

Pyrolyseöle als Zwischenprodukte bei der Kraftstofferzeugung

Zusammenfassung

D. Meier
BFH - Institut für Holzchemie
und chemische Technologie
des Holzes,
d.meier@holz.uni-haburg.de

Die Qualitätsanforderungen an das Gas, das für die Synthese von Methanol oder Fischer-Tropsch Kohlenwasserstoffe gestellt werden, sind besonders hoch. Daher müssen Vergasungstechniken für Biomasse so gestaltet sein, dass die geforderten Gasreinheiten erhalten werden. Neue Verfahren werden derzeit im Labor- (AER-Verfahren) und Pilotmaßstab (Druckvergasung im Flugstromreaktor) erprobt. Beide Reaktortypen benötigen allerdings flüssige Brennstoffe (Pyrolyseöle), die durch Flash-Pyrolyse von Biomasse erzeugt werden können. Die Entwicklung von größeren Pyrolyseanlagen schreitet voran. Auch im Technikumsmaßstab werden neue Reaktoren entwickelt.

Einleitung

Die fossilen Energieträger Erdgas, Erdöl und Steinkohle bilden heute, neben der Kernenergie, die Säulen unserer Energie- und Transportwirtschaft. Seit mehreren Jahren werden neue Konzepte auf Basis erneuerbarer Rohstoffe zur Erzeugung von Treibstoffen für Kraftfahrzeuge verfolgt und beforscht. Die Gründe hierfür sind vielfältig und bekannt:

- Verringerung der Abhängigkeit von Rohstoffländern mit labilen politischen Systemen
- Umsetzung von Richtlinien der UNO und der EU zum Klimaschutz und zum nachhaltigen Wirtschaften
- Förderung der regionalen Energieversorgung

Damit alternative Treibstoffe ein großes Markteinführungspotential bekommen, müssen sie mit den vorhandenen fossilen Energieträgern kompatibel sein, d.h. sie sollten sich in die bestehende Verteilungsstruktur über das Tankstellennetz einpassen können und mit den fossilen Kohlenwasserstoffen chemisch mischbar sein, so wie es beim Bio-Diesel (RME) bereits der Fall ist.

Brennstoffzellen auf Methanol- oder Wasserstoffbasis sowie Wasserstoff als Motorentreibstoff stehen zwar auf den Entwicklungsprogrammen fast aller Automobilhersteller, doch erfordert ihre Einführung den Aufbau einer neuen, sehr kostenintensiven Infrastruktur, um die Verteilung zum Endverbraucher zu ermöglichen.

Kompatible regenerative Kraftstoffe wie Methanol und Kohlenwasserstoffe aus der Fischer-Tropsch Synthese lassen sich aus Synthesegas herstellen, das zuvor durch Vergasung von Biomasse gewonnen werden kann. Allerdings stellen die Syntheseverfahren sehr hohe Anforderungen an die Gasreinheit. Störstoffe wie Teer, Stickstoff, CO₂ und Katalysatorgifte müssen entfernt werden. Beim Vergasen fester Biomasse ist die geforderte Gasqualität nicht ohne hohen Reinigungsaufwand zu erzielen.

Alternative Verfahren, wie z.B. der Druckvergaser oder das AER-Verfahren, die wesentlich bessere Gasqualitäten liefern, benötigen flüssige oder pastöse Einsatzstoffe. Aus diesem Grunde muss Biomasse in möglichst hohen Ausbeuten verflüssigt werden, was durch Flash-Pyrolyseverfahren ermöglicht wird.

Aktuelle Entwicklungen bei der Biomasse-Verflüssigung

Flash-Pyrolyse

Flash-Pyrolyse ist ein Mitteltemperatur-Prozess (ca. 475 °C), in dem Biomasse unter Sauerstoffausschluss sehr schnell erhitzt wird. Die freigesetzten, vorwiegend primären Pyrolyseprodukte kondensieren nach schneller Abkühlung zu einer rötlich-braunen Flüssigkeit, die etwa die Hälfte des Heizwertes eines konventionellen Heizöles besitzt. Flash-Pyrolyse ist ein Verfahren, bei dem nicht die Ausbeute an Holzkohle, sondern die an flüssigen Produkten maximiert wird. Die wesentlichen Merkmale der Flash-Pyrolyse sind:

- sehr hohe Aufheiz- und Wärmeübertragungsraten, die eine kleine Partikelgröße (ca. 2-3 mm) erfordern
- gute Temperaturkontrolle im Bereich von ca. 475 °C
- schnelles Abkühlen und Abscheiden der Produkte zur Vermeidung von Sekundärreaktionen, die zu Ausbeute- und Qualitätsverlusten der Pyrolyseöle führen.

Das Hauptprodukt "Bio-Öl" wird in Ausbeuten von ca. 75 % (bezogen auf trockenen Rohstoff) gewonnen. Zusätzlich entstehen als wertvolle Nebenprodukte Holzkohle (10-15 %) und Gas (15-20 %), die zur Erzeugung von Prozessenergie eingesetzt werden, so dass – außer Asche – kein Abfall anfällt [1].

Technologien

Wirbelbettreaktoren: Stationäre und zirkulierende Sand-Wirbelschichtreaktoren sind die gebräuchlichsten Verfahren, da sie hohe Wärmeübertragungsraten bei kurzer Verweilzeit ermöglichen. Nachteilig ist der hohe Mahlaufwand für die Biomasse, weil für das Einsatzgut eine Partikelgröße von 2-3mm erforderlich ist. Bis auf eine kommerziell betriebene

Anlage mit einer Durchsatzleistung von 45 t/ato Biomasse für die Herstellung von Flüssigrauch in Kanada werden alle weiteren Anlagen im Pilotmaßstab betrieben. In Europa gibt es derzeit 4 Pilotanlagen mit Wirbelschichttechnologie:

1. Fortum, Finnland, 500 kg/h
2. Wellman, England, 250 kg/h
3. BTG, Holland, 250 kg/h
4. ENEL, Italien, 650 kg/h

Die finnische Anlage befindet sich auf einem Raffineriege-lände von Fortum und ist für die Herstellung von Pyrolyseöl aus forstlichen Abfällen, inkl. Rinde und Nadeln vorgesehen. Das Bio-Öl soll als Ersatz für leichtes Heizöl zur Wärmege-winnung eingesetzt werden. Bislang verliefen alle Versuche nach Plan.

Die englische Anlage der Fa. Wellman ist nicht in Betrieb. Hohe Umweltauflagen der Genehmigungsbehörden haben bislang die Inbetriebnahme verhindert.

Die holländische Anlage der Biomass Technology Group (BTG) ist betriebsbereit und wird für Pilotversuche einge-setzt. Die Anlagenkonzeption unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Wirbelschichtreaktoren, denn der Sand wird mechanisch durch einen konusförmigen, drehenden Reaktor und nicht durch ein gasförmiges Medium fluidisiert.

Eine weiterer Reaktor mit mechanischer Fluidisierung wird derzeit am Forschungszentrum Karlsruhe gebaut. Er beruht auf dem LR-Doppelschneckenreaktor (LR=Lurgi-Ruhrgas), in dem der Wärmeträger Sand durch zwei gleichlaufende Doppelschnecken mit der Biomasse vermengt und axial befördert wird. Im Kreuzstrom werden die Produktgase abgezogen und das Öl auskondensiert.

Ablative Pyrolyse

Bei der ablativen Pyrolyse gibt es keinen fluidisierten Wärmeträger. Biomasse wird direkt an einer heißen Kontaktfläche geschmolzen. Dazu muss eine Relativbewegung zwischen Heißmedium und Biomasse erfolgen, um hohe Abschmelzraten zu gewährleisten. Der entstehende Flüssigkeitsfilm verdampft sofort und kann als Pyrolyseöl auskondensiert werden. Bei diesem Verfahrensprinzip ist eine Zerkleinerung nicht mehr zwingend erforderlich, allein die Reaktorgeometrie entscheidet über die Größe der Biomasepartikel.

Bislang werden ablativ Reaktoren nur im Labormaßstab betrieben. Bei den Anlagen der Aston Universität, Birmingham, [2] und des CNRS, Nancy, [3] wird die Biomasse relativ zur Reaktorwand bewegt. Der Aston Reaktor benutzt eine horizontale Heizscheibe, auf der die Biomasse über einen sich drehenden Flügelrotor geschoben wird. CNRS benutzt einen Zyklonreaktor, der allerdings mit kleinen Partikelgrößen betrieben werden muss. Die Fa. PYTEC, Lüneburg, betreibt einen Reaktor mit vertikaler Heizscheibe, die sich dreht und gegen die bis zu vier massive Holzlatten (Fläche 10x47 mm) über pressluftgesteuerte Zylinder angedrückt werden. Hier sind Abschmelzraten zwischen 2 und 5,5 mm/s sind bei Anpressdrücken zwischen 30 und 50 bar erzielt worden.

Direkte Verflüssigung

Neben der Flash-Pyrolyse, die ein Öl mit einem etwas höheren Heizwert wie Biomasse liefert, wird an der Hochschule für angewandte Wissenschaft (HAW) in Hamburg an der direkten Verflüssigung von Biomasse zu energetisch höherwertigen Ölen gearbeitet [4]. Kernstück des DoS-Verfahrens ist ein thermochemischer Umwandlungsprozess unter erhöhtem Druck bei Temperaturen zwischen 350 und

500°C, bei dem aus hochmolekularen organischen Substanzen durch Crack- und Veredelungsreaktionen, ggf. unterstützt durch Katalysatoren, auf direktem Wege, d. h. ohne Umweg über die Vergasung, flüssige Produkte hoher Veredelungsstufe erzeugt werden. Es werden weder Fremdstoffe als Reaktanden noch thermische Fremdenergie benötigt, wobei Abwasser intern vollständig zur Prozess-Wasserstoffproduktion verwendet wird. Dadurch ist der Prozess vollkommen autark und abwasserfrei. Der thermische Gesamtwirkungsgrad liegt bei über 70%, bezogen auf den Heizwert des Einsatzstoffes.

Verwendung von Pyrolyseölen

Pyrolyseöle sind dunkelbraune, stechend nach Räuchergut riechende Flüssigkeiten mit speiseölähnlicher Viskosität um 0.1 Pas bei 20°C, aber einer hohen Dichte um 1.200 kg/m³. Pyrolyseöle sind mit Wasser, aber nicht mit Heizöl mischbar. Beim Destillieren verbleibt etwa die Hälfte als fester, koksartiger Rückstand. Der typische Wassergehalt liegt zwischen 15 und 30%, der Rest ist ein Vielstoffgemisch aus organischen sauerstoffhaltigen Verbindungen: organische Säuren, Pyrolyselignin, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen, Phenolen etc. Der Heizwert schwankt je nach Ausgangsmaterial und Herstellungsbedingungen zwischen etwa 15 und 20 MJ/kg [5].

Die spröden Pyrolysekokse haben je nach Aschegehalt einen Heizwert zwischen 30+ (Holzkohle) und ~20-MJ/kg, eine hohe Porosität von 50 bis 80% und daher eine geringe Schüttdichte von unter 200 bis 400 kg/m³. Die wahre C-Dichte des massiv gestörten Graphitgitter liegt um 1.500 kg/m³. Sie lassen sich mit geringem Aufwand zu feinem Kokspulver vermahlen.

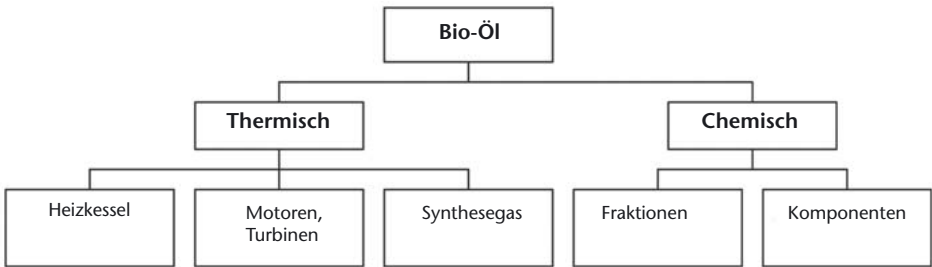


Abbildung 1:
Verwertungspfade für
Pyrolyseöle

Abb. 1 zeigt die prinzipiellen Verwertungsalternativen für Pyrolyseöle.

Wichtig bleiben die dualen Pfade, die sowohl eine thermische als auch eine chemische – oder auch eine parallele – Nutzung zulassen.

Die direkte Nutzung von Pyrolyseölen in Brennern oder Motoren setzt gewisse Qualitätsanforderungen voraus, die bisher nicht immer eingehalten werden konnten. Das hat vielerlei Gründe und beruht auf im Wesentlichen auf der Art des Einsatzstoffes und auf den Methoden zur Abscheidung von Feststoffen und der Kondensation der flüssigen Produkte während des Pyrolyseprozesses.

Wird allerdings Pyrolyseöl als Zwischenprodukt für die Synthesegasherstellung eingesetzt, so sinken die Qualitätsanforderungen beträchtlich. Jüngste Arbeiten berichten von der erfolgreichen Flugstrom-Druckvergasung einer Bio-Öl/Holzkohle/Asche Mischung in der 2 MW-Anlage der Firma BBP, Freiberg, Sachsen [6]. Die Slurries wurden aus Produkten der kommerziellen Buchenholzpyrolyse nach dem Degussa-Verfahren durch Einrühren von 20 bis 26 Gew. % feingemahlenem Holzkohlestaub (Hu 31 bis 32 MJ/kg) in Rohteer (Hu 19 MJ/kg, Dichte 1.184 kg/m³,

Viskosität (20 °C) 0,16 Pas) hergestellt. Um auf der Vergaserinnenwand einen für Stroh charakteristischen Schlackepelz zu erzeugen, wurden noch 3% Strohasche und 0,3% KCl zugesetzt; mit der Koksasche ergeben sich insgesamt rund 4% Asche. Die Slurry-Heizwerte lagen im Bereich von 21 bis 22 MJ/kg; die Viskosität bei Zimmertemperatur von 2 bis 5 Pas war bei 80 °C über 10 mal kleiner, die Dichte lag um 1.250+ kg/m³. Die Slurries wurden mit einem konstant geregelten Fluss von 0,35 t/h durch eine Exzentrerschneckenpumpe in den Vergaser dosiert und dort mit reinem Drucksauerstoff in einem speziellen Brennerkopf pneumatisch zerstäubt. Bei 26 bar Betriebsdruck konnten mit λ -Werten zwischen 0,5 und 0,4 Vergasertemperaturen zwischen ca. 1.600 und 1.300 °C eingestellt und problemlos gefahren werden. Bei einer Gasverweilzeit von 4 bis 5 Sekunden konnte in allen Fällen ein C-Umsatz von deutlich über 99% erreicht werden, bei hohen Temperaturen >99,9%. Der Betrieb war stabil. Die Volumenzusammensetzung des trockenen und inertgasfreien (aus Betriebsgründen ~10 Vol% N₂) Syngases beträgt etwas über 50% CO, knapp 30% H₂ und 15 bis 20% CO₂. Das Rohgas ist praktisch teerfrei, die CH₄-Gehalte liegen bei ≤ 0 %. Mit dieser Versuchskampagne wurde erstmals gezeigt, dass auch extrem hoch beladene Slurries aus Biomasse-Pyrolyseprodukten mit reinem Sauerstoff in einem Flugstromvergaser bei hohen Temperaturen umgesetzt werden können.

Literatur

- [1] Bridgwater, A.V., D. Meier and D. Radlein (1999)
An overview of fast pyrolysis of biomass
Organic Geochem. 30, 1479-1493
- [2] G. V. C. Peacocke, A. V. Bridgwater, (1996)
Ablative fast pyrolysis of biomass for liquids: results and analysis, in: Bridgwater, A. V.; Hogan, E. N. (eds.), *Bio-Oil Production & Utilization, Proceedings of the 2nd EU-Canada Workshop on Thermal Biomass Processing*; CPL Press, Newbury, UK, 35-48.
- [3] J. Lédé, (2000)
The cyclone: a multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 893-903
- [4] Th. Willner, G. Brunner (1994)
Umwandlung von Holz unter dem Einfluß von Wasserstoff und Wasser unter höheren Drücken, *Chem. Ing.Tech.* 1994, 66, 72-74
- [5] Oasmaa, A. and D. Meier (2002)
Analysis, characterisation and test methods of fast pyrolysis liquids, in: *Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook*, Vol. 2 (ed. A.V. Bridgwater), CPL Press, Newbury, UK, 23-40
- [6] Henrich, E., E. Dinjus und D. Meier (2002)
Flugstromvergasung von flüssigen Pyrolyseprodukten bei hohem Druck: Ein neues Konzept zur Biomassevergasung, *DGMK Tagungsbericht 2002-2 Beiträge zur DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen"*, 22.-24. April 2002 in Velen/Westf. 95-102