °C
		$CH_{3,27}O_{1,13}N_{0,01}S_{0,0022}$	+	$CH_{0,39}O_{0,03}N_{0,009}S_{0,0012}$	+	$CH_{0,85}O_{1,28}S_{0,002}$	600 °C
	500 °C						
		$CH_{2,82}O_{1,0}N_{0,0096}S_{0,0024}$	+	$CH_{0,49}O_{0,04}N_{0,011}S_{0,0011}$	+	$CH_{0,47}O_{1,38}S_{0,0001}$	5 K/min
		$CH_{2,94}O_{1,0}N_{0,0074}S_{0,002}$	+	$CH_{0,53}O_{0,03}N_{0,01}S_{0,0011}$	+	$CH_{0,44}O_{1,37}S_{0,00004}$	10 K/min
		$CH_{3,62}O_{1,16}N_{0,0079}S_{0,0018}$	+	$CH_{0,52}O_{0,03}N_{0,01}S_{0,001}$	+	$CH_{0,45}O_{1,38}S_{0,00005}$	100 K/min

Chemisch gebundene Energie der Pyrolyseprodukte

Für eine energetische Nutzung der einzelnen Pyrolyseprodukte Koks, Gas und Pyrolysekondensat ist die darin chemisch gebundene Energie eine entscheidende Größe. Je nach gewünschtem Zielprodukt und entsprechender Prozessführung können die anderen Pyrolyseprodukte zur teilweisen oder vollständigen Deckung des Pyrolysewärmebedarfs genutzt werden. Für die Optimierung der Biomasselogistik bei zentraler Nutzung der Biomasse ist die Erhöhung der Energiedichte durch die Pyrolyse ebenfalls von Interesse. Daher werden nachfolgend die Brennwerte der Pyrolyseprodukte (Tabelle 4) sowie die Verteilung der chemisch gebundenen Energie der Ausgangsbiomasse auf Koks, Gas und Kondensat (Abbildung 8) in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen betrachtet.

Tab. 4: Brennwerte der Pyrolyseprodukte (analysenfeucht) von Weizenstroh in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen

	Pyrolysegas			**Koks**			**Kondensat**		
	H_O (waf)		ΔH_O	H_O (waf)		ΔH_O	H_O (waf)		ΔH_O
	gelb	grau	ge-gr	gelb	grau	ge-gr	gelb	grau	ge-gr
	in kJ/m³ i. N.			in kJ/kg			in kJ/kg		
Pyrolyseendtemperatur in °C									
400	6.265	7.106	-841	28.055	30.123	-2.068	16.963	16.563	400
500	8.099	9.846	-1.747	31.052	33.153	-2.101	18.840	17.225	1.615
600	9.938	12.174	-2.236	31.183	33.459	-2.277	18.605	17.030	1.575
Aufheizgeschwindigkeit in K/min									
5	10.271	9.855	416	30.513	33.661	-3.148	18.248	15.997	2.251
10	9.881	9.903	-23	30.246	33.984	-3.738	17.787	17.002	785
100	8.099	9.846	-1.747	31.052	33.153	-2.101	18.840	17.225	1.615

Es zeigt sich, dass graues Weizenstroh im gesamten untersuchten Parameterbereich einen Koks und ein Pyrolysegas (Ausnahme: 500 °C, 5 K/min) mit höherem und entsprechend ein Kondensat mit niedrigerem Energieinhalt als das gelbe Weizenstroh liefert. Dabei sind die Unterschiede teilweise beträchtlich. Raveendran et al. [7] bestätigen die Erhöhung des Energieinhaltes im Koks durch die Demineralisierung (jedoch bezogen auf Heizwert). Für die Heizwerte des Flüssigproduktes und des Pyrolysegases hingegen wurde die umgekehrte Tendenz festgestellt, wobei beim Flüssigprodukt die Vergleichbarkeit nicht gegeben ist.

Nach Multiplikation der Produktbrennwerte mit den Ausbeuten erhält man für die untersuchten Pyrolyseendtemperaturen und Aufheizgeschwindigkeiten die Absolutwerte für die Verteilung der chemisch gebunden Energie der Ausgangsbiomasse auf die Pyrolyseprodukte (Abbildung 8). Bei der Pyrolyse von Weizenstroh im untersuchten Temperaturbereich gehen ca. 44 bis 55 % der mit der Biomasse eingebrachten chemisch gebundenen Energie ins Kondensat, 37 bis 51 % in den Koks und 3 bis 9 % ins Pyrolysegas über. Beim Vergleich beider Strohqualitäten kann festgestellt werden, dass im Koks und Pyrolysegas des grauen Weizenstrohs ein höherer Anteil der Energie der Biomasse eingebunden wird als beim gelben Weizenstroh. Beim Kondensat kehrt sich dies um. So liefert graues Weizenstroh zwar die größere Kondensatmenge, jedoch mit deutlich verringertem Brennwert.

Für gelbes Weizenstroh wurde festgestellt, dass die in den Pyrolyseprodukten chemisch gebundene Energie kleiner ist als der Brennwert der Ausgangsbiomasse (Abbildung 8). Für graues Weizenstroh zeigt sich die umgekehrte Tendenz. Die Differenzwerte für graues Weizenstroh liegen zwischen 209 kJ/kg (1,1 %) und 442 kJ/kg (2,4 %) und für gelbes Weizenstroh zwischen -383 kJ/kg (2,0 %) und -1.025 kJ/kg (5,2 %). Die Unterschiede (Absolutwerte) in der Bilanz der chemisch gebundenen Energie (Basis: Brennwert, waf) liegen zwischen den beiden Strohqualitäten im Bereich von 790 und 1.234 kJ/kg.

Die Reaktionsenthalpie der Pyrolyse ist die Summe der Reaktionsenthalpien aller ablaufenden Einzelreaktionen. Verschiedene Studien zeigen, dass die Exothermie bei der Pyrolyse auf primäre Koksbildungsreaktionen infolge von Kondensationsreaktionen (Dehydrierung) zurückzuführen ist, wobei die Endothermie mit der Bildung von primären flüchtigen Produkten in Verbindung gebracht wird [1, 13, 14].

Die größere chemisch gebundene Energiemenge in den Pyrolyseprodukten des grauen Weizenstrohs im Vergleich zur Ausgangsbiomasse lässt den Rückschluss auf eine endotherme Reaktionsenthalpie zu. Begründen lässt sich dies u. a. durch eine höhere Kondensatausbeute zu Ungunsten der Koksausbeute. Die Endothermie der Entbindung von primären flüchtigen Produkten ist auch aus den DTA-Untersuchungen ersichtlich, wo ein endothermer Effekt im Bereich der maximalen Massenänderungsgeschwindigkeit auftritt. Dieser ist bei grauem Weizenstroh deutlicher ausgeprägt. In diesem Bereich erfolgt die Entbindung der Hauptmasse der flüchtigen Bestandteile. Die geringere chemisch gebundene Energie in

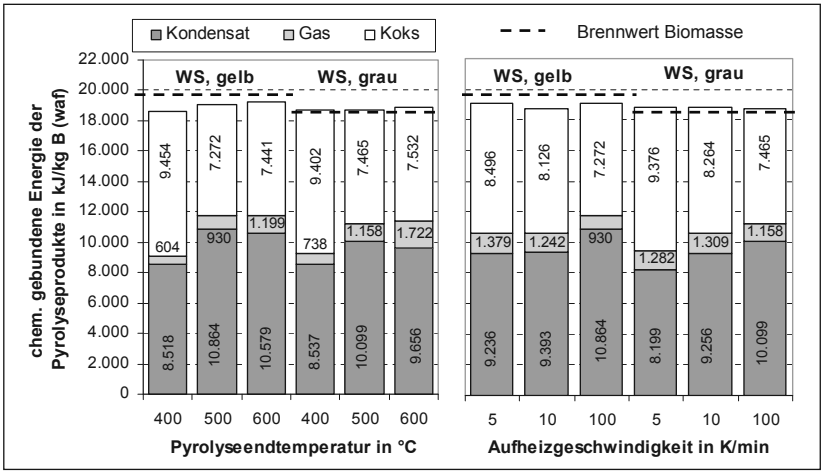


Abb. 8: Verteilung der chemisch gebundenen Energie des Weizenstrohs (Bezugszustand: Brennwert, waf) auf die Pyrolyseprodukte

den Pyrolyseprodukten des gelben Weizenstrohs im Vergleich zur Ausgangsbiomasse deutet auf einen exothermen Reaktionsablauf hin, der sich infolge der verstärkt ablaufenden primären Koksbildungsreaktionen ergibt.

Bei steigender Pyrolyseendtemperatur konnte weiterhin ein Anstieg der Endothermie der Pyrolyse bei grauem Weizenstroh und eine Abnahme der Exothermie bei gelbem Weizenstroh festgestellt werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Reaktionsenthalpie der Pyrolyse und somit auch der Pyrolysewärmebedarf deutlich von den gewählten Pyrolysebedingungen abhängen. Gleiches wird auch in [14] berichtet. Quantitative Aussagen über die Wärmetönung des Pyrolyseprozesses lassen sich aus den gewonnenen Ergebnissen nicht ableiten, da über die Reaktorbeheizung Energie ins System eingetragen wurde. Die Erstellung einer Energiebilanz über den Gesamtprozess und eine damit verbundene Ermittlung des Pyrolysewärmebedarfs macht neben den chemisch gebundenen Wärmen die Kenntnis der physikalischen Wärmen der Pyrolyseprodukte sowie der Biomasse und des eingetragen Wärmestroms (Beheizung) notwendig. In der Literatur finden sich allerdings kaum Datensätze zu Wärmekapazitäten von Biomassepyrolyseölen und -koksen. Aus diesem Grund werden im Rahmen des Projektes Untersuchungen mittels Diffe-

rential-Scanning-Calorimetrie (DSC) zur Ermittlung des Pyrolysewärmebedarfs und der spezifischen Wärmekapazitäten durchgeführt. Die experimentell bestimmten Daten können dann mit den über die Simulation berechneten Daten zum Pyrolysewärmebedarf abgeglichen werden. Gegebenenfalls sind Anpassungen am Prozessmodell vorzunehmen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In einem ersten Schritt des Projektes wurden in einer kleinen Laborpyrolyseapparatur Untersuchungen zur Pyrolyse von Weizenstroh in Abhängigkeit der Pyrolyseendtemperatur (400, 500 und 600 °C), der Aufheizgeschwindigkeit (5, 10, 100 K/min) und des Mineraliengehalts durchgeführt. Die Anwesenheit von Kalium besitzt einen deutlichen Einfluss auf die Pyrolyseproduktverteilung und die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte des Weizenstrohs:

- **Produktausbeuten:** Geringere Kaliumgehalte im Weizenstroh (Auswaschen infolge längerer Feldliegezeiten) führen zur Steigerung der Flüssigproduktausbeute zu Ungunsten der Koksausbeute, während die Ausbeute an Permanentgasen kaum beeinflusst wird. Die Unterschiede zwischen den beiden Strohqualitäten nehmen mit steigender Aufheizgeschwindigkeit zu.
- **Gaszusammensetzung, -brennwert:** Das Pyrolysegas des kaliumärmeren Weizenstrohs weist höhere Anteile an Wasserstoff und Methan zu Ungunsten von CO und CO_2 auf. Die Unterschiede werden ab 500 °C besonders deutlich. Auch die Anteile an C_2- und C_3-Kohlenwasserstoffen sind höher. Diese Umstände führen zu einem deutlich erhöhten Gasbrennwert.
- **Elementeverteilung:** Etwa 37 bis 48 % des Kohlenstoffes der Ausgangsbiomasse werden im Kondensat gebunden. Betrachtet man die Verteilung des Sauerstoffes, so werden 61 bis 70 % im Kondensat gebunden (wobei der Gehalt an Zersetzungswasser wahrscheinlich eine große Rolle spielt) und ca. 30 % im Gas (als CO, CO_2). Verringerte Kaliumgehalte im Weizenstroh führen dazu, dass mehr Sauerstoff und Kohlenstoff im Kondensat gebunden werden.
- **Bilanz der chemisch gebundenen Energie:** Etwa die Hälfte der chemisch gebundenen Energie der Ausgangsbiomasse geht ins Kondensat über. Verringerte Kaliumgehalte im Weizenstroh führen

zu höheren Brennwerten von Koks und Gas sowie geringeren beim Kondensat. Der Energieinhalt der Pyrolyseprodukte ist bei höheren Kaliumgehalten im Weizenstroh in Summe geringer als die mit der Biomasse eingebrachte chemisch gebundene Energie. Für kaliumärmeres Weizenstroh ergibt sich die umgekehrte Tendenz. Die Differenzen liegen im Bereich von 209 bis 442 kJ/kg (WS, grau) und -383 bis -1.025 kJ/kg (WS, gelb). Die erhaltenen Werte lassen sich über die unterschiedlichen Reaktionsabläufe bei den verschiedenen Strohqualitäten und den dazugehörigen Reaktionsenthalpien begründen.

Hauptproblem bei der bisher verwendeten Apparatur zur Pyrolysebilanzierung ist die sehr begrenzte Probemenge, wodurch eine vollständige Analyse der Produkte, insbesondere des Kondensats, nicht möglich ist. Aus diesem Grund befindet sich momentan eine weitere Pyrolyseapparatur am IEC in der Optimierung, die den Einsatz von ca. 20 g Biomasse erlaubt und eine gute Rückgewinnung der Pyrolyseprodukte Koks, Kondensat und Gas ermöglicht. In dieser Apparatur werden die Einflüsse verschiedener Prozessparameter und Rohstoffe auf die Pyrolyseproduktverteilung und -zusammensetzung untersucht, um den Versuchsumfang für die in Planung befindliche Druckpyrolyseapparatur einengen zu können.

Literatur

[1] Mok, W. S.-L.; Antal, M. J.: *Effects of pressure on biomass pyrolysis: heats of reaction of cellulose pyrolysis.* In: Thermochimica Acta 68 (1983), S. 165–186

[2] Wolfinger, M.G.; Steiner, G.; Rath, J.; Staudinger, G.: *Berechnung der thermischen Umsetzung großer Holzpartikel.* In: Chemie-Ingenieur-Technik (73) Nr. 12 (2001), S. 1563–1566

[3] Di Blasi, C: *Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis.* In: AIChE Journal Vol. 48, No. 10 (2002), S. 2386–2411

[4] Larfeldt, J.; Leckner, B.; Melaaen, M. C.: *Modelling and measurement of pyrolysis of large wood particles.* In: Fuel 79 (2000), S. 1637–1643

[5] Janse, A. M. C.; Westerhout, R. W. J.; Prins, W.: *Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle.* In: Chem. Eng. Process. 39 (2000), S. 239–252

[6] Shafizadez, F.: *Pyrolysis and combustion of cellulosic materials.* In: Advances in Carbohydrate Chemistry 23 (1968), S. 419–474

[7] Raveendran, K.; Ganesh, A.; Khilar, K. C.: *Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics.* In: Fuel 74 (1995), S. 1812–1822

[8] Di Blasi, C.; Branca, C.; D'Errico, G.: *Degradation characteristics of straw and washed straw.* In: Thermochimica Acta 364 (2000), S. 133–142

[9] Jensen, A.; Dam-Johansen, K.; Wojtowicz, M. A.; Serio, M. A.: *TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis.* In: Energy & Fuels 12 (1998), S. 929–938

[10] Grummel, E. S.; Davis, I. A.: *A new method for calculating the calorific value of fuel from its ultimate analysis.* In: Fuel 12 (1993), S. 199–203

[11] Fengel, D.; Wegener, G.: Wood Chemistry, Ultrastructures, Reactions. Walter de Gruyter: Berlin 1983

[12] Otake, Y.; Walker, P. L.: *Pyrolysis of demineralised and metal cation loaded lignites.* In: Fuel 72 (1993), S. 139–149

[13] Rath, J.; Wolfinger, M. G.; Steiner, G.; Krammer, G.; Barontini, F.; Cozzani, V.: *Heat of wood pyrolysis.* In: Fuel 82 (2003), S. 81–91

[14] Milosavljevic, I.; Oja, V.; Suuberg, E. M.: *Thermal effects in cellulose pyrolysis: Relationship to char formation processes.* In: Industrial Engineering Chemistry Research 35 (1996), S. 653–662

Anschrift der Autorin:
Dipl.-Ing. Denise Reichel
TU Bergakademie Freiberg
Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen
Fuchsmühlenweg 9 – Haus 1 (Reiche Zeche), 09596 Freiberg
d.reichel@iec.tu-freiberg.de

Direktverflüssigung von Biomasse am Beispiel der Entwicklungen der HAW Hamburg

Th. Willner
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Zusammenfassung

Mit Direktverflüssigung bezeichnet man die einstufige thermochemische Verflüssigung eines organischen Feststoffes im Niedertemperaturbereich überwiegend zwischen 300 und 500 °C. Bekannte Verfahrensvarianten sind Thermolyse (z. B. Flashpyrolyse), Solvolyse, Deoxygenierung und Hydrogenolyse sowie Kombinationen davon. Zur Vermeidung von Missverständnissen wird im Falle der Biomasseverflüssigung empfohlen, den Produktbegriff „Biorohöl" bzw. „Biocrude Oil" nur auf lipophile Flüssigprodukte anzuwenden, die wie konventionelle Öle große Mischungslücken mit Wasser aufweisen, was beispielsweise nicht auf die Flüssigprodukte der Flashpyrolyse zutrifft.

Im Hinblick auf die Erzeugung von Biocrude Oil konzentrieren sich die Arbeiten an der HAW Hamburg auf die Untersuchung von Sumpfphasenprozessen, bei denen die Umwandlungsreaktionen in einer Schweröl-phase stattfinden. Dabei soll sich die Sumpfphase über die langkettigen Zwischenprodukte der Rohstoffzersetzung stetig erneuern, so dass im Idealfall keine Fremdöle zugeführt werden müssen. Für experimentelle Laborversuche werden Anfahröle benötigt, die sich an den Reaktionen beteiligen und dadurch allmählich aufgebraucht und durch neues Schweröl aus dem Rohstoff ersetzt werden. Wichtige Funktionen der Sumpfphase sind Reduzierung von Verkohlungsreaktionen und Absenkung des Sauerstoffgehaltes in den Produktölen. Die wissenschaftliche Begleitung der Entwicklung von Sumpfphasenprozessen durch die HAW konzentriert sich auf zwei Bereiche, einerseits Niederdruckumwandlungen, zu der an der HAW seit einigen Jahren semikontinuierliche Versuchsanlagen betrieben werden, und

andererseits die hydrierende Druckumwandlung unter Einsatz von Druckwasserstoff, die gemeinsam mit den Partnerfirmen IBH Engineering GmbH und Technische Werke Ludwigshafen AG zur Entwicklung des HP DoS®-Prozesses und der erfolgreichen Inbetriebnahme einer kontinuierlichen HP DoS®-Versuchsanlage geführt haben. Anhand von grundlegenden Forschungsarbeiten werden Einflussmöglichkeiten von Druckwasserstoff und langkettigen Kohlenwasserstoffen im Reaktionsmedium beschrieben. Technische Lösungen sowohl im Nieder- als auch im Hochdruckbereich nutzen das fortschrittliche Konzept der Reaktivdestillation.

Es werden Entwicklungsstand und Potential der Direktverflüssigung dargestellt. Die besonderen Chancen der Direktverflüssigung liegen in hohen energetischen Wirkungsgraden und dementsprechend hohen Flächenerträgen sowie im flexiblen dezentralen Produktionseinsatz. Aufgrund des noch vergleichsweise frühen Entwicklungsstadiums besteht erheblicher Forschungsbedarf, der aber in begrenztem finanziellem Rahmen bleiben sollte dank der relativ kleinen Betriebseinheiten.

1 Einführung

Unter Direktverflüssigung versteht man die einstufige thermochemische Niedertemperatur-Umwandlung eines festen organischen Rohstoffes in ein flüssiges organisches Hauptprodukt. Dazu gehören Verfahrensvarianten wie

- Thermolyse bzw. Niedertemperaturpyrolyse in inerter Atmosphäre wie zum Beispiel Flashpyrolyse,
- Solvolyse unter Anwendung organischer oder wässriger Lösungsmittel im unter- und überkritischen Bereich,
- Deoxygenierung und/oder Hydrogenolyse unter Anwendung reduzierender und/oder hydrierender Reaktionsmedien und
- Kombinationen dieser Varianten.

Alle Verfahrensvarianten können durch den Einsatz von Katalysatoren unterstützt werden. Der übliche Temperaturbereich liegt zwischen 300 und 500 °C. Angewandte Druckbereiche reichen von Vakuum über Atmosphärendruck bis in den Hochdruckbereich der Größenordnung von 30 MPa.

Das organische Flüssigprodukt wird in der Regel als Öl oder Rohöl bzw. „Crude Oil" bezeichnet. Diese Bezeichnung ist verknüpft mit der Vorstellung von lipophilem Charakter, insbesondere der guten Mischbarkeit mit konventionellen Ölen. Dies trifft aber beispielsweise nicht auf die weitge-

hend hydrophilen, also mit Wasser mischbaren Flashpyrolyseöle zu. Um diesbezüglich Missverständnissen vorzubeugen, wird daher im Zusammenhang mit Biomasseverflüssigung empfohlen, den Begriff „Biorohöl" bzw. „Biocrude Oil" nur auf lipophile Flüssigprodukte anzuwenden.

In diesem Beitrag sollen diejenigen Arbeiten der HAW Hamburg diskutiert werden, die auf die Erzeugung von lipophilen Produktölen aus Biomasse, also „Biocrude Oil", abzielen. Diesbezüglich konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten der HAW auf Sumpfphasenprozesse, deren Umwandlungsreaktionen in einer flüssigen Schwerölphase stattfinden. Solche Prozesse gehören aufgrund der physikalischen Wechselwirkungen der Sumpfphase mit Krackprodukten zu den solvolytischen Direktverflüssigungsmethoden. Darüber hinaus treten auch chemische Wechselwirkungen zwischen der Sumpfphase und den Rohstoff- und Krackproduktmolekülen auf. Die Kombination beider Wechselwirkungsarten ermöglicht sowohl eine deutliche Reduzierung von Verkohlungsreaktionen als auch eine gegenüber der eingesetzten Biomasse signifikante Absenkung des Sauerstoffgehaltes im Produktöl. Diese positiven Effekte können noch durch den Einsatz von Katalysatoren und reduzierenden oder hydrierenden Reaktionsmedien unterstützt werden. Schon in den 70er und 80er Jahren wurden dazu intensive grundlegende Untersuchungen von unterschiedlichen Arbeitsgruppen durchgeführt [1–11].

Die Schwerölphase soll sich im Langzeitbetrieb kontinuierlich über die langkettigen Zwischenprodukte aus den gekrackten Makromolekülen des Rohstoffes erneuern. Im Idealfall wäre keine Zufuhr externer Öle zur Aufrechterhaltung der Sumpfphase erforderlich. Im Falle experimenteller Laborversuche müssen die Prozesse mit temperaturbeständigen, hochsiedenden Startölen angefahren werden. Dafür können beispielsweise Wärmeträgeröle eingesetzt werden. Insbesondere die nichtaromatischen Bestandteile der Startöle beteiligen sich an den Krackreaktionen und werden dadurch allmählich aufgebraucht und durch neues Schweröl über Krackreaktionen aus dem Rohstoff ersetzt.

Die wissenschaftliche Begleitung der Entwicklung von Sumpfphasenprozessen durch die HAW konzentriert sich auf zwei Bereiche, einerseits Niederdruckumwandlungen, insbesondere katalytische Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck, und andererseits die hydrierende Druckumwandlung unter Einsatz von Druckwasserstoff. Zu Niederdruckumwandlungen werden an der HAW seit einigen Jahren experimentelle Untersuchungen im semikontinuierlichen Betrieb im Labor- und

Technikumsmaßstab an unterschiedlichsten Trocken-Substraten von Biomassen über Klärschlamm bis hin zu kohlenwasserstoffreichen Abfallfraktionen durchgeführt [12–15]. Die hydrierende Druckumwandlung wird zurzeit für eine erste industrielle Anwendung von den Partnerfirmen IBH Engineering GmbH und Technische Werke Ludwigshafen AG an einer Versuchsanlage, deren Verfahren unter der Bezeichnung „DoS®" (**D**irektverflüssigung **o**rganischer **S**ubstanzen) geschützt ist, für den kontinuierlichen Betrieb getestet. Für das DoS®-Verfahren gibt es eine Hochdruckvariante, HP DoS® (HP = high pressure), und eine Niederdruckvariante, LP-DoS® (LP = low pressure).

Im folgenden sollen wesentliche Aspekte der katalytischen Atmosphärendruckverflüssigung anhand experimenteller Ergebnisse der HAW Hamburg, wissenschaftliche Grundlagen zu Einflüssen von Druckwasserstoff und langkettigen Kohlenwasserstoffen im Reaktionsmedium, der Entwicklungsstand des HP DoS®-Verfahrens und abschließend Potential und Forschungsbedarf der Direktverflüssigung von Biomasse diskutiert werden.

2 Katalytische Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck

2.1 Experimentelle Untersuchungen zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck

Ein Großteil der Untersuchungen zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck an der HAW Hamburg wurde an einer in Abb. 1 dargestellten semikontinuierlichen Versuchsapparatur durchgeführt. Die Edelstahlapparatur besteht im Kern aus einem elektrisch beheizten Rührreaktor, Innendurchmesser 268 mm, mit rund 20 Liter Volumen, ausgelegt für eine Leistung von etwa 1 kg/h Rohstoffdurchsatz. Im unteren Teil des Reaktors befindet sich die Flüssig- bzw. Sumpfphase mit dem suspendierten Katalysator, der bei jedem Versuch noch vor der Heizphase eingerührt wird. Nach Inertisierung und Aufheizung des Reaktors wird der feste zerkleinerte Rohstoff zusammen mit einem weiteren, vergleichsweise geringen Katalysatoranteil zum Ausgleich des Katalysatorverbrauchs kontinuierlich über eine Förderschnecke direkt in die auf Reaktionstemperatur vorgeheizte Sumpfphase gefahren und bei einer Drehzahl von

etwa 200 U/min eingerührt. Angewandte Reaktionstemperaturen liegen rohstoffabhängig meist im Bereich zwischen 350 und 400 °C. Die aufsteigenden Krackdämpfe verlassen den Reaktor kontinuierlich am Kopfausgang und werden über einen wassergekühlten Kondensator geleitet. Das Kondensat, in der Regel aus einer schwereren Wasserphase und der darüber liegenden leichteren Produktölphase bestehend, wird in einem Scheidetrichter aufgefangen, das Reaktionsgas mittels eines Elektrofilters von Aerosolen gereinigt, abgefackelt und abgezogen. Feste Rückstände und Schwerölanteile verbleiben im Reaktorsumpf und werden nach Versuchsende in die Sumpfvorlage abgelassen.

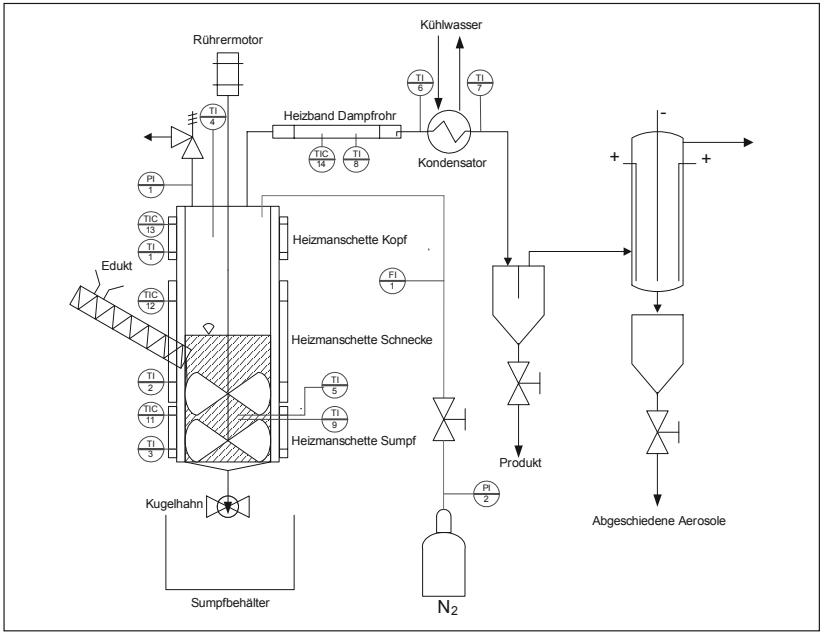


Abb. 1: Schematische Darstellung der halbkontinuierlichen 1 kg/h HAW-Laboranlage zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck

Eine wesentliche Neuerung gegenüber konventionellen Reaktorkonzepten ist die Anwendung der **Reaktivdestillation**, bei der der Reaktor gleichzeitig erste Destillationsstufe ist. Der Vorteil beispielsweise gegenüber den bei kontinuierlicher Rohstoffzufuhr häufig eingesetzten Rohr-

Strömungsreaktoren ist, dass die Verweilzeitsteuerung der Krackprodukte bei Reaktivdestillation über ihren Dampfdruck erfolgt. Dadurch erreicht man eine deutliche Steigerung der Produktausbeute im gewünschten Kettenlängenbereich, der dem Siedebereich einer Leicht- und Gasölfraktion entspricht. Schwerölanteile gelangen praktisch nicht ins Flüssigprodukt, da langkettige Produkte wegen ihres zu geringen Dampfdruckes so lange im Reaktorsumpf verbleiben, bis sie durch fortgesetzte Krackreaktionen weit genug gekürzt sind.

Die **Funktionen der Reaktivdestillation** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Kombination von effektivem Wärme- und Stofftransport sowie Umwandlungsreaktionen in der Sumpfphase mit destillativem Produktaustrag.**
- **Optimale Verweilzeitsteuerung durch den Dampfdruck der Produktmoleküle zur Erhöhung der Flüssigproduktausbeute im mittel- und kurzkettigen Bereich.**

Die erfolgreiche Beschränkung der Kettenlänge der Produktölmoleküle auf den Leicht- und Gasöl-Siedebereich bis etwa C25 ist vielfach anhand von GC-MS-Analysen bestätigt worden [12]. Hierzu sind in den Abbildungen 2 und 3 zwei Beispiele für die Verflüssigung von Holz und Stroh gezeigt. Beide analysierten Produktrohöle wurden an der oben gezeigten halbkontinuierlichen Laboranlage zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck mit A4-Zeolithen als Katalysator gewonnen. Die auffallend hohen Anteile an geradkettigen Alkanen und zugehörigen Olefinen, angezeigt durch die C-Zahlen, sind auf das paraffinbasische Grundöl, welches als Startöl zum Einsatz kam, zurückzuführen. Gewisse Rohstoffeinflüsse sind erkennbar an Veränderungen in der Kettenlängenverteilung. So entstehen im Falle von Stroh höhere Produktölanteile im kurzkettigen Bereich bis C9. Der Gasölsiedebereich zwischen C10 und C25 ist dagegen eher im Falle von Holz bevorzugt.

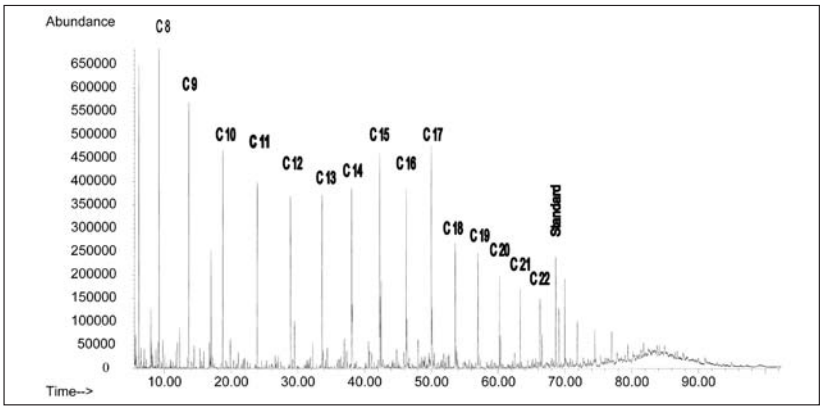


Abb. 2: GC-MS-Analyse eines Rohöles aus Holz (interner Standard Fluoranthen)

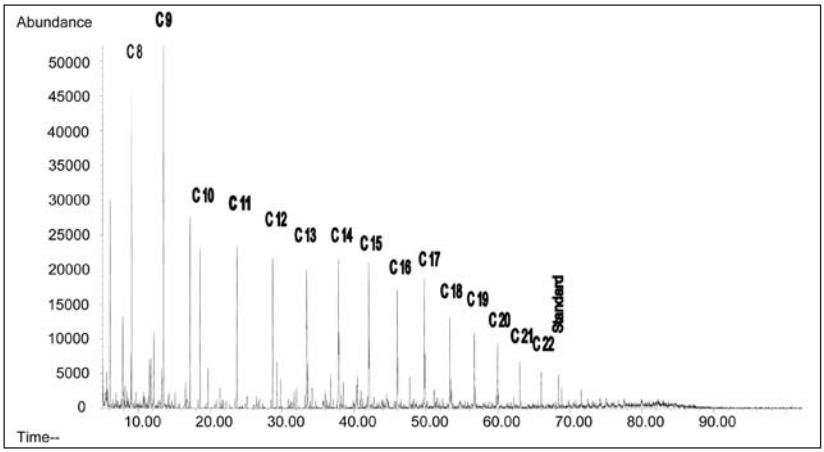


Abb. 3: GC-MS-Analyse eines Rohöles aus Stroh (interner Standard Fluoranthen)

Die in der Einführung bereits angesprochenen **Funktionen der Sumpfphase** lassen sich **für den Atmosphärendruckbetrieb** wie folgt zusammenfassen:

- **Schnelle Aufheizung der Rohstoffpartikel**
- **Solvolyse des Rohstoffes**
- **Feinste Verteilung des pulverförmigen Katalysators**

- **Lösung und Verteilung der Krackprodukte zur Vermeidung von Repolymerisationsreaktionen**
- **Ermöglichung der Reaktivdestillation**
- **Verweilzeitverlängerung für langkettige Zwischenprodukte zwecks Austreibung von Heteroatomen wie Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel**

Die ersten drei genannten Punkte dienen der Optimierung von Wärme- und Stofftransport. Die Lösung und Verteilung der Krackprodukte soll insbesondere Verkohlungsreaktionen unterdrücken. Neben der oben beschriebenen wichtigen Funktion der Reaktivdestillation verdient der Punkt der Verweilzeitverlängerung für langkettige Zwischenprodukte zwecks Austreibung von Heteroatomen besondere Beachtung. Diese Funktion konnte anhand flüssiger sauerstoffhaltiger Modellstoffe, bei denen kein störendes Grundöl benötigt wird, nachgewiesen werden. Als Modellsubstanzen bieten sich hierfür Triglyceride an, deren Siedetemperaturen oberhalb der Reaktionstemperatur liegen und deren Sauerstoffgehalt mit 11 Gew.% genügend hoch ist, um den Sauerstoff senkenden Effekt zu zeigen. Die zunehmende Reduktion des Sauerstoffgehalts mit fortschreitender Sumpfverweilzeit wurde in Batchversuchen an Rapsöl als Modellsubstanz unter Atmosphärendruck untersucht und bestätigt. Die Abbildungen 4 bis 6 zeigen diesen Effekt anhand von GC-MS-Analysen der Produktöle, die bei 395 °C unter Einsatz von 1,2 Gew.% Tonsil®-Bleicherde von Südchemie als Katalysator erzeugt wurden. Zum Vergleich untersuchte zeolithische Katalysatoren A4 und A5 zeigen ein ähnliches Bild. Mit zunehmender Sumpfverweilzeit werden die Peaks der zunächst dominierenden sauerstoffhaltigen Fettsäurederivate (siehe breite Peaks mit charakteristischem Tailing in Abb. 4 und 5) immer weiter zurückgedrängt, und nach etwa 70 min (siehe Abb. 6) sind sie fast verschwunden. In Abb. 6 sind reine Kohlenwasserstoffe in Form von n-Alkanen und zugehörigen Olefinen, angezeigt durch die C-Zahlen, die Hauptkomponenten. Die zu Abb. 4 bis 6 angebenen Zeiten sind Batch-Reaktionszeiten und damit Sumpfverweilzeiten, gerechnet ab Erreichen der Reaktionstemperatur.

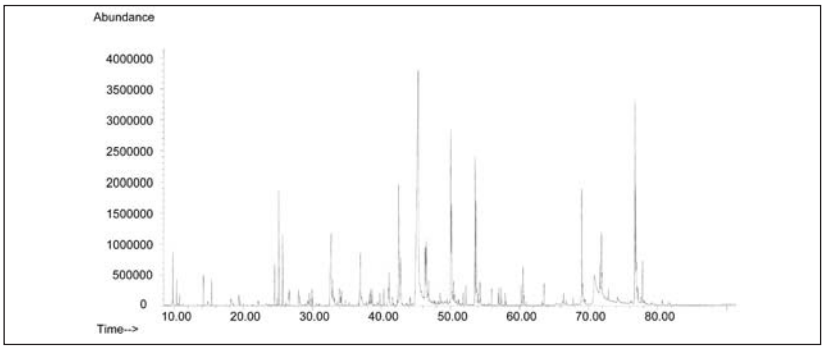


Abb. 4: GC-MS-Analyse eines Produktöles aus Rapsöl nach 2 min

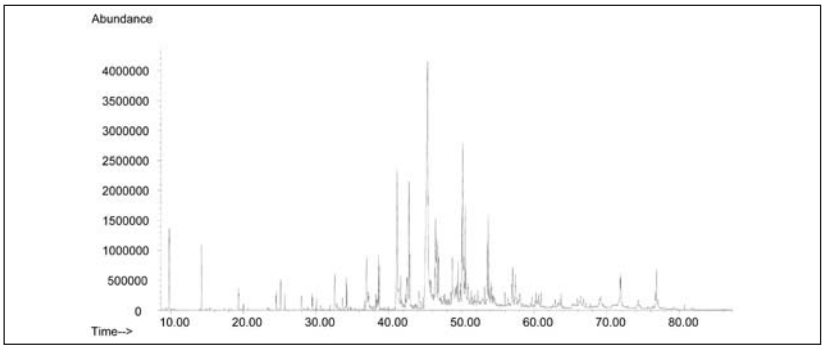


Abb. 5: GC-MS-Analyse eines Produktöles aus Rapsöl nach 34 min

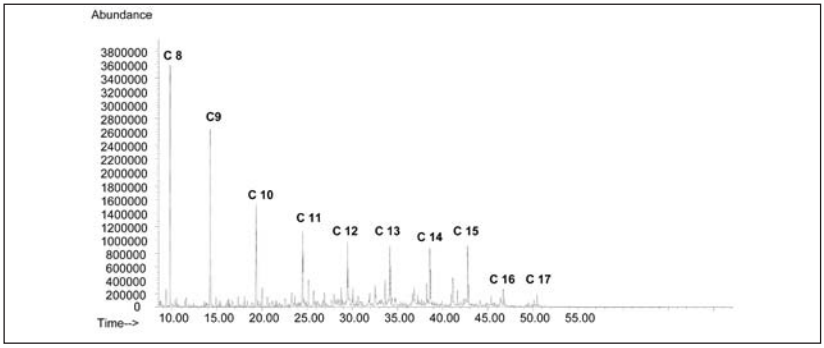


Abb. 6: GC-MS-Analyse eines Produktöles aus Rapsöl nach 70 min

Die stetige Regeneration der Sumpfphase geschieht über Neubildung von Schwerölanteilen durch Krackreaktionen der Rohstoffmoleküle. Hierbei ist eine Anreicherung von Zwischenprodukten der reaktionsträgeren Rohstoffkomponenten im Sumpf zu erwarten. Hauptkomponenten der Biomasse sind Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Umfangreiche reaktionskinetische Untersuchungen an Holz und dessen Einzelkomponenten [16] haben ergeben, dass sich Hemicellulosen am schnellsten umwandeln, gefolgt von Cellulose. Lignin reagiert am langsamsten. Beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 394 °C zersetzen sich Hemicellulosen in weniger als 1 min, Cellulose in rund 6 min und Lignin in etwa 12 min. Als Modellkomponenten wurden für diese Untersuchungen technisches Xylan, Zellstoff von 97,7 %iger Reinheit und Organosolvlignin eingesetzt. Damit die Messungen an den Einzelkomponenten eine Relevanz für das Verhalten der gesamten Biomasse, in diesem Falle Holz, haben, ist es insbesondere im Falle des Lignins wichtig, dass die eingesetzten Einzelkomponenten weitgehend ihren natürlichen Zuständen entsprechen. Das verwendete Organosolvlignin erfüllte diese Voraussetzung sehr gut, so dass am Beispiel von Holz gezeigt werden konnte, dass sich die Reaktionskinetik der gesamten Biomassesubstanz in einem Dreikomponentenmodell additiv aus der Reaktionskinetik der Einzelkomponenten zusammensetzen lässt [16]. Demgemäß steigt die Abbaugeschwindigkeit in der Reihenfolge Lignin – Holz – Cellulose – Hemicellulosen. Diese Tendenz entspricht qualitativ den Ergebnissen von Koufopanos et al. [17] und Nunn et al. [18]. Agrawal [19] jedoch fand in Abweichung davon höhere Reaktionsgeschwindigkeiten bei Lignin als bei Holz, was sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass Agrawal im Gegensatz zu den oben beschriebenen eigenen Arbeiten sowie denen von Koufopanos et al. und Nunn et al. stark denaturiertes Kraft-Lignin verwendete.

Die mathematische Modellierung der Abbaukinetik von Holz und seinen Komponenten zeigt, dass die Zersetzung gut durch Reaktionen erster Ordnung beschrieben werden können [16]. Es lassen sich noch weitere Verbesserungen in der Anpassung der Messwerte an das Berechnungsmodell erreichen, wenn man im Falle von Holz, Cellulose und Hemicellulosen autokatalytische Effekte berücksichtigt [16].

Im Hinblick auf den Betrieb von Sumpfphasenprozessen lassen die vorliegenden Komponentendaten erwarten, dass sich im Falle der Biomasseverflüssigung überwiegend Ligninabbauprodukte in der Sumpfphase anreichern. Damit die Auswirkung der zunehmenden Aromatizität

der Sumpfphase begrenzt bleibt, sind ligninarme Biomassen im Falle der katalytischen Atmosphärendruckverflüssigung wahrscheinlich zu bevorzugen.

Im Falle der Atmosphärendruck-Direktverflüssigung hat sich der unterstützende Einfluss von Katalysatoren als vorteilhaft erwiesen. Die gewünschten **Katalysatorfunktionen** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Absenkung der Reaktionstemperatur**
- **Beschleunigung der Reaktionen**
- **Unterdrückung von Isomerisierungsreaktionen**
- **Unterdrückung von Teerbildung**
- **Stabilisierung der Krackprodukte**
- **In-Situ-Bindung von Schwermetallen und Halogenen**

Die beiden ersten Punkte hängen eng miteinander zusammen. Angestrebt wird eine Beschränkung der Reaktionstemperatur auf das obere Ende des Gasölsiedebereiches von 380 °C, um zu vermeiden, dass Schwerölmoleküle destillativ ins Produktöl gelangen. Dieses Ziel ist bei den erfahrungsgemäß sehr reaktiven ligninarmen Biomassen gut erreichbar. Dort genügen in der Regel Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 370 °C. Die Annahme, dass Isomerisierungsreaktionen vermieden werden können, wird durch die GC-MS-Analysen in Abb. 2 und 3 unterstützt. Dort dominieren unverzweigte Kohlenwasserstoffe. Auch die Unterdrückung von Teerbildung durch Katalysatoreinsatz konnte beispielsweise bei der Umwandlung von Stroh reproduzierbar beobachtet werden. Die gute Lagerstabilität der Produktöle aus Stroh konnte durch mehrjährige Aufbewahrung von Produktproben in Glasflaschen bei Raumtemperatur unter Tageslichteinfluss beobachtet werden. Die Öle bleiben dünnflüssig. Lediglich geringe Mengen an Teer setzen sich nach einigen Monaten Lagerzeit am Boden ab. Die In-Situ-Bindung von Schwermetallen und Halogenen an mineralische Zuschlagstoffe als Adsorptions- oder Bindemittel wurde in gesonderten Tests an belasteten Plastikabfallfraktionen untersucht und nachgewiesen.

Auf Basis der Erkenntnisse im 1 kg/h-Maßstab wurde die in Abb. 7a+b gezeigte halbkontinuierliche 5 kg/h Versuchsanlage im Technikum der HAW Hamburg installiert und über etwa 2 Jahre getestet. Das Verfahrensprinzip ist in Abb. 8 dargestellt. Es entspricht weitgehend dem der 1 kg/h Anlage. Zusätzlich ist ein Ölkreislauf installiert und die Dampf-

phase wird nach oben über eine Mehrstufendestillationskolonne zur Dampfreinigung und Vorfraktionierung geleitet. Untersuchungen an der 5 kg/h Technikumsanlage haben gezeigt, dass das Verfahrensprinzip von 1 kg/h auf 5 kg/h erfolgreich hochskalierbar ist. Die Ergebnisse an der 5 kg/h Anlage haben die Daten, die an der 1 kg/h Anlage ermittelt wurden, bestätigt.

Unter Nutzung aller gewonnen Erfahrungen und Erkenntnisse soll die halbkontinuierliche Technikumsanlage zu einer kontinuierlichen 10 kg/h Testanlage auf- und umgerüstet werden. Diese kontinuierliche 10 kg/h Anlage soll den stabilen Langzeitbetrieb nachweisen und belastbare experimentelle Daten für die Auslegung von Pilot- und Prototypanlagen sowie für thermodynamische und wirtschaftliche Prozessbewertungen liefern. Zudem soll sie ausreichende Rohölmengen für Anwendungs- und Weiterverarbeitungstests produzieren. Anwendungsmöglichkeiten aufbereiteter Rohöle reichen von Verstromung in Blockheizkraftwerken über den Einsatz als Heizöl bis hin zur Verwendung als petrochemischer Grundstoff oder als Motorenkraftstoff. Von besonderem Interesse im Hinblick auf Biokraftstoffherstellung wird die Raffinierbarkeit der Rohöle sein.

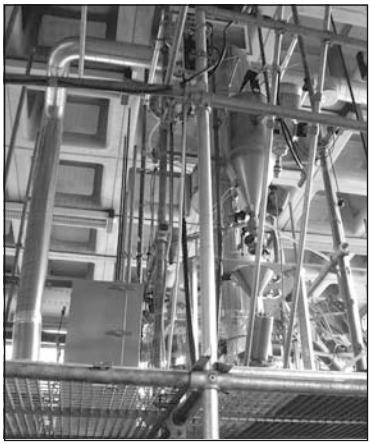


Abb. 7a+b: Halbkontinuierliche 5 kg/h Technikumsanlage an der HAW Hamburg zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck
a) links im nicht isolierten Zustand während der Aufbauphase
b) rechts im isolierten Betriebszustand

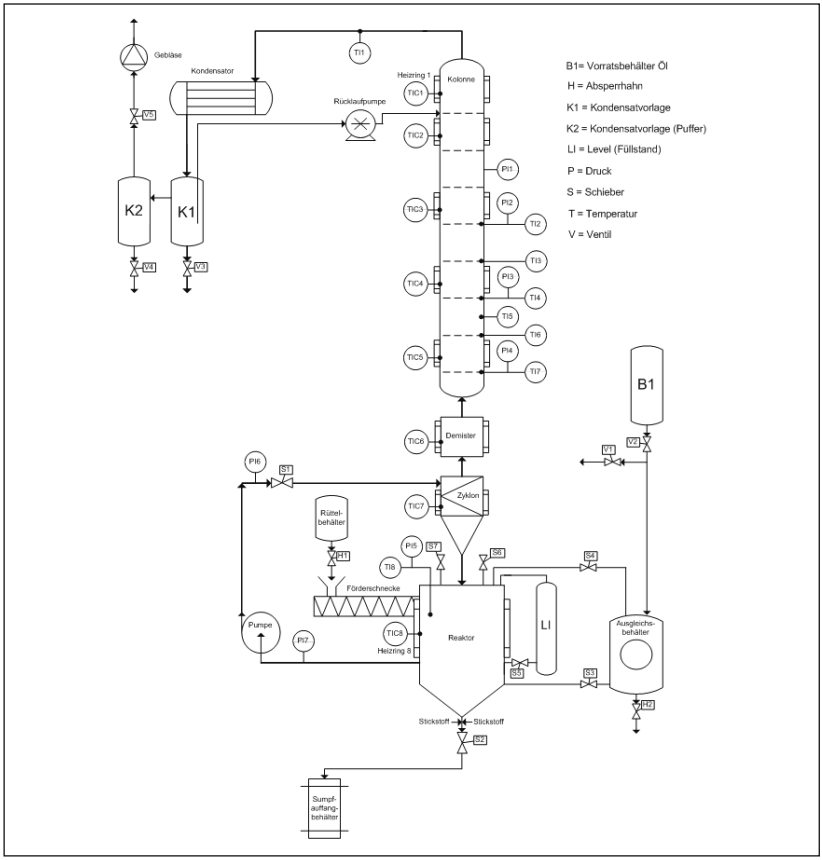


Abb. 8: Schematische Darstellung der halbkontinuierlichen 5 kg/h HAW-Technikumsanlage zur katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck

2.2 Thermodynamische Bilanzierung der katalytischen Direktverflüssigung unter Atmosphärendruck und Nutzungsmöglichkeiten der Nebenprodukte

Zu einer Prozessbewertung für die katalytische Direktverflüssigung ligninarmer Biomasse unter Atmosphärendruck kann man über thermodynamische Bilanzierung von Modellreaktionsgleichungen auf der Basis

experimenteller Daten gelangen. Tab. 1 zeigt eine solche vereinfachte Modellreaktionsgleichung für die Umwandlung von Cellulose, der Hauptkomponente ligninarmer Biomasse. Hierzu wurden experimentelle Ergebnisse aus mehrstündigen semikontinuierlichen Testläufen hochgerechnet auf einen stationären Langzeitbetrieb. Die Vereinfachungen liegen in geglätteten Zahlenverhältnissen hinsichtlich Produktverteilung und Elementarzusammensetzungen sowie der Vernachlässigung der wasserlöslichen organischen Produktanteile. Die energetischen Daten sind bezogen auf den Rohstoffheizwert der Cellulose von 16,1 MJ/kg. Die vier Reaktionsprodukte Öl, Wasser, Gas und fester Rückstand, letzterer weitgehend vergleichbar mit Holzkohle, sind in ihrer Elementarzusammensetzung angegeben. Das Produktöl der angenäherten Verhältnisformel C_4H_5O enthält noch etwa 23 Gew.% Sauerstoff, entsprechend einem Heizwert von 28,7 MJ/kg. Zur Entfernung dieses Sauerstoffanteils wäre eine Nachhydrierung mit Wasserstoff erforderlich. Der Wasserstoffbedarf dafür läge bei vergleichsweise geringen 1,2 Gew.%, bezogen auf den Rohstoff. Die übrigen Elementarzusammensetzungen entsprechen Heizwerten im Produktgas von 3,1 MJ/kg und im festen Rückstand von 20,9 MJ/kg. Bezogen auf Standardbedingungen von 25 °C ergibt die thermodynamische Bilanzierung damit zum einen eine leicht exotherme Reaktion mit der Reaktionsenthalpie von -0,7 MJ/kg Cellulose und zum anderen einen energetischen Prozesswirkungsgrad von 75 %, bezogen auf den Heizwert des Rohstoffes, wie in Tab. 1 definiert. Unter Berücksichtigung der Aufheizenergie für eine Reaktionstemperatur von 350 °C verschlechtert sich der energetische Wirkungsgrad nur um 3 % auf 72 %, selbst wenn man ungünstig ohne Wärmerückgewinnung rechnet. Auch der Aufwand für die Trocknung feuchter Biomasse verschlechtert den Wirkungsgrad nur um jeweils etwa 2 % pro 10 % Feuchteanteil (bezogen auf Trockensubstanz TS) im Rohstoff.

Schließlich sind noch Prozessenergieverluste zu berücksichtigen, die aufgrund der vergleichsweise niedrigen Prozesstemperaturen in der Größenordnung von nur etwa 2 % liegen sollten.

Insgesamt zeigt sich an dieser Bilanzbetrachtung am Beispiel von Cellulose als Modellsubstanz, dass katalytische Atmosphärendruck-Direktverflüssigung bezogen auf den Heizwert des Rohstoffes unter Berücksichtigung von 2 % Prozessenergieverlusten einen vergleichsweise geringen **Prozesseigenenergieverbrauch von etwa 5 % für trockenen Rohstoff** erwarten lässt **bei hohen energetischen Wirkungsgraden in**

Tab. 1: Thermodynamische Bilanzierung einer Modellreaktion für katalytische Atmosphärendruck-Direktverflüssigung von Cellulose

$C_6(H_2O)_5$	⟶	C_4H_5O + $2\,H_2O$	+ $C_{0,8}H_{0,3}O_{1,5}$	+ $C_{1,2}H_{0,7}O_{0,5}$
Cellulose	⟶	**Öl** + **Wasser**	+ **Gas**	+ **Rückstand**
100 %	⟶	**43 %** + **22 %**	+ **21 %**	+ **14 %**

Reaktionsenthalpie		Wirkungsgrad
$\Delta H_R(25°C)$	= -0,7 MJ/kg Cell. (exotherm)	$\eta_{EN} = 75\ \%$
$\Delta H_R(25°C/350°C)$	= +0,5 MJ/kg Cell. (3 % PEV)	$\eta_{EN} = 72\ \%$
$\Delta H_R(25°C/350°C, 10\ \%F.)$	= +0,8 MJ/kg Cell. (5 % PEV)	$\eta_{EN} = 70\ \%$

$\Delta H_R(25°C/350°C, 10\ \%F.)$ = Reaktionsenthalpie bei 25 °C Eingangsmaterial mit 10 % Feuchte und 350 °C Ausgangsmaterial, ohne Wärmerückgewinnung;

PEV = Prozesseigenenergieverbrauch in % bzgl. Rohstoffheizwert

η_{EN} = energetischer Wirkungsgrad = Heizwert des Produktöles abzgl. des Prozesseigenenergieverbrauchs, geteilt durch den Rohstoffheizwert

der Größenordnung von 70 % und dass der Trocknungsaufwand für Feuchteanteile im festen Rohstoff begrenzt bleibt.

Nutzungsmöglichkeiten der Nebenprodukte verbessern das Potential der Direktverflüssigung noch weiter. Eine Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades ist denkbar durch die Nutzung von Nebenenergien im Produktgas und im festen Rückstand, die man beispielsweise zur Vorwärmung und Vortrocknung des Rohstoffes einsetzen könnte. Werden die festen Rückstände, im Wesentlichen aus Verkohlungsprodukten und Mineralstoffen bestehend, verglüht, verbleiben am Ende nur noch kleine Mengen an Mineralstoffen als Festrückstand. Im Falle schwermetallfreier Rohstoffe sind diese Mineralstoffe frei von Schadstoffen und könnten zu Düngemitteln aufgearbeitet werden. Auch eine Regeneration der Katalysatoranteile ist möglich. Eine weitere Alternative für die Nutzung der festen Rückstände ist die Aufarbeitung zu hochwertiger Aktivkohle. Experimentell konnte gezeigt werden, dass dabei sehr hohe spezifische

innere Oberflächen von mehr als 1.500 m²/g erreichbar sind [20, 21]. Eine interessante Nutzung der Abwasserphase könnte in der anaeroben Vergärung zu Biogas liegen. Hier wäre eine Mitverarbeitung in bestehenden Biogasanlagen vorstellbar. Im Hinblick auf diese Einsatzmöglichkeit sind Vergärungstests an der HAW Hamburg geplant.

3 Druckverflüssigung von Holz unter dem Einfluss von Wasserstoff

In den 80er Jahren wurden an der TU Hamburg-Harburg grundlegende experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Druckwasserstoff auf die thermochemische Umwandlung von Holz durchgeführt [21, 22]. Für die Versuche kam die in Abb. 9 und 10 dargestellte Strömungsapparatur zum Einsatz. Als Rohstoff wurden Holzspäne der Stärke 2–4 mm im senkrecht stehenden 0,7 Liter Rohrreaktor im Festbett vorgelegt und kontinuierlich von oben nach unten mit Spülgas, zum Beispiel Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf, durchströmt. Krackprodukte wurden kontinuierlich dem unten anschließenden und noch unter Druck stehenden gekühlten Absetzbehälter zugeleitet, in dem das Kondensat aufgefangen wurde. Zusätzlich bestand die Möglichkeit, das Kondensat im Kreislauf wieder dem Reaktor zuzuführen. Die nicht kondensierbaren Gase wurden entspannt, analysiert und abgezogen. Der im Reaktor verbleibende feste Rückstand wurde nach Versuchsende entnommen. Katalysatoren kamen nicht zu Einsatz.

Vorteile dieser halbkontinuierlichen Spülgasbetriebsweise gegenüber üblicherweise für Druckexperimente verwendeten Batch-Autoklaven sind, dass die Verweilzeit der Reaktionsprodukte im Reaktor gesteuert werden kann und auch die Möglichkeit besteht, reaktionskinetische Daten zu ermitteln. Zudem lassen sich Daten aus halbkontinuierlichem Betrieb im Hinblick auf eine technische Realisierung besser auf kontinuierliche Prozesse übertragen als Batch-Versuchsergebnisse.

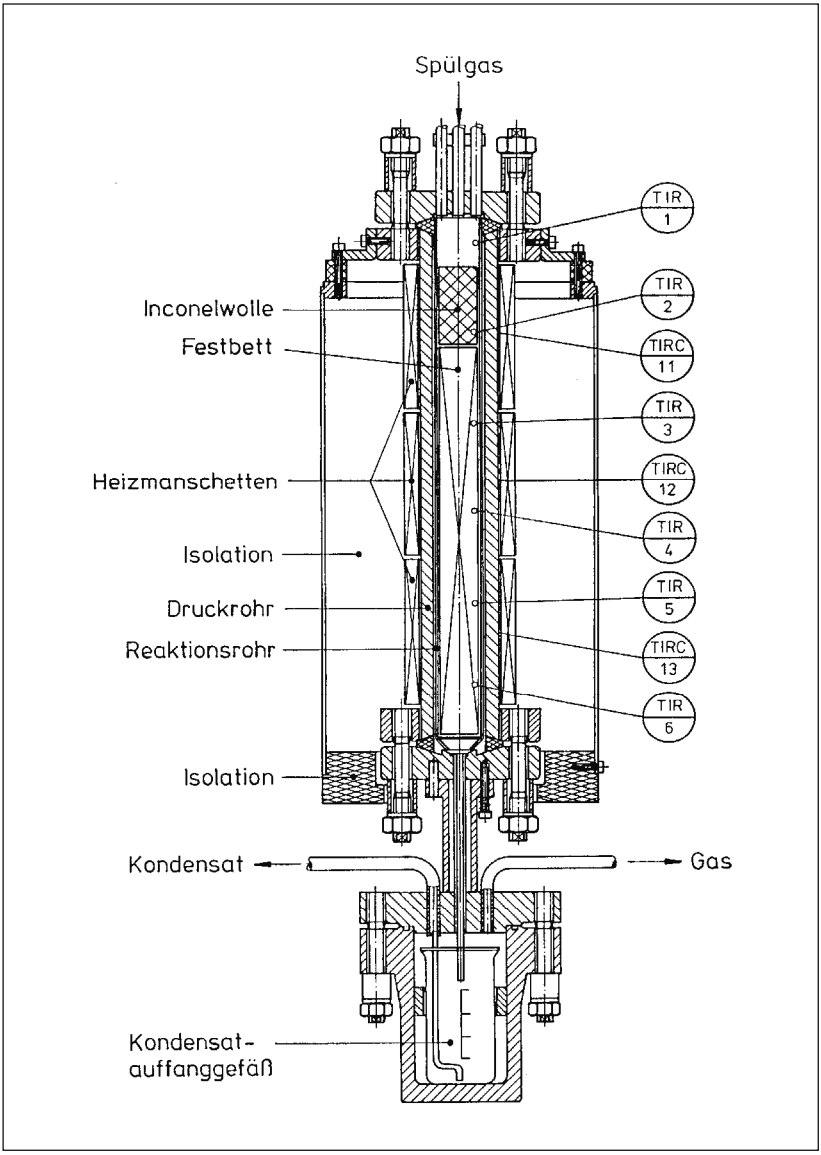


Abb. 9: Halbkontinuierliche Strömungsapparatur zur Holzverflüssigung unter Wasserstoffdruck [21]

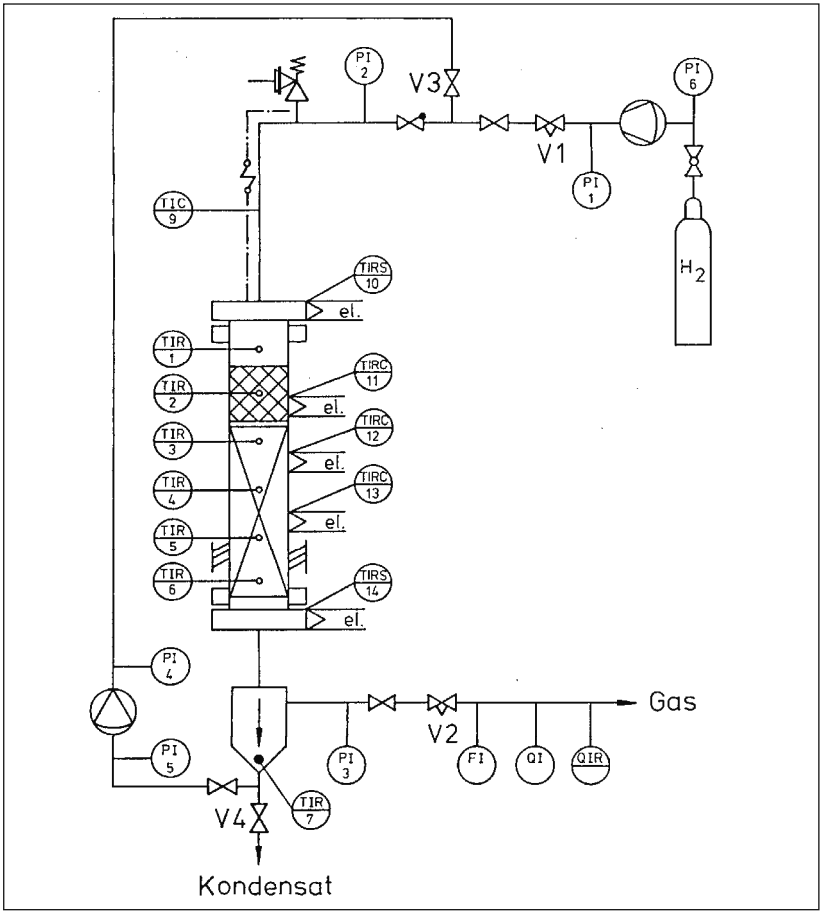


Abb. 10: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Holzverflüssigung unter Wasserstoffdruck in der halbkontinuierlichen Strömungsapparatur [21]

3.1 Einfluss des Wasserstoffs in Spülgasversuchen

Der Einfluss des Wasserstoff-Partialdruckes wurde zunächst in Spülgasversuchen untersucht, bei denen der Reaktor nur mit reinem Wasserstoff oder zum Vergleich mit Stickstoff als Spülmedium ohne Beimischung im Kreislauf geführten Produktöles beaufschlagt wird.

Die **Funktionen des Druckwasserstoffes** lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Absättigung von Krackradikalen**
- **Stabilisierung von Krackprodukten**
- **Absenkung des Olefinanteils im Produktöl**
- **Absenkung des Heteroatomanteils im Produktöl**

Die ersten drei Punkte hängen insofern zusammen, als die Absättigung von Krackradikalen der Stabilisierung von Krackprodukten und damit sowohl der Vermeidung von unerwünschten Sekundärreaktionen wie Polymerisation und Verkohlung als auch der Vermeidung von Olefinbildung dient. Die Absättigung von Krackradikalen läuft prinzipiell nach folgender Reaktionsgleichung:

$$R^{\cdot} + H_2 \rightarrow R\text{-}H + H^{\cdot}$$

Diese Reaktion ist endotherm. Daher sollte sich die Wahrscheinlichkeit der Radikalabsättigung mit steigender Reaktionstemperatur erhöhen. Diese Erwartung geht konform mit der Beobachtung in Abb. 11 anhand der Schlüsselkomponenten Ethylen und Ethan im Produktgas. An dem Ethylen/Ethan-Verhältnis ist zu erkennen, dass der Wasserstoff im Vergleich mit Stickstoff seine Wirkung, die Entstehung von Olefinen zu unterdrücken, erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C entfaltet.

Dagegen ist die Wahrscheinlichkeit der direkten Hydrierung von bereits vorhandenen Olefinen durch Wasserstoff unter den oben beschriebenen Bedingungen eher als gering einzuschätzen. Erfahrungsgemäß wird dazu die Unterstützung von Katalysatoren benötigt. Auch Aromatenanteile bleiben aufgrund ihrer Stabilität unverändert (siehe auch

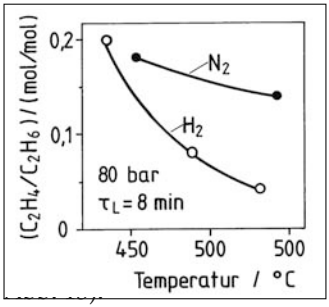


Abb. 11: Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Ethylen/Ethan-Verhältnis im Produktgas bei der Holzumwandlung unter 8 MPa Druck mit Wasserstoff und Stickstoff als Spülgas bei einer Spülgasverweilzeit von 8 min [21]

Eine weitere Funktion des Wasserstoffs liegt in der Absenkung des Anteils an Heteroatomen wie zum Beispiel Sauerstoff im Produktöl. Diese Funktion läuft am Beispiel der Desoxidation von Alkoholen prinzipiell nach folgender Reaktionsgleichung:

$$\mathbf{R\text{-}OH + H_2 \rightarrow R\text{-}H + H_2O}$$

Diese Reaktion ist exotherm und sollte bezüglich der Gleichgewichtslage bei Temperaturerhöhung zurückgedrängt werden. Allerdings können Gleichgewichtseffekte insbesondere bei tieferen Temperaturen durch kinetische Einflüsse wie der Steigerung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Temperatur überdeckt werden. Dies könnte eine Erklärung für das beobachtete Phänomen sein, dass in Wasserstoffspülgasversuchen zur Holzumwandlung bei 435 °C ein Maximum der Wasserausbeute gefunden wurde [21].

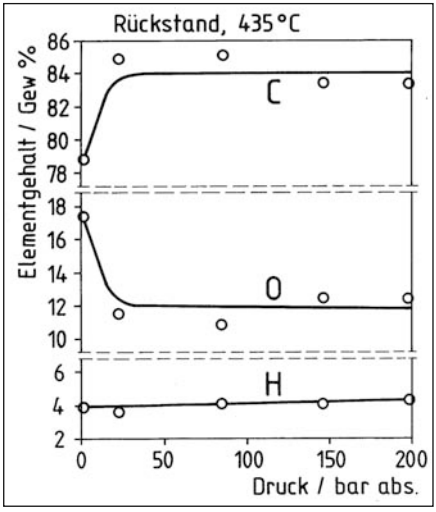


Abb. 12: Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Elementarzusammensetzung des festen Rückstandes in Spülgasversuchen zur Holzumwandlung [21]

In Abb. 12 ist die desoxidierende Wirkung des Wasserstoffes am Beispiel der Elementarzusammensetzung des festen Rückstandes zu erkennen. Seine Zusammensetzung bei 0,1 MPa Wasserstoffdruck entspricht Literaturangaben für Holzverkohlung im Inertgasstrom [23, 24]. Eine Erhö-

hung des Wasserstoffdruckes auf 2 MPa senkt den Sauerstoffgehalt von etwa 18 auf 12 Gew.%. Eine weitere Druckerhöhung ergibt keine signifikante Veränderung mehr.

Abb. 13 zeigt anhand einer vergleichenden IR-Spektralanalyse der Produktöle, dass Druckwasserstoff gegenüber Stickstoff als Spülgas nicht nur OH-Gruppen sondern auch CO-Gruppen vermindert, was seine desoxidierende Wirkung bestätigt, während Aromatenanteile (Ar) aufgrund ihrer Stabilität weitgehend unverändert bleiben.

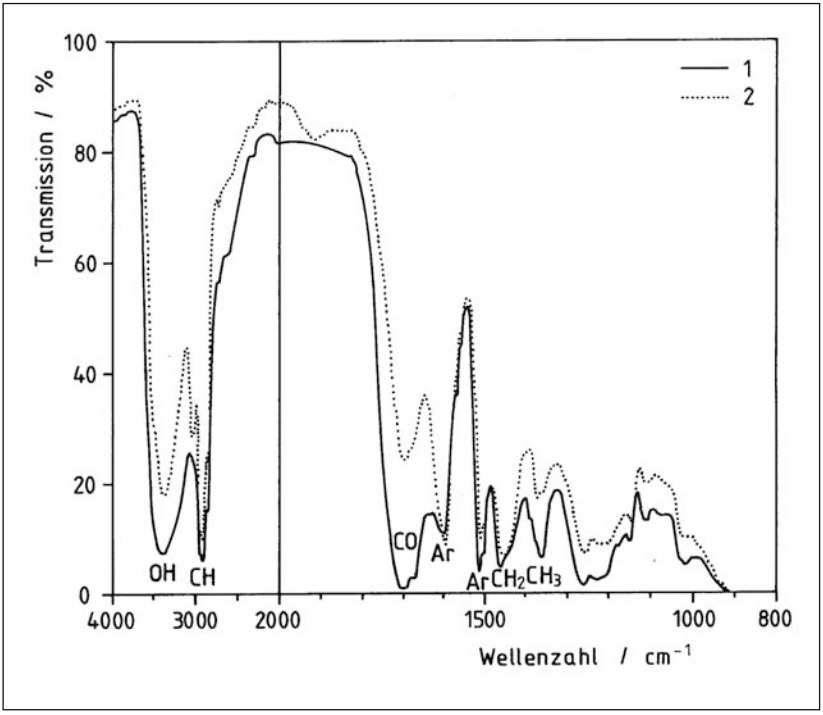


Abb. 13: Spülgaseinfluss (1 = Stickstoffstrom, 2 = Wasserstoffstrom) auf das IR-Spektrum des Produktöles (8 MPa, 530-542 °C) [21]

3.2 Einfluss der Kombination von Wasserstoff und Produktrückführung

Den bei weitem größten Einfluss in Richtung Verflüssigung zeigte die Kombination aus Druckwasserstoff und Produktrückführung. Die Beimischung von Flüssigprodukt zum Spülgas wurde in so genannten Umlaufversuchen getestet, bei denen ein im Absetzbehälter (siehe Abb. 9) vorgelegter Kiefernteer als Startöl, welches sich während des Versuches zunehmend mit Produktöl vermischte, im Kreislauf geführt wurde (siehe Abb. 10).

Der verwendete Kiefernteer war nach Angaben des Lieferanten aus skandinavischer Holzverkohlung gewonnen und mit Tallöl versetzt. Seine analysierte Elementarzusammensetzung war in Gewichtsanteilen 80,3 % Kohlenstoff, 10,9 % Wasserstoff und 8,8 % Sauerstoff (per Differenz) [21].

Abb. 14 gibt einen anschaulichen Überblick über die unterschiedlichen Auswirkungen des Reaktionsmediums auf den festen Rückstand bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen, 8 MPa und 500 °C, im Vergleich mit der ganz links gezeigten ursprünglichen etwa 320 mm hohen Schüttung aus Holzspänen. Die zweite Säule zeigt den Rückstand nach einem Stickstoff-Spülgasversuch. Die ursprüngliche Spanstruktur ist zumindest im oberen Bereich noch deutlich zu erkennen. Nach Einsatz von Druckwasserstoff als Spülgas (Säule 3 in Abb. 14) bleibt zwar die Masse des Rückstandes gegenüber Säule 2 trotz der verminderten Höhe etwa gleich, aber die Struktur ändert sich stark. Die Spanstruktur ist einer blasig erstarrten Struktur gewichen. Offenbar hat der Wasserstoff zähflüssige Zwischenzustände herbeigeführt, die durch austretende Gase und Dämpfe Blasen bilden, die sich anschließend durch Repolymerisationsreaktionen wieder verfestigen. Erst unter Produktrückführung (Säule 4 in Abb. 14) werden die Krackprodukte offenbar weitgehend bis auf einen kleinen Rückstandsrest aus dem Reaktionsraum ausgetragen.

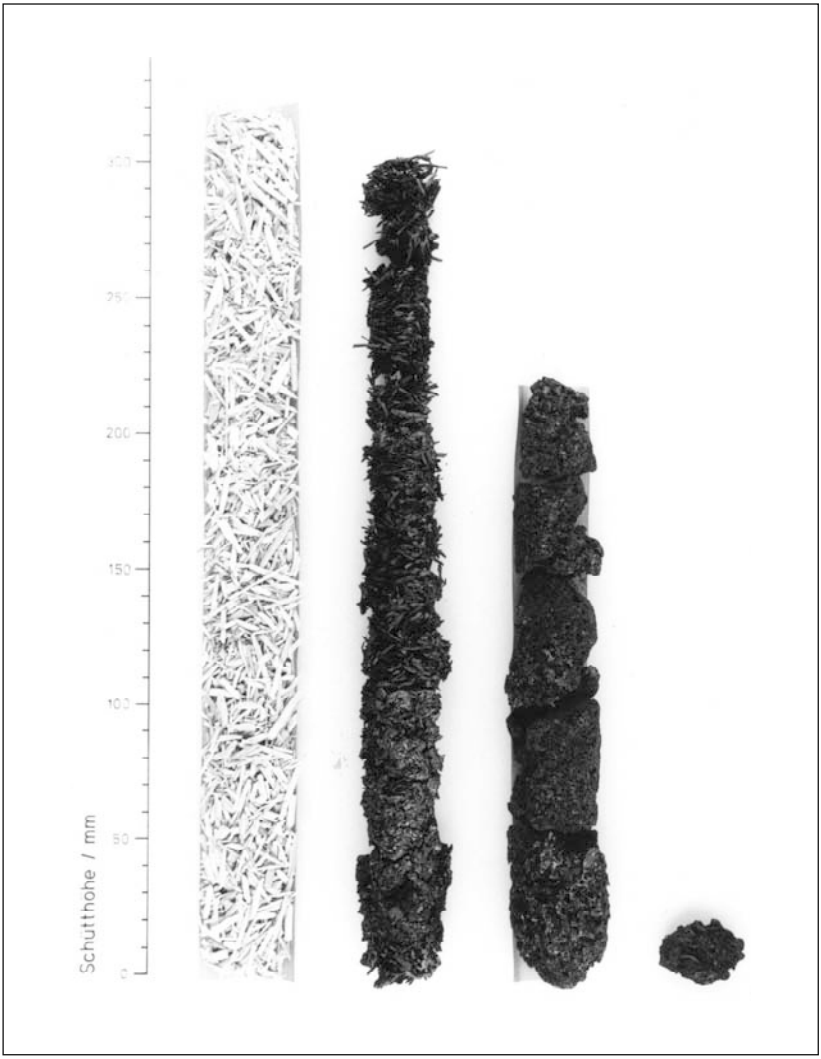


Abb. 14: Vergleich von festen Rückständen im Reaktor mit der vorgelegten Holzschüttung (von links: Säule 1 = Holzspäne; Säule 2 = Rückstand: Stickstoff, 8 MPa, ca. 500 °C; Säule 3 = Rückstand: Wasserstoff, 8 MPa, ca. 500 °C; Säule 4 = Rückstand: Wasserstoff mit Produktrückführung, 8 MPa, ca. 500 °C) [21]

Abb. 15 unterstützt diese Erkenntnis anhand des Einflusses der Umlaufstarttemperatur und zeigt die Stärke der Auswirkungen. Die Umlaufstarttemperatur bezieht sich auf die Aufheizphase des Reaktors und gibt an, bei welcher Temperatur der Produktumlauf gestartet wird. Dabei wird bis zum jeweiligen Start des Produktumlaufes im reinen Spülgasbetrieb gefahren. Bezogen auf Abb. 15 bedeutet die linke Seite, dass der Produktumlauf schon zu Beginn der Heizphase gestartet wird, während dies an der rechten Seite erst nach Erreichen der Endtemperatur erfolgt. Die Produktzusammensetzung der rechten Seite entspricht den Ergebnissen reiner Spülgasversuche, was darauf hindeutet, dass dann die Verkohlung des Rückstandes schon so weit fortgeschritten ist, dass der Produktumlauf keinen Einfluss mehr hat, da er die bereits erfolgte Verkohlung nicht mehr rückgängig machen kann. Wenn der Produktumlauf jedoch vor Erreichen von 250 °C startet, führt dies zu einer wesentlichen Steigerung von Umsatz und Flüssigproduktausbeute.

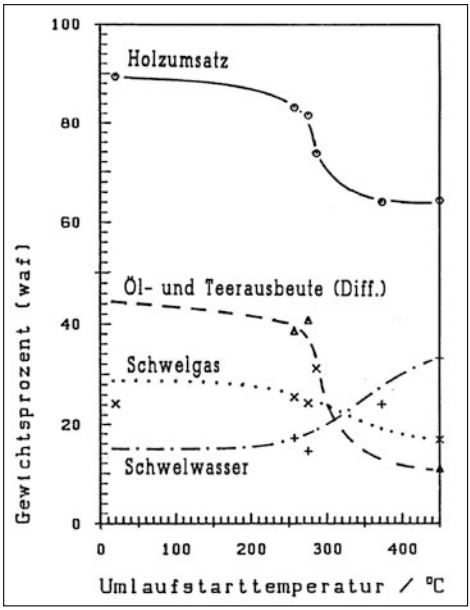


Abb. 15: Einfluss der Starttemperatur von Produktumlauf während der Aufheizphase des Reaktors auf die Produktverteilung (Umsatz = 100 % - Rückstandsanteil) [22]

Die typischen Produktöleigenschaften aus den Umlaufversuchen werden in Tabelle 2 denen von Erdöl gegenübergestellt [21]. Bis auf den erhöhten Sauerstoff- und Asphaltengehalt kommen die Produktöle nahe an Erdöl heran. Vorteilhaft ist deren erhöhter Anteil an Gasölfraktion auf Kosten der Schwerölanteile.

Tab. 2: Vergleich von Produktöl der Holzumwandlung, gewonnen unter Wasserstoffdruck (8 MPa, 450 °C) mit Produktumlauf [21], und Erdöl (wenn nicht anders angegeben Messwerte an Nordseerohöl [21], sonst Literaturangaben [25])

	Erdöl	Produktöl
C-Gehalt (Gew.%)	85–90 [25]	85,9
H-Gehalt (Gew.%)	10–14 [25]	10,3
O-Gehalt (Gew.%)	0–1,5 [25]	3,8
O/C-Verhältnis	0–0,013 [25]	0,033
H/C-Verhältnis	1,3–2,0 [25]	1,44
Dichte bei 20 °C (kg/m³)	845	932
Brechungsindex bei 20 °C	1,485	1,54
Asphaltengehalt (Gew.%)	5	17
Aschegehalt (Gew.%)	0,8	0,3
Wassergehalt (Gew.%)	0,04	0,2
Leichtölschnitt (bis 180 °C) (Gew.%)	27	25
Gasölschnitt (180-350 °C) (Gew.%)	36	55
Mittlere Molmasse (g/mol)	200	182
Viskosität bei 20 °C (mm²/s)	10	5

Insgesamt lässt sich daraus schließen, dass die Anwesenheit von langkettigen Kohlenwasserstoffen im Reaktionsmedium eine sehr förderliche Wirkung auf die Verflüssigung von Lignocellulosen hat. Eine weitere Verbesserung wird nach den in Abschnitt 2.1 beschriebenen Erkenntnissen aus den experimentellen Untersuchungen der Atmosphärendruck-Direktverflüssigung erwartet, wenn die Prozesse in einer Sumpfphase unter Ausnutzung der Produktqualität steigernden Effekte der Reaktivdestillation durchgeführt werden. Dadurch sollte sich auch der in Tab. 2 angeführte erhöhte Asphaltengehalt der Produktöle fast vollständig reduzieren lassen, weil Asphaltene sehr schwerflüchtig sind und daher bei Anwendung der Reaktivdestillation nicht in die Dampfphase und damit nicht ins Produkt gelangen. Solche Überlegungen haben u. a. letztlich zur

Entwicklung des HP DoS®-Prozesses geführt, der im nächsten Abschnitt behandelt wird.

4 HP DoS®-Prozess

Der HP DoS®-Prozess vereint die in den Abschnitten 3.1 und 3.2 diskutierten Funktionen des Druckwasserstoffs mit denen der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Funktionen der Sumpfphase. Dieser Prozess wurde entwickelt für die Direktverflüssigung ligninreicher Biomasse wie zum Beispiel Holz oder Miscanthus.

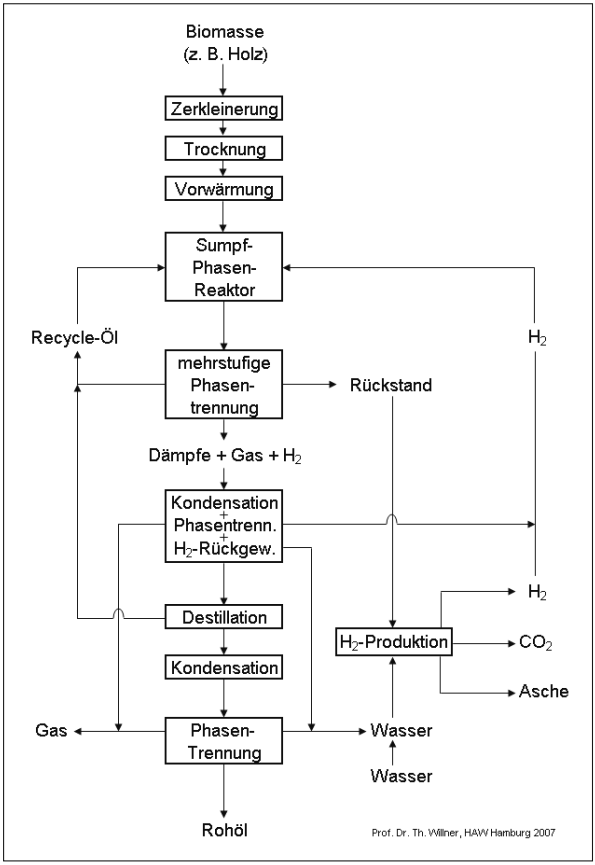


Abb. 16: Fließbild des HP DoS®-Prozesskonzeptes

Abb. 16 zeigt ein vereinfachtes Blockfließbild des Prozesskonzeptes. Die Biomasse gelangt nach Zerkleinerung, Trocknung und Vorwärmung in den Sumpfphasenreaktor. Die anfallenden Phasen werden mehrstufig aufgetrennt in Gase und Dämpfe, Kreislauföl sowie festen Rückstand. Nach Kondensation und Aufbereitung des Kondensats erhält man das Rohöl als Zielprodukt sowie die Reaktionswasserphase. Das anfallende Produktgas, welches zur Energieversorgung des Prozesses verwendet werden kann, wird vom Wasserstoff getrennt, welcher zurück in den Prozess geführt wird. Zur Produktion des im Prozess verbrauchten Wasserstoffs über Wasserdampfvergasung und Kohlenmonoxid-Konvertierung sollen fester organischer Rückstand und Wasserphase zusammengeführt werden. Dabei werden die Ascheanteile abgeschieden.

Insgesamt soll der Prozess am Ende weitgehend autark bezüglich des Energie- und Wasserstoffbedarfes sowie frei von festen organischen Rückständen und von Abwasser laufen. Die Ascheanteile als anorganische feste Rückstände können zu Düngemitteln aufgearbeitet und dem Boden zurückgegeben werden. **Dadurch entspricht das Konzept des HP DoS®-Prozesses der Idealvorstellung konsequent geschlossener Stoffkreisläufe.**

Der HP DoS®-Prozess kann in einer vereinfachten Variante zunächst mit Fremdwasserstoff gefahren werden. Die zweite Variante als Zielvariante beinhaltet die interne Wasserstoffproduktion. Die auf Basis der experimentellen Vorergebnisse erwarteten Massen- und Energiebilanzen sind für beide Varianten in Tab. 3 und 4 angegeben, bezogen auf organische Holztrockensubstanz. Die Energiebilanzen sind für den ungünstigen Fall ohne Wärmerückgewinnung gerechnet. Gegenüber der katalytischen Atmosphärendruck-Verflüssigung (vergl. Tab. 1) sind im HP DoS®-Prozess sowohl Prozesseigenenergiebedarf als auch Energieverluste deutlich erhöht. Dennoch bleibt der energetische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses aufgrund der erhöhten Heizwerte in Produktöl und Produktgas in der Größenordnung von 70 %. Die Variante mit Fremdwasserstoff ist diesbezüglich mit 69 % (Tab. 3) etwas ungünstiger als die Variante mit interner Wasserstoffproduktion, die auf 72 % (Tab. 4) kommt. Dies ist dadurch begründet, dass die interne Wasserstoffproduktion mit etwa 60 MJ/kg Wasserstoff weniger als die Hälfte der Energie einer Wasserstoffproduktion über Elektrolyse von Wasser benötigt. Der zusätzliche Aufwand für die Vortrocknung feuchter Biomasse ist abermals, wie schon in Tab. 1 angezeigt, niedrig und verschlechtert den Wirkungsgrad nur um

jeweils etwa 2 % pro 10 % Feuchteanteile, bezogen auf Trockensubstanz. Insgesamt bleibt also die Effizienz des Gesamtprozesses auch für den Druckbetrieb sehr hoch, eine wichtige Voraussetzung für den geplanten Einsatz in dezentralen Betriebseinheiten.

Tab. 3: Massen- und Energiebilanzen für den HP DoS®-Prozess ohne interne Wasserstoffproduktion (Einsatz von Fremdwasserstoff)
W = Wasserphase, R = fester Rückstand, PEV = Prozesseigenenergieverbrauch, V = Prozessenergieverluste ohne Wärmerückgewinnung

Massenbilanz (m% = Massen%):

100 m% Holz + 1 m% H2 = 36 m% Öl + 27 m% W + 10 m% R + 28 m% Gas

Energiebilanz (e% = Energie%):
(Heizwerte: Holz 18 MJ/kg, H2 120 MJ/kg, Öl 38 MJ/kg, R 30 MJ/kg, Gas 8 MJ/kg)

100 e% Holz + 7 e% H2 + 8 e% PEV = 76 e% Öl + 17 e% R + 12 e% Gas + 10 e% V

Energetischer Wirkungsgrad = **69 e%** (für 8 e% PEV durch Gas gedeckt)
(Wirkungsgrad sinkt pro 10 % Feuchte bzgl. TS um ca. 2 %)

Tab. 4: Massen- und Energiebilanzen für den HP DoS®-Prozess mit interner Wasserstoffproduktion (Energiebedarf der Wasserstoffproduktion 60 MJ/kg H_2)
PEV = Prozesseigenenergieverbrauch, V = Prozessenergieverluste ohne Wärmerückgewinnung

Massenbilanz (m% = Massen%):

100 m% Holz = 36 m% Öl + 28 m% Gas + 36 m% CO2

Energiebilanz (e% = Energie%):
(Heizwerte: Holz 18 MJ/kg, Öl 38 MJ/kg, Gas 8 MJ/kg)

100 e% Holz + 12 e% PEV = 76 e% Öl + 12 e% Gas + 24 e% V

Energetischer Wirkungsgrad = **72 e%** (für 8 e% PEV durch Gas gedeckt)
(Wirkungsgrad sinkt pro 10 % Feuchte bzgl. TS um ca. 2 %)

Abb. 17: Kontinuierliche HP DoS®-Versuchsanlage

Mittlerweile haben die Partnerfirmen IBH Engineering GmbH und Technische Werke Ludwigshafen AG die in Abb. 17 gezeigte kontinuierliche HP DoS®-Versuchsanlage installiert und erfolgreich in Betrieb genommen. Zurzeit werden erste Testläufe absolviert.

5 Potential einer auf Biomasse basierenden Direktverflüssigung am Beispiel des HP DoS®-Prozesses

Das Potential der Direktverflüssigung am Beispiel des HP DoS®-Prozesses liegt aufgrund der hohen Effizienz bei einem jährlichen Flächenertrag von rund 6.000 Litern Rohöl pro Hektar, bezogen auf eine jährliche Wuchsleistung von 15 t Biomasse-Trockensubstanz pro Hektar. Unter Annahme eines Heizwertes von 38 MJ/kg im Öl ergibt sich mit einer Öldichte von 860 kg/m³ ein jährlicher Energieertrag von nahezu 200 GJ pro Hektar, entsprechend einer thermischen Energieleistung von etwa 6 kW pro Hektar. Damit wären in Deutschland beispielsweise auf einer landwirtschaftlichen Fläche von 4 Mio. Hektar annähernd 800 PJ/a Rohöl produzierbar. Das entspricht einem Energieäquivalent von rund 30 % des gesamten Kraftstoffverbrauchs in Deutschland.

Eine besondere Chance der Direktverflüssigung für den Einsatz im landwirtschaftlichen Raum wird darin liegen, dass schon in relativ kleinen dezentralen Betriebseinheiten wirtschaftlich produziert werden kann, wodurch lange Transportwege für die Biomasse entfallen. Die erzeugten Rohöle können nach entsprechender Aufarbeitung vielfältigen Anwendungen zugeführt werden. Der einfachste Fall wäre die Verstromung des Öles in Blockheizkraftwerken. Hierfür dürfte das Rohöl bereits ohne weitere Aufbereitung geeignet sein. Der Raffinationsaufwand erhöht sich, wenn Heizöle oder Motorenkraftstoffe produziert werden sollen. Hierbei wird die Mischbarkeit mit konventionellen Produkten eine große Rolle spielen. Weitere Einsatzmöglichkeiten für Biocrude Öle bietet der petrochemische Bereich.

Langfristig kommt es darauf an, sowohl den Bedarf durch Nutzung aller Einsparungspotentiale auf der Verbrauchsseite deutlich zu senken als auch Erdölsubstitute nachhaltig über Verfahren höchstmöglicher Effizienzen bereitzustellen. Direktverflüssigung könnte in diesem Zusammenhang zukünftig eine Schlüsselrolle spielen.

6 Forschungs- und Entwicklungsbedarf

Da sich die Direktverflüssigung in einem noch vergleichsweise frühen Entwicklungsstadium befindet, besteht erheblicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf. Die verfahrenstechnische Entwicklung sollte ausgehend vom Technikumsmaßstab in etwa zwei Scale-up-Schritten bis zum Produktionsmaßstab erfolgen. Der Zeitbedarf pro Skalierungsstufe wird mit ein bis zwei Jahren veranschlagt.

Nach den vorliegenden Untersuchungen im halbkontinuierlichen Laborbetrieb wird der jetzt anstehende entscheidende Schritt der Nachweis des kontinuierlichen Langzeitbetriebes sein. Für die katalytische Niederdruck-Direktverflüssigung wird hierbei die geplante 10 kg/h Anlage der HAW Hamburg von besonderer Bedeutung sein. Im Hinblick auf den HP DoS®-Prozess wird der angelaufene Testbetrieb der Partnerfirmen IBH Engineering GmbH und Technische Werke Ludwigshafen AG an der kontinuierlichen HP DoS®-Versuchsanlage die entscheidenden Daten liefern. Erst danach kann für die bis dahin getesteten Rohstoffe die Hochskalierung kontinuierlicher Anlagen erfolgen.

Weitere Tests an unterschiedlichen Rohstoffen unter wissenschaftlicher Begleitung werden folgen. Hierfür werden auf lange Sicht die kleineren Versuchsanlagen im Technikumsmaßstab benötigt. Aufgabe entsprechender Projekte wird es sein, sowohl belastbare Daten für die Hochskalierung als auch genügend Produktöl für Anwendungs- und Weiterverarbeitungstests zu liefern.

Für die weiteren F&E-Arbeiten sind Partnernetzwerke aufzubauen und Arbeitspakete für die beteiligten Einrichtungen zu definieren. Trotz des erheblichen F&E-Bedarfs für die Direktverflüssigung wird aber damit gerechnet, dass die Kosten insgesamt in einem vergleichsweise überschaubaren Rahmen bleiben werden dank der relativ kleinen Betriebseinheiten.

7 Referenzen

[1] Kaufman, J.A., D.V. Gupta, T.S. Szatkowski, A.H. Weiss: Catalytic Hydrogenation of Solid Waste Carbohydrates to Fuel Oil. Chem.-Ing. Tech. 46 (1974) Nr. 14, S. 609 und Chem.-Ing. Tech. MS 102/74

[2] Gupta, D.V., W.L. Kranich, A.H. Weiss: Catalytic Hydrogenation and Hydrocracking of Oxygenated Compounds to Liquid and Gaseous Fuels. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 15 (1976) No. 2, S. 256–260

[3] Kranich, W.L., A.H. Weiss: Oil and Gas from Cellulose by Catalytic Hydrogenation. Can. J. Chem. Eng. 58 (1980) S. 735–738

[4] Chornet, E., D. Eugène, R. Arsenault: An Update on the Conversion of Lignocellulosic Materials via Hydrogenolysis and Solvolysis at Low Severity Conditions. In: Proceedings of Biomass Liquefaction Review Meeting, Saskatoon, Febr. 16–17, 1982, S. 31–32

[5] Vanasse, C., E. Chornet, R.P. Overend: Liquefaction of Lignocellulosics in Model Solvents: Creosote Oil and Ethylene Glycol. Can. J. Chem. Eng. 66 (1988) S. 112-120

[6] Chornet, E., D. Eugène, R.P. Overend: Fluidodynamic Effects in the Fractional Solubilization of Biomass Leading to Liquefaction. In: R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Hrsg.): Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier, London 1985, S. 839–848

[7] Meier, D., K. Fuchs, O. Faix: Direct Hydroliquefaction of Spruce Wood into Light- and Middle-Distillate Oils. In: D.L. Klass (Hrsg.): Energy from Biomass and Wastes X. Elsevier, London 1987, S. 785–799

[8] Meier, D., O. Faix: Production and Analysis of Oils Obtained by Catalytic Hydroliquefaction of Wood. In: A.V. Bridgewater, J.L. Kuester (Hrsg.): Research in Thermochemical Biomass Conversion. Elsevier, London 1988, S. 804–815

[9] Meier zu Köcker, H., A.Nelte, G. Manos, R. Noack, W. Schmelter: Flüssige Kohlenwasserstoffe aus lignocellulosischen Roh- und Reststoffen. Teil 1: Extraktive Teilverflüssigung von Holzresten. Holzforschung 41 (1987) Nr. 6, S. 351–358

[10] Meier zu Köcker, H., A. Nelte: Flüssige Kohlenwasserstoffe aus lignocellulosischen Roh- und Reststoffen. Teil 2: Extraktive Teilverflüssigung von Pflanzenreststoffen, Cellulose und Lignin. Holzforschung 42 (1988) Nr. 4, S. 259–264

[11] Friedlaender, Th.: Hydrierende Verflüssigung organischer Extrakte – Hydrierung von Extrakten aus Kohle, Biomasse und aufbereitetem Hausmüll in prozesseigenen Rückführölen. Dissertation, TU-Berlin, 1991

[12] Th. Willner, S. Hjetting, D. Meier: Einstufige katalytische Verflüssigung fester Biomassen – Charakterisierung der Produktöle durch GC-MS-Untersuchungen. DGMK Tagungsband 2004-1 „Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung Energetische Nutzung von Biomassen, 19.–21. April 2004 in Velen/Westf.“, S. 235–241

[13] Willner, Th.: Shredderleichtfraktion als Einsatzstoff in der Kraftstofferzeugung. Tagungsband des VDI-Seminars (439103) „Stoffliche und energetische Verwertung von Shredderrückständen“, Wiesbaden, 12.–13. April 2005

[14] Willner, Th.: Entwicklungsstand und Perspektive der katalytischen Direkt-verflüssigung fester Biomassen. Mitteilungen der Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein, Marktfrucht-Report 2005, S. 22–25

[15] Willner, Th.: Umwandlung von Shredderleichtfraktion in Erdölersatz durch katalytische Direktverflüssigung. Tagungsband des VDI-Seminars (439105) „Stoffliche

und energetische Verwertung von Shredderrückständen“, Heidelberg 6.–7. Nov. 2007
[16] Willner, Th., G. Brunner: Pyrolysis Kinetics of Wood and Wood Components. Chem. Eng. Technol. 28 (2005) No. 10, pp. 1212–1225
[17] Koufopanos, C.A., G. Maschio, A. Lucchesi: Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. Can. J. Chem. Eng. 67 (1989) S. 75–84
[18] Nunn, T.R., J.B. Howard, J.P.Longwell, W.A. Peters: Studies of the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. In: R.P. Overend, T.A. Milne, L.K. Mudge (Hrsg.): Fundamentals of thermochemical biomass conversion. Elsevier, London 1985, S. 293–314
[19] Agrawal, R.K.: Kinetics of biomass and coal pyrolysis. PhD Thesis, Clarkson University, Potsdam, NY, USA, 1984
[20] Brunner, G., L. Müller, Th. Willner: Adsorbents from Lignin and Pyrolysis Residues. Poster presented at the International Conference on the Fundamentals of Adsorption, Sonthofen, 7–12 May 1989
[21] Th. Willner: Thermische Holzumwandlung unter dem Einfluß von Wasserstoff und Wasser. Dissertation, TU Hamburg-Harburg, Hamburg, 1993
[22] Willner, Th., G. Brunner: Umwandlung von Holz unter dem Einfluß von Wasserstoff und Wasser unter höheren Drücken. Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994) Nr. 1, S. 72–74
[23] Brocksiepe, H.-G.: Holzverkohlung. In: Winnacker-Küchler: Chemische Technologie. 3. Aufl., Bd. 3, Carl-Hanser Verlag, München 1971, S. 417–435
[24] Valenzuela-Calahorro, C., A. Bernalte-Garcia, V. Gomez-Serrano: Influence of particle size and pyrolysis conditions on yield, density and some textural parameters of chars prepared from holm-oak wood. J. Anal. Appl. Pyrol. 12 (1987) S. 61–70
[25] Römpp-Lexikon Chemie, Bd. 2, 10. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1997

Anschrift des Autors:
Thomas Willner
Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Department Verfahrenstechnik
Lohbrügger Kirchstr. 65, 21033 Hamburg
E-Mail: thomas.willner@haw-hamburg.de

Die ablative Flashpyrolyse der PYTEC –
Erste Erfahrungen und Produkteigenschaften

FNR- Fachgespräch Bio-Crude-Oil
Gülzow
18.-19. September 2007

Dr. Rolf Bayerbach

Einleitung

PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH ist ein junges, innovatives Unternehmen, das seit seiner Gründung im Jahre 2002 das BtO-Verfahren entwickelt und in der Planung, dem Bau, dem Verkauf und im Betrieb von Anlagen wirtschaftlich umsetzt. Der Begriff BtO leitet sich aus dem englischen „Biomass to Oil“ her und bezeichnet ein Verfahren zur Verflüssigung von Biomasse, die sog. ablative Flash-Pyrolyse. Die ablative Flash-Pyrolyse unterscheidet sich von anderen gängigen Pyrolysetechniken insbesondere durch eine deutlich verbesserte Wirtschaftlichkeit kleiner und mittlerer Anlagen. Somit erlaubt diese Technologie den dezentralen Betrieb im ländlichen Raum, direkt am Entstehungsort der Biomasse.

Zu Beginn der Entwicklungsarbeit stand die Realisierung einer BtO-Anlage im Labormaßstab. Diese wurde in Zusammenarbeit mit der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft und der Firma TEC durchgeführt, so dass auf wesentliche Kompetenzen auf den Gebieten Holzchemie und Anlagenkonstruktion zurückgegriffen werden konnte.

Nach erfolgreichen Versuchen an der BtO-Laboranlage wurde auf Basis der gewonnenen Daten die BtO-Pilotanlage geplant, konstruiert und aufgestellt. Die Pilotanlage befindet sich in der Abschlussphase der Inbetriebnahme und soll in Kürze den automatisierten Dauerbetrieb aufnehmen. Im November 2006 wurde die erste BtO-Anlage mit einer Kapazität von 48 t/d verkauft. Diese wird derzeit gebaut und soll im Juli 2008 aufgestellt werden.

Parallel zur Anlagenentwicklung konnte PYTEC den Einsatz von Stroh als Bioenergieträger für den BtO-Prozess darstellen. In Folgeprojekten will sich die PYTEC nun vermehrt auf den Einsatz von halmgutartigen Biomassen konzentrieren, wobei auch zunehmend nach weiteren Nutzungs- und Veredelungswegen des gewonnenen Bioöls gesucht wird.

Tabelle 1 zeigt die wichtigen Meilensteine der PYTEC Firmengeschichte.

Tabelle 1: Meilensteine der PYTEC Firmengeschichte

Jahr	Meilensteine	Mitarbeiter
2002	Gründung	2
2003	Erste BtO-Laboranlage fertig Patentanmeldung Upscaling der BtO-Laboranlage	2
2004	Optimierung der BtO-Laboranlage Konzeption der BtO-Pilotanlage	3
2005	Bau der BtO-Pilotanlage Erweiterung der Rohstoffbasis	5
2006	Inbetriebnahme der BtO-Pilotanlage NOV 06 Verkauf der ersten 48 t/d BtO-Anlage an FC Consulting	7
2007	Konzeption und Bau der 48 t/d BtO-Anlage	12

Auf dem Gebiet der ablativen Flash-Pyrolyse ist die PYTEC das einzige Unternehmen weltweit, das Forschung und Entwicklung betreibt. Seit Gründung der PYTEC wurde ein umfassendes und fundiertes Wissen über das Verfahren erarbeitet und das Patent darauf beantragt. Die Verfahrensschritte der ablativen Pyrolyse und die energetische Verwertung in einem modifizierten Dieselmotor konnten erfolgreich in oben beschriebenen Anlagen realisiert werden.

Die BtO-Laboranlage

Die Laboranlage wurde im Jahr 2003 in Betrieb genommen und seither ständig weiter optimiert. Abbildung 1 zeigt die BtO-Laboranlage. In Abbildung 2 ist der schematische Aufbau der Laboranlage dargestellt. Die Anlage hat eine Biomassedurchsatzkapazität von bis zu 12 kg/h für Holz und bis zu 7,5 kg/h für Stroh. Die Biomasse muss als Stückgut zugeführt werden: Holz in Lattenform, Stroh als Pressling. Die Prozesstemperaturen können zwischen 450°C und 700°C variiert werden. Die Öl-Ausbeute schwankt je nach Rohstoff und beträgt für Holz bis zu 72 % und für Stroh bis zu 68 %.

Die hergestellten Öle weisen einen Wassergehalt von mindestens 25% (Holz) bzw. mindestens 30% (Stroh) auf. Die pH-Werte variieren zwischen 2,2 und 2,4. Die Feststoffgehalte betragen 0,2-0,5% und die Heizwerte liegen zwischen 16,6 MJ/kg und 18,2 MJ/kg. Je nach Wassergehalt variiert die Dichte zwischen 1,1 und 1,2 g/cm³.

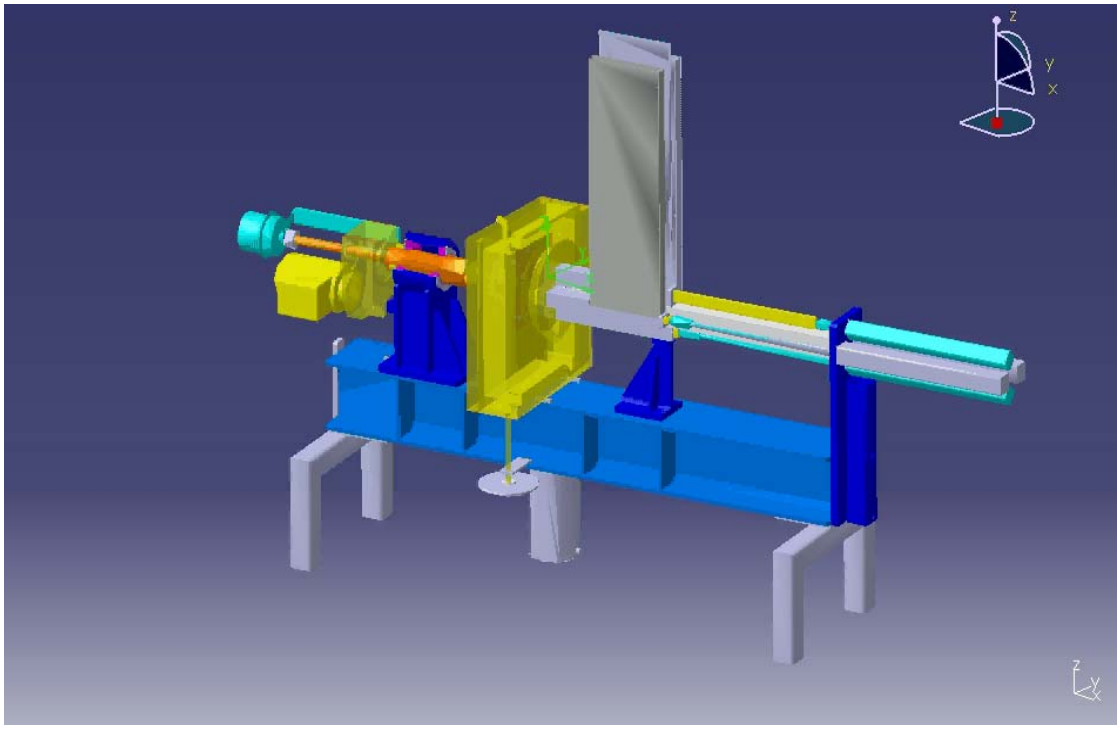
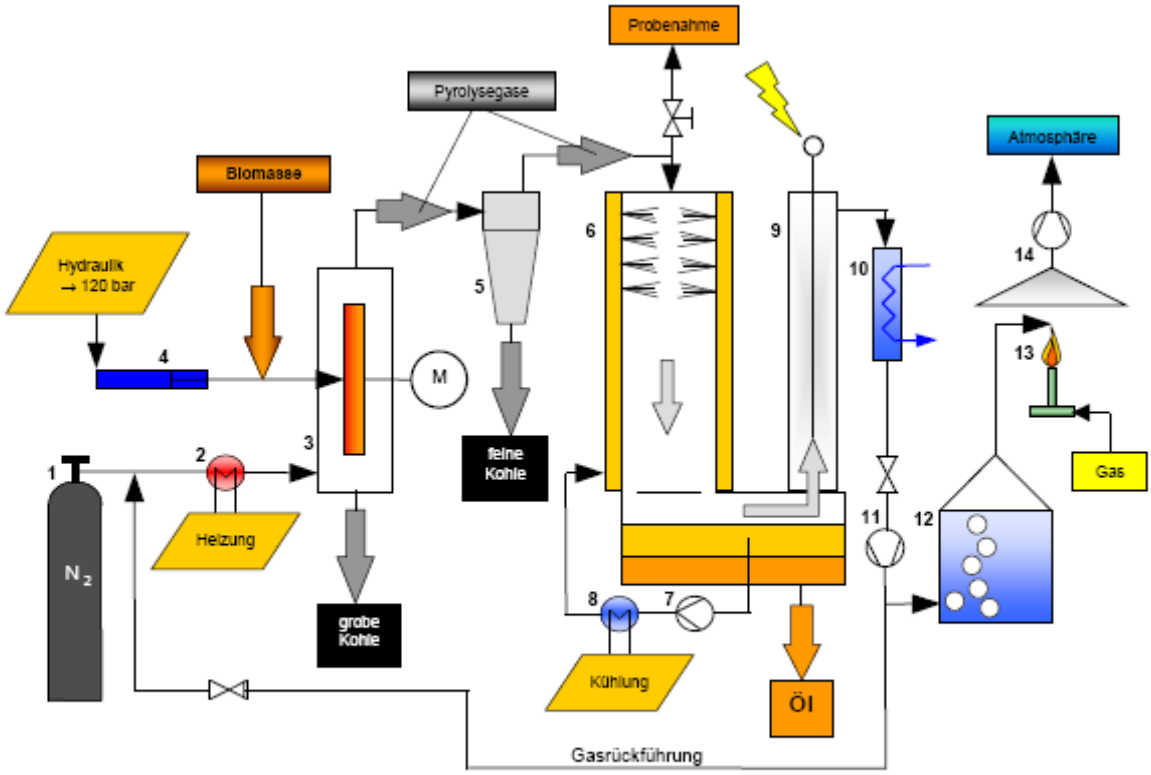


Abbildung 1: Die BtO-Laboranlage



1 Stickstoffflasche, 2 Vorheizer, 3 Reaktor, 4 Hydraulikstempel, 5 Zyklon, 6 Strahlwäscher/Sprühkühler, 7 Quenschepumpe, 8 Wärmetausche, 9 E-Filter, 10 Intensivkühler, 11 Gasverdichter, 12 Gaswäscher, 13 Fackel, 14 Abzug/Lüftung

Abbildung 2: Schematischer Aufbau der BtO-Laboranlage

Aus den Arbeiten der vergangenen Jahre konnten folgende Erkenntnisse zur Verbesserung des Prozesses und der Anlagentechnik gezogen werden:

- Werkstoffauswahl im Heißbereich hat großen Einfluss auf Produktqualität und Bauteil-Standzeit
- Reinigung der Gaswege notwendig
- Optimierung der Gas-Verweilzeit im heißen Reaktorraum
- Prozessführung muss auf die eingesetzte Biomasse angepasst werden
- Trotzdem bestimmt der eingesetzte Rohstoff in großem Maß die Ölqualität
    - Holzöl ≠ Strohöl

Die BtO-Pilotanlage

Die BtO-Pilotanlage wurde in den Jahren 2004 und 2005 konzipiert, konstruiert, gebaut und aufgestellt. Im Januar 2006 wurde sie in Betrieb genommen. Abbildung 3 zeigt eine Luftaufnahme der Pilotanlage. In Abbildung 4 ist der Prozessablauf schematisch in einem Blockdiagramm dargestellt.

Die Pilotanlage stellt die kleinste Anlageneinheit im PYTEC-Programm dar und enthält folgende Module: Biomassevorratscontainer, Trockner, Pyrolysator, Kondensationseinheit, Ölpuffer und BHKW. Alle PYTEC-BtO-Anlagen werden als Vielfaches dieser Grundstruktur aufgebaut indem mehrere Module parallel betrieben werden. Der Pyrolysator hat einen Biomassedurchsatz von bis zu 6 t/d. In der Pilotanlage werden Holzhackschitzel (Nadelholz) und Waldrestholz verwendet. Die Prozesstemperaturen können zwischen 450°C und 700°C variiert werden. Die Öl-Ausbeute beträgt bis zu 65% der eingesetzten Biomasse. Das hergestellte Pyrolyseöl wird in einem angeschlossenen BHKW zu Strom und Wärme umgesetzt. Das BHKW hat eine elektrische Abgabeleistung von ca. 300 kW.

Abbildung 3: Luftaufnahme der BtO-Pilotanlage

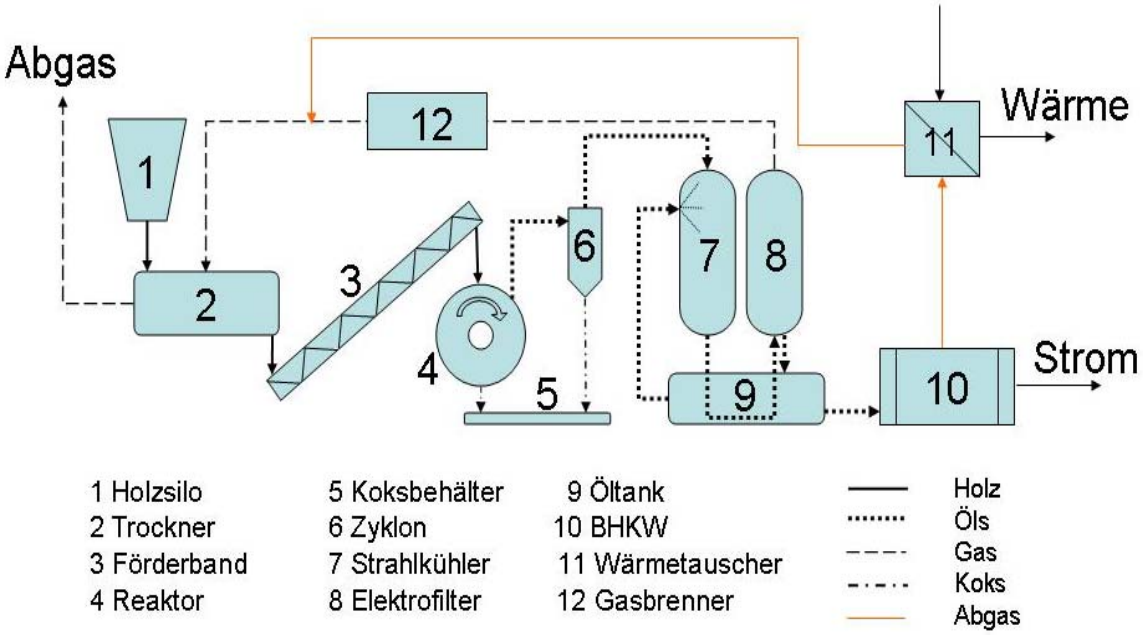


Abbildung 4: Blockdiagramm der BtO-Pilotanlage

Während des Betriebes der BtO-Pilotanlage konnten weitere Erkenntnisse erarbeitet und schon teilweise umgesetzt werden:

- Anpassung Biomassezuführung
  - Multifeedersystem
  - Modifizierung Ablationskammern
  - Implementierung von Reibwertminderern
- Differenzierte Werkstoffauswahl im Heißbereich für Befestigungsmittel
- Umkonstruktion diverser Baugruppen im Heißbereich
  - Mundstücke der Ablationskammern
  - Bauteilkühlung
- Optimierte Druckregelung im Reaktor erhöht Öl-Ausbeute
- Dauerbetrieb nur bei einer Online-Reinigung der Gaswege möglich
- Umrüstung der Elektroheizung auf ein Gasheizsystem, in dem die Beiprodukte Koks und unkondensierbares Gas genutzt werden

48 t/d-BtO-Anlage

Im November 2006 wurde die erste 48 t/d- BtO-Anlage an die FC-Holding verkauft. Das geplante Anlagenlayout zeigt Abbildung 5. In Abbildung 6 ist ein schematisches Blockdiagramm der einzelnen Module und der Produktströme dargestellt.

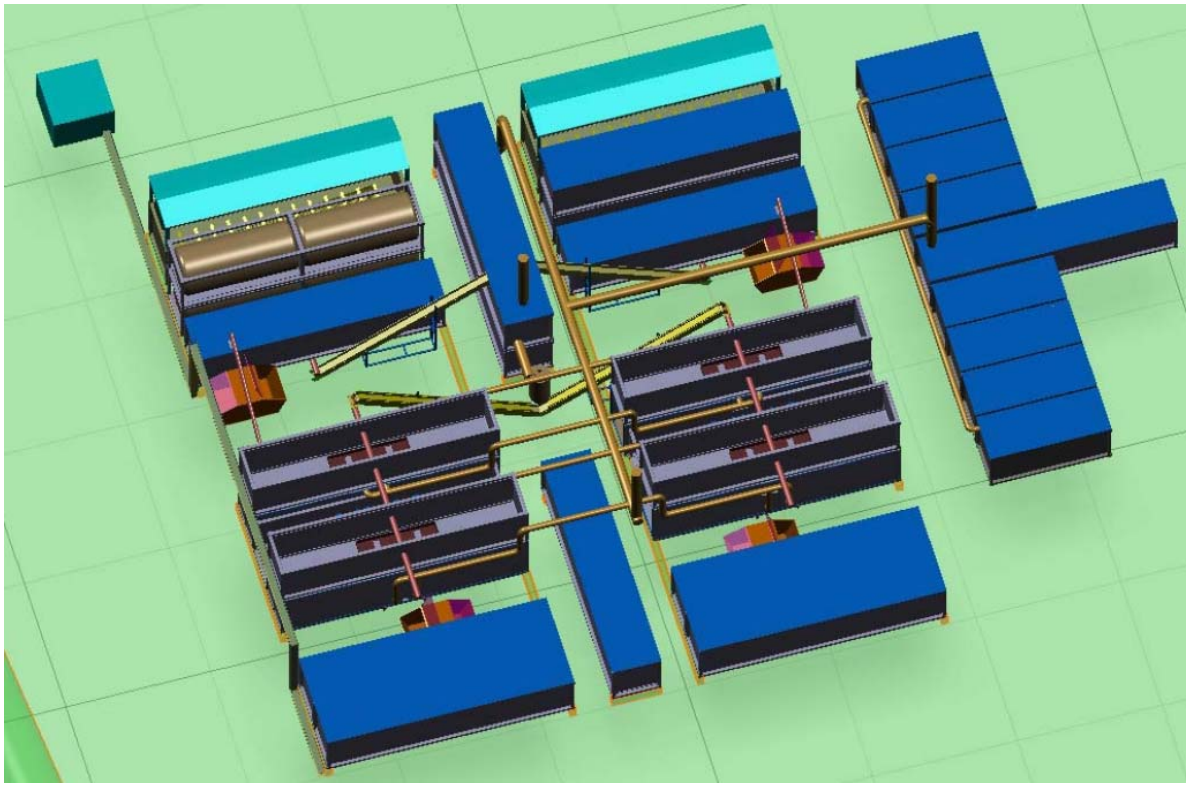


Abbildung 5: 48 t/d BtO-Anlage in modularisierter Bauform

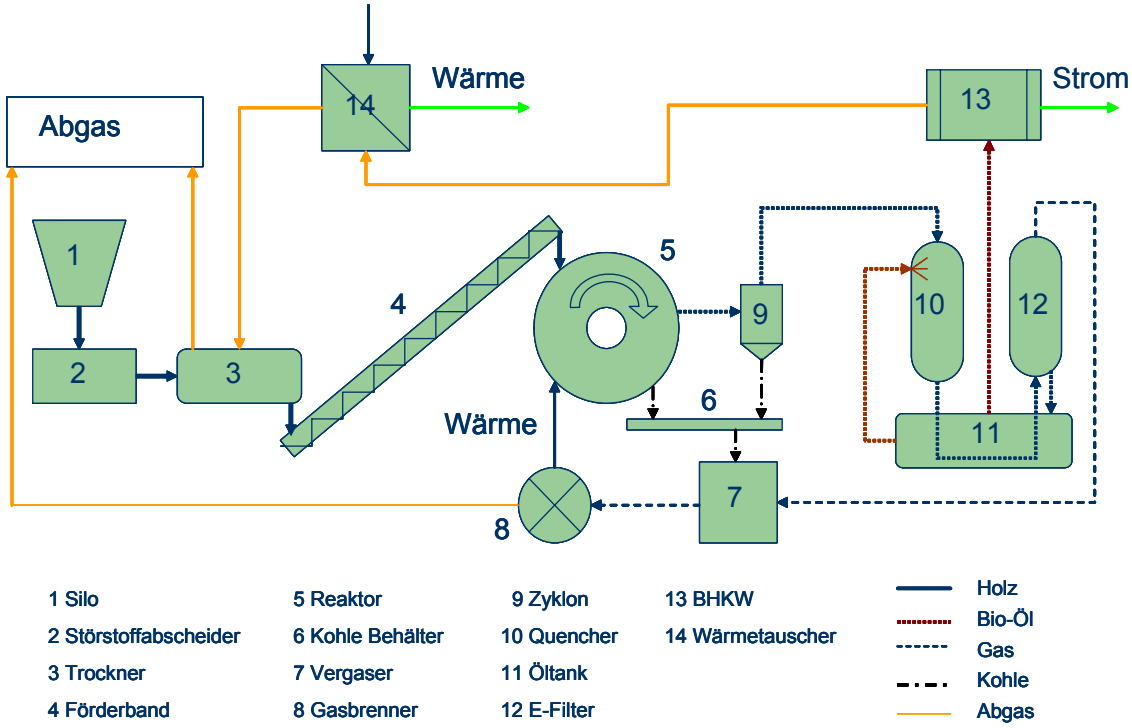


Abbildung 6: Blockdiagramm der 48 t/d-BtO-Anlage

Die geplante Anlage ist für den Durchsatz von 48 t/d Waldrestholzhackschnitzeln ausgelegt. Dies entspricht einer Verachtfachung der Grundmodule Pyrolysator, Kondensationssystem und BHKW. Als Erweiterung zur Pilotanlage wurde eine Störstoffabscheidung in die Biomassezuführung integriert um zu verhindern, dass Steine oder Metallsplitter in die Pyrolysatoren gelangen können. Die Pyrolysatoren der 48 t/d-BTO-Anlage werden schon mit dem weiterentwickelten Multifeeder-System ausgerüstet, so dass bei Bedarf auch strohartige Biomassen prozessiert werden können. Beheizt werden die Pyrolysatoren mit der neu entwickelten Gasheizung. Die Pyrolysetemperaturen werden zwischen 450°C und 700°C liegen. Das Brenngas für die vorgesehene Prozessheizung wird durch die Vergasung des anfallenden Pyrolysekokses und die unkondensierbaren gasförmigen Pyrolyseprodukte bereitgestellt.

Abbildung 5 zeigt deutlich, wie PYTEC seine Philosophie der modularen containerisierten Anlagenbauweise umsetzt: In Abhängigkeit der zur Verfügung stehenden Biomasse wird die Anzahl der notwendigen Grundmodule (insbesondere Pyrolysator, Kondensationseinheit, Vergaser und BHKW) zusammengestellt. Die Anlage kann somit dezentral errichtet und mit einem minimierten Aufwand für den Biomassetransport betrieben werden.

Ausblick und Forschungsbedarf

PYTEC beabsichtigt noch in diesem Jahr weitere Verträge mit unterschiedlichen Partnern zu unterzeichnen:

- 48 t/d-BtO-Anlage in Brahlstorf (FC Pyro)
- 24 t/d-BtO-Anlage in Bülkau (FC Holding)
- 48 t/d-BtO-Anlage in Bleckede (Vattenfall New Energy)

Mit namhaften Automobilherstellern sowie mit der Stadt Bederkesa werden vorvertragliche Verhandlungen über die Abnahme von Wärme aus den PYTEC BHKWs geführt.

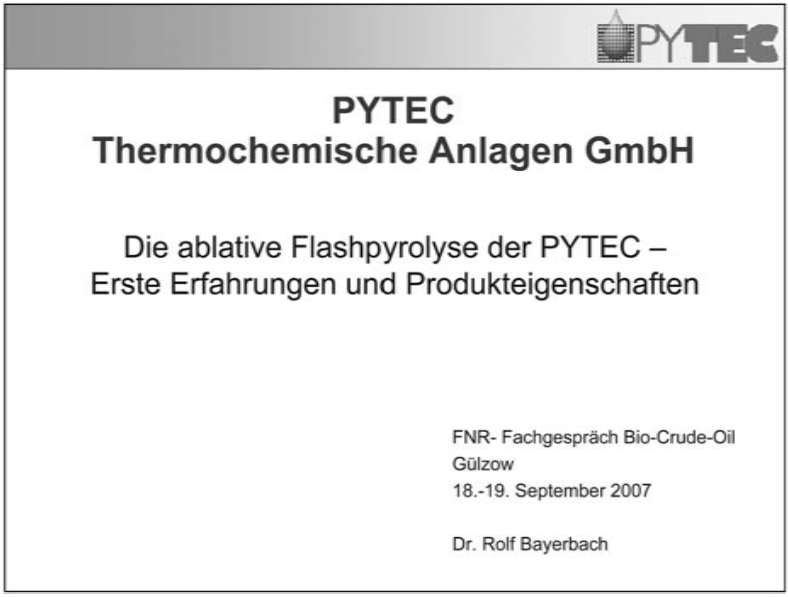
Weiteren Entwicklungsbedarf sieht PYTEC insbesondere im Bereich der ablativen Flash-Pyrolyse von halmgutartigen Biomassen. Sowohl die Erforschung des Pyrolyseverhaltens als auch die Anpassung des Prozesses und der eingesetzten Werkstoffe sind von essentieller Wichtigkeit für eine wirtschaftliche Nutzung dieser nachwachsenden Rohstoffe. Da sich nach dem derzeitigen Stand des Wissens die hergestellten Pyrolyseöle trotz Optimierung der Prozessparameter unterscheiden, und zur Zeit nicht alle Öle im PYTEC-BHKW verbrannt werden können, ist die Entwicklung weiterer geeigneter Verstromungsverfahren notwendig.

Der Oberbegriff BCO bedarf einer genaueren Definition mit Klassifizierung der unterschiedlichen flüssigen Produkte.

Ein weiteres Augenmerk sollte auf die Entwicklung einer stofflichen bzw. chemischen Nutzung des Pyrolyseöls gelegt werden, da dort eine wesentlich höhere Wertschöpfung zu erzielen ist.

Die ablative Flashpyrolyse der PyTec – erste Erfahrungen und Produkteigenschaften

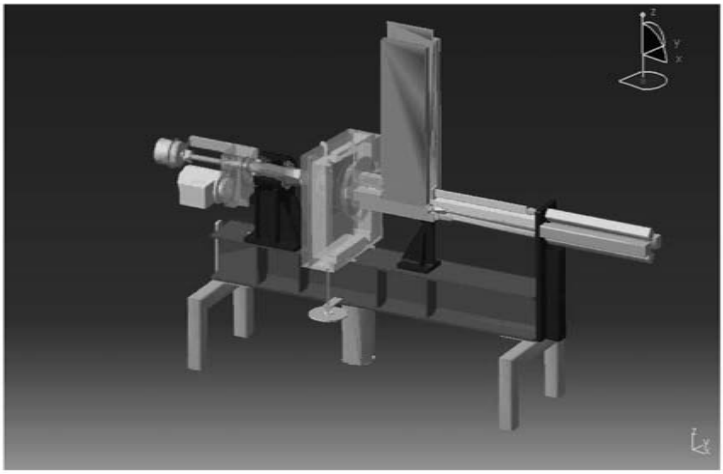
Dr. R. Bayerbach
PyTec



PYTEC-Firmengeschichte

Jahr	Meilensteine	Mitarbeiter
2002	Gründung	2
2003	Erste BtO-Laboranlage fertig Patentanmeldung Upscaling der BtO-Laboranlage	2
2004	Optimierung der BtO-Laboranlage Konzeption der BtO-Pilotanlage	3
2005	Bau der BtO-Pilotanlage Erweiterung der Rohstoffbasis	5
2006	Inbetriebnahme der BtO-Pilotanlage NOV 06 Verkauf der ersten 48 t/d BtO-Anlage an FC Consulting	7
2007	Konzeption und Bau der 48 t/d BtO-Anlage	12

Die BtO-Laboranlage

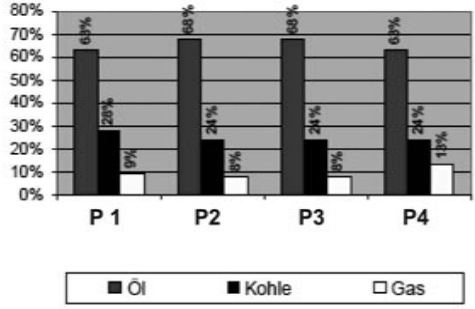


Kenngrößen der BtO-Laboranlage

- Kapazität
  - Bis zu 12 kg/h Holz
  - Bis zu 7,5 kg/h Stroh
- Biomasse-Zuführung
  - Holzlatten
  - Strohpresslinge
- Prozesstemperaturen
  - Zwischen 450°C und 700°C an der Ablationsscheibe
- Öl-Ausbeute
  - Bis zu 72 % für Holz
  - Bis zu 68 % für Stroh

Stroh-Pyrolysen

Höhe	20 mm
Breite	44 mm
Länge	103 mm
Gewicht (feucht)	57 g
Dichte (feucht)	634 Kg/m³
Feuchte	7,6 %
Gewicht (trocken)	54 g
Dichte (trocken)	596 Kg/m³



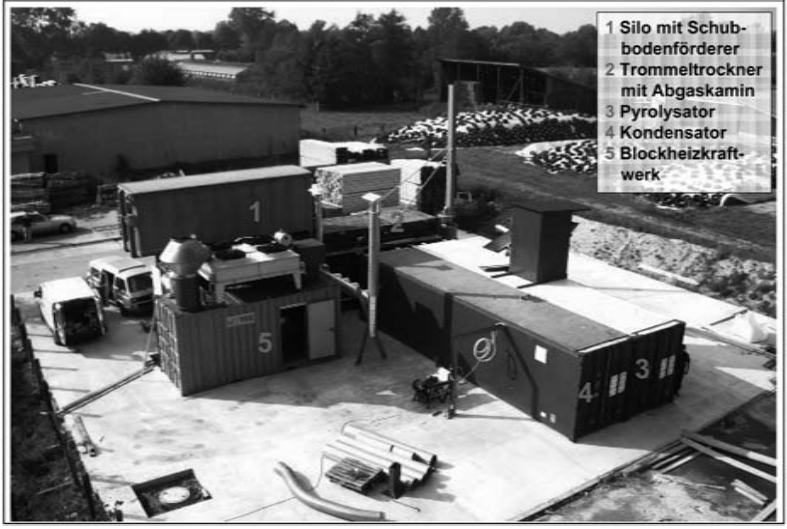
Öl-Kennzahlen BtO-Laboranlage

- Wassergehalt
  - Mindestens 25 % für Holz (einphasig)
  - Mindestens 30 % für Stroh (zweiphasig)
- pH-Wert
  - 2,2 bis 2,4
- Feststoffgehalt
  - 0,2 % bis 0,5 %
- Heizwert
  - 16,6 MJ/kg bis 18,2 MJ/kg
- Dichte
  - 1,1 bis 1,2 g/cm³

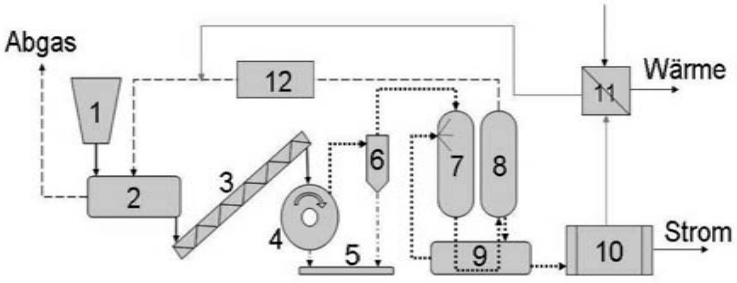
Erkenntnisse BtO-Laboranlage

- Werkstoffauswahl im Heißbereich hat großen Einfluss auf Produktqualität und Bauteil-Standzeit
- Reinigung der Gaswege notwendig
- Herabsetzung der Gas-Verweilzeit im heißen Reaktorraum durch Volumenreduzierung notwendig
- Prozessführung muss auf die eingesetzte Biomasse angepasst werden
  - Abschmelztemperatur
  - Abschmelzdruck
  - Temperatur in den Gaswegen
  - Gasgeschwindigkeit
- Trotzdem bestimmt der eingesetzte Rohstoff in großem Maß die Ölqualität
  - Holzöl ≠ Strohöl

Die BtO-Pilotanlage

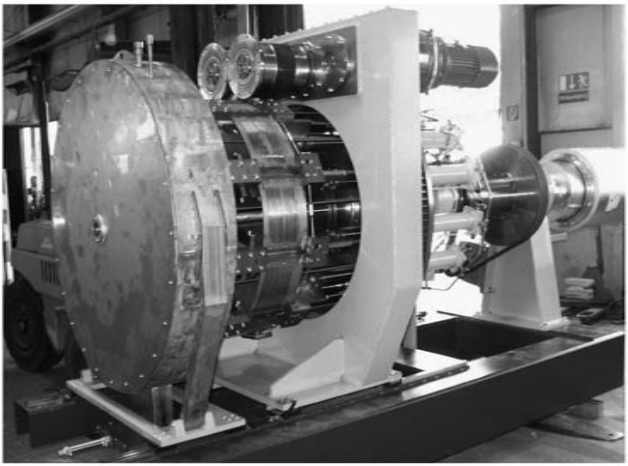


Blockdiagramm BtO-Pilotanlage



1 Holzsilo	5 Koksbehälter	9 Öltank	Holz
2 Trockner	6 Zyklon	10 BHKW	Öls
3 Förderband	7 Strahlkühler	11 Wärmetauscher	Gas
4 Reaktor	8 Elektrofilter	12 Gasbrenner	Koks
			Abgas

Prototyp ablativer Flash-Pyrolysator



PYTEC BHKW

- **Motor**
  - Mercedes Benz OM 444 LA
  - 12 Zylinder
  - 22 L Hubraum
  - 1500 UpM
  - alle benetzten Teile aus Edelstahl
- **Generator**
  - 300 kWel

Kenngrößen der BtO-Pilotanlage

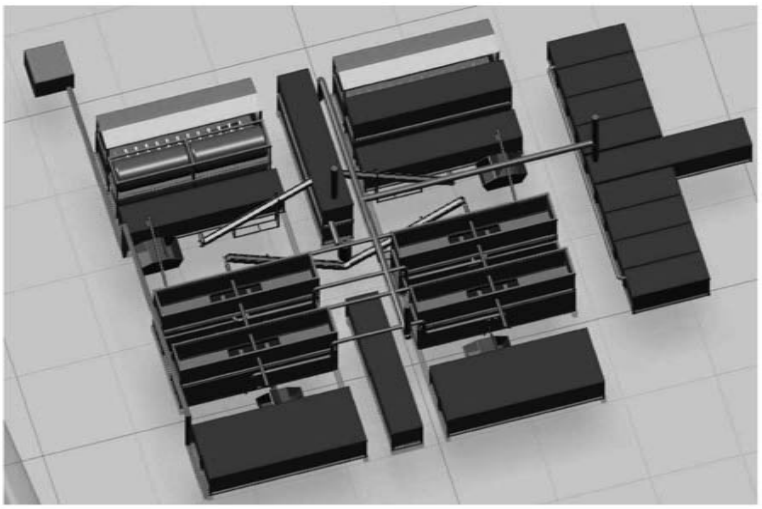
- Kapazität
  - Bis zu 6 t/d (Trockenmasse)
- Biomasse-Zuführung
  - Hackschnitzel / Loseschüttung
  - Revolversystem
- Prozesstemperaturen
  - Zwischen 450°C und 700°C an der Ablationsscheibe
- Öl-Ausbeute
  - Bis zu 65 %

Erkenntnisse BtO-Pilotanlage

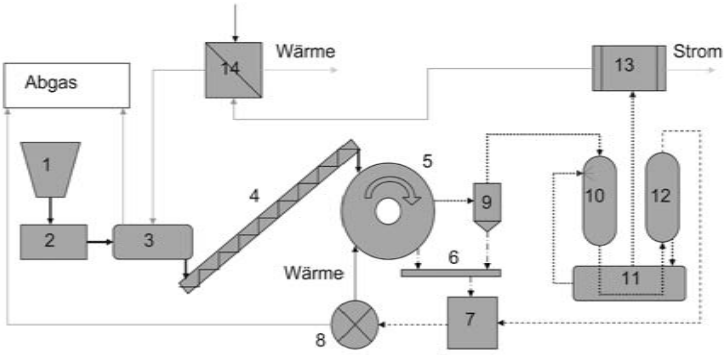
- Anpassung Biomassezuführung
  - Multifeedersystem
  - Modifizierung Ablationskammern
  - Implementierung von Reibwertminderer
- Differenzierte Werkstoffauswahl im Heißbereich für Befestigungsmittel
- Umkonstruktion diverser Baugruppen im Heißbereich
  - Mundstücke
  - Bauteilkühlung
- Optimierte Druckregelung erhöht Öl-Ausbeute
- Dauerbetrieb nur bei einer Online-Reinigung der Gaswege möglich
- Umrüstung auf Gasheizsystem

Zuführung diverser Biomassen

Die 48 t/d BtO-Anlage



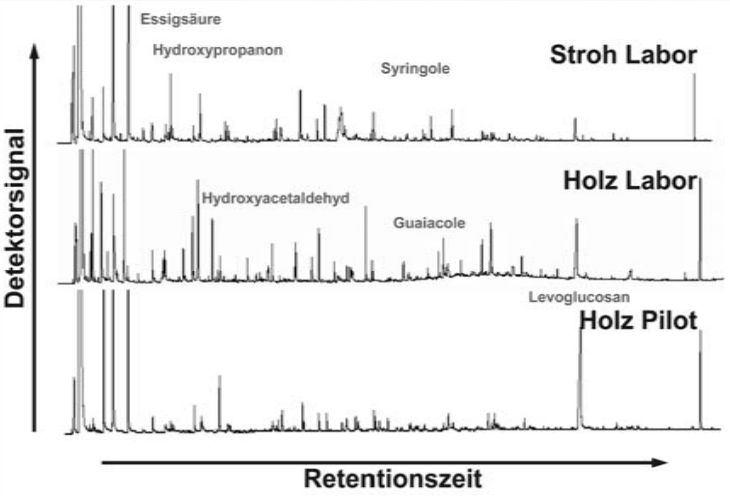
Blockdiagramm 48 t/d BtO-Anlage



Kenngrößen der BtO-Anlage

- Kapazität
  - 48 t/d (Trockenmasse)
- Biomasse-Zuführung
  - Waldrestholz-Hackschnitzel
  - Störstoffabscheider
  - Multifeeder
  - Revolversystem
- Prozesstemperaturen
  - Zwischen 450°C und 700°C an der Ablationsscheibe
- Heizung
  - Gasbrenner
- Heizleistung bereitgestellt durch
  - Koks
  - Nicht kondensierbares Schwachgas

Öl-Zusammensetzung



Ausblick

- Geplante Anlagen
  - 48 t/d Brahlstorf (FC Pyro)
  - 24 t/d Bülkau (FC Holding)
  - 48 t/d Bleckede (Vattenfall New Energy)
- Potentielle Wärmekunden
  - DC AG
  - Audi AG
  - Hallenbad Bederkesa
- Weiterer Entwicklungsbedarf
  - Ablative Flash-Pyrolyse von halmgutartiger Biomasse
  - Ermittlung geeigneter Verstromungstechnologien für Stroh-Pyrolyseöl
  - Stoffliche Verwertung von Pyrolyseöl
    - Klebstoffe
    - Raucharomen
  - Normung/Festlegung von Qualitätsstandards

Anschrift des Autors:
Dr. R. Bayerbach
PyTec
Bahnhofsstr. 7, 21337 Lüneburg
rolf.bayerbach@pytec.de

Die Schnellpyrolyse im Rahmen des bioliq®-Verfahrens am Forschungszentrum Karlsruhe

Dr. N. Dahmen
Forschungszentrum Karlsruhe

Einleitung

Ursprüngliches Ziel der Entwicklung von Schnellpyrolysen war die Gewinnung von wertvollen Energieträgern sowie Chemikalien aus dem Rohteer aus Braun- und Steinkohlen, nachdem die Gewinnung von Koksen immer mehr an wirtschaftlicher Bedeutung verlor. Nach den Ölpreiskrisen standen Entwicklungen zur Schwelteerverwendung als Heizöl und Kraftstoff im Vordergrund [Cze2004]. Bis heute gibt es dafür aber keine kommerziell eingesetzten Anlagen beziehungsweise entsprechende Anwendungen. Da für die Verbrennung von Pyrolyseölen insbesondere in Motoren oder Turbinen hohe Qualitätsanforderungen gestellt werden, sind häufig aufwändige Nachbehandlungen vor dem Einsatz notwendig. So müssen Pyrolyseteere (BioCrudeOil) wegen ihrer im Vergleich zu erdölstämmigen Produkten minderen und schwankenden Qualität und ihrer unangenehmen Eigenschaften durch weitere Veredlung für diese Einsatzzwecke aufgearbeitet werden.

Die im Rahmen des bioliq-Konzepts des Forschungszentrums Karlsruhe vorgesehene Verwendung der Pyrolyseprodukte für eine nachfolgende Flugstromvergasung ist eine völlig neue Anwendung mit drastisch reduzierten Qualitätsanforderungen. Im Gegensatz zur Verbrennung ist hier ein hoher Kokspartikelgehalt sogar erwünscht und selbst Asche kann in größeren Mengen toleriert werden. Bei so geringen Ansprüchen kann auch das Pyrolyseverfahren einfach und robust sein. Bei dem bioliq-Vorhaben steht die Nutzung von weniger wertvollen, aschereichen Biomassen im Vordergrund, wie sie meist als Koppelprodukte anfallen, beispielsweise Getreidestroh bei der Getreideernte oder Waldrestholz und Rinde

bei der Stammholzernte. Das bioliq-Verfahren sieht eine thermochemische Vorbehandlung der Biomasse vor, die diese in eine energiedichte und im Hinblick auf die nachfolgende Vergasung technisch einfach handhabbare Form bringt. Als dafür geeignetes Verfahren wurde die Schnellpyrolyse ausgewählt. Im Hinblick auf die nachfolgende Vergasung ist die Erzeugung eines möglichst heizwertreichen Brennstoffs notwendig, die durch Vermischung des erzeugten Pyrolysekokses mit dem Pyrolyseöl erreicht wird. Die so in Form von Slurrys oder Pasten (BioSynCrude) zusammengeführten Pyrolyseprodukte sollen einen möglichst hohen Anteil der ursprünglichen Biomasseenergie enthalten.

Der Effekt der Energieverdichtung wird bei Betrachtung der volumetrischen Energiedichten bzw. der relativen Volumina deutlich. Wie in Abb.1 schematisch gezeigt ist, ist die Umwandlung etwa von Stroh mit einer Energiedichte von ca. 2,2 GJ/m^3 in Koks und Kondensat wegen der ebenfalls niedrigen Energiedichte des Kokses allein nicht ausreichend, um ein Zwischenprodukt hoher Energiedichte zu erzeugen. Erst die Mischung mit den Pyrolysekondensaten erhöht bei nur geringer Zunahme des Flüssigkeitsvolumens die Energiedichte deutlich bis über 20 GJ/m^3. Auf diese Weise wird insbesondere Biomasse mit niedrigen Energiedichten und weit verteiltem Aufkommen wie Stroh logistisch beherrschbar und ihr Transport wirtschaftlich rentabel.

Slurryherstellung

Bereits mit der langsamen Pyrolyse zur kommerziellen Holzkohlenherstellung kann lufttrockenes, rindenarmes Buchenholz mit weniger als 1 % Asche und einem Wassergehalt um 15 % eine ausreichende Menge Wasser- und Teerkondensat zur Herstellung von Bioslurrys liefern. Bei stärker aschehaltigen Brennstoffen wird aber eine bezüglich Flüssigkeitsausbeute optimale Schnellpyrolyse notwendig, um auf Kosten der Koksausbeute genügend Kondensat zu produzieren. Dafür sollte ein Kondensat/Koks-Gewichtsverhältnis von über Zwei erreicht werden, so dass der gesamte Koks im eigenen Kondensat zu einer pumpbaren, transport- und lagerstabilen Suspension vermischt werden kann. Bei niedrigeren Kondensatanteilen nimmt der Aufwand zur Slurryherstellung z. B. durch zusätzliche Mahlung zu. Slurrys mit 50 Vol.% Pulvergehalt sind meist noch gut pumpbar. Wegen der hohen Pyrolysekoks-Porosität von 50 bis 80 %

entspricht dies einem Gewichtsanteil von knapp 30 %. Mit wässrigen Pyrolysekondensaten (Rohholzessig) und Holzkohlestaub konnten durch spezielle Präparation sogar Beladungen über 40 % realisiert werden. Die Untersuchungen zur Herstellung und Charakterisierung von Slurrys wurden daher auch auf nicht mehr frei fließende Pasten oberhalb der Sedimentationsdichte ausgedehnt.

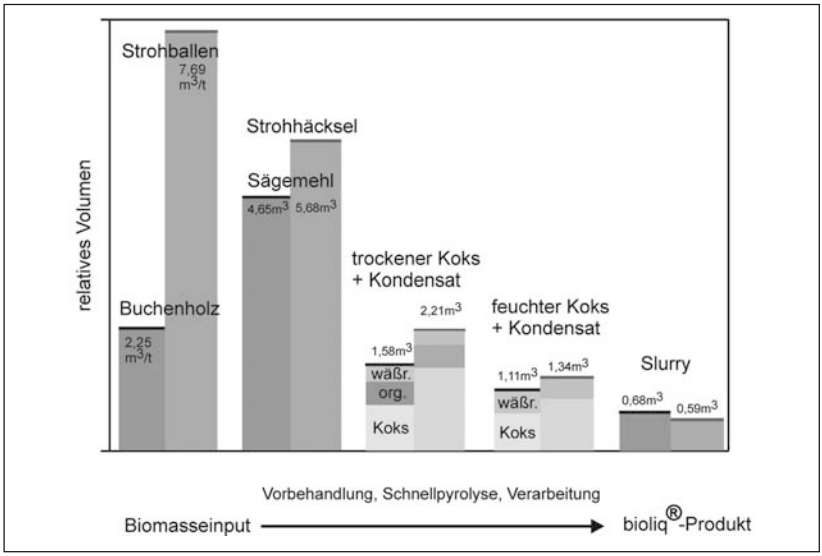


Abb. 1: Relative Volumina für Holz, Stroh und deren Pyrolyseprodukte

Organische und wässrige Pyrolysekondensate: Durch einstufiges Quenchen wird üblicherweise ein einziges homogenes Pyrolysekondensat erzeugt, das über die 10 bis 15 % Reaktionswasser hinaus auch die gesamte Gutfeuchte enthält. Stärker wasserhaltige Kondensate über 15 bis 20 % sind instabil und neigen zur spontanen Abscheidung einer heizwertarmen wässrigen Phase. Das möglicherweise unbemerkte Einschleppen solcher „Wassernester" führt im Flugstromvergaser wegen der kurzen Gasverweilzeit zu einem Explosionsrisiko (Vergaser-GAU) und muss unter allen Umständen vermieden werden. Das Problem wird gelöst, indem derzeit mindestens zwei stabile Slurrys sowohl mit wässrigen als auch organischen Kondensaten aus der stufenweisen Kondensation verwendet werden und auch die Koksbeladung bis in den Bereich der Sedimenta-

tionsdichte gesteigert wird. Zusätzliche Slurrystabilisatoren sind daher unnötig.

Pasten: Mit pastösen Kokspulver/Kondensat-Mischungen die noch ohne extremen Aufwand förderbar sind, aber bei 20 °C nicht mehr frei fließen (Viskositäten ≥ 100 Pas), können Feststoffgehalte über 30 % erreicht werden. Derartig steife Pasten laufen bei Leckagen nicht mehr aus und versickern nicht im Boden. Die Förderbarkeit und Zerstäubbarkeit wird vor dem Einspeisen in den Vergaser durch Verdünnen oder Aufheizen und Rühren konditioniert. Eine Temperaturerhöhung um jeweils 50 °C reduziert die Viskosität um rund eine Größenordnung [Raf2004, Raf2006].

Krümelkoks: Eine andere Produkt- und Transportform der Schnellpyrolyse sind sog. Krümelkokse mit ihren vergleichsweise hohen volumetrischen Energiedichte (vgl. feuchter Koks, Abb. 1) und unkomplizierten Handhabung. Sie werden durch gemeinsame Kondensation von Teerkondensat und Koks erzeugt. Dies wird derzeit in der institutseigenen Technikumsanlage (10 kg/h) erprobt. Aufgrund der hohen Porosität erscheinen auch Kokse mit einer Flüssigkeitsbeladung von bis zu 80 Gew.% noch trocken. Sie können durch Mahlen und Aufwärmen leicht in eine im Vergaser zerstäubbare Form gebracht werden.

Der bioliq®-Prozess

Motivation für die bioliq-Prozessentwicklung ist die Eigenschaft von Biomasse als einziger erneuerbarer Kohlenstoffträger unter den regenerativen Energiequellen. Daher sollten aus trockener Biomasse langfristig vorzugsweise synthetische Kraftstoffe oder andere organisch-chemische Grundstoffe hergestellt werden. Strom und Wärme sind hier als Nebenprodukte anzusehen. Haupteinsatzstoff für die Verfahrensentwicklung ist trockene, auch aschreiche Biomasse mit Ausrichtung auf die Nutzung von Restbiomasse und Koppelprodukten der Land- und Forstwirtschaft wie überschüssiges Getreidestroh, Pflegeheu oder Restholz. Diese enthalten mehr Asche und Heteroatome als etwa rindenfreies Holz und bereiten bei der Verwertung als chemisch-technischer Rohstoff deshalb größere Schwierigkeiten. Der bioliq-Prozess umfasst mehrere Stufen [Dah2007, Hen2002, Hen20004]:

1. **Schnellpyrolyse:** In einem ersten Schritt wird aus der dezentral anfallenden Biomasse oft niedriger Energiedichte durch Schnellpyrolyse Pyrolyseöl und -koks erzeugt. Der nicht kondensierbare,

brennbare Anteil des Pyrolysegases und ein Teil der Pyrolysekokse können zur vollständigen Deckung des Energiebedarfs oder zur Trocknung und Vorheizung der Edukte beim Pyrolyseprozess herangezogen werden.

2. **Slurryherstellung:** Der spröde und hoch poröse Pyrolysekoks wird mit dem Pyrolyseöl zu einer Suspension, dem Bioslurry, vermischt. Hierbei ist die Größenverteilung der Kokspartikel wichtig. Nur bei genügend kleiner Koks-Partikelgröße entsteht eine pumpfähige, langzeitstabile Mischung, die in der dann folgenden Vergasung auch schnell umgesetzt werden kann. Die Energiedichte dieses Slurrys ist bezogen auf das Volumen über eine Größenordnung höher als der von trockenem Stroh und deshalb für weite Transporte von Vorteil.
3. **Flugstromvergasung:** Der Bioslurry wird in einem Flugstromvergaser mit heißem Sauerstoff zerstäubt und bei über 1200 °C zu einem teerfreien und methanarmen Rohsynthesegas umgesetzt. Die Vergasung findet dabei oberhalb des Drucks der nachfolgenden Synthese statt, so dass eine aufwändige Zwischenkompression entfallen kann. Die Verträglichkeit mit aschereichen Biomassen bzw. Bioslurrys wird durch einen Kühlschirm erreicht, an dem die Asche als flüssige Schlacke niederschlägt und aus dem Reaktor abläuft.
4. **Gasreinigung und -konditionierung:** Vor seiner Verwendung in einer chemischen Synthese muss das Rohsynthesegas den jeweiligen Anforderungen entsprechend von Partikeln, Alkalisalzen, H_2S, COS, CS_2, HCl, NH_3 und HCN gereinigt werden und für die Synthese im C/H Verhältnis konditioniert werden.
5. **Synthese:** Die Umwandlung von Synthesegas in Kraftstoffe im großen Maßstab ist Stand der Technik. Über die Fischer-Tropsch-Synthese oder über Methanol und seine Weiterverarbeitung können praktisch alle Arten von Otto- und Dieselkraftstoffen bzw. darüber liegende Qualitäten erzeugt werden.

Auf diese Weise können aus etwa 7 t lufttrockenem Stroh 1 t Synthesekraftstoff hergestellt werden. Dabei verbleiben etwa 45 % der ursprünglich in der Biomasse enthaltenen Energie im produzierten Kraftstoff. Als Nebenprodukte entstehen Wärme und Strom, mit denen sich der Energiebedarf des Gesamtprozesses vollständig decken lässt. Das bioliq-Verfahren wird den logistischen Anforderungen eines räumlich verteilten Biomasse-Aufkommens in der Landwirtschaft gerecht, indem die

Schnellpyrolyse und Slurryherstellung in einer größeren Zahl dezentral aufgestellter Anlagen erfolgen kann. Das energiereiche Zwischenprodukt wird dann wirtschaftlich über größere Strecken per Bahn zu einer Großanlage transportiert. Die dort zentral ablaufende Synthesegaserzeugung und nachfolgend die Gaskonditionierung und Synthese erfolgt in einer für die Kraftstoff- oder Chemiesynthese wirtschaftlich sinnvollen Größenordnung [Hen2007].

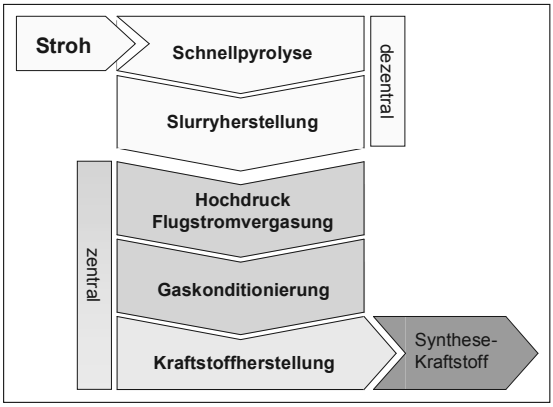


Abb.2: Konzept und Technologie des bioliq-Verfahrens

Es ist geplant, im Forschungszentrum eine Pilotanlage über die bioliq-Prozesskette von der Schnellpyrolyse bis zur Methanolsynthese in drei aufeinander aufbauenden Projekten zu errichten. Die Veredlung von Methanol zu Synthesekraftstoff soll in einem weiteren Vorhaben erfolgen. Das von der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe FNR geförderte Vorhaben zur Baustufe 1, Schnellpyrolyse, schließt die Biomassezerkleinerung, die eigentliche Schnellpyrolyse mit dem Doppelschnecken-Mischreaktor und die Slurryherstellung ein.

Die Pilotanlage dient zur:

- Erstellung und Verifizierung von Massen- und Energiebilanzen
- Gewinnung von Betriebsdaten und -erfahrung
- Verbesserung und Vereinfachung des Verfahrens im Hinblick auf Biomasse als Einsatzstoff
- Überführung der wissenschaftlich/technischen Basis in den Produktionsmaßstab

Die Schnellpyrolyse im Rahmen des bioliq-Prozesses

Aus den verschiedenen Möglichkeiten zur Schnellpyrolyse im Hinblick auf die oben genannten Produkteigenschaften wurde auf frühere, gemeinsame Entwicklungen von Lurgi, Ruhrgas und Bayer AG zurückgegriffen. Zum einen auf die zur Schnellentgasung von Kohle (Stadtgaserzeugung, Versuchsanlagen in Herten und Dorsten 1952 und 1955 [Pet1963]) eingesetzte Mischwerk-Technik mit einem Doppelschnecken-Reaktor, zum anderen auf den Einsatz eines sandbetriebenen Wärmeträgerkreislaufes, wie er auch zur Spaltung von Benzinen oder schwereren Erdölfraktionen eingesetzt wurde (Sandcracker zur Olefingewinnung bei Erdölchemie Dormagen 1958 [Schma1963]). Nach der Erdölpreiskrise der 70er Jahre stand die Verschwelung von Ölschiefer und Teersand im Vordergrund. Hier wurden Durchsätze von bis zu 5000 t/d projektiert [Ram1981]. Zuletzt wurde die Satcon-Anlage bei ESSO in Ingolstadt für 50 t/h zur Aufarbeitung von Rückständen der Erdölverarbeitung errichtet [Wei2000]. Wegen dieser langjährigen industriellen Erfahrung erscheint dieses Reaktorsystem für eine rasche und beträchtliche Maßstabsvergrößerung geeignet, nachdem der Schnellpyrolyseprozess an die speziellen Eigenschaften der Biomasse anpasst worden ist.

Das Reaktionssystem für die Verarbeitung von Biomasse besteht aus einem Mischreaktor mit zwei, sich gleichsinnig drehenden und ineinander kämmenden Schnecken und einem Wärmeträgerkreislauf. Zerkleinerte Biomasse wird unter Luftausschluss mit einem bis zu 10-fachen Überschuss an heißem Sand vermischt und innerhalb von etwa einer Sekunde schnell auf ~ 500 °C aufgeheizt und thermisch zersetzt. Die gebildeten Pyrolysedämpfe entweichen zusammen mit einem staubförmigen Koks aus dem Reaktor. Nach Abtrennung des Kokses in einem Heißgas-Zyklon werden die Dämpfe durch Einspritzen von gekühltem Pyrolysekondensat ebenso schnell wieder kondensiert, so dass sie sich nicht weiter zu Gas und Koks zersetzen können. Das optimale Temperaturfenster für die Schnellpyrolyse liegt bei 500 °C; darunter wird die Pyrolyse zu langsam und über 600 °C zersetzen sich die Pyrolysedämpfe zu schnell. Bei optimalen Bedingungen können Kondensatausbeuten für Holz bis über 70 % und für aschereichen Biobrennstoffe wie Stroh oder Heu bis über 50 % erreicht werden. Über die Feuchte des Einsatzgutes hinaus wird auch Reaktionswasser im Kondensat gefunden. Die Ausbeuten an Pyrolysegas

und Pyrolysekoks sind klein und liegen typischerweise unter 25 % (vgl. Tabelle 1 aus [Kor2006].

Tab. 1: Typische Ausbeuten in Gew.% bezogen auf den wasser- und aschefreien Einsatzstoff

	Wirbelschicht [Sco1984]				Doppelschnecke			
	Weizenstroh		Ahorn		Weizenstroh		Weißbuche	
Kondensat (organisch)	45	}58	65	}74	33	}52	56	}68
Reaktionswasser	13		9		19		12	
Koks	21		10		24		16	
Gas	21		16		24		16	

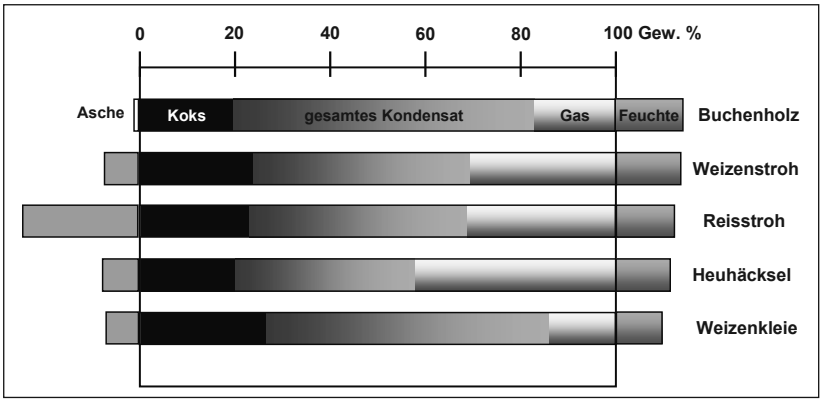


Abb. 3: Koks-, Kondensat- und Gasausbeuten für verschiedene Biomassen nach Schnellpyrolyse am Technikumsreaktor bei 500 °C

Dass die Ausbeuten im Einzelfall deutlich voneinander anweichen, zeigen die Ergebnisse aus der Technikumsanlage des Instituts mit 10 kg/h Biomasse-Durchsatz (Abb. 3). Bei ähnlichen Aschegehalten wie Weizenstroh zeigen Heu und Weizenkleie deutlich höhere bzw. niedrigere Gasausbeuten und dementsprechend unterschiedliche Kondensatmengen. Daher ist es wichtig, für die große Bandbreite möglicher Einsatzstoffe den Nachweis zu führen, dass aus den jeweiligen Pyrolyseprodukten stabile

und für die Vergasung geeignete Slurrys auch im vergrößerten Maßstab erzeugt werden können.

Die Pilotanlage zur Schnellpyrolyse

Bevorratung und Zerkleinerung
Für den Betrieb der Pilotanlage sind als Einsatzstoffe zunächst Stroh und forstwirtschaftlicher Schlagabraum vorgesehen. Die jeweiligen Einsatzstoffe werden für den Bedarf von max. drei Betriebstagen (ca. 30 t) vor Ort witterungsgeschützt im Lagerbereich der Zerkleinerungsanlage gelagert, Stroh und andere halmartige Biomassen als Quaderballen, Holz als Hackschnitzel oder Rundholz. Weitere Einsatzstoffmengen werden in Freilagern auf dem Gelände des Forschungszentrums vorrätig gehalten.

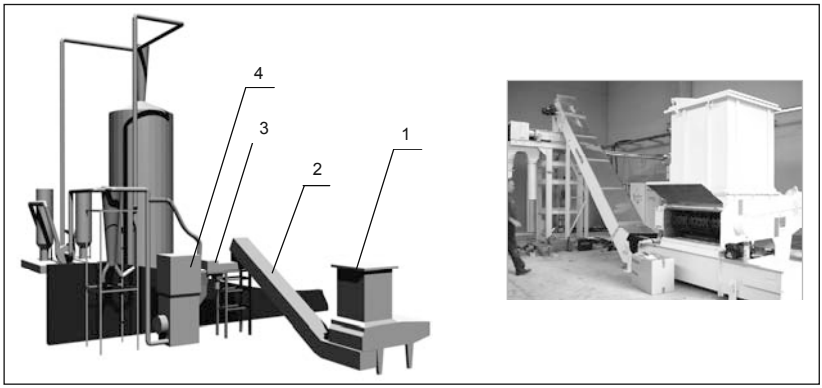


Abb. 4: Zerkleinerungsanlage mit Schredder (1), Rüttelrinne (2), Metallabscheider (3), Schneidmühle (4), Big-Bag-Abfüllung und Transferstrecke mit Gebläse und Staubfiltern

Die Zerkleinerungs- und Förderanlage (Fa. Neue Herbold) ist für eine Kapazität von 500 kg/h Stroh konzipiert und ist damit auf die Leistung der Pyrolyseanlage abgestimmt. Die Einsatzstoffe werden im Schredder grob zerkleinert, mittels eines Kratzförderers über eine Rüttelrinne mit Metallabscheidung der Schneidmühle zugeführt und hier auf die für den Pyrolyseprozess geforderte Korngröße gebracht (Strohhäcksel ca. 10 mm lang, mit zerschnittenen Halmknoten, Holzmehl mit einer Korngröße ca.

2 bis 3 mm). Die jeweils optimale Korngröße wird durch Wahl der austauschbaren Matrizen mit unterschiedlicher Sieblochung erreicht. Das Mahlgut wird aus der Schneidmühle abgesaugt und mittels einer pneumatischen Förderung (Transferstrecke) über einen Zyklon mit darunter angeordneter Zellradschleuse in das Einsatzsilo (60 m^3) der Pyrolyseanlage abgegeben wird. Alternativ kann das Häcksel auch in Big-Bags abgefüllt werden.

Pyrolyse-Anlage

Die Pilotanlage zur Schnellpyrolyse wurde von der Lurgi AG geliefert und errichtet; sie wird in gemeinsamer Kooperation betrieben. Die Auslegung für einen Biomasse-Durchsatz von 500 kg/h (2 MW_{th}) erfolgte auf der Basis der bei Lurgi vorliegenden Erfahrungen und den Ergebnissen einer in 2004 gemeinsam durchgeführten Versuchskampagne mit unterschiedlichen Biomassen an der Lurgi-Technikumsanlage (5 kg/h).

Einsatzstoff-Zuführung: Das gehäckselte Stroh aus der Zerkleinerungsanlage wird in dem Silo bevorratet und nach Maßgabe des Betriebs nachgefüllt. Ein Dosierschnecken-System im Unterteil des Silos erlaubt einen kontrollierten und steuerbaren Austrag des Einsatzgutes durch ein kontinuierliches Wiegesystem. Verluste von Wärmeträger-Material durch Staubbildung im Wärmeträgerkreis werden aus einem Sandbehälter über eine Differentialwaage geregelt zur gemeinsamen Förderung mit dem Häckselgut auf das Einsatzstoff-Becherwerk abgegeben. Das Becherwerk transportiert das Einsatzgut und den Nachfüll-Wärmeträger kontinuierlich auf die 14m-Plattform oberhalb des Mischreaktors und wirft dort den Inhalt in das Eintragssystem, bestehend aus Doppelplattenschieber, Dosierbehälter mit Rührwerk und Dosierschnecke ab. Über das Doppelplatten-Schleusensystem wird die Biomasse chargenweise in den Dosierbehälter abgegeben. Und von dort über eine Dosierschnecke kontinuierlich in den Mischwerksreaktor gefahren.

Mischreaktor und Wärmeträgerkreislauf: Der Doppelschnecken-Reaktor (ca. 95 U/min) wird mit dem Einsatzstoff und dem erhitzten Wärmeträger (max. 600 °C) beschickt und die Schnellpyrolyse durch intensive Vermischung eingeleitet. Der Wärmeträgerkreislauf und Mischwerksreaktor sind nominell für 500 kg/h Stroh (ca. 5 m^3/h) mit ca. 2,5 t/h Sand/Koks-Gemisch als Wärmeträger (gewaschener Flusssand, Korngröße < 2 mm) ausgelegt. Der Wärmeträger-Kreislauf kann durch Erdgas-Zufeuerung in die Brennkammer und/oder Zulassung von zusätzlicher Koksverbren-

nung in der Steigleitung bis 5000 kg/h gesteigert werden. Im Pyrolyse-Prozess wird vorzugsweise eine Reaktionstemperatur von 500 °C eingestellt, die am Ende des Mischwerkreaktors gemessen und durch einen Schieber im Wärmeträgerzulauf zum Reaktor eingehalten wird.

Wärmeträger und Koks fallen zur Nachentgasung in den unter dem Mischreaktor angeordneten Gaserschacht und werden von dort an den Fußpunkt der Steigleitung (Beschleunigungskammer) weiter gegeben und unter Anblasen mit heißem (max. 900 °C) Trägergas aus der Brennkammer pneumatisch über die ca. 20 m lange Steigleitung vertikal in den Sammelbunker gefördert. Gleichzeitig wird der Wärmeträger durch das heiße Fördergas wieder auf max. 600 °C erwärmt. Die Brennkammer ist für einen Wärmeleistungsbereich bis 200 kW ausgelegt. Sie kann entweder mit Erdgas (2–20 Nm^3/h) oder Rest-Pyrolysegas (10–100 Nm^3/h) oder im geeigneten Mischbetrieb über einen integrierten Brennerkopf betrieben werden.

Fördergas und Wärmeträger gelangen zusammen in den Sammelbunker, wo eine Trennung von Wärmeträger und Fördergas erfolgt. Das staubhaltige Fördergas wird aus dem Sammelbunker herausgeführt und gelangt in einen Multi-Zyklon, mit dem die Staubabscheidung durch Führung des Gases über 1,2 oder 3 parallele Zyklone optimiert werden kann. Der abgeschiedene Staub wird über einen Zwischenbehälter mit Zellenradschleuse ausgeschleust und dem Koks-Schneckenkühler zugeleitet. Das heiße Rauchgas tritt nach unten strömend in den Einspritzkühler ein, in dem das Rauchgas auf eine für den weiteren Wärmehaushalt und die Luftvorwärmung entsprechende Temperatur vorbereitet wird. Weiter nach unten strömend, erreicht das Rauchgas den Luftvorwärmer. Hier wird das Rauchgas einerseits auf ca. 180 °C zur weiteren Entstaubung im Staubfilter abgekühlt, andererseits Verbrennungsluft im Gegenstrom auf ca. 300 °C vorgewärmt. Das abgekühlte Rauchgas tritt zur Feinentstaubung anschließend in den Staubfilter ein, der über eine Zellenradschleuse in ein Auffanggefäß hinein abgereinigt wird.

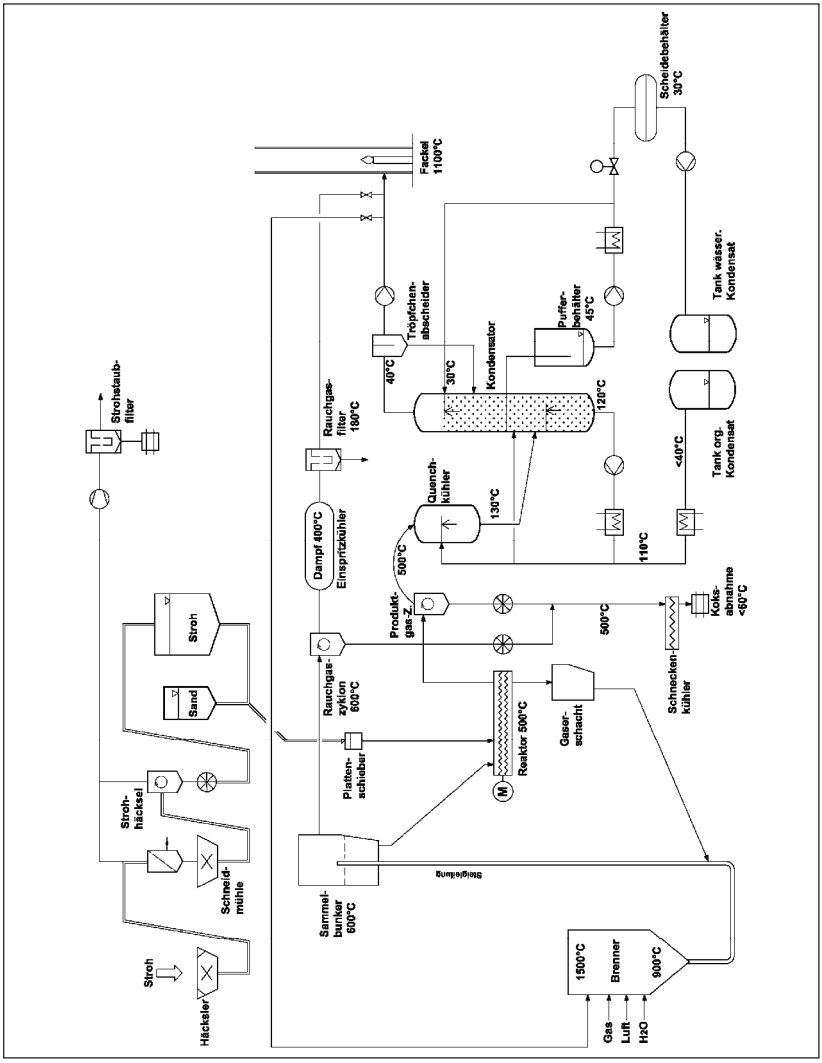


Abb. 5: Vereinfachtes Anlagenfließschema

Das entstaubte Rauchgas wird im Anschluss begleitbeheizt zur Fackelanlage geleitet, die unter den möglichen, verschiedenen Versuchsbe-

dingungen und bei Störungen die Abgabe des Rauchgases und des Rest-Pyrolysegases nach Maßgabe der TA Luft gewährleistet.

Die Prozessleitungen sind an kritischen Stellen mit Stocher- und Klopfmöglichkeiten ausgestattet. Der Wärmeträger-Kreislauf, die Produktgasleitungen und der Produktgas-Zyklon sind beheizbar. Hierdurch lässt sich die Anlage auch aus einer längeren Standby-Phase wieder sehr schnell auf Betriebstemperatur bringen.

Kondensation: Die Pyrolyseprodukte aus dem Mischwerksreaktor gelangen zur Abscheidung des mitgerissenen Koks-Staubes in den Produktgas-Zyklon. Der abgeschiedene Staub wird über eine Zellenradschleuse zum Schneckenkühler ausgeschleust. Das so weitgehend entstaubte Produktgas und -dampfgemisch tritt danach in die zweistufige, fraktionierende Kondensation ein. In der ersten Stufe, bei einer Kondensationstemperatur von ca. 110 °C, soll ein weitgehend wasserfreies Bioöl erhalten werden; in der zweiten Stufe bei einer möglichst niedrigen Kondensationstemperatur von ca. 40 °C eine weitgehende Kondensation des Pyrolysewassers und leichter Kohlenwasserstoffe erfolgen. Die nichtkondensierbaren Gase werden über Kopf des Kondensators abgezogen, über einen Tropfenabscheider von Resten kondensierbarer Dämpfe befreit und über das Produktgasgebläse zur Verbrennung an die Fackel oder die Brennkammer abgegeben. Die abgeschiedenen Tröpfchen werden über Siphon in den Pufferbehälter zurückgeführt.

Im Quenchkühler werden die mit ca. 500 °C eintretenden Pyrolysegase und -dämpfe spontan auf ca. 110–120 °C abgekühlt. Dies geschieht typischerweise – auch andere Fahrweisen sind je nach Erfahrung mit dem Verhalten der kondensierenden Bioöle möglich – mit Hilfe des in den Quenchölkühlern auf 90–110 °C herunter gekühlten Produktöl derselben Kondensationsstufe. Die nichtkondensierten Gase und Dämpfe verlassen den Quenchkühler zusammen mit dem umlaufenden und neugebildeten Kondensat und treten in das Unterteil des Kondensators ein, wobei sich das Kondensat in einem Sumpf sammelt. Die nichtkondensierbaren Gase und Dämpfe aus der 1. Kondensationsstufe treten durch einen Glockenboden in die obere, 2. Kondensationsstufe des Kondensators ein. Hier kommen sie über eingebaute Böden im Gegenstrom mit Biokondesat derselben Kondensationsstufe in Kontakt. Der Glockenboden ermöglicht eine weitgehende Trennung der in den Kondensationsstufen anfallenden Flüssigkeiten, wodurch eine Trennschärfe von 110–120 °C erreicht wird. Die überschüssigen Kondensate werden nach dem Produktöl- bzw.

Waschölkühler aus den Kühlkreisläufen entnommen. Die Rohrteile, in denen Bioöl geführt wird, sind bis 80 °C begleitbeheizt.

Abb. 6: Ansicht der Pilotanlage zur Schnellpyrolyse

Suspensions-Mischanlage

Die technische Einrichtung zur Herstellung der Slurrys (Fa. MAT) wurde bereits in 2004 beschafft und u. a. bereits bei der Vergasungskampagne 2005 in Freiberg erfolgreich eingesetzt. Die Suspensionsmischanlage (1 in Abb. 7) dient der kontinuierlichen Herstellung homogener, kolloidal aufgeschlossener Suspensionen aus Pyrolysekondensaten und -koks. Die flüssige Komponente wird mit einer Slurrypumpe dem Mischtrog des Kolloidmischers zugeführt. Der Koks wird mit einer Förderschnecke (4) aus einer Big-Bag-Entleerungseinrichtung (3) in die Behälterwaage eingefüllt und über eine Zellenradschleuse in den Mischtrog abgegeben.

Eine weitere feste Komponente kann mit einer Mikrodosiereinrichtung dem Mischtrog zugeführt werden. Die Suspension wird in einen Rührbehälter gefördert und dort zur weiteren Verwendung bereit gehalten. In weiteren Labor- und Versuchsanlagen wird die Herstellung von Slurrys mit hohen Feststoffbeladungen z. B. unter Einsatz einer zusätzlichen Kolloidmühle und die Hochdruck-Förderung von Slurry im Hinblick auf die sichere und stabile Einspeisung in den Flugstromvergaser erprobt.

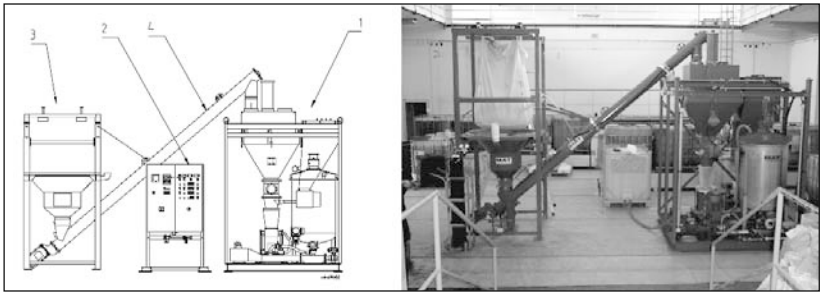


Abb. 7: Slurrymischung (1 t/h) bestehend aus Suspensionsmischer mit 500 L Pufferbehälter (1), Schaltschrank (2), Big-Pack-Entleerungsvorrichtung (3) und Förderschnecke (4)

Anlagenbetrieb

Nach 18 Monaten Bau- und Montagezeit wurde die Pilotanlage Ende Mai 2007 mechanisch fertig gestellt. Die Funktionsprüfungen wurden nach der offiziellen Einweihung am 20. Juni 2007 begonnen und zum Jahresende nahezu abgeschlossen. Ein erster Betrieb mit Einsatzstoff wird Anfang 2008 erfolgen. Der Pilotanlage wird in Versuchskampagnen von anfangs typischerweise einer Woche Dauer im Schichtbetrieb betrieben. Die Betriebsplanung ist so eingerichtet, dass 1000 Stunden pro Jahr, später auch über die gesamte bioliq-Prozesskette, sichergestellt werden können.

Ausblick

Die technische Umsetzung des bioliq-Konzepts sieht vor, dass eine zentrale Großanlage für die Synthesegas- und -kraftstofferzeugung aus einer größeren Anzahl von Pyrolyseanlage mit Slurrys versorgt wird [Hen2007]. Der Aufbau einer solchen Struktur kann nur stufenweise erfolgen, so dass zwischenzeitlich alternative Nutzungsmöglichkeiten für Bioslurrys unbedingt zu erkunden sind. Dies können neben den anfangs erwähnten, allgemein angestrebten Nutzungsmöglichkeiten von Pyrolyseprodukten insbesondere die Mono- bzw. Co-Verbrennung und -vergasung oder auch die Mitverarbeitung in Erdölraffinerien sein. Erstere sind aufgrund der vergleichsweise einfachen Handhabbarkeit der Slurrys interessant und werden erprobt wenn größere repräsentative Slurrymengen verfügbar

sind. Bei der Mitverarbeitung in Erdölraffinerien ist weniger der fehlende Wasserstoff problematisch, da dieser in etwa gleicher Menge auch bei der Synthesekraftstofferzeugung nötig ist. Schwerwiegender ist das Korrosionsverhalten sowie die Entstehung größerer Wassermengen bei einer Hydrierung in den vorhandenen Anlagen. Weitere Nutzungsoptionen im Zusammenhang mit einem Raffineriebetrieb werden derzeit untersucht. Parallel zu den begleitenden F+E-Arbeiten zur Slurryherstellung und -nutzung wird der Bau der gesamten bioliq-Prozesskette im Pilotmaßstab am Forschungszentrum Karlsruhe weiter vorangetrieben. In der nächsten Ausbaustufe soll ab 2008 der Gaserzeuger und möglichst bald darauf folgend die Gasreinigung, -konditionierung und Methanolsynthese erfolgen. Zur weiteren Veredlung des Methanols zu Synthesekraftstoff (Methanol-to-Synfule MtS) wird ein gesondertes Projekt vorbereitet.

Für die bisherige Unterstützung des bioliq-Vorhabens gilt der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe ein besonderer Dank.

Literatur

[Cze2004] S. Czernik, A.V.Bridgwater, Energy & Fuels 2004, 18, 590–598

[Dah2007] N. Dahmen, E. Dinjus, E. Henrich, OIL GAS Europ. Mag. (2007) 31–34

[Hen2002] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier; DGMK Tagungsbericht 2002-2, S. 95

[Hen2004-1] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier, DGMK-Tagungsbericht 2004-1, S. 105

[Hen2004-2] E. Henrich, E. Dinjus, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“ 2004, *24*, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, S. 298

[Hen2007] E. Henrich, Proc. 15th Europ. Biomass Conf.&Exhib., Berlin 2007, CD-ROM

[Kor2006] C. Kornmayer et al., DGMK Tagungsbericht 2006-2, 185

[Lei2007] L. Leible, S. Kälber, G. Kappler, S. Lange, E. Nieke, P. Proplesch, D. Wintzer, B. Fürniß, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7170, Forschungszentrum Karlsruhe 2007

[Pet1963] Habilitationsschrift von Dr. W. Peters, RWTH Aachen, 1963

[Raf2004] K. Raffelt, E. Henrich, J. Steinhardt; DGMK-Tagungsbericht 2004-1, S. 333

[Raf2006] K. Raffelt et al., DGMK Tagungsbericht 2006-2, S. 121

[Ram1981] R.W. Rammler; CIT 53 (1981) 96-104

[Wei2000] H. Weis, V. F. Pagel; Proc. 16th World Petroleum Congress, Calgary, 2000

[Schm1963] P. Schmalfeld, Erdöl und Kohle – Ergas – Petrochemie, 1963, 534-537
[Sco1984] D.S. Scott, J. Piskorz; J., Can. J. Chem. Eng., Vol. 62, (1984) 404–412

Anschrift des Autors:
Dr. N. Dahmen
Forschungszentrum Karlsruhe
Institut für Technische Chemie CPV
PF3640, 76021 Karlsruhe
nicolaus.dahmen@tic-cpv.fzk.de

Katalytische Umwandlungsverfahren für Biomasse

Vertiefte Untersuchungen zur katalytischen Direktverflüssigung

A. Martin, M. Richter, M. Beller
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock

Zusammenfassung

Die Umsetzung von Biomasse (Stroh) in Wärmeträgerölen (Mineralöl, Silikonöl) wurde im Temperaturbereich von 300–400 °C mit und ohne Zusatz von Katalysatoren (Zeolithe der LTA- und FAU-Strukturklasse) untersucht. Die notwendigen Voraussetzungen für eine diskontinuierliche und halbkontinuierliche Reaktionsführung in einem Labor-Metall-Reaktor sowie die Produktanalytik (säulenchromatographsiche Stoffklassentrennung, GC/MS) wurden erarbeitet. Die Versuche wurden in Analogie zu dem Verfahrensprinzip der katalytischen Direktverölung (KDV) durchgeführt.

Das vorrangig als Wärmeträger eingesetzte Mineralöl Energol CS 220 wird bei einer Reaktionstemperatur von 370 °C thermisch gespalten. Die Zersetzungsprodukte finden sich als Beitrag in den durch Umwandlung der Biomasse erhältlichen Ölen, insbesondere bei fortschreitender Reaktionszeit. Silikonöle hydrolysieren trotz ihrer hohen thermischen Stabilität bei den Reaktionstemperaturen in Gegenwart von Wasser durch Spaltung von Si-O-Si-Bindungen. Biomasse wird auch ohne Katalysatoren partiell im Wärmeträgeröl bei Temperaturen > 300 °C umgesetzt. Der Zusatz von Zeolith-Katalysatoren in der Alkali-Form hat keinen signifikanten Einfluss auf die Biomasse-Umwandlung (Menge des kondensierbaren Bioöles), kann jedoch möglicherweise die Produktzusammensetzung verändern. Dieser Einfluss wurde aber nicht im Detail untersucht. Zeolithe in der aciden Form führen zum Cracken des petrostämmigen Wärmeträgeröls.

1 Einführung

Bereits seit Anfang der 90er Jahre wird Biomasse zur Herstellung von Biokraftstoffen der ersten Generation verwendet. Durch Biodiesel konnten in Deutschland 2005 5,5 % fossiler Kraftstoff substituiert werden. Eine weitere deutliche Erhöhung wird jedoch nicht erwartet (2015: 7 %)[1,2], da die Rapsanbaufläche in Deutschland nur bedingt ausdehnbar ist und Zuwächse nur über Rapsölimporte realisierbar sind. Die Herstellung von Bioethanol erfolgt zum größten Teil durch Konvertierung der Zucker und Stärkeanteile der verwendeten Biomasse durch Fermentation. Die Stärkeanteile müssen zuvor enzymatisch in Glucose umgewandelt werden. Die Ethanolproduktion in Brasilien und den USA betrug 2005 jeweils etwa 16,5 Milliarden l/a pro Jahr.[3] Große Anlagen in Deutschland befinden sich in Schwedt, Zörbig und Zeitz mit einer summarischen Kapazität von derzeit ca. 600 kt/a, die weiter ausgebaut werden soll.

Entsprechend der Europäischen Richtlinie 2003/30/EG[4] müssen bis zum Jahr 2008 den konventionellen Kraftstoffen 5,75 % biogene Kraftstoffe zugemischt werden. Der absehbare Bedarf kann durch Importe derzeit nicht gedeckt werden. Es existiert derzeit trotz steigender **Produktionsmengen** weltweit kein Produzent, der entsprechende Mengen liefern könnte. Flüssige oder gasförmige Kraftstoffe werden jedoch auch mittel- bis langfristig benötigt, da es im Mobilitätssektor keine technisch ausgereifte Alternative zu den Verbrennungsmotoren gibt.

In den derzeit bestehenden und geplanten Anlagen werden nahezu ausschließlich Biokraftstoffe produziert, die nur aus einem Teil der ursprünglichen pflanzlichen Biomasse erzeugt werden (Biokraftstoffe der 1. Generation). Ziel ist es, die gesamte pflanzliche Biomasse zur Gewinnung von Biokraftstoffen zu nutzen (Biokraftstoffe der 2. Generation oder auch Biomass-to-Liquid-(BtL)-Kraftstoffe). Eine entsprechende Entwicklung der Fa. CHOREN befindet sich im Pilotmaßstab. Hierbei wird Biomasse

1 M. Specht et. al., Kraftstoffe aus erneuerbaren Ressourcen – Potentiale, Herstellung, Perspektiven. Nova Acta Leopoldina, NF 91(339) (2004) 239.

2 Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe e.V., Biokraftstoffe - eine vergleichende Analyse. 2006, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

3 Alternative fuels for transportation. 2006; http://www.inforse.dk/europe/dieret/altfuels/altfuels.htm.

4 Richtlinie 2003/30/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor. 2003, Amtsblatt der Europäischen Union.

(z. B. Holzhackschnitzel) durch eine dreistufige Vergasung (Carbo-V®-Prozess) und anschließender Gaswäsche in Synthesegas umgewandelt. Das Synthesegas wird mittels Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) in Kraftstoffe gewandelt.

Neben der Vergasung der Biomasse ist die Flashpyrolyse von trockener Biomasse zu so genanntem „Bio Crude Oil" (BCO) von Bedeutung. Unter Flashpyrolyse wird ein Mitteltemperatur-Prozess (ca. 475–500 °C) verstanden, bei dem Biomasse unter Sauerstoffausschluss sehr schnell erhitzt wird. Die entstehenden Pyrolyseprodukte werden zur Abtrennung der kondensierbaren Anteile (Pyrolyse-Öl) schnell abgekühlt. Die Flashpyrolyse ist, im Gegensatz zur Holzverkohlung, ein modernes Verfahren, dessen spezielle Verfahrensparameter hohe Flüssigausbeuten ermöglichen. Intensive Arbeiten und Pilotierungen zu dieser Thematik werden aktuell im FZK (Prof. Dinjus)[5] ausgeführt. Das Hauptprodukt – biostämmiges Pyrolyseöl – wird in Ausbeuten bis ca. 75 % (bezogen auf den trockenen Rohstoff) gewonnen. Zusätzlich entstehen als wertvolle Nebenprodukte Pyrolysekoks (10–15 %) und Gas (15–20 %). Diese beiden Produkte sind in die Verwertung einbezogen, so dass außer Asche kein Abfall anfällt. Bioöl und Koks werden zu einer „Bio-Slurry" vermischt und in zentralen Flugstrom-Druckvergasern unter Sauerstoffzufuhr zu einem teer- und nahezu methanfreien Synthesegas umgesetzt. Nach einer Reinigung und Konditionierung des Rohsynthesegases schließt sich dann eine klassische FT-Synthese an.

Eine alternative Möglichkeit zur Konversion der Biomasse neben Vergasung und Pyrolyse besteht in der Direktverflüssigung bzw. Direktverölung. Die publizierten Vorteile dieses Verfahrens könnten in einem deutlich höheren energetischen Wirkungsgrad des gesamten einstufigen Prozesses und geringeren Produktionskosten gegenüber den Konkurrenztechniken liegen. Da dieser Prozess auch in vergleichsweise kleinen Produktionseinheiten effizient durchgeführt werden könnte, böte sich die Möglichkeit des dezentralen Einsatzes am Rohstoffort an, was zusätzlich Transportkosten verringert. Das anfallende BCO ließe sich nach Raffination nicht nur zur Erzeugung von Kraftstoffen nutzen, sondern könnte auch nach einem „hydrotreatment" möglicherweise als Ausgangsstufe

[5] E. Dinjus: Status of the bioliq-process, 2nd Int. BtL-Congress, „Synthetic Biofuels, Techniques, Potentials, Perspectives", Berlin, 12.–13. October 2006. On line unter http://www.fnr-server.de/cms35/fileadmin/allgemein/pdf/veranstaltungen/BTL_Berlin_2006/9_Dinjus.pdf.

für die etablierten petrochemischen Prozesse verwendet werden, für die bisher fossiles Erdöl eingesetzt wird.

2 Zielsetzung

Das „Direktverölungsverfahren" der HAW Hamburg,[6, 7, 8] das eine Umsetzung von Stroh in Bioöl durch Umsetzung in einem Mineralöl als Wärmeüberträger bei 370 °C unter Zusatz von Zeolith-Katalysatoren beinhaltet, stellte den Ausgangspunkt für die experimentellen Arbeiten in unserem Institut dar. Entsprechende Publikationen zum Verfahren und seinen Ergebnissen finden sich in oben angegebenen Veröffentlichungen sowie in der von Prof. Behrendt (TU Berlin) durchgeführten Studie zu Direktverflüssigungsverfahren[9].

Zunächst waren die bislang publizierten Ergebnisse in Vorarbeiten zu verifizieren[10]. Damit lagen auch die Versuchsparameter in engen Grenzen fest. Das Wärmeträgeröl (Energol CS 220, ein Mineralöl) wird zusammen mit dem Katalysator (Zeolith A in der Alkali-Form) und dem Stroh auf eine Reaktionstemperatur von 370 °C aufgeheizt, unter Einleitung eines inerten Schutzgases (bei einigen Versuchen wurde auch nur Wärmeträgeröl und Katalysator auf 370 °C aufgeheizt, dann im Weiteren Verlauf Stroh kontinuierlich eindosiert). Eine Kondensation erfolgt über Kopf des Rührkesselreaktors bei einer Temperatur von 410 °C. Das Kondensat wird im Folgenden als Bio-Öl bezeichnet.

Die unmittelbar zu lösenden Fragen betrafen vornehmlich die Funktion des Katalysators und die Stabilität des Wärmeträgeröls sowie die Zusammensetzung des Kondensats (Bio-Öl). Zu diesem Zweck mussten die entsprechenden Apparaturen installiert werden und ein Zugang zur Charakterisierung des Kondensats gefunden werden. Die Versuche sollten eine möglichst quantitative Bilanz der Umsetzungen ermöglichen, um

6 T. Willner. *Katalytisches Biomassekracken*. Forschungs- und Entwicklungsprojekte an der HAW Hamburg 2004/2005.

7 T. Willlner et. al., DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen, vom 19-21 April 2004 in Velen/Westf.", DGMK-Tagungsbericht 2004-1, ISBN 3-936418-16-0, S. 235.

8 T. Willner, FEE e.V. Sitzung vom 09.03.2006, Berlin, Tagungs-CD. Direktverflüssigungsmethoden für hochmolekulare organische Substanzen.

9 F. Behrendt et al., Sudie „Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen 114-50-10-0337/05-B" vom 08.06.2006

10 HAW Hamburg, Prof. T. Willner

in erster Linie zwischen den Beiträgen des Trägeröles und der Biomasse zum Kondensat differenzieren zu können. Alternative Trägermedien und Katalysatoren sollten in die Untersuchungen einbezogen werden.

Die Analyse hatte sicherzustellen, dass die im Bio-Öl vorliegenden Kohlenwasserstoffe nicht wesentlich durch die Zersetzung des (mineralischen) Trägeröles in das Kondensat eingebracht werden. Es sind Vorstellungen über die Wirkung des Katalysators und die chemische Wechselwirkung mit den Biomassekomponentenzu finden. Dabei steht die Frage im Vordergrund, ob der Katalysator eine stärkere Umsetzung der Biomasse im Vergleich zum Wärmeträgeröl allein und damit eine höhere Ausbeute an Kondensat bewirkt, oder durch Reaktionen in der flüssigen Sumpfphase die Zusammensetzung der Biomasse und damit das Kondensat verändert.

3 Apparaturen

Für die geplanten Untersuchungen wurde ein diskontinuierlich zu betreibender Satzrührreaktor konstruiert, der über die entsprechenden Zu- und Abgänge verfügte. Der grundsätzliche Aufbau der Versuchsanlage und die Abmessungen des Metallreaktors sind in den Abbildungen 1 bis 3 dargestellt. Abbildung 2 zeigt eine Detailansicht des Reaktorkopfes, des Rührers und des Reaktorgefäßes.

Abb. 1: Ansicht des Metall-Laborreaktors

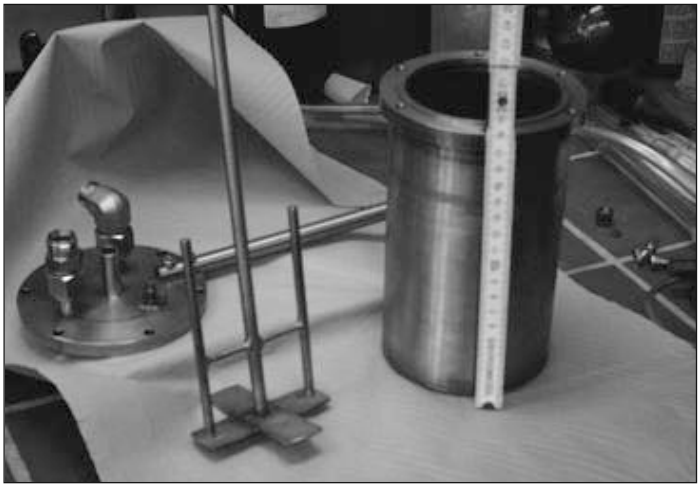


Abb. 2: Detailansicht Reaktorkopf (links), Rührer (Mitte) und Reaktorgefäß (rechts). Die in diesem Bild sichtbare Kupferdichtung wurde nach Vorversuchen durch eine Aluminiumdichtung ersetzt

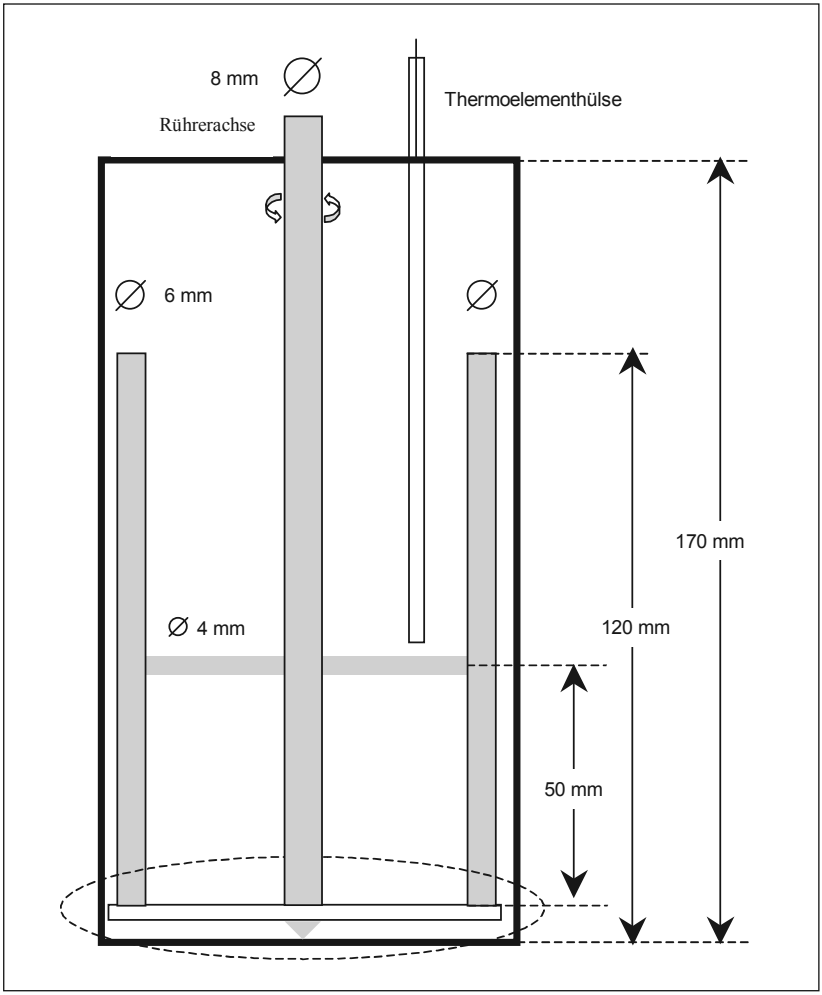


Abb. 3: Abmessungen des Reaktors

Neben dem diskontinuierlichen Betrieb, bei dem vorrangig Stroh und/oder Katalysator mit dem Wärmeträgeröl gemeinsam vorgelegt wurden, erhielt die Apparatur zu einem späteren Zeitpunkt eine Dosiervorrichtung zur halbkontinuierlichen Betriebsweise, bei der Stroh und/oder Katalysator nachdosiert werden können (Abb. 4).

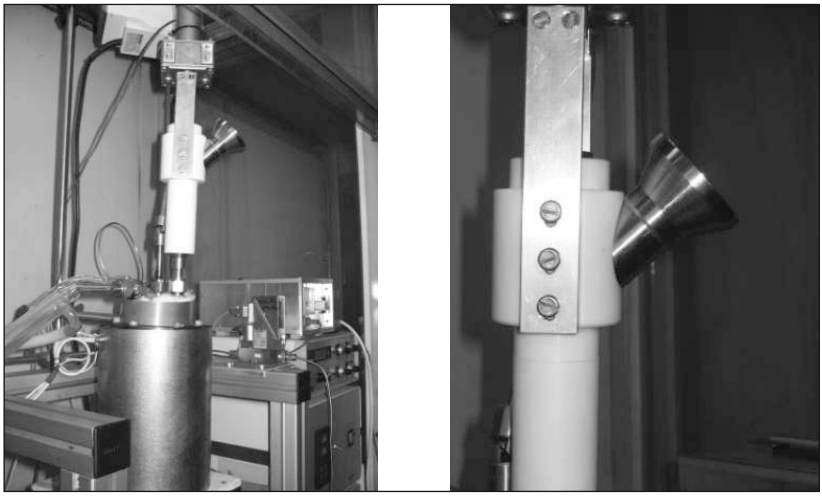


Abb. 4: Detailansicht der mit einer Schnecke realisierten halbkontinuierlichen Förderung von Biomasse und/oder Katalysator

4 Charakterisierungsmethoden

4.1 Stickstoffadsorption (BET)

Die Charakterisierung der texturellen Eigenschaften poröser Festkörper durch Stickstoffadsorption erfordert die Bestimmung des adsorbierten N_2-Volumens V_{ads} in Abhängigkeit vom Partialdruck des Stickstoffs im Gleichgewicht mit der bei 77 K gehaltenen Probe. Die Messungen wurden am Gerät: ASAP 2010 (Micromeritics) durchgeführt.

4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die RFA ist eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der atomaren bzw. chemischen Zusammensetzung, da die Proben durch die Messung nicht zerstört werden und keine Aufschlüsse benötigt werden.

Infolge der komplizierten Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen ist eine Proportionalität zwischen dem Gehalt des zu bestimmenden Elementes und der Intensität der Fluoreszenzstrahlung nicht gegeben. Mit abnehmender Ordnungszahl der Elemente verringert sich die Fluoreszenzausbeute und erhöhen sich die Wellenlängen der erzeugten Fluoreszenzstrahlungen. Damit ist eine Nachweisgrenze gegeben, die für kommerzielle Vakuumgeräte bei Ordnungszahlen von Z = 11-12 (Na, Mg) liegt.

Die Messungen wurden am Gerät: Oxford ED 2000 des Institutes durchgeführt.

4.3 CHN-Analyse

Die Methode dient der Elementaranalyse (CHN) vorzugsweise fester organischer und anorganischer Stoffe. Aktueller Stand der Technik ist die so genannte Verbrennungsanalytik, bei der die zu bestimmende Probe bei hohen Temperaturen (über 800 °C), mit reinem Sauerstoff (die Verwendung von Luft würde Stickstoff zuführen) katalytisch verbrannt und anschließend die Verbrennungsgase spektroskopisch oder mittels Flammenionisationsdetektor (genauer) gemessen werden. Die Detektionsgrenze liegt bei 10 ppm; die Genauigkeit der Analyse beträgt ± 0,3 % für C und ± 0,2 % für H und N.

Die Messungen wurden am CHNS Elemental Analyzer EA 1110 (CE Instruments) des Institutes durchgeführt.

4.4 TOC Analyse (Total Organic Carbon)

Die Messungen wurden am Gerät TOC-V_{CPN} in Kooperation mit der Shimadzu Deutschland GmbH durchgeführt. Das Gerät kann sowohl flüssige als auch feste Proben charakterisieren, letztere mit Hilfe eines optionalen Feststoffmoduls.

4.5 Thermoanalyse

Die Thermoanalyse ermittelt die Masseänderung (Thermogravimetrie, TG) sowie Energieumsätze (Wärmeänderungen, Differential-Thermo-Analyse, DTA) einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit.

Die Messung wurde am Gerät TG-DTA 92 (SETARAM) unter Standardbedingungen (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min, Spülung mit einem Luftstrom von 1 l/h) vorgenommen. Die registrierten absoluten Masseänderungen wurden in prozentuale Änderungen, bezogen auf die Einwaage, umgerechnet. Das DTA-Profil wurde durch eine Referenzmessung mit dem leeren Tiegel korrigiert.

5 Produktanalytik

In der Literatur wird eine Aufarbeitung der Bioöle für die Analyse durch eine Stoffklassentrennung (chemical fractionation) vorgenommen, indem die Probe auf eine Silikagel-Säule aufgegeben und dann durch verschiedene Lösungsmittel Probenbestandteile sequentiell eluiert werden, wobei im allgemeinen Pentan zur Abtrennung der paraffinischen Kohlenwasserstoffe, Toluol zur Abtrennung der Aromaten und Methanol zur Abtrennung polarer Verbindungen (in dieser Reihenfolge) eingesetzt werden. In einigen Fällen[11] wird die Probe zuvor noch in einen Pentan-löslichen Anteil und einen Pentan-unlöslichen Anteil vorgetrennt.

Diese Stoffklassentrennung wurde für die Analyse der Proben innerhalb der Projektarbeiten herangezogen. Die Versuchsandordnung ist in Abbn. 5 und 6 dargestellt. Eine Kieselgel Säule (Merck 1.09385.2500, 0,04–0,063 mm, für Säulenchromatographie) wird nacheinander von Pentan (P), Toluol (T) und Methanol (M) durchströmt. Zuvor wird über eine Spritze eine Probenmenge des Öls (Masse wird durch eine Differenzwägung der leeren und gefüllten Spritze bestimmt) auf den Kopf der Säule über einen Dosierhahn aufgegeben. Ein Volumen von jeweils 50 ml des jeweiligen Lösungsmittels wird dann über die Säule geleitet und in einem Kolben aufgenommen. Danach werden Lösungsmittel und Kolben gewechselt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsvakuumver-

[11] O. Onay, O. M. Kockar, Fuel 85 (2006) 1921.

dampfer wird die verbleibende Menge der eluierten Fraktion gewogen. Damit lässt sich eine Massenbilanz zwischen der aufgegebenen und der eluierten Probenmenge aufstellen. Der on line gekoppelte UV-vis-Detektor ergab keine verwertbaren Signale, da der Beitrag des Lösungsmittels überwog und keine Identifizierung von Banden der Probenbestandteile ermöglichte.

Die Messungen wurden an den Geräten MD-800 (FISONS), an einem GC/TOF-MS-Gerät (Pegasus-2, LECO) bzw. an einem GCD-1800-System (Agilent) durchgeführt.

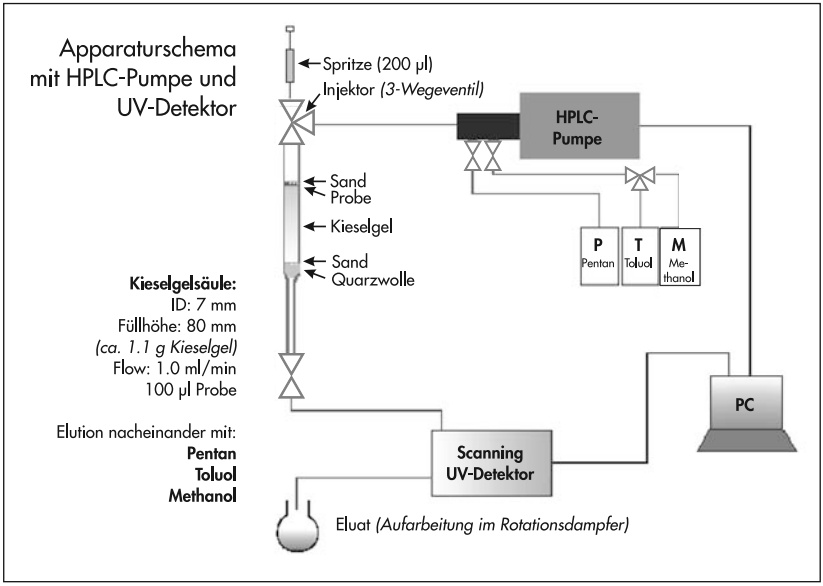


Abb. 5: Fraktionierung des in Direktverölungsversuchen gewonnenen Kondensats nach Polarität in eine Pentan-, Toluol- und Methanolfraktion

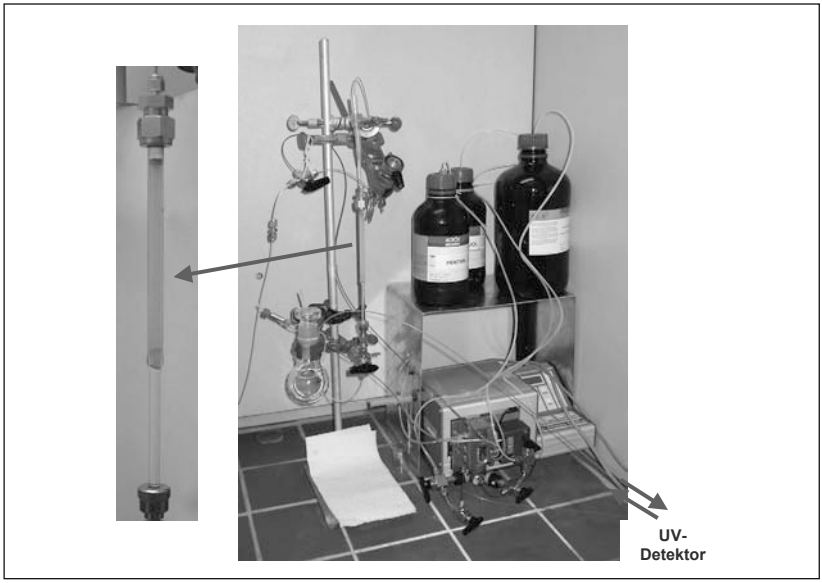


Abb. 6: Versuchsaufbau zur fraktionierten Produktaufarbeitung

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

6.1.1 Stroh[12]

Auskunft über die Zusammensetzung ergaben sich aus der CHN-Analyse und der RFA. Die Ergebnisse der CHN-Analyse sind in Tabelle 1 dargestellt.

[12] Lieferung durch die HAW Hamburg. Das Stroh ist getrocknet und gehäckselt, wurde jedoch vor der Umsetzung zusätzlich in einer Schlagmühle zerkleinert und gesiebt (Partikelgröße ≤ 0,4 mm).

Tab. 1: Ergebnisse der CHN-Analyse des verwendeten Strohs

Messung	Kohlenstoff (%) C	Wasserstoff (%) H	Stickstoff (%) N	Summe (%)
1	43.07	6.03	0.52	49.6
2	43.58	6.01	0.55	50.1
3	42.85	5.89	0.54	49.3
Durchschnitt	43,17	5,98	0,54	49,69
Gehalt (gerundet)	43	6	0,5	49,5

Die CHN-Analyse des Strohs ergab eine Summe an C, H und N von ca. 50 %. Der Sauerstoffgehalt wird üblicherweise als Differenz zu 100 angenommen und beträgt demnach ebenfalls ca. 50 %, abzüglich der Anteile an weiteren Elementen. Da die Elementgehalte an K, Ca, Fe, Si u. a. nicht quantitativ bestimmt wurden, lässt sich der genaue Sauerstoffgehalt nicht angeben. Unter der Annahme, dass der O-Gehalt ca. 50 % beträgt, ergibt sich aus dem CHO-Gehalt eine Summenformel von $C_6(H_2O)_{4,5}$, die der Cellulose-Zusammensetzung $[C_6(H_2O)_5]_n$ in sehr guter Näherung entspricht. Die Umwandlung von Celulose durch Direktverölung wird von Willner et al. mit folgender Massebilanz angegeben:[13] Biomasse → Öl (43 %) + Wasser (22 %) + Gas (21 %) + Kohle (14 %).

Weiterhin wurde mittels TOC-Analyse der organische Kohlenstoffgehalt der Probe bestimmt, der bei 43 Ma.% lag, was sehr gut mit dem Wert der CHN-Analytik übereinstimmt.

Die RFA-Analyse des Strohs zeigte die Anwesenheit von K, Na und Ca, in kleineren Anteilen auch die von Si, Fe und Ti (vergl. Abb. 7) sowie P und S (vergl. Abb. 8).

[13] T. Willner, FEE e.V. Sitzung vom 9.3.2006, Berlin, Tagungs-CD. Direktverflüssigungsmethoden für hochmolekulare organische Substanzen.

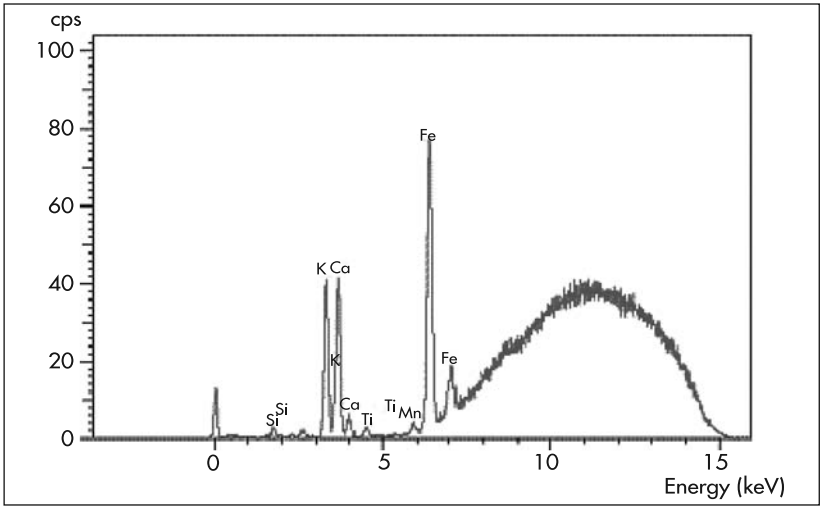


Abb. 7: RFA-Analyse des Strohs mit festen Anregungsbedingungen für Stähle im Vakuum

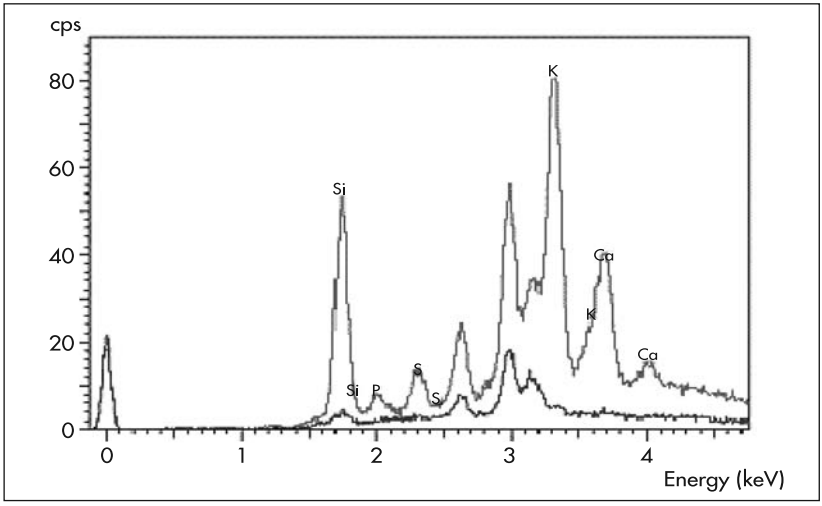


Abb. 8: RFA-Analyse des Strohs mit festen Anregungsbedingungen für sehr leichte Elemente. Die untere Linie stellt den Untergrund (leere Messzelle) dar

Von Interesse war das Verhalten der Strohprobe unter Pyrolysebedingungen, die in der TG-DTA-Apparatur simuliert wurden, indem eine Probe unter inertem Ar-Strom aufgeheizt wurde. Die Bedingungen entsprachen dabei den üblichen Standardbedingungen der kommerziellen Apparatur: Die Probe wurde 5 min bei Raumtemperatur gehalten und dann mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 800 °C unter einem Strom von 1 l/h Argon aufgeheizt. Die Einwaage des (nicht vorgetrockneten) Strohs betrug 15,35 mg. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9 dargestellt.

Stroh verliert Feuchtigkeit (endothermer Peak bei 100 °C) mit entsprechendem Masseverlust von ca. 4–5 %. Eine massive Zersetzung beginnt bei ca. 300 °C. Der gesamte Masseverlust (bis 800 °C) liegt bei ca. 70 %.

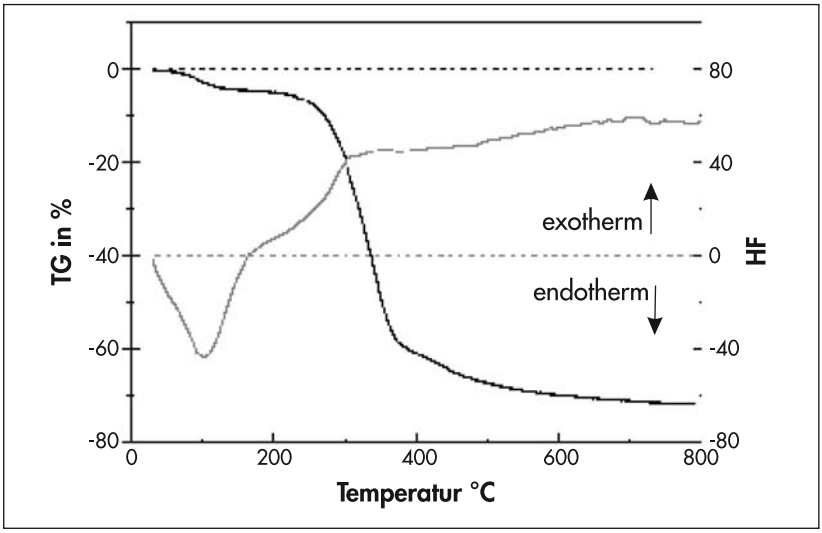


Abb. 9: Thermoanalyse einer Strohprobe

6.1.2 Wärmeträgeröle

Es wurden für alle Versuche neben dem mineralischen Trägeröl Energol CS 220 ein Silikonöl (PDM 1922) sowie handelsübliches Sonnenblumen- bzw. Rapsöl verwendet und charakterisiert.

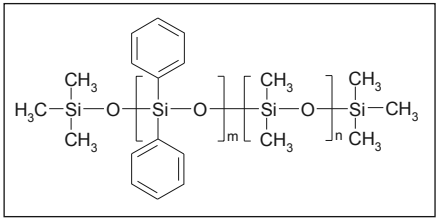
Energol CS 220

Energol CS 220 ist ein hochraffiniertes Mineralöl (IP 346 DMSO Extrakt< 3 %) von bernsteingelber Farbe. Es besitzt einen Flammpunkt von 250 °C und eine kinematische Viskosität von >198 mm^2/s (>198 cSt) bei 40 °C. Eine gefährliche Polymerisation tritt nach Angaben des Herstellers (BP) nicht ein.

Mittels TOC-Analyse wurde der Kohlenstoffgehalt des Trägeröls auf 84 Ma.% bestimmt.

Silikonöl PDM 1922

PDM-1922 gehört zur Gruppe der Polydimethylsiloxane (PDMS) $-[Si(CH_3)_2O]_n-$, erhält jedoch durch die Einführung der Phenylgruppen (s. Strukturschema) eine höhere thermische Stabilität.



Das Öl besitzt ein Molekulargewicht von 1600-2400 g/Mol, hat eine Dichte von 1,05 g/cm^3, einen Siedepunkt von ca. 400 °C und einen Stockpunkt von < 0 °C. Die Zündtemperatur wird mit 488 °C angegeben.

Abb. 10 zeigt die Masseverluste der eingesetzten Wärmeträgeröle. Es wird ersichtlich, dass schon im Bereich der Reaktionstemperaturen Zersetzungserscheinungen bzw. Masseverlust eintritt.

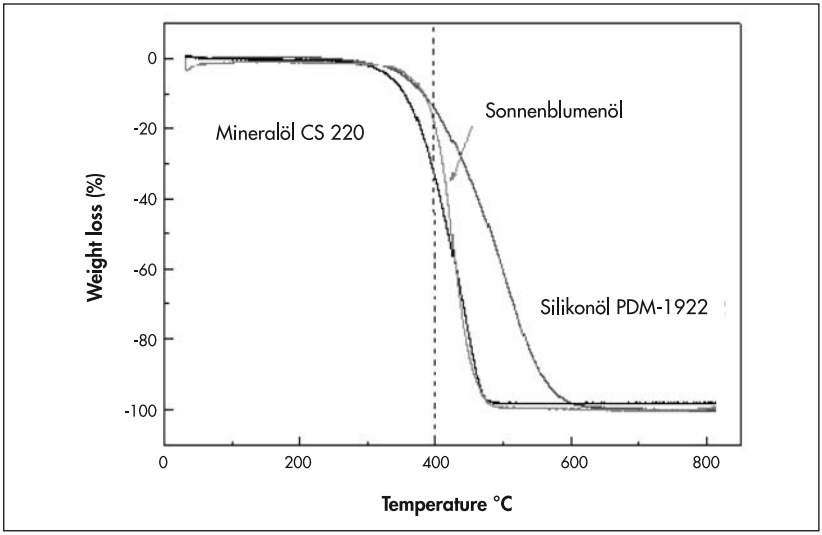


Abb. 10: Thermoanalyse der Öle CS 220, PDM 1922 und Sonnenblumenöl

6.1.3 Katalysatoren

Zeolith A (Strukturklasse LTA)[14]

Zeolith A (Linde Typ A) ist ein synthetisches, farbloses, kristallines Alumosilikat und hat in seiner hydratisierten Natrium-Form die Summenformel $Na_{12}((AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12})$ * 27 H_2O. Der Zeolith 4A ist ein Standard für die Trocknung von polaren und unpolaren Lösungsmitteln sowie für die Trocknung von gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Die Poreneingangsöffnungen werden aus 8 miteinander über Ecken verbundene Tetraeder gebildet und ergeben Durchmesser von 0.41 nm.

Die Ergebnisse der Thermoanalyse (Abb. 11) stehen im Einklang mit einer Zeolithstruktur 4A. Das Maximum des Wasserverlustes liegt bei ca. 180 °C und der maximale prozentuale Masseverlust beträgt ca. 22 %.

[14] Lieferung durch die HAW Hamburg, Prof. T. Willner

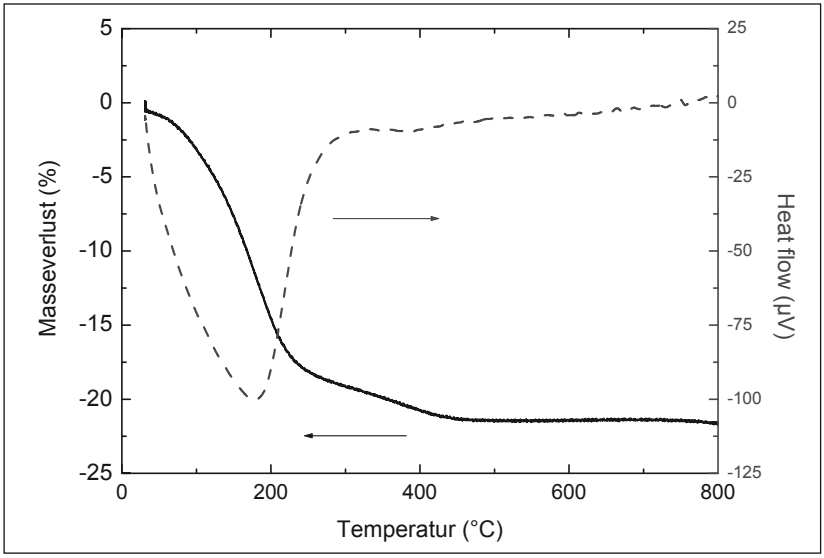


Abb. 11: Themoanalyse des Zeoliths 4A

Zeolith NH_4-Y, Na-Y (Strukturklasse FAU)

Es wurden kommerzielle Produkte eingesetzt, deren Charakterisierungsdaten bekannt sind. Zeolith Y repräsentiert einen Vertreter der weitporigen Zeolithe, deren Porenöffnungen durch 12 über Ecken miteinander verbundene Tetraeder gebildet werden. Zeolith Y besitzt Porenöffnungen von 0,7 nm Durchmesser. Ausgewählt wurde die Probe CBV 712 (Zeolyst International) in der Ammoniumform. Das Si/Al-Verhältnis beträgt 6, die Acidität 0,21 mmol/g, bestimmt durch die bei temperaturprogrammierter Zersetzung (AMI-1-Charakterisierungseinheit, Altamira Instr.) der Ammoniumform freigesetzte Ammoniakmenge. Die durch N_2-Adsorption bestimmte Oberfläche beträgt 804 m^2/g, das Porenvolumen 0,30 cm^3/g.

Die thermische Zersetzung der Ammoniumform unter Bildung Brønsted-acider Zentren ist bei ca. 400 °C abgeschlossen, so dass bei der Umwandlungstemperatur der Biomasse von 370 °C ein acider Katalysator vorliegt. Diese acide Form des Zeoliths Y führte jedoch zur massiven Zersetzung des Trägeröles CS 220 bei 370 °C (siehe unten) und wurde für die Umsetzung der Biomasse nicht weiter eingesetzt.

Die Alkali-Form des Y-Zeoliths (Oberfläche 913 m^2/g, Porenvolumen 0,35 cm^3/g) ist deutlich temperaturstabiler als die Ammoniumform und deshalb für die weiteren Untersuchungen geeignet.

7 Versuche zur Direktverflüssigung von Stroh in Bio-Öl

Wie aus Abb. 12 zu entnehmen ist, wurde eine Vielzahl von Experimenten zur Umsetzung von Stroh, das auch in verschiedener Weise vorbehandelt wurde (z. B. durch Imprägnierung mit Phosphorsäure oder KOH sowie durch Vorbehandlung in heißem Hochdruckwasser), durchgeführt. In der Mehrzahl der Versuche wurde allerdings trockenes Stroh im Mineralöl CS 220 als Wärmeträger mit zeolithischen Katalysatoren umgesetzt.

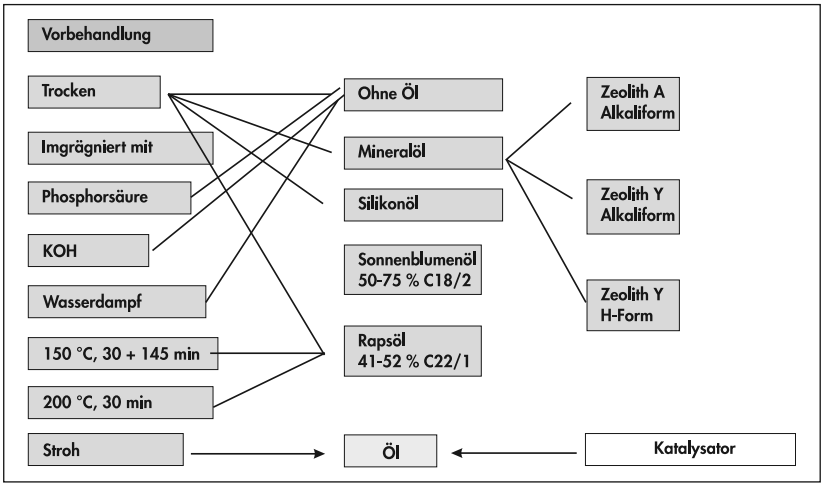


Abb. 12: Variation der Versuche zur Umsetzung von Stroh in einem Wärmeträgeröl

In einer ausgedehnten Versuchsserie wurde Wärmeträgeröl CS 220 allein, mit Stroh und/oder Katalysator erhitzt und an insgesamt zwei Tagen bei 370 °C umgesetzt. Abbildungen 13–17 fassen die Versuchsergebnisse zusammen. Es wurden vier Versuchsszenarien realisiert: Umsetzung von (i) Wärmeträgeröl allein (rot), (ii) Wärmeträgeröl und Katalysator (grün),

Wärmeträgeröl und Stroh (blau) und (iv) Wärmeträgeröl mit Stroh und Öl (cyan). Die Versuche wurden durchgeführt, indem 400 g Öl vorgelegt wurden und je nach Versuch 40 g Stroh bzw. 40 g Katalysator zu Beginn der Umsetzung zugefügt wurden. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb einer Stunde unter Rühren auf 370 °C aufgeheizt, der Reaktorkopf hatte eine Temperatur von 410 °C. Diese Reaktionstemperaturen wurden dann über 5 Stunden gehalten und am nächsten Tag erneut eingestellt.

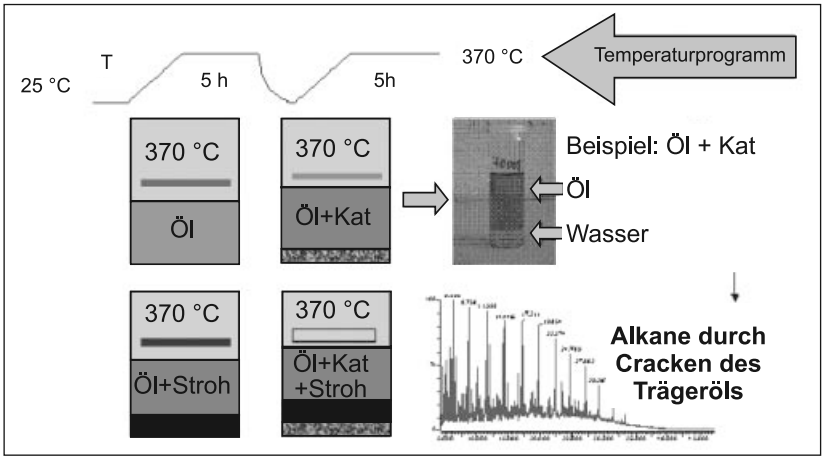


Abb. 13: Schematische Darstellung der vier Versuchsszenarien (die Analyse des Kondensats eines Versuchs mit Wärmeträgeröl und Katalysator ergab ein Kondensat, das aus Trägerölbestandteilen bestand. Niedere Paraffine wurden vermutlich durch thermisches Cracken gebildet).

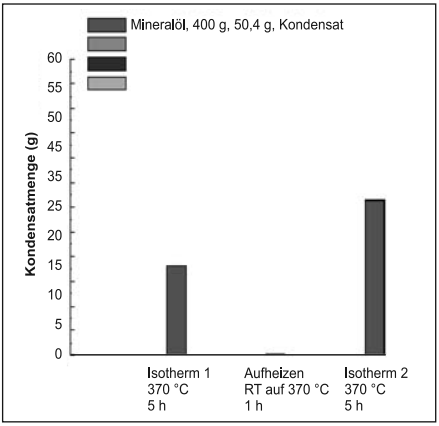


Abb. 14: Umsetzung von Wärmeträgeröl CS 220

Nach dem Aufheizen des Wärmeträgeröls auf 370 °C (Reaktorkopf 410 °C) wurde kein Kondensat gefunden; der anschließende isotherme Betrieb führte jedoch im Verlauf von 5 Stunden zur Bildung von ca. 20 g Kondensat (Abb. 14). Zusammen mit einem zweiten Reaktionstag wurden in 10 h ca. 50 g Kondensat aus dem Wärmeträgeröl gebildet (12,5 % der eingesetzten Menge!).

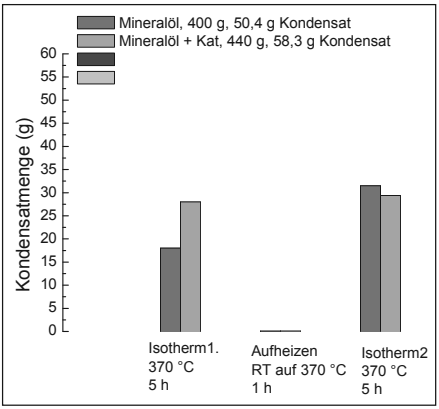


Abb. 15: Umsetzung von Wärmeträgeröl CS 220 in Gegenwart des Katalysators Zeolith 4A

In Anwesenheit des Katalysators (Abb. 15) wurde in der ersten isothermen Phase deutlich mehr Kondensat gebildet, wobei die zusätzlich

gefundenen 8 g der zuvor mit TG gefundenen Wassermenge, die der Zeolith beim Aufheizen verliert, entsprechen.

Im Versuch, bei dem von Beginn der Umsetzung an Stroh zugegen war (Abb. 16), belief sich die gefundene Kondensatmenge auf 78 g, d.h., aus dem Stroh ist ein Anteil von 28 g zum Kondensat hinzugekommen. Die Umsetzung des Stroh beschränkte sich allerdings auf den ersten Versuchsteil, während in der zweiten isothermen Versuchsphase nur noch Trägeröl zu dem aufgefangenen Kondensat beiträgt.

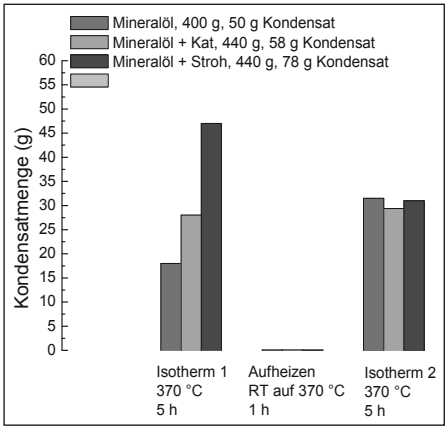


Abb. 16: Umsetzung von Wärmeträgeröl CS 220 und Stroh

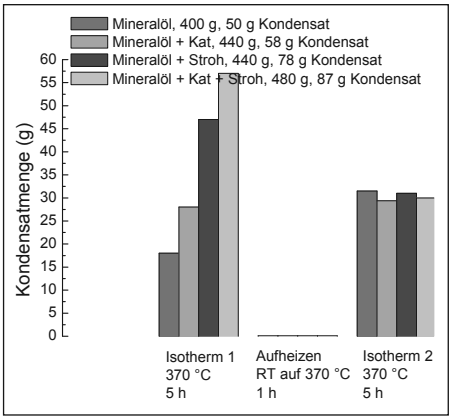


Abb. 17: Umsetzung von Wärmeträgeröl CS 220, Stroh und Zeolith 4A (Katalysator)

In dem Versuch mit Stroh und Katalysator (Abb. 17) wurde eine Kondensatmenge von 87 g gefunden, was Anteilen aus dem Wärmeträgeröl (50 g), dem Zeolith (8 g) sowie dem Stroh 28 g entspricht. Möglicherweise ist aber der Anteil des Wärmeträgeröls im Kondensat noch höher, da durch Wasserdampfdestillationseffekte (Zeolith und Stroh sind wasserhaltig) Wärmeträgerölkomponenten übergehen können.

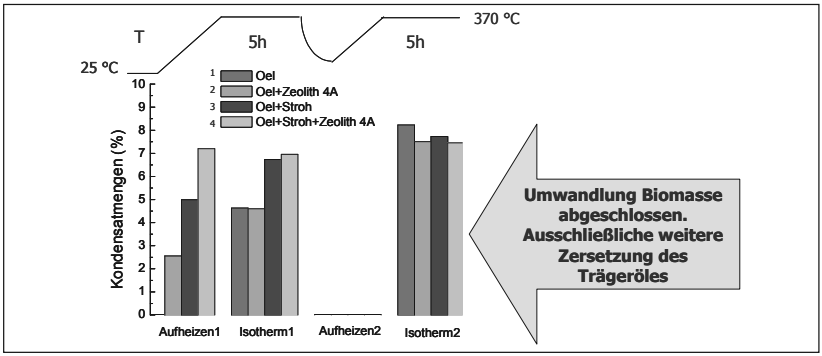


Abb. 18: Zusammenfassung der Ergebnisse der vier Versuchsserien (Darstellung der Kondensatmengen in Ma.% der eingesetzten Reaktionsmischung)

Abb. 18 gibt eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse. Es kann aus diesen Experimenten geschlossen werden, dass das Wärmeträgeröl CS 220 in der Aufheizphase stabil ist, jedoch bei längerem Betrieb bei 370 °C leichter siedende Bestandteile abgibt. Dies wird möglicherweise durch thermisches Cracken begünstigt. Weiterhin scheint die Anwesenheit von Wasser (-dampf) aus dem Zeolith und dem Stroh eine Wasserdampfdestillation von Ölbestandteilen zu begünstigen. Die Anwesenheit eines Zeoliths führt nur zu einer Wasserabgabe, in Gegenwart von Stroh ist kein weiterer Effekt sichtbar. In diesem Zusammenhang kann nicht von katalytischen Effekten bzw. einem Katalysator gesprochen werden (s.a. unten). Darüber hinaus ist die zugesetzte hohe Menge Zeolith nicht typisch für ein katalytisches Verfahren. Inwieweit der Zeolith unter mechanischen Einflüssen im Reaktor mit seiner hohen Oberfläche die Umsetzung beeinflusst, wurde nicht untersucht. In Gegenwart des Strohs ist festzustellen, dass in der Aufheizphase ca. 5 Ma.% bezogen auf die eingesetzte Reaktionsmasse an Kondensat gebildet werden (ca. 20 g), die aber zu einem Großteil aus Wasser bestehen. Im isothermen Bereich kommt

dann ein Anteil von ca. 2 Ma.% (ca. 8 g) dazu, so dass ca. 28 g Kondensat gebildet werden. Das entspricht einem Stroh-Umsatz von ca. 70 %. Eine Verlängerung der Experimente um eine zweite isotherme Phase bei 370 °C zeigte nur noch das Kondensieren von übergegangenen Wärmeträgeröl-bestandteilen. Abb. 19 fasst diese Ergebnisse noch einmal zusammen.

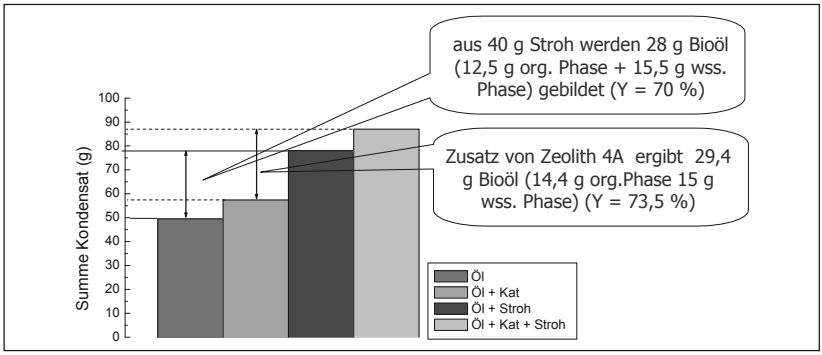


Abb. 19: Gegenüberstellung der erhaltenen Kondensatmengen in den vier Versuchsszenarien

Mit der oben beschriebenen Fraktionierung wurden die erhaltenen Kondensate näher untersucht. Abb. 20 zeigt das Totalionenchromatogramm (TIC) einer Pentanfraktion eines Versuchs, bei dem Wärmeträgeröl, Zeolith und Stroh gemeinsam aufgeheizt wurden.

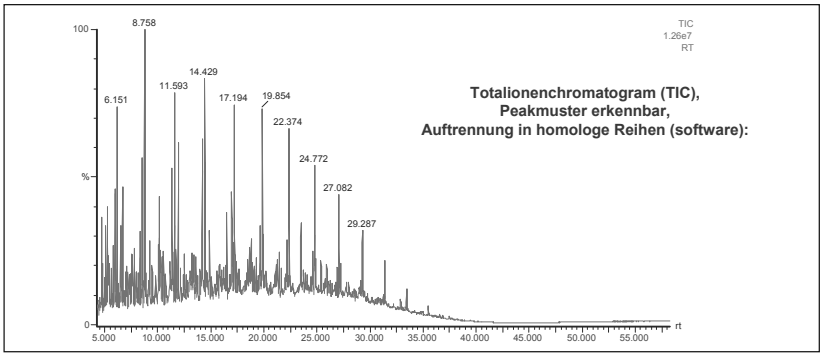


Abb. 20: Totalionenchromatogramm einer Pentanfraktion (Wärmeträgeröl, Zeolith und Stroh)

Das Peakmuster ist sehr ähnlich zu dem des Kondensats des Wärmeträgeröls, das ohne Stroh und Zeolith erhitzt wurde (s.a. inset in Abb. 13). Das TIC ähnelt auch stark einer kommerziellen Probe von Dieselkraftstoff. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse muss aber geschlussfolgert werden, dass die Pentanfraktion des untersuchten Kondensats zu einem großem Anteil aus Bestandteilen des Wärmeträgeröls besteht und wenn, dann nur geringe Anteile aus der Biomasse enthält. Mit Hilfe der Peakmustererkennung wurden dann Stoffklassen unterschieden: Alkane (Beispiel Dodekan), Alkene (Beispiel Dodecen) Alkylaromaten (Beispiel Alkylbenzol) (Abb. 21).

Allerdings zeigte die TOC-Analyse der organischen Phase des Kondensats der Aufheizphase eines Versuchs (Wärmeträgeröl und Stroh), in der sich kein Wärmeträgeröl umsetzt, einen TOC Wert von ca. 80 Ma.% Kohlenstoff. Es ist anzunehmen, dass hier doch schon Bio-Öl-Komponenten freigesetzt oder durch Wasserdampfdestillation organische Bestandteile des Trägeröls mitgerissen werden. Die wässrige Phase zeigte bei diesem Versuch ca. 15 Ma.% Kohlenstoff (möglicherweise wasserlösliche Verbindungen aus der Biomasse wie Alkohole, Carbonsäuren etc.). Eine detailliertere Untersuchung steht aber noch aus.

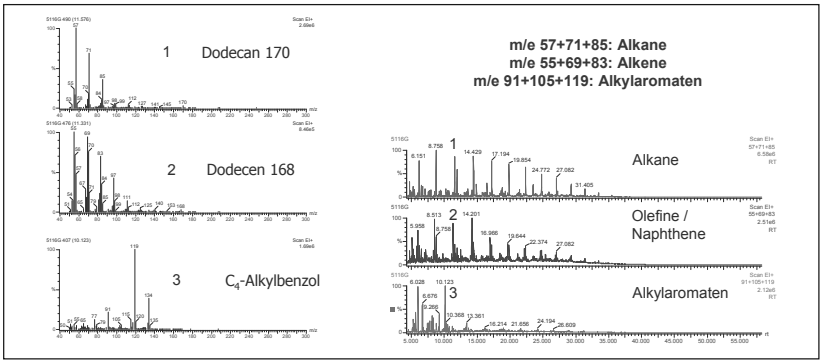


Abb. 21: Peakmustererkennung und Stoffklassenzuordnung (Wärmeträgeröl, Zeolith und Stroh)

Das Totalionenchromatogramm der Toluolfraktion zeigt ein völlig anderes Aussehen (Abb. 22). Es konnten vor allem phenolische Bestandteile gefunden werden, die z. T. noch als Ether mit weiteren aromatischen Komponenten verbrückt waren. Diese Fragmente sind Ligninanteilen

zuzuordnen. Ferner wurden auch aufgrund ungerader Massenzahlen N-haltige Verbindungen identifiziert.

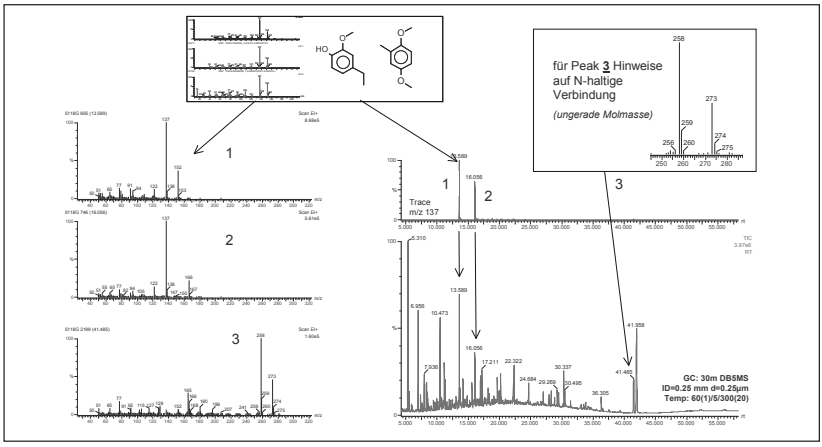


Abb. 22: Totalionenchromatogramm einer Toluolfraktion (Wärmeträgeröl, Zeolith und Stroh) sowie Peakmustererkennung und Stoffklassenzuordnung

Die Methanolfraktion zeigte überraschenderweise keine Inhaltsstoffe an, d.h. erwartete polare Verbindungen wie z. B. Carbonsäuren oder Alkohole sollten sich in der immer gefundenen wässrigen Phase befinden. Diese wurde allerdings nicht mehr eingehend untersucht.

Eine separate Untersuchung der Ölphasen zeigte weitere aufschlussreiche Resultate, die die zuvor erhaltenen Ergebnisse weiter verfestigten. Es wurde eine Substanzklassenanalyse durchgeführt, bei der sich ergab, dass das frische Wärmeträgeröl zu ca. 35 % aus Alkanen, ca. 40 % aus Alkenen und ca. 20 % cyclischen Paraffinen sowie ca. 5 % Alkylaromaten besteht (Abb. 23). Nach der Behandlung bei 370 °C besteht das Kondensat aus ca. 45 % Paraffinen, 32 % Olefinen und nur noch aus 10 % Cycloparaffinen sowie 10 % Aromaten. Der Anteil an Paraffinen und Aromaten hat sich signifikant erhöht, während der an Olefinen und Cycloparaffinen abnahm. Diese Verhältnisse werden durch die Zugabe von Stroh und Zeolith nicht grundsätzlich verändert, obwohl schon bei Strohzugabe ca. 10 % mehr Paraffine gefunden werden. Auch hier soll wieder auf die Möglichkeit der Wasserdampfdestillation hingewiesen sein, die auf Kosten des Wärmeträgeröls zu diesen Erhöhungen hätte führen können.

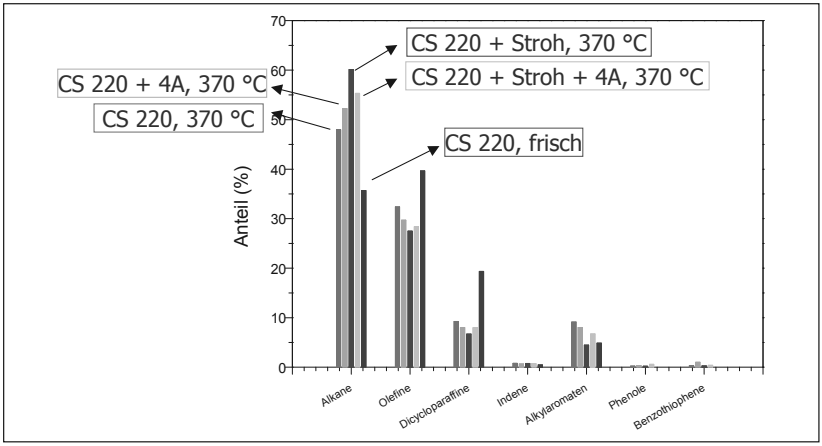


Abb. 23: Substanzklassenanalyse von frischem CS 220 und Kondensaten der vier Versuchsszenarien

Im weiteren Untersuchungsverlauf wurde unter anderem eingehender untersucht, ob das beigegebene zeolithische Material (4A) einen Katalyseeffekt zeigt. Es kristallisierte sich klar heraus, dass keine Wirkung des „Katalysators" besteht (Abb. 24). Mit oder ohne Zeolith waren die Anteile an Kondensaten und verbliebenem „Sumpf" annähernd gleich. Inwiefern der Zeolith aufgrund seiner Oberflächeneigenschaften, wie schon oben geäußert, die Umsetzung beeinflusst, wurde nicht näher untersucht.

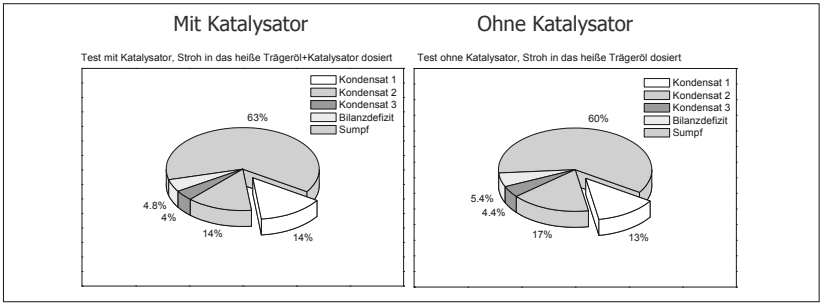


Abb. 24: Anteile an Kondensaten zweier identischer Versuche (Wämeträgeröl CS 220, Stroh, mit/ohne Zeolith)

Auch die Verwendung eines Y-Zeoliths führte prinzipiell zu keinem anderen Ergebnis. Der Wechsel zu einem aciden Material (Zeolith HY) hatte für das Wärmeträgeröl verheerende Folgen. Bei den Reaktionstemperaturen wurde ein intensives Cracken beobachtet; das Kondensat bildete sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 ml/min.

Tab. 2: Kondensatmengen von Versuchen zur Umsetzung von Stroh (300 g CS 220, 50 g Zeolith, 40 g Stroh, 5 h, 370 °C)

Katalysator	Kondensat (g)
A4	28.0
NaY	32.0
HY	Abbruch (10 ml/min)

8 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Durch detaillierte Untersuchungen der direkten Verflüssigung von Biomasse in Wärmeträgerölen bei Temperaturen im Bereich von 370–410 °C konnte am Beispiel von Stroh als Biomassekomponente und verschiedener Öle als Wärmeträger gezeigt werden, dass Bestandteile des Mineralöls wesentlich zu den kondensierbaren Produkten beitragen und dass zugesetzte nicht-acide Zeolithe keinen nachweisbaren katalytischen Effekt haben, in acider Form jedoch in erster Linie das Trägeröl angreifen. Es konnte gezeigt werden, dass die in Gegenwart von Zeolith 4A (Na-Form) beobachtete Erhöhung der Kondensatmenge bei Umsetzung von Stroh im Trägeröl CS 220 (Reaktionstemperatur 370 °C) hauptsächlich aus der Wasserabgabe des Zeoliths während der Aufheizphase resultiert. Zusätzlicher Wasserdampf aus der Umsetzung der Biomasse schleppt (Wasserdampfdestillation) Anteile des Trägeröles mit, das z. T. durch Kontakt mit dem auf 410 °C beheizten Reaktorkopf gecrackt wird und zur Kondensatbildung beiträgt.

In diskontinuierlichen Versuchen konnte gezeigt werden, dass:

(i) während der Aufheizphase des Reaktors in Gegenwart von Wärmeträgeröl/Stroh und Katalysator Zeolith 4A von Raumtemperatur auf 370 °C das erdölstämmige Mineralöl CS 220 stabil ist,

aber ca. 50 % der Biomasse sowie aus dem Katalysator freigesetztes Wasser als Bio-Öl/Wasser-Kondensat anfallen.

(ii) im weiteren Verlauf ohne Biomassezusatz bei 370 °C über 5 h weitere 20 % der Biomasse zu Bio-Öl/Wasser-Kondensat umsetzbar sind und aus dem Trägeröl 5 % als Destillat freigesetzt werden. Der Zeolith hat keinen Einfluss.

(iii) nach dem zweiten Aufheizen nur noch Wärmeträgeröl (8 %) umgesetzt wird.

Halbkontinuierliche Versuche (Nachdosierung von Stroh bei Reaktionstemperatur) haben zu ähnlichen Ergebnissen geführt. Unabhängig von der Umsetzung der Biomasse wird Trägeröl aus dem Reaktor ausgetragen, möglicherweise findet im oberen Reaktorteil auch thermisches Cracken statt.

Die Analyse des Bio-Öls (BCO) durch säulenchromatographische Stoffklassentrennung und GC-MS ergab, dass der hauptsächliche Anteil an nachweisbaren Paraffinen aus dem erdölstämmigen Mineralöl stammt. Zugesetzter Zeolith 4A von ca. 10 % der Gesamtmasse des Wärmeträgeröls hat keinen nachweisbaren katalytischen Effekt, erhöht jedoch durch Wasserabgabe die Kondensatmenge. Acide Katalysatoren zersetzen dagegen das Trägeröl.

Andere Trägeröle (Silikonöl, Pflanzenöle) besitzen bei den Reaktionstemperaturen ebenfalls keine ausreichende Langzeitstabilität. Vorbehandlungen des Strohs führen zwar zu Veränderungen der Kondensatzusammensetzung, aber zu keiner signifikanten Erhöhung der Bio-Öl-Ausbeute. Weitere Untersuchungen sind erforderlich, um Pyrolyseöle aus Biomasse durch direkte Umsetzung (ohne Synthesegas-Produktion) bei milden Temperaturen in geeigneten flüssigen Wärmeträgermedien zu ermöglichen.

Anschrift der Autoren:
Andreas Martin[a], Manfred Richter[a], Matthias Beller[b]
Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
[a] Richard-Willstätter-Str. 12, 12489 Berlin
[b] Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock
info@ifok-rostock.de

Mitraffination von Biomasse-Pyrolyseölen bei der Erdölverarbeitung

Prof. G. Schaub
Universität Karlsruhe (TH)

1 Einleitung

Die direkte Verflüssigung von Biomasse durch Pyrolyse oder hydrierende Umsetzung wird seit längerem als Möglichkeit untersucht, flüssige Energieträger zu erzeugen (z. B. Bridgwater 2003 [1], Meier 2001 [2]). Neben der direkten Verbrennung des Produktes als Heizöl wird auch die chemische Veredelung zu hochwertigen flüssigen Kraftstoffen vorgeschlagen. Analog der heutigen Verarbeitung von Erdöl-Rohdestillaten müssten dabei Heteroatome entfernt (S, O, N) und der Wasserstoff-Anteil erhöht werden, wenn Kraftstoff-Qualitäten nach heutiger Anforderung erzeugt werden sollen. Der vorliegende Beitrag beschäftigt sich mit der allgemeinen Frage, inwieweit Biomasse-Pyrolyseöle, die relativ kostengünstig herzustellen sind, in heutigen Erdöl-Raffineriestrukturen zu hochwertigen Endprodukten verarbeitet werden könnten. Basis dafür sind die Grundlagen der Erdölverarbeitung, wie behandelt in Vertiefungsvorlesungen des Chemieingenieurwesens, sowie Daten in der Literatur und persönliche Mitteilungen (z. B. Lucas 2000 [3], Speight 1999 [4], Alfke 2005 [5]).

2 Verarbeitung von Erdöl zu Kraft- und Heizstoffen – Grundprinzipien

Die heutige Verarbeitung von Erdöl basiert auf einer destillativen Stofftrennung und nachfolgenden chemischen Veredelungsschritten, die die Einstellung von geforderten Produktqualitäten ermöglichen (Abbildung 1). Die chemischen Veredelungsschritte umfassen thermische und katalytische chemische Umsetzungen und bezwecken hauptsächlich a) die Einstellung von Molekülgrößen (durch Crack- bzw. Aufbaureaktionen),

b) die Umverteilung von Wasserstoff, d.h. Erzeugung von H-reicheren und H-ärmeren Kohlenwasserstoff-Spezies, c) die Entfernung von Heteroatomen (hauptsächlich Schwefel) (Abbildung 2).

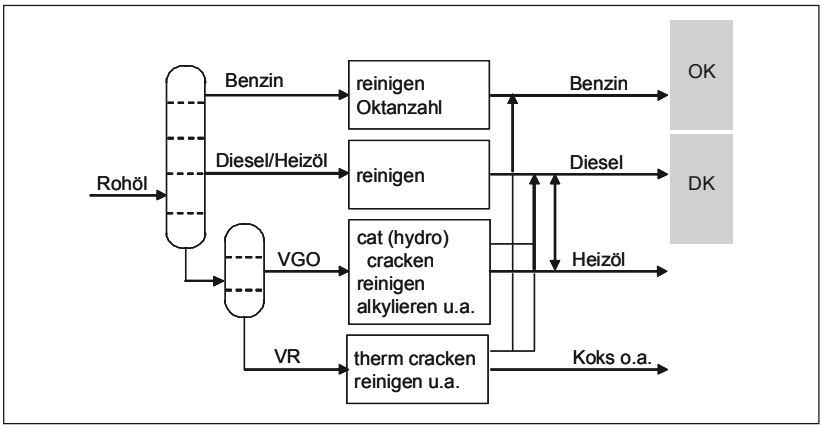


Abb. 1: Struktur einer Kraft- und Heizstoff-Raffinerie in Deutschland (vereinfacht)

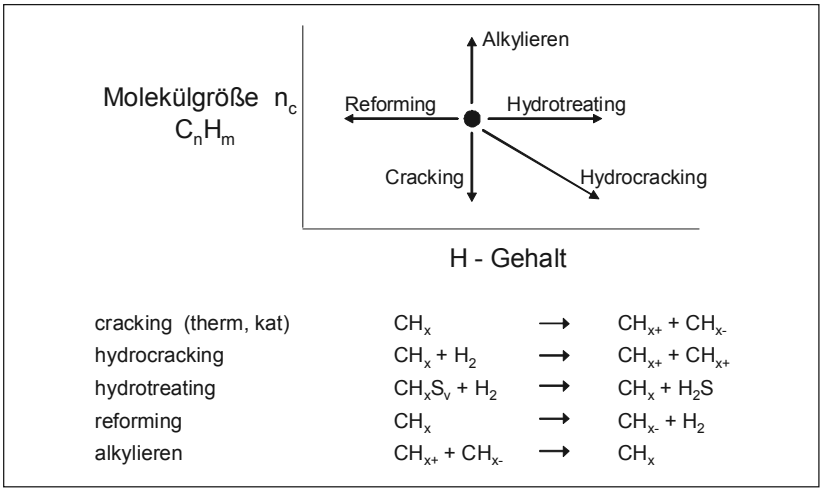


Abb. 2: Chemische Reaktionen bei der Erdölverarbeitung in Kraft- und Heizstoff-Raffinerien

Rohöle enthalten als Komponenten hauptsächlich Alkane, Naphthene, Naphtheno-Aromaten und Aromaten, je nach Herkunft des Erdöls in verschiedenen Anteilen. Als summarische Größe lässt sich ein Molverhältnis H/C angeben, aus dem sich der für die Verarbeitung verfügbare Wasserstoff ablesen lässt (Molverhältnisse H/C in Rohölen zwischen 1,4 und 1,9). Da Alkane hauptsächlich in den leichter siedenden Fraktionen und Aromaten in den schwerer siedenden Fraktionen vorkommen, erlaubt das H/C-Verhältnis auch eine grobe Einordnung der Rohöle nach Anteil der Destillatfraktion (Beispieldaten in Tabelle 1, mit abnehmendem H/C-Verhältnis von oben nach unten).

Tab. 1: Destillationsdaten verschiedener Rohöle (nach Alfke 2005 [5])

Herkunft		API [1] (Grad)	Ausbeuten (Vol%) Benzin [2]	Gasöl [3]	Atm Rückstand [4]	Vak Gasöl [5]	x_S [6] VGO (Gew%)
Saharan Bl	Algerien	45,5	37,4	37,2	25,4	16,8	0,1
Brent + Ninian	GB, N	37,5	28,8	34,4	34,7	22,7	0,5
Es Sider	Lybien	36,7	22,2	39,3	36,2	20,3	0,5
ExportBlend	Russland	32,5	19,3	30,4	50,0	25,7	1,8
Arabian Huy	Saudi-Arabien	27,4	18,4	26,1	53,6	28,6	3,0
Bachaquero	Venezuela	16,8	7,8	21,3	70,1	k.A.	k.A.

1) API proportional 1/Dichte (= 141,5 / Dichte – 131,5 , Dichte in g/cm³)
2) Ts ca. 20 – 180 °C
3) Ts ca. 180 – 350 °C
4) Bis ca. 350 °C nicht destilliert
5) Ts ca. 350 – 550 °C
6) Schwefelgehalt im Vak Gasöl

Die Anforderungen an die Endprodukte der Raffinerie (Kraft- und Heizstoffe, Tabelle 2) definieren zusammen mit den Eigenschaften des Einsatzstoffes Rohöl den Aufwand der Verarbeitung. Zum Beispiel muss der Schwefel durch chemische (Hydrier-) Reaktionen von der Größenordnung 1 Gew.% auf < 10 Gew. ppm in heutigen Kraftstoffen erniedrigt werden (entsprechend einem chemischen Umsatz von > 99,9 %). Molekülzusammensetzungen für den Ottokraftstoff müssen ausgehend vom Rohbenzin massiv geändert werden, um geforderte Oktanzahlen zu erzielen (z. B. durch Isomerisieren, Cyclisieren, Zugabe von Ethern u. a.).

Tab. 2: Wichtige Anforderungen für Kraft- und Heizstoffe aus Erdöl (Auswahl)

			Otto-Kr $CH_{1.9\text{-}2.1}$	Diesel-Kr $CH_{1.8\text{-}2.0}$	Heizöl EL
Gehalt			1)	2)	3)
	Alkene	% v/v	< 18		
	Aromaten		< 35		
	Benzol		< 1		
	polyz Aromaten	% m/m	-	< 10	
	O		≤2 ,7		
	S	mg/kg	< 10	< 10	< 50/2000
Oktanzahl ROZ	min	-	91, 95, 98	-	
Cetanzahl	min	-	-	51	
Heizwert	min	MJ/kg			42,6

1) DIN EN 228 2004
2) DIN EN 590 2004
3) DIN 51603 2003

2

Für die in Abbildung 2 aufgeführten Reaktionen steht der erforderliche Wasserstoff zunächst aus interner Erzeugung (beim katalytischen Reforming des Rohbenzins) zur Verfügung. Wenn der H_2-Bedarf der Raffinerie die so verfügbaren Mengen übersteigt, muss zusätzlich Wasserstoff aus externen Quellen (z. B. aus Erdgas) oder minderwertigen Erdölfraktionen (z. B. Destillationsrückstände) erzeugt werden (Neumann et al. 2002 [6]).

3 Pyrolyseöle aus Biomasse [7–12]

Öle, die durch thermische Zersetzung bei der Pyrolyse von Biomasse erzeugt werden, unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung deutlich von Erdölen. Entsprechend den Anteilen verschiedener Sauerstoff-enthaltender funktioneller Gruppen weisen derartige Pyrolyseöle Sauerstoffgehalte von etwa 35–40 % des organischen Anteils auf (Abbildung 3, Tabelle 3 [2, 7–12]). Es findet sich eine große Vielfalt von Sauerstoff-enthaltenden Verbindungen sowie aromatische Komponenten. Im Gegensatz zu Erdöl finden sich damit größtenteils Moleküle, die nicht zu den heutigen Anforderungen an hochwertige Kraftstoffe passen. Der direkte Vergleich zwischen Erdöl und Pyrolyseölen aus Biomasse ist in Abbildung 4 zu sehen, die verschiedene Roh- und Brennstoffe einordnet in ein Diagramm der Molverhältnisse H/C und O/C. Die Lage von Biomasse-Pyrolyseölen passt in das sogenannte Inkohlungsband, d.h. den Bereich ausgehend von

natürlichen Biomassen (Holz, Zellulose, Glukose) über Torf, Braunkohlen, Steinkohlen, entsprechend dem natürlichen Vorgang der Inkohlung in der jüngeren Erdgeschichte.

	Anteil (Gew.-%)
Wasser	20 – 30
Lignine	15 – 20
Aldehyde	10 – 20
Carbonsäuren	10 – 15
Kohlenhydrate	5 – 10
Phenole	2 – 5
Furfurol	1 – 4
Alkohole	2 – 5
Ketone	1 – 5

mit GC erfasst: ca. 200 Komponenten

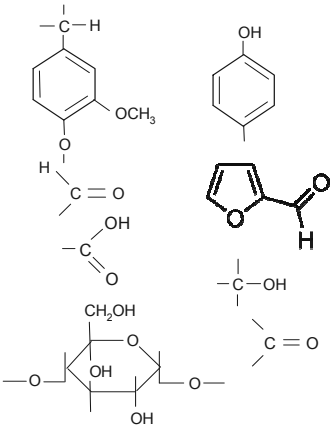


Abb. 3: Chemische Gruppen in Pyrolyseölen aus Biomasse (nach Bridgwater 2001 [8], zitiert in Leible et al. 2007 [7])

Tab. 3: Elementarzusammensetzung von Pyrolyseölen aus Biomasse [2, 9, 10] (Beispiele, nur organischer Anteil)

	Gew - Anteil (%) C	H	O
$CH_{1,5}O_{0,5}N_{0,0015}$	56	7	37
$CH_{1,71}O_{0,47}$	57	8	35
$CH_{1,62}O_{0,44}N_{0,016}S_{0,001}$	58	8	34
Referenz Erdöl:			
$CH_{1,8}O_{<0,01}$	86	13	<1

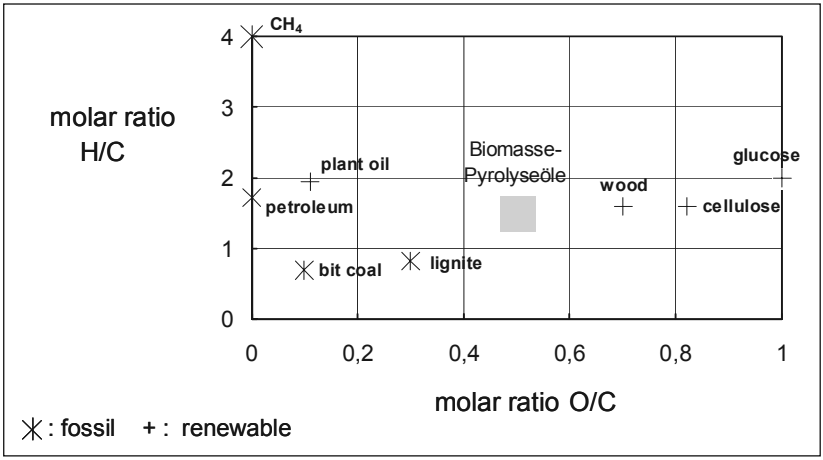


Abb. 4: Molverhältnisse H/C und O/C in Brennstoffen allgemein und in Biomasse-Pyrolyseölen (basierend auf [15])

4 Mitraffination von Pyrolyseölen

Bei einer möglichen Verarbeitung von Pyrolyseölen in der Logik heutiger Erdölverarbeitung treten die in Tabelle 4 aufgelisteten kritischen Punkte auf: hoher spezifischer Wasserstoffbedarf, Bildung korrosiv wirkender organischer Verbindungen, Auftreten von Ablagerungen, Verschmutzungen bei Anwesenheit von Feststoff-Anteilen (Koks und Asche, falls vorhanden). Der spezifische Wasserstoffbedarf lässt sich abschätzen aus den in Abbildung 5 aufgeführten chemischen Reaktionen und dem entsprechenden stöchiometrischen H_2-Bedarf. Insbesondere der hohe Anteil an Sauerstoff führt zu sehr hohen Werten

Tab. 4: Kritische Punkte im Hinblick auf die Mitraffination von Biomasse-Pyrolyseölen

$$CH_xO_yS_v + H_2 \xrightarrow{?} CH_{x+} + CH_{x-} + CO_2 + H_2O + H_2S$$

- Spezifischer H_2-Bedarf
  - Hydrierung ungesättigter KW
  - O-Entfernung
  - S-Entfernung
- Korrosion
  - Bildung organischer Säuren (Essigsäure, Ameisensäure etc)
  - Asche, Alkali, Erdalkali (evtl.)
- Ablagerungen, Verschmutzungen
  - Feststoff, Asche (falls vorhanden)

Hydrierung	+ 3 H_2 10 Gew% Aromaten	≙	93 m³/t	H_2 NTP
O-Entfernung	O + 2 H_2 10 Gew% O	≙	140 m³/t	H_2 NTP
S-Entfernung	S + (1-4) H_2 1 Gew% S	≙	7 m³/t	H_2 NTP

Abb. 5: Chemische Reaktionen und stöchiometrischer H_2-Bedarf bei der Mitraffination von Biomasse-Pyrolyseölen

für den H_2-Bedarf bezogen auf die Masse des eingesetzten zu veredelnden Pyrolyseöles. Bei 35 % Sauerstoff-Gehalt ergibt sich zum Beispiel ein Wasserstoffbedarf von etwa 500 m^3/t (zum Vergleich bei der Erdölverarbeitung, Beispiel MiRO, nach Neumann et al. 2002 [6]: 40-80 m^3/t). Im Hinblick auf eine Korrosion von Werkstoffen, die in heutigen Erdöl-Raffinerien Verwendung finden, sind besonders organische Säuren von Bedeutung. Diese liegen entweder im Pyrolyseöl bereits vor oder sie entstehen bei Crackprozessen von Sauerstoff-haltigen Ölkomponenten. Ablagerungen und Verschmutzungen, verursacht durch im Öl enthaltene Feststoffpartikel (Koks, Asche) können vor allem in katalytischen Verfahrensstufen, aber auch in Rohrleitungen und Behältern zu Betriebsstörungen führen.

Im Gegensatz zu den Biomasse-Pyrolyseölen stellen Pflanzenöle wegen ihrer anderen Molekülstrukturen ein positives Beispiel für günstige Voraussetzungen bei einer Mitraffination dar. In aktuellen Verfahrensvorschlägen wird die katalytische hydrierende Umsetzung der natürlichen Fettsäure-Triglyzeride zum Fettsäurerest, CO_2 (und H_2O) sowie dem hydrierten Alkoholrest genannt (z. B. Huber et al. 2007 [13], Holmgren et al. 2007 [14]). Die Produkt-Kohlenwasserstoffe sind sehr gut geeignet als Komponenten für Dieselkraftstoff (schwefelfrei, gesättigt, unverzweigt). Gleichzeitig erfordert ihre Herstellung durch Hydrierung des Pflanzenöls vergleichsweise geringe Mengen an Wasserstoff (Abbildung 6).

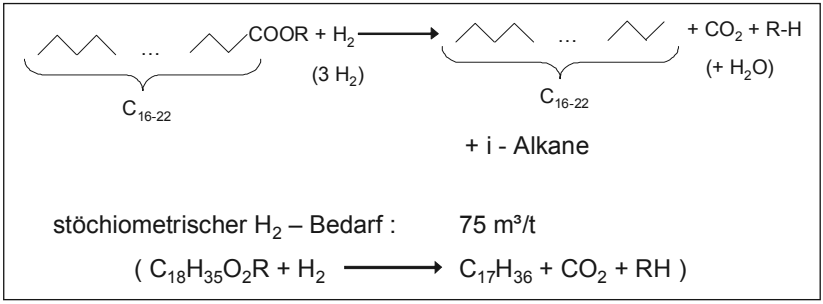


Abb. 6: Beispiel für günstige Voraussetzungen: Mitraffination von Pflanzenölen (nach Huber et al. 2007 [13], Holmgren et al. 2007 [14])

5 Fazit

Die chemische Zusammensetzung und Molekülstrukturen von Biomasse-Pyrolyseölen sind weit entfernt von heutigen Erdölraffinerie-Endprodukten und erscheinen ungünstig im Hinblick auf die Erzeugung heutiger hochwertiger Kraftstoffe. Wesentliches Kriterium sind dabei die stark gestiegenen Anforderungen an z. B. Schwefelgehalt, Aromatengehalt. Für die Diskussion der Kraftstoff-Qualitäten ist auch kein Ende zu erwarten, angesichts der aktuellen Entwicklungen zu effizienteren und Schadstoffärmeren Motoren (entsprechend dem Begriff „Designer-Kraftstoffe“ bzw. im Hinblick auf die Emission von NOx und Feinstaub). Der Effekt weniger hochwertiger Kraftstoffe zeigt sich auch augenfällig in den Metropolen weniger gut Kraftstoff-versorgter Länder.

Die Verarbeitung von derartigen Biomasse-Pyrolyseölen passt nicht gut zu heutigen Erdölraffineriestrukturen: a) der Wasserstoff-Verbrauch ist deutlich höher als beim Einsatz von Erdöl und energetisch und ökonomisch als ungünstig anzusehen, b) das Auftreten von Korrosion durch organische Säuren, sowie die Aspekte Stabilität und Lagerbeständigkeit werden für den Betrieb als kritisch angesehen, c) die Möglichkeit, den Schwefel weitestgehend zu entfernen, entsprechend den Anforderungen an heutige Erdöl-Kraftstoffe, ist nicht abzusehen bzw. einzuschätzen.

Aus den geschilderten Sachverhalten ergibt sich, dass absehbar die Verbrennung und Vergasung gegenüber einer Mitraffination zu hochwertigen Kraftstoffprodukten vorzuziehen sind.

6 Referenzen

[1] BRIDGWATER, A.V. (Hrsg.): Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Straßburg, September 2002, CPL Scientific Press 2003

[2] MEIER, D.: Pyrolyse, in Kaltschmitt M., Hartmann H. (Hrsg.) Energie aus Biomasse, Springer-Verlag 2001, S. 477–494

[3] LUCAS A.G. (Hrsg.): Modern Petroleum Technology, Vol. 2 Downstream, John Wiley 2000

[4] SPEIGHT J.G.: The Chemistry and Technology of Petroleum, 3. Auflage, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999

[5] ALFKE, G.: Die Verarbeitung von Erdöl, Winnacker-Küchler, 5. Aufl. Bd. 4 (2005) S. 98–230

[6] NEUMANN G.: Hydrogen Management in the MiRO Refinery, DGMK-Tagungsbericht 2003-2, ISBN 3-936418-04-7

[7] LEIBLE L., KÄLBER S., KAPPLER G., LANGE S., NIEKE E., PROPLESCH P., WINTZER D., FÜRNIß B: Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldrestholz – eine Systemanalytische Untersuchung, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, FZKA 7170, 2007

[8] BRIDGWATER A.V., CZERNIK S., PISKORZ J.: An Overview of Fast Pyrolysis Technology, in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Ed. Bridgwater A.V., Blackwell, Oxford, UK 2001, S. 977–997, ISBN 0-632-055533-2

[9] HOWARD J.B., HAJALIGOL M.R., LONGWELL J.P., NUNN T.R., PETERS W.A.: Pyrolysis of Biomass, Proc. Joint Meeting of Chemical Engineering, Chemical Industry and Engineering Society of China, American Institute of Chemical Engineers, Beijing, China, Sep. 19-22, 1982, Vol. II, S. 638–652

[10] NUNN T.R., HOWARD J.B., LONGWELL J.P., PETERS W.A.: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24 (1985) 844

[11] BRIDGWATER T.: Applications for Utilisation of Liquids Produced by Fast Pyrolysis of Biomass, in Biomass & Bioenergy, Vol. 31 (8), Aug. 2007, S. I–VII

[12] ELLIOTT D.C.: Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, Energy & Fuels 2007, 21, S. 1792–1815
[13] HUBER G.W., O'CONNOR P., CORMA A.: Processing Biomass in Conventional Oil Refineries: Production of High Quality Diesel by Hydrotreating Vegetable Oils in Heavy Vacuum Oil Mixtures, Appl. Cat. A: General (2007), doi:10.1016/j.apcata.2007.07.002
[14] HOLMGREN J., MARINANGELI R., FARACI G., GOSLING C. PEREGO C., MARKER T.: A New Development in Renewable Fuels: Green Diesel, Nat. Petrochemical & Refiners Association, Annual Meeting, Mar 18–20, 2007, San Antonio, Texas, USA
[15] SCHAUB G., REIMERT R.: Gas Production from Coal, Wood and Other Solid Feedstocks, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Vol. 15, Wiley VCH, Weinheim 2003, S. 357–380

Anschrift des Autors:
Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub
Universität Karlsruhe (TH)
Engler-Bunte-Ring 1, 76131 Karlsruhe
Georg.Schaub@ciw.uka.de

Nutzung von BCO in Motoren

Eine Übersicht alternativer Kraftstoffe und ihre Auswirkungen auf den Betrieb von Fahrzeugmotoren

Dipl.-Ing. D. Backofen, Dipl.-Ing. G. Braungarten, Prof. H. Tschöke
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund stetig steigender Kraftstoffpreise und einer immer stärker in Richtung Nachhaltigkeit und Klimaschutz orientierten Regierungspolitik, wächst das Interesse nach innovativen Konzepten zur Reduzierung der CO_2-Emissionen. Der globale Straßenverkehr ist mit ca. 11 % [VDA07] an den anthropogen erzeugten CO_2-Emissionen beteiligt, deshalb ist die Forderung nach geringen Kraftstoffverbräuchen sinnvoll.

Die Abbildung 1 zeigt wie wichtig der Verkehrsbereich in Zusammenhang mit der Verbrauchs-, Ressourcen und CO_2-Reduktion in Zukunft sein wird.

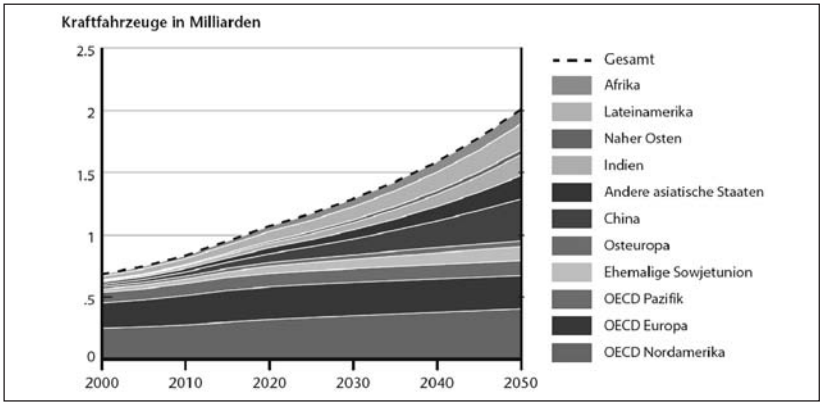


Abb. 1: Hochgerechneter Gesamtbestand an PKW

Ein steigender PKW-Bedarf wird vor allem auf das Wirtschaftswachstum der Schwellenländer China, Indien und anderen asiatischen Staaten zurückzuführen sein. Mit einer erwarteten deutlichen Zunahme des Bruttoinlandsproduktes dieser Länder wird auch die Nachfrage nach Kraftfahrzeugen stark ansteigen, womit sich neue Märkte, die vor allem für die europäische und US-amerikanische Automobilindustrie von großem Interesse sind, bilden werden.

Dahingegen befinden sich die Kontinente Europa und Amerika sowie die Pazifikstaaten Japan eher in einer Art „Sättigungsphase". Hier wird kein neuer Markt gebildet, sondern es findet in der Regel nur eine Substitution von Alt- gegen Neufahrzeugen statt.

Der Umstand eines gesättigten Marktes und der Einsatz neuer Technologien, die einen sinkenden Kraftstoffverbrauch mit sich bringen, führen zu einer stagnierenden Fahrleistung bzw. einem sinkenden CO_2-Ausstoß in den kommenden 20 Jahren in Deutschland, Abbildung 2.

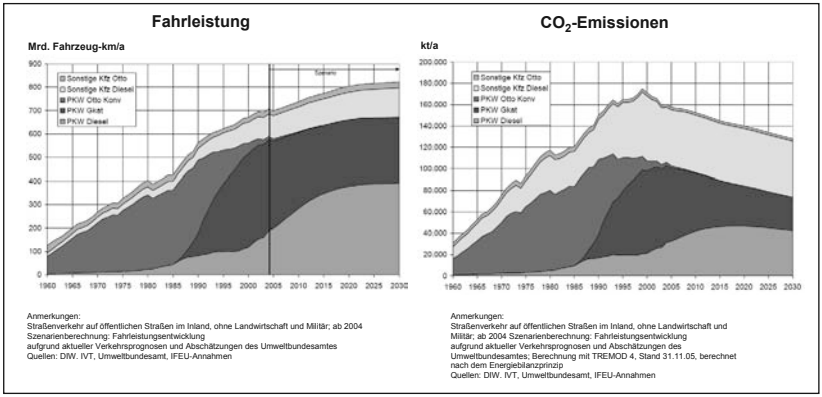


Abb. 2: Fahrleistung und CO_2-Emissionen des Straßenverkehrs in Deutschland 1960 bis 2030 (Quelle: IFEU Heidelberg, 2005)

Dies ist unter anderem auch auf die selbstauferlegten Maßnahmen zur Reduzierung des Kraftstoffverbrauchs durch die europäische Automobilindustrie zurückzuführen.

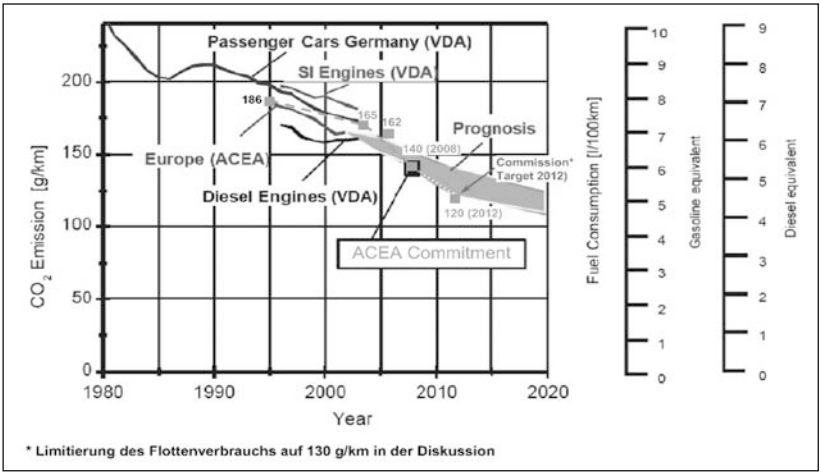


Abb. 3: CO_2-Emissionen und Kraftstoffverbrauch – Trends und Ziele (Quelle: FEV/VDA, 2005)

Hierbei ist jedoch deutlich zu erkennen, dass das angepeilte Ziel eines Flottenverbrauchs von 140 g CO_2/km für 2008 nicht erreichbar sein wird, ebenso wenig wie das Ziel von 120 g CO_2/km in 2012, Abbildung 3.

Um einen durchschnittlichen CO_2-Ausstoß von derzeit 162 g CO_2/km zu erzielen, hat die deutsche Automobilindustrie in den letzten Jahren unterschiedliche verbrauchsreduzierende Maßnahmen beim Otto- und Dieselmotor eingeführt (Abbildung 4). Weitere sind noch in der Entwicklung und werden erst in den kommenden Jahren im Serien-Pkw wiederzufinden sein.

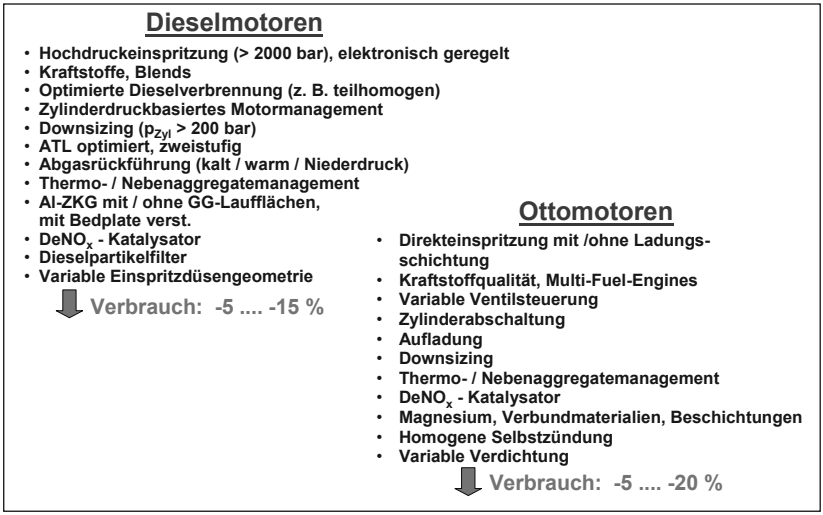


Abb. 4: Trends in der Motorenentwicklung

Ein Entwicklungsschritt, der jedoch beim Diesel- sowie beim Ottomotor in beiden Fällen als Trend für die nächsten Jahre bezeichnet werden kann, ist der Einsatz alternativer Kraftstoffe und Blends. Hierbei sind Einsparpotentiale von bis zu 80 % beim CO_2-Ausstoß in den kommenden Jahren möglich, aber nicht für die breite Masse der Fahrzeuge zu erwarten.

Dabei hat sich in den letzten Jahren für den reinen Dieselkraftstoff vor allem der klassische Biodiesel (Rapsmethylester=RME) als alternativer Kraftstoff etabliert. Das reine Pflanzenöl ist dagegen vorwiegend dem landwirtschaftlichen Sektor vorbehalten und wird auch in absehbarer Zeit kein Kraftstoff für den Automobilsektor darstellen.

Neben den Gasen setzen sich in jüngster Zeit vor allem Kraftstoffe auf Ethanol- und Methanolbasis bei fremdgezündeten Motoren durch. Wasserstoff ist hierbei jedoch noch ein Zukunftskraftstoff, der sich zurzeit nur in Prototypenfahrzeugen wieder findet.

Eine besondere Stellung bei den alternativen Kraftstoffen nehmen die synthetisch erzeugten Kraftstoffe (Syn- und Sunfuel) ein, die nicht eindeutig einem Motorenkonzept zugeordnet werden können und zukünftig vor allem für alternativer Brennverfahren, wie z. B. der homogenen Dieselverbrennung eine wichtige Rolle spielen werden.

In den folgenden Kapiteln sollen die wesentlichen Anforderungen an alternative Kraftstoffe deutlich gemacht und anhand von Messergebnissen die Herausforderungen, die ein motorischer Einsatz mit sich bringt, aufgezeigt können.

Im Anschluss daran werden mit diesen Erkenntnissen Anforderungen für die Verwendung von BioCrudeOil in einem Motor formuliert um abschließend das Anwendungsgebiet des Öls zu definieren.

2 Anforderungen an konventionelle Kraftstoffe

Abbildung 5 zeigt charakteristische Kenngrößen des Dieselkraftstoffes und die Anforderungen nach DIN EN 590.

Kennwert	Einheit	Anforderungen nach DIN EN 590	Einfluss auf Fahrbetrieb
Dichte bei 15 °C	kg/m³	820-845	Abgas, Verbrauch, Leistung
Zündwilligkeit Cetanzahl Cetanindex		 min. 51,0 min. 46,0	Verbrennungsverhalten, Startverhalten, Abgas- und Geräuschemissionen
Siedeverlauf % (V/V) aufgefangen bei 250°C % (V/V) aufgefangen bei 350°C 95% Punkt	 % (V/V) % (V/V) °C	 < 65 min. 85 max. 360	Abgas, Ablagerungsbildung; Ölverdünnung bei später Nacheinspritzung
Viskosität (40°C)	mm²/s	2,0 – 4,5	Verdampfbarkeit, Schmierung
Flammpunkt	°C	> 55	Sicherheit
Grenzwerte der Filtrierbarkeit (CFPP) +15.04.-30.09. +01.10.-15.11. +16.11-28.(29.)02. + 01.03-14.04.	 °C °C °C °C	 max. 0 max. -10 max. -20 max. -10	Betrieb bei niedrigen Temperaturen
Schwefelgehalt	mg/kg	max. 350	Korrosion, „Partikel"-Emission
Koksrückstand	% (m/m)	max. 0,3	Rückstände im Brennraum
Aschegehalt	% (m/m)	max. 0,01	Rückstände im Brennraum
Wassergehalt	mg/kg	max. 200	Korrosion
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe	% (m/m)	max. 11	Emissionen
Lubricity bei 60°C	µm	max. 460	Verschleiß

Abb. 5: DIN EN 590 Norm für Dieselkraftstoff (Quelle: www.diemeier.de)

Dabei stellen die Dichte bzw. die Viskosität, die Zündwilligkeit, ausgedrückt in der Cetanzahl und der Siedeverlauf wichtige Eigenschaften für den Einsatz eines Kraftstoffes im Motor dar. Angefangen bei der Gemischaufbereitung bzw. -bildung über die Verbrennung bis hin zum Emissionsverhalten kann mit diesen Größen maßgeblich auf den Motorbetrieb Einfluss genommen werden.

Der Flammpunkt hingegen beschreibt die Entflammbarkeit eines Kraftstoffes mittels Fremdzündung. Dieser dient maßgeblich zur Einteilung des Kraftstoffes in Gefahrenklassen. Dieselkraftstoff wird in der Klasse AIII eingeteilt, weit niedriger als Ottokraftstoff in der Gefahrenklasse AI.

Eine wichtige Größe für das Kaltstartverhalten ist der Cold Filter Plugging Point (CFPP). Dabei dient die Filtrierbarkeit des Kraftstoffes bei niedrigen Temperaturen als Größe für die Kaltstartfähigkeit eines Motors.

Hohe Schwefel-, Asche- und Wassergehalte sind maßgeblich für die Korrosion und weitere unerwünschte Rückstände im Motor verantwortlich. Diese Größen sollten bei modernen Kraftstoffen möglichst niedrig gehalten werden, da die heutigen Einspritz- und Motorengenerationen sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren.

Um insbesondere die Einspritzelemente vor zu starkem Verschleiß zu schützen, ist die Schmierfähigkeit eine wichtige Kennzahl zur Charakterisierung eines Kraftstoffes.

Die hier aufgezeigten Kennwerte des Dieselkraftstoffes stellen exemplarisch Anforderungen an einen modernen Kraftstoff dar. Abweichungen von diesen Kennzahlen führen in der Regel zu Verschlechterungen des Motorbetriebs, wie z. B. Leistungs- und Wirkungsgradeinbußen, Emissions- und Kraftstoffverbrauchserhöhungen. Die Differenzen zwischen alternativen und konventionellen Kraftstoffen und ihre möglichen Auswirkungen auf den Motorbetrieb, sollen in dem folgenden Kapitel an unterschiedliche Kraftstoffe, die zum Teil auch am IMS untersucht worden sind diskutiert werden.

2.1 Alternative Kraftstoffe – Ottomotor

Ethanol wird bereits als Zusatz in konventionellem Ottokraftstoff bis zu 5 % beigemischt. Es erhöht die Klopffestigkeit des konventionellen Kraftstoffes aufgrund seiner höheren Oktanzahl von über 100.

Während in Deutschland die Entwicklung der Fahrzeuge für Ethanol nur langsam voranschreitet, werden vor allem in Brasilien seit über 40 Jahren Fahrzeuge mit Ethanolantrieb angeboten bzw. nachgerüstet. Auch in Schweden versucht man sich mit Hilfe von Ethanol bis 2020 komplett vom Rohölmarkt abzukoppeln. Durch die garantierte steuerliche Befrei-

ung bis 2016 kostet ein Liter Ethanol E85 (85 % Ethanol, 15 % Benzin) zur Zeit ca. 89 Cent in Deutschland. Das Tankstellennetz hierfür befindet sich jedoch erst in der Aufbauphase, so dass derzeit nur an knapp 90 Tankstellen [ETH07] in Deutschland Ethanol verfügbar ist.

Abb. 6: Vor- und Nachteile von Ethanol (Quelle: Volkswagen AG)

In Abbildungen 6 sind die charakteristischen Eigenschaften des Ethanolkraftstoffes aufgezeigt. Aufgrund der höheren Oktanzahl kann der Motor mit einem höheren Verdichtungsverhältnis betrieben werden, wodurch der Wirkungsgrad um ca. 10 % angehoben werden kann.

Aufgrund der höheren Verdampfungsenthalpie gegenüber reinem Benzin, weisen ethanolbetriebene Motoren ein schlechteres Kaltstartverhalten auf, als mit konventionellem Kraftstoff betriebene Motoren. Für den Winterbetrieb sollte daher die Möglichkeit bestehen, das Fahrzeug mit konventionellem Benzin betanken zu können.

Der um ca. 35 % geringere Energiegehalt von Ethanol führt zu einem höheren volumetrischen Kraftstoffverbrauch gegenüber Benzin. Deshalb ist ein größerer Tank erforderlich, um die gleiche Reichweite wie im Benzinbetrieb zu ermöglichen.

Aufgrund der hohen Aggressivität gegenüber Metallen und Elastomeren können heutige Motoren ohne Umbaumaßnahmen nicht mit reinem Ethanol betrieben werden. Auch die hohe Reinigungswirkung von Ethanol kann zu Verstopfungen des Kraftstofffilters führen.

Um den Einsatz von Ethanol in Serienmotoren zu ermöglichen, sind aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften zum Benzin viele Anpassungsmaßnahmen erforderlich, Abbildung 7.

Abb. 7: Maßnahmen am Flex-Fuel-Fahrzeug (Quelle: Heinrich, VW, 2005)

Neben der Anpassung der Lambda- und Zündapplikationen sowie der Steuerzeiten, wurden an diesem Fahrzeug vor allem alle Materialien, die mit dem Kraftstoff in Berührung kommen (z. B. Ventile und Sitzringe, Benzinleitungen) überarbeitet und aus einem korrosionsbeständigen Material gefertigt. Ein motornaher Katalysator verkürzt die Aufheizzeit und den Betriebsbeginn der Abgasnachbehandlung. Die weiteren Maßnahmen verdeutlichen den Aufwand, der notwendig ist, um einen Serien-PKW mit Ethanolkraftstoff betreiben zu können.

2.2 Alternative Kraftstoffe – Dieselmotor

Rapsöl, Palmöl (Biokraftstoffe 1. Generation)
Als klassischen alternativen Kraftstoff für den Dieselmotor kann Rapsöl oder auch Pflanzenöl angesehen werden. Das Für-und-Wieder des motorischen Einsatzes dieses Kraftstoffes wurde in den letzten Jahren vielfach diskutiert und auch in unterschiedlichen Projekten (z. B. „100-Traktoren-Programm“) untersucht, jedoch mit keinem durchschlagenden Erfolg. Leider konnte auch bis zum heutigen Zeitpunkt kein einheitlicher Qua-

litätsstandard definiert werden, so dass aktuell nur die Vornorm DIN V 51605 existiert.

Die Kraftstoffqualitäten schwanken derzeit jedoch immer noch und entsprechen oftmals nicht der Vornorm [TSC06]. Aus diesem Grund existieren auch noch keine werksseitig für Pflanzenöl freigegebene Motoren.

Die Abbildung 8 zeigt Motorenbauteile von Serienmotoren, die mit Pflanzenöl bzw. Jatrophaöl betrieben worden sind.

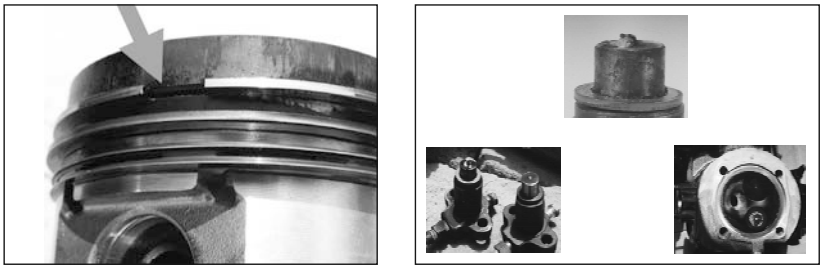


Abb. 8: Motorenkomponenten aus Pflanzenöl-/Jatrophaölmotoren (Quelle: Wörgetter, WLT Wieselburg, 10/2005 und Allexi, FH Köln, 1994)

Das linke Foto zeigt einen Kolben, der sehr starke Verkokungserscheinungen im Bereich des ersten Kolbenrings bzw. Feuerstegs aufweist. Die Kolben dieses Serienmotors bestehen aus Aluminium und geben die Wärme gut an die Zylinderwände ab. Aufgrund der dadurch zu kalten Kolben, verdampft der Kraftstoff im Bereich um den ersten Kolbenring kaum und kann somit auch nicht vollständig verbrennen. Dadurch entstehen koksartige Rückstände am Kolben.

Die rechte Abbildung zeigt Einspritzelemente, die in Motoren mit Jatrophaöl betrieben wurden. Auch hier sind deutliche Ruß- und Kokserscheinungen am Düsenkopf und in der Brennraummulde zu erkennen. Mehrlochdüsen sind aus diesem Grund für den Einsatz in Pflanzenölmotoren nur bedingt zu empfehlen, da sie sich zu schnell zusetzen.

Raps-Methyl-Ester (=Biodiesel, Biokraftstoffe 1. Generation)

Im Gegensatz zum Pflanzenölmotor sind die Qualitätsanforderungen des Raps-Methyl-Esters (RME), oder auch Biodiesel genannt, schon in einer DIN-Norm (DIN-EN 14214) festgehalten. Dadurch ist es auch möglich, diesen Kraftstoff an den meisten deutschen Tankstellen zu erhalten. Im konventionellen Kraftstoff sind aktuell auch bis zu 5 % Biodiesel enthal-

ten, wobei derzeit sogar von Seiten der Politik eine Erhöhung auf bis zu 10 % bzw. 20 % Beimischung diskutiert wird.

Doch auch dieser alternative Kraftstoff kann nicht in jedem Serien-Diesel-PKW genutzt werden. Vor allem Dieselmotoren mit einem Diesel-Partikelfilter (DPF) sind kritisch. Aufgrund der Regeneration des DPF spritzen Dieselmotoren sehr spät ein. Dadurch werden unverbrannte Kohlenwasserstoffe mit dem restlichen Abgas zum DPF geleitet und dort nachverbrannt, wobei die Temperaturerhöhung für die Regeneration des DPF sorgt. Durch die späte Nacheinspritzung lagert sich jedoch Kraftstoff an den Zylinderwänden ab und gelangt teilweise in das Motoröl. Dies führt zur Verdünnung des Motoröls mit RME wodurch die Schmierfähigkeit des Öls beeinträchtigt werden kann.

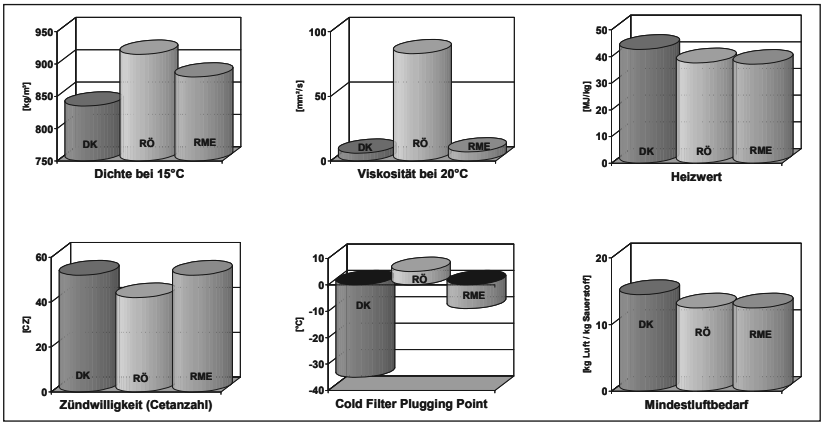


Abb. 9: Eigenschaften von Biokraftstoffen im Vergleich zum Dieselkraftstoff

In Abbildung 9 sind die wichtigsten Eigenschaften von Rapsöl und RME dem Dieselkraftstoff gegenüber gestellt. Deutlich fällt die hohe Dichte bzw. Viskosität von Rapsöl zu den beiden anderen Kraftstoffen auf. Dadurch muss das Rapsöl vor dem Einspritzen, insbesondere beim Kaltstart aufgeheizt werden. Auch ein höherer Drehmomentbedarf an der Einspritzpumpe ist erforderlich, um Rapsöl mit dem gleichen Einspritzdruck wie RME und Dieselkraftstoff einzuspritzen.

Der geringere Heizwert der alternativen Kraftstoffe im Vergleich zum Dieselkraftstoff macht sich in einem etwas höheren Mehrverbrauch bemerkbar.

Die niedrigere Zündwilligkeit von Rapsöl führt zu einem höheren Geräusch- sowie schlechteren Emissionsverhalten. Für neue Brennverfahren jedoch, wie z. B. der homogenen Dieselverbrennung (siehe Kapitel 3.3), sind unter Umständen solche geringen Cetanzahlen nötig um den Zündverzug zu verlängern und damit der Gemischbildung ein größeres Zeitfenster zur Verfügung zu stellen.

Darüber hinaus ist jedoch der Cold Filter Plugging Point des Rapsöls unakzeptabel für den Kaltstart eines Motors bei Umgebungstemperaturen unter 0 °C.

O_2-Diesel (Ethanol-Diesel)

Dieser Kraftstoff ist die logische Konsequenz aus der Entwicklung der Blendkraftstoffe. Hierbei wird 91,6 % Dieselkraftstoff mit 7,7 % Ethanolkraftstoff vermischt, wobei ein geringer Anteil Additive dafür sorgt, dass sich die beiden Kraftstoffsorten gut mischen. Der O_2-Diesel weist ähnliche Probleme auf wie die Kraftstoffkombination aus Ethanol und Benzin. Vor allem die Aggressivität gegenüber Metallen und Elastomeren machte eine Überprüfung der Materialkompatibilität unumgänglich. Weiterhin hat O_2-Diesel einen sehr niedrigen Flammpunkt, wodurch Sicherheitsvorkehrungen ähnlich wie beim Ottomotor einzuhalten sind.

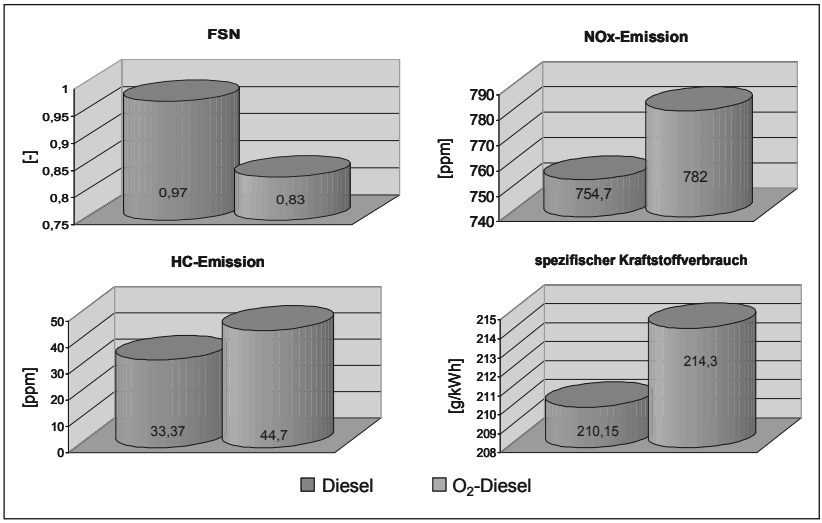


Abb. 10: Eigenschaften von O_2-Diesel im Vergleich zum DK

Deutliche Nachteile sind vor allem beim spezifischen Kraftstoffverbrauch zu verzeichnen. Durch die höheren Temperaturen im Dieselmotor heizt sich das Einspritzsystem im Bereich des Zylinderkopfes sehr stark auf. Dies führt zu Dampfblasenbildung des Ethanols, das ab 78 °C schon verdampft. Dadurch wird weniger Kraftstoff in den Brennraum eingebracht, wodurch die Motorleistung sinkt und der spezifische Kraftstoffverbrauch steigt (siehe Abbildung 10). Vor allem bei Motoren, bei denen die Kraftstoffleitungen im Zylinderkopf integriert sind, wie z. B. Pumpe-Düse-Motoren, sind diese Leistungseinbußen auffällig.

2.3 Alternative Kraftstoffe – HCCI-Motor

Beim HCCI-Motor (Homogeneous Charge Compressed Ignition) handelt es sich um die Vereinigung der Vorteile von Otto- und Dieselmotor in einem Motorenkonzept. Hierbei wird ein homogenes Kraftstoff-Luftgemisch (charakteristische Eigenschaft des Ottomotors) in einem Motor durch die Kompression (charakteristische Eigenschaft des Dieselmotors) gezündet. Dabei versucht man die Ruß-Stickoxidproblematik elegant über das Brennverfahren zu lösen.

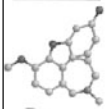
Aktuell wurde auf der Internationalen Automobil Ausstellung 2007 in Frankfurt der „DiesOtto“ im F700 von Mercedes-Benz vorgestellt, der durch Selbstzündung eines homogenen Ottokraftstoff-Luft-Gemisches, dieses Verfahren umzusetzen versucht.

Für dieses Brennverfahren werden neue Kraftstoffe entwickelt, die speziell auf den HCCI-Motor abgestimmt sind. Hierzu gehören die synthetischen Kraftstoffe Biomas-to-Liquid (BTL), Gas-to-Liquid (GTL) und Coal-to-Liquid (CTL), die sich nur in dem Rohstoff für das Synthesegas unterscheiden: während bei CTL Kohle und bei GTL Erdgas, wird bei BTL Biomasse zu Synthesegas umgewandelt und mittels Fischer-Tropsch-Synthese zu flüssigen Kohlen-Wasserstoffen weiterverarbeitet. Während bei CTL und GTL somit fossile Rohstoffe für die Kraftstoffproduktion genutzt werden, wird bei BTL Biomasse aus nachhaltigen und erneuerbaren Rohstoffe umgewandelt. Hinzu kommt, dass die motorische Verbrennung von BTL CO_2-neutral ist, d.h. dass die Pflanze, die für die Biomasse benötigt wird, während ihres Wachstums den CO_2-Gehalt mittels Photosynthese der Amtosphäre entzieht, der später bei der Verbrennung wieder in die

Umwelt emittiert. Somit wird kein zusätzliches CO_2 durch die Nutzung von BTL-Kraftstoff erzeugt.

Alle drei Kraftstoffe haben jedoch gemeinsam, dass durch den Syntheseprozess direkt auf die späteren Kraftstoffeigenschaften Einfluss genommen werden kann. Die charakteristischen Merkmale des Kraftstoffes können somit schon während der Produktion eingestellt werden.

Während GTL und vor allem CTL seit Jahren in Süd-Afrika und Malaysia produziert wird, befindet sich der BTL-Kraftstoff noch in der Entwicklungsphase. Dieser Synthesekraftstoff wird voraussichtlich erst in den nächsten Jahren durch die Firma Choren bzw. IOGEN in größeren Umfang angeboten werden. Derzeit existiert für BTL noch keine Norm, jedoch Anforderungen der Automobilindustrie.



Größe	Ziel	Motivation
Siedetemperatur (Beginn)	> 150 °C	bessere Verdampfung
Siedetemperatur (Ende)	< 210 °C	bessere Verdampfung, Zündverzug
Zündwilligkeit	> 40 CZ;< 45 CZ	Zündverzug
Energiedichte	> 35 MJ/l	Kompatibilität zu DK
Schwefel	< 10 ppm	Partikel, Nachbehandung
Aromaten	< 2 Vol.%	Partikel, NO_x
Pol. Aromaten	< 0,5 Mass.%	Partikel, NO_x
Schmierfähigkeit bei 60°C	< 460 µm	Haltbarkeit der Pumpe/Injektor
Cold Filter Plugging Point	< -20 °C	Kaltstartverhalten

Abb. 11: Anforderungen an CCS-Kraftstoffe (Beispiel VW) (Quelle: Volkswagen AG)

In Abbildung 11 aus dem Hause VW (CCS=Combine Combustion System, ein VW-Begriff für HCCI) sind Anforderungen, die ein moderner Kraftstoff erfüllen sollte aufgeführt. So sind niedrige Schwefel- und Aromatengehalte im Kraftstoff Grundvoraussetzung für einen emissionsarmen Motor. Weiterhin wird ein CFPP erwartet, der dieselähnlichen Charakter aufweist und ein Kraftstoff der noch bei -20 °C filtrierfähig

ist. Wie schon im Unterkapitel Pflanzenöl beschrieben, wird für HCCI-Kraftstoffe eine niedrige Cetanzahl gefordert, um den Zündverzug lang zu halten und möglichst viel Zeit für die Gemischbildung zur Verfügung zu stellen. Letztendlich sollte der BTL-Kraftstoff bei möglichst niedrigen Temperaturen sieden, um die Gemischbildung zu beschleunigen.

Die folgende Abbildung 12 zeigt die Eigenschaften unterschiedlicher Fischer-Tropsch-Kraftstoffe, die in der Volkswagen AG untersucht wurden.

	ECE Ref. Diesel	GtL Diesel	BtL light Diesel	BtL Kerosin
ρ(15°C) [kg/m³]	0.83	0.78	0.77	0.76
$\Delta\rho$(15°C)		-6 %	-7.2 %	-9.4 %
η(40°C)	2.8	3.5	2.3	1.5
Cetanzahl	53	73	94	79
Siedebeginn [°C]	170	241	212	179
Siedeende [°C]	370	355	326	276
Hu [MJ/l]	36	34.1	33.8	33.2
H/C	1.97	2.1	2.13	2.12

Abb. 12: Eigenschaften von untersuchten Fischer-Tropsch Kraftstoffen (Quelle: Volkswagen AG, 2005)

Nicht alle geforderten Eigenschaften können mit diesen Kraftstoffen erfüllt werden. Zwar konnte beim BtL-Kerosin das Siedeende schon abgesenkt werden, der Siedebeginn ist jedoch ähnlich vergleichbar mit dem Dieselkraftstoff. Die Cetanzahl bei diesen synthetischen Kraftstoffen wurde stark angehoben und ermöglicht damit eine geräusch- und emissionsoptimierte Verbrennung. Jedoch wird der Zündverzug dadurch sehr stark verringert und damit auch die für die Gemischbildung benötigte Zeit. Auch ein niedrigerer Heizwert als der Referenz-Dieselkraftstoff ist für einen modernen Kraftstoff eher ungeeignet.

Somit wird deutlich, dass der BTL-Kraftstoff, so wie er in Abbildung 12 dargestellt ist, noch Optimierungspotential aufweist und der Einsatz dieses Kraftstoffes in HCCI-Motoren noch nicht vertretbar ist.

3 Pyrolyseöl (BioCrudeOil)

In dem vorigen Kapitel wurden unterschiedliche alternative Kraftstoffe, die zum Teil schon verwendet oder sich noch in der Entwicklung befinden vorgestellt und die Vor- sowie Nachteile gegenüber konventionellem Otto- oder Dieselkraftstoff diskutiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass sobald die charakteristischen Kennwerte des alternativen von dem konventionellen Kraftstoff (Otto- oder Dieselnorm) stark abweichen, sich Nachteile in Bezug auf Emissionen, Verbrauch und Leistung einstellen. Dabei ist deutlich geworden, dass vor allem für alternative Dieselkraftstoffe die Dieselnorm DIN EN 590 als Richtlinie für zukünftige Kraftstoffe verwendet werden kann. Am Beispiel dieser Norm sollen im Folgenden auf Basis einer Literaturrecherche die Kennwerte des Pyrolyseöls auf den Einsatz in einem Serien-Dieselmotor überprüft und im Anschluss daran die möglichen Anwendungsgebiete dieses Öls kurz dargestellt werden.

Die folgende Abbildung 13 zeigt in die charakteristischen Eigenschaften des Pyrolyseöls und verdeutlicht die Auswirkungen auf den motorischen Einsatz.

Eigenschaften von Pyrolyseöl	
Eigenschaften	**Einfluss auf den motorischen Einsatz**
hoher Säuregehalt	Aggresivität gegenüber Metallen und Elastomeren
hoher Wassergehalt	hohe Korrosivität, z.B. an Einspritzelementen
geringer Heizwert (17 MJ/kg)	Leistungseinbußen
starke Schwankung der Viskosität, zu hoch	Gemischaufbereitung schwierig (Aufheizen); höher Drehmomentbedarf am Einspritzsystem; stärkerer Verschleiß der Einspritzelemente
geringe Lagerstabilität	Änderung der Kraftstoffeigenschaften über der Zeit; Leistungseinbußen
hohe Anzahl an Einzelbestandteilen im Öl	Zunahme an weiteren Einflüssen auf das Motorverhalten
keine Mischbarkeit des Öls mit anderen kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten	Möglichkeit zur Erzeugung von Blendkraftstoffen schwierig; als Beimischung in konventionellen Kraftstoffen ungeeignet
Kraftstoffe unerforscht	keine Angaben zu wichtigen Größen wie Zündwilligkeit, Siede- und Kaltstartverhalten
keine Norm	

Abb. 13: Eigenschaften von Pyrolyseöl (Quelle: nach „Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse“; R. Bayerbach, Dissertation Universität Hamburg, 2006)

Der Säuregehalt des Pyrolyseöls mit einem ph-Wert zwischen 2 und 3 [BAY06] wirkt extrem aggressiv auf Metalle und Elastomere entlang des Kraftstoffpfads im Motor. Viele dieser Materialien eines Serienmotores müssten deshalb neu ausgelegt und überarbeitet werden. Weiterhin weist das Öl mit 25 % [BAY06] einen sehr hohen Wassergehalt auf, der das Mehrfache der maximal erwünschten 200 mg Wasser in einem kg Dieselkraftstoff aus der DIN-Norm DIN-EN 590 (siehe Abbildung 6) überschreitet. Damit ist eine sehr hohe Korrosivität bei Nutzung des Pyrolyseöls in Serienmotoren zu erwarten, womit ebenfalls Anpassungsmaßnahmen am Motor durchzuführen sind.

Die starken Viskositätsschwankungen erschweren eine Gehmischaufbereitung mittels moderner Einspritzsysteme. Dabei wird ein höherer Drehmomentbedarf an der Pumpe benötigt, um den gleichen Druck wie beim Dieselkraftstoff zu erreichen. Ein Aufheizen des Kraftstoffes und die damit verbundenen Viskositätsabsenkung könnte jedoch Abhilfe schaffen, bedeutet aber zusätzliche Leistungseinbußen.

Weiterhin wirkt sich die geringe Lagerstabilität des Pyrolyseöls erschwerend für einen motorischen Einsatz aus, wodurch stetige Kraftstoffeigenschaften über einen längeren Zeitraum nicht mehr gewährleistet werden können. Auch die hohe Anzahl an Einzelbestandteilen im Öl ist in modernen Kraftstoffen nicht erwünscht, da sich hiermit Quereinflüsse ergeben, die sich auf das Emissions- und Leistungsverhalten des Motors auswirken können. Aufgrund der fehlenden Mischbarkeit des Öls mit anderen kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten eignet sich das Pyrolyseöl kaum für die Herstellung von Blendkraftstoffen bzw. dient auch nicht zur Beimischung in konventionellen Kraftstoffen.

Schließlich beträgt der Heizwert des Pyrolyseöls nur 40 % des durchschnittlichen Heizwertes von Dieselkraftstoff wodurch eine Neuauslegung der Einspritzanlage notwendig wird.

Somit wird schon bei diesen Kriterien deutlich, dass die direkte Nutzung von Pyrolyseöl als Kraftstoff in heutigen PKW- oder NKW-Motoren nicht empfohlen werden kann. Das BioCrudeOil kann aber als Vorstufe für einen Kraftstoff dienen, indem es über weitere Vergasung und anschließende Verflüssigung z. B. über die Fischer-Tropsch-Synthese zu einem dieselähnlichen Kraftstoff verarbeitet wird. Wichtig dabei erscheint eine anschließende Normung des Kraftstoffes, damit Qualitätsstandards schon bei der Herstellung des BioCrudeOils eingehalten werden müssen, um einen einheitlichen definierten Kraftstoff erzeugen zu können.

Dieses Herstellungsverfahren von Kraftstoff aus BioCrudeOil über Vergasung und Verflüssigung führt über viele einzelne Zwischenschritte, die mit Wirkungsgradeinbußen verbunden sind. Deshalb ist vor allem eine Wirkungsgradanalyse des Gesamtprozesses, eine sogenannte Well-to-Wheel-Betrachtung zwingend notwendig, um den Kraftstoff ökonomisch und ökologisch beurteilen zu können.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für BioCrudeOil könnte der Betrieb in Großmotoren (Schiffs- und Kraftwerksmotoren) sein. Dabei könnte das Pyrolyseöl direkt, d.h. ohne weitere Zwischenverfahren, wie z. B. Vergasung und Verflüssigung in den Motoren verwendet werden. Jedoch sind auch hier Motoranpassungen erforderlich bzw. müssten im Vorfeld Emissions- und Leistungsuntersuchungen mit diesem Öl an Motorprüfständen vorgenommen werden. Analog zur indirekten Variante über Vergasung und Verflüssigung ist auch hierbei eine Normung des Kraftstoffes zwingend erforderlich, um Qualitätsstandards zu garantieren und somit die Kraftstoffeigenschaften in engen Grenzen halten zu können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Eine große Anzahl an alternativen Kraftstoffen ist zurzeit auf dem Markt bzw. noch in der Entwicklung, um die zukünftig weltweit immer knapper werdenden Rohölkapazitäten zu kompensieren. Neue Verbrauchs-, Emissions- und Geräuschrichtlinien erfordern moderne Motorengenerationen, die vor allem sparsam im Verbrauch bei gleicher Leistungsentfaltung sein sollen. Damit steigen auch die Anforderungen an zukünftige Kraftstoffe, die in diesen Motoren eingesetzt werden, erheblich an.

Die wichtigsten Kraftstoffeigenschaften wurden an ausgewählten Beispielen von alternativen Kraftstoffen in dieser Ausarbeitung dargestellt. Motorenuntersuchungen verdeutlichten dabei, das bei einer Abweichung z. B. von der DIN-Norm DIN EN 590 mit Einbußen im Emissions-, Verbrauchs- und Leistungsverhalten in Serienmotoren beim Einsatz der alternativen Kraftstoffe zu rechnen ist.

Eine notwendige Anforderung an moderne Kraftstoffe ist daher die Einhaltung bestimmter Qualitätsstandards mittels einer vordefinierten Norm. Dadurch wird auch die Kompatibilität dieser Kraftstoffe zu bisherigen Kraftstoffen gewährleistet und der Einsatz in Serienmotoren erleichtert. Für Dieselkraftstoffe, und das ist die Empfehlung der Autoren

dieses Beitrages, kann die Dieselnorm DIN EN 590 als Basisrichtlinie für die Entwicklung zukünftiger alternativer Kraftstoffe dienen.

5 Literaturverzeichnis

[BAY06] R. Bayerbach, *Über die Struktur der oligomeren Bestandteile von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse;* Dissertation Universität Hamburg, Internet, 2006

[ETH07] www.ethanol-tanken.com, Internet, 2007

[TSC06] Tschöke, H., *Einfluss von unterschiedlichen Kraftstoffen auf den Verbrennungsprozess und die Abgasemission*, Vortrag VDI Bremer Bezirksverein, Juni 2006

[VDA07] Auto-Jahresbericht des Verbands der Automobilindustrie, www.vda.de, Internet, 2007

Anschrift der Autoren:
Dipl.-Ing. D. Backofen, Dipl.-Ing. G. Braungarten, Prof. Dr.-Ing. H. Tschöke
Institut für Mobile Systeme (IMS)
Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg
ims.km@ovgu.de

Ergebnisse der Diskussion und Zusammenfassung

Dr. S. Daebeler, Dr. T. Gottschau, D. Kemnitz, R. Winkelmann
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

Aufgabe des Fachgespräches war, es den Stand der Technik hinsichtlich der Erzeugung von flüssigen Bioenergieträgern über Pyrolyseverfahren darzulegen, mögliche Verfahren der Biomasseverflüssigung darzustellen und offene Fragen bzw. Problemstellungen aufzuzeigen. Dieses Ziel konnte über die in diesem Band zusammengetragenen Beiträge sowie mit Hilfe der interessanten und ergebnisreichen Diskussion mehr als gegeben angesehen werden.

Zwar erreichen immer mehr Pyrolyseverfahren, für Deutschland seien hier die ablative Flashpyrolyse der PYTEC, die Schnellpyrolyse im bioliq-Verfahren des Forschungszentrums Karlsruhe oder das Hochdruck-DoS-

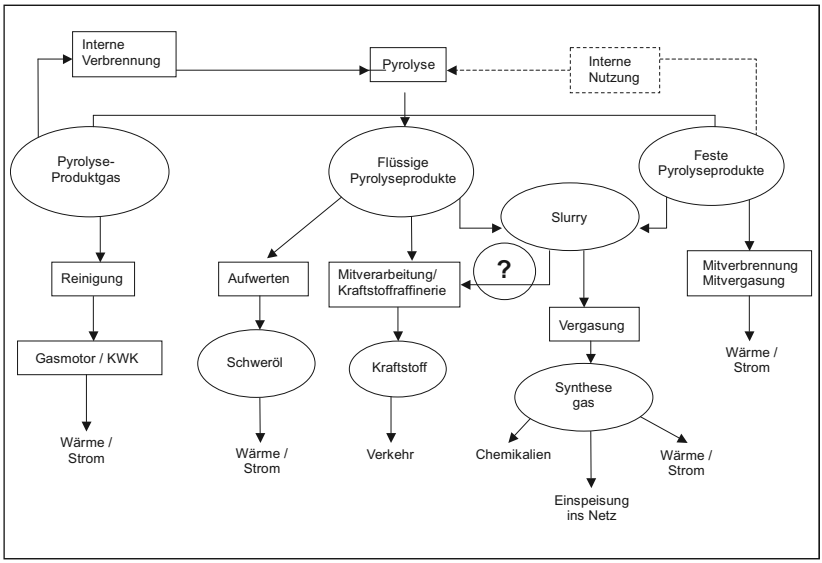


Abb. 1: Die wichtigsten Produkte und Verarbeitungswege der Schnell-(Pyrolyse)

einem Durchbruch auf breiter Front kann aber noch nicht gesprochen werden. Entlang des gesamten Entwicklungspfades der Technologie von Verfahren nach Prof. Willner einen industriell relevanten Maßstab, von der angewandten Grundlagenforschung über die Forschung und Entwicklung bis hin zu marktrelevanten technischen Lösungen sind Fragen offen. Übereinstimmung wurde aber darin erzielt, dass die im politischen Bereich vorzugsweise diskutierten einfachen Verfahren der Direktverflüssigung von Biomasse nicht ohne zusätzliche Maßnahmen, wie z. B. eine hydrierende Atmosphäre oder eine Produktraffination wie vom Erdöl bekannt, zu hohen Ausbeuten an normgerechten Kraftstoffen, besonders Dieselkraftstoff gemäß DIN EN 590 führen können. Es wurde im Rahmen des Fachgesprächs klargestellt, dass solch einfachen Direktverflüssigungsverfahren der im Vergleich zu petrostämmigen Kohlenwasserstoffen inhärent zu geringe Wasserstoffanteil der Biomasse bei einem gleichzeitig hohen Sauerstoffanteil im Wege steht. Eine Übersicht zu möglichen Verwendungsrouten ist im nachfolgenden Bild dargestellt:
Die Ergebnisse der Diskussion lassen sich wie folgt beschreiben:

1. **Begrifflichkeiten:** Die Vorträge und die Diskussion zeigten, dass mit dem Begriff „BCO“ keineswegs die Gesamtheit von direkt thermochemisch Erzeugten flüssigen Bioenergieträgern beschrieben ist. Je nach Herstellungs- und Verwendungszweck unterscheiden sich die resultierenden Flüssigkeiten deutlich. Zwar wird die Thematik in einem EU-Verbundvorhaben unter Federführung der BFH, Herr Dr. Meier, bereits angegangen, dennoch wurde hier seitens der Fachleute Klärungsbedarf gesehen. Die FNR wird einen weiteren Meinungstausch zu diesem Themenfeld begleiten.
2. **Basiswissen:** Ansätze zur Systematisierung des Wissens bei der direkten thermochemischen Verflüssigung von Biomasse sind vorhanden, dennoch fehlt gerade das grundlegende Verständnis der thermochemischen/pyrolytischen Vorgänge bei der Verflüssigung von halmgutartigen Biomassen. Gegenüber Holz wird die Situation dadurch komplexer, dass die beim thermochemischen Umwandlungsprozess entstehenden Aschen mit den Produkten katalytisch wechselwirken. Ebenso ist der Einfluss von Werkstoffen nicht abschließend geklärt. Die Fragestellung, wie dem inhärenten Wasserstoffmangel der Biomasse bei der Gewinnung von Kohlenwasserstoff abgeholfen werden kann, ist weiter zu untersuchen. Deshalb sind auch aus Sicht

der FNR wissensorientierte FuE-Vorhaben zur direkten thermochemischen Verflüssigung von Biomasse interessant.

3. **Verfahren und Technologien:** Angesichts der Nachfrage und der gesetzten Ziele der Bundesregierung zum Ausbau der Nutzung regenerativer Energien werden Verfahren und Technologien zur direkten thermochemischen Verflüssigung von Biomasse weiter entwickelt werden. Im Ergebnis der Diskussion ist festzuhalten, dass bei der Entwicklung und Erprobung von Verfahren mehr als bisher der Verwendungszweck der erzeugten Flüssigkeiten berücksichtigt werden muss. Verfahren, deren Produkte z. B. über eine hydrierende Raffination weiter zu Kraftstoffen aufgearbeitet werden, werden anders gestaltet werden als Verfahren, bei denen z. B. eine energetische Nutzung der Produkte in angepassten Motoren erfolgt. Die Mitraffination von derartigen Produkten bei der Erdölverarbeitung wird aufgrund des hohen Sauerstoffanteils als schwieriger als allgemein angenommen angesehen. Zudem sind die Verfahrensentwicklungen wie bereits oben festgestellt durch entsprechenden wissensorientierte Untersuchungen zu begleiten. Es wurde auch darauf hingewiesen, dass die seit Jahrzehnten bekannten Ergebnisse und Erfahrungen aus der Kohleverflüssigung stärker in die Entwicklungen einbezogen werden müssen. Eine fast eigenständige Fragestellung bildet die Bereitstellung von Wasserstoff für solche Verfahren bzw. für solche Prozesse aus regenerativen Quellen. Ebenso ist eine interne Wasserstoffübertragung im Prozess noch nicht ausreichend untersucht worden. Die FNR sieht es als wesentlich an, hier sinnvoll und zielgerichtet Prozesse, die auf den jeweiligen Einsatzzweck ausgerichtet sind, zu entwickeln. Bei einer entsprechenden Beteiligung der Marktpartner wird die FNR entsprechende Vorschläge prüfen. Für einen eigenständigen Förderschwerpunkt wird hier aber keine Veranlassung gesehen.

Der Vollständigkeit halber zu erwähnen ist noch die stoffliche Nutzung von Pyrolyseflüssigkeiten. Die vielfältigen Nutzungsmöglichkeiten wurden angesprochen, standen aber aufgrund der Ausrichtung des Fachgesprächs auf die energetische Nutzung nicht zur Diskussion. Verschiedene Referenten und Teilnehmer sahen hier weiteren Gesprächsbedarf. Die FNR wird den Gesprächsfaden zu diesem Bereich fortführen und die Möglichkeit eines weiterführenden Gedankenaustausches prüfen.

Zusammenfassend ist festhalten, dass die Entwicklung bei der thermochemischen Verflüssigung von Biomasse weitergeht und die Ergebnisse des Fachgesprächs nur ein Schlaglicht auf die gegenwärtige Situation werfen. Wie weiter oben festgestellt, haben das Fachgespräch und insbesondere die Diskussion hier wertvolle Hinweise gegeben, in welchen Bereichen Handlungsbedarf besteht.

Zum Abschluss sei allen Referenten und Teilnehmern am Fachgespräch für ihre intensive und konstruktive Mitarbeit gedankt.

Anschrift der Autoren:
Dr. Steffen Daebeler (Abteilungsleiter Projektmanagement)
Dr.-Ing. Thorsten Gottschau (Förderbereich Bioenergie der Abteilung Projektmanagement)
Dietmar Kemnitz (Bioenergieberatung der Abteilung Öffentlichkeitsarbeit)
Ronny Winkelmann (Förderbereich Bioenergie der Abteilung Projektmanagement)
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)
Hofplatz 1, 18276 Gülzow
info@fnr.de

Herausgeber

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR)
Hofplatz 1 • 18276 Gülzow
Tel. : 0 38 43 / 69 30 - 0
Fax : 0 38 43 / 69 30 - 1 02
E-Mail: info@fnr.de
Internet: www.fnr.de

Gefördert durch das Bundesministerium für
Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz

Gedruckt auf Papier aus Durchforstungsholz
mit Farben auf Leinölbasis