

Verfahren zur Biomasseverflüssigung - Möglichkeiten und Grenzen



**Institut für Holzchemie und
Chemische Technologie des Holzes,
Hamburg**

„Direktverflüssigung von
Biomasse und Kunststoffen“
FGK e.V. Fachtagung
Magdeburg, 29. Nov. 2007

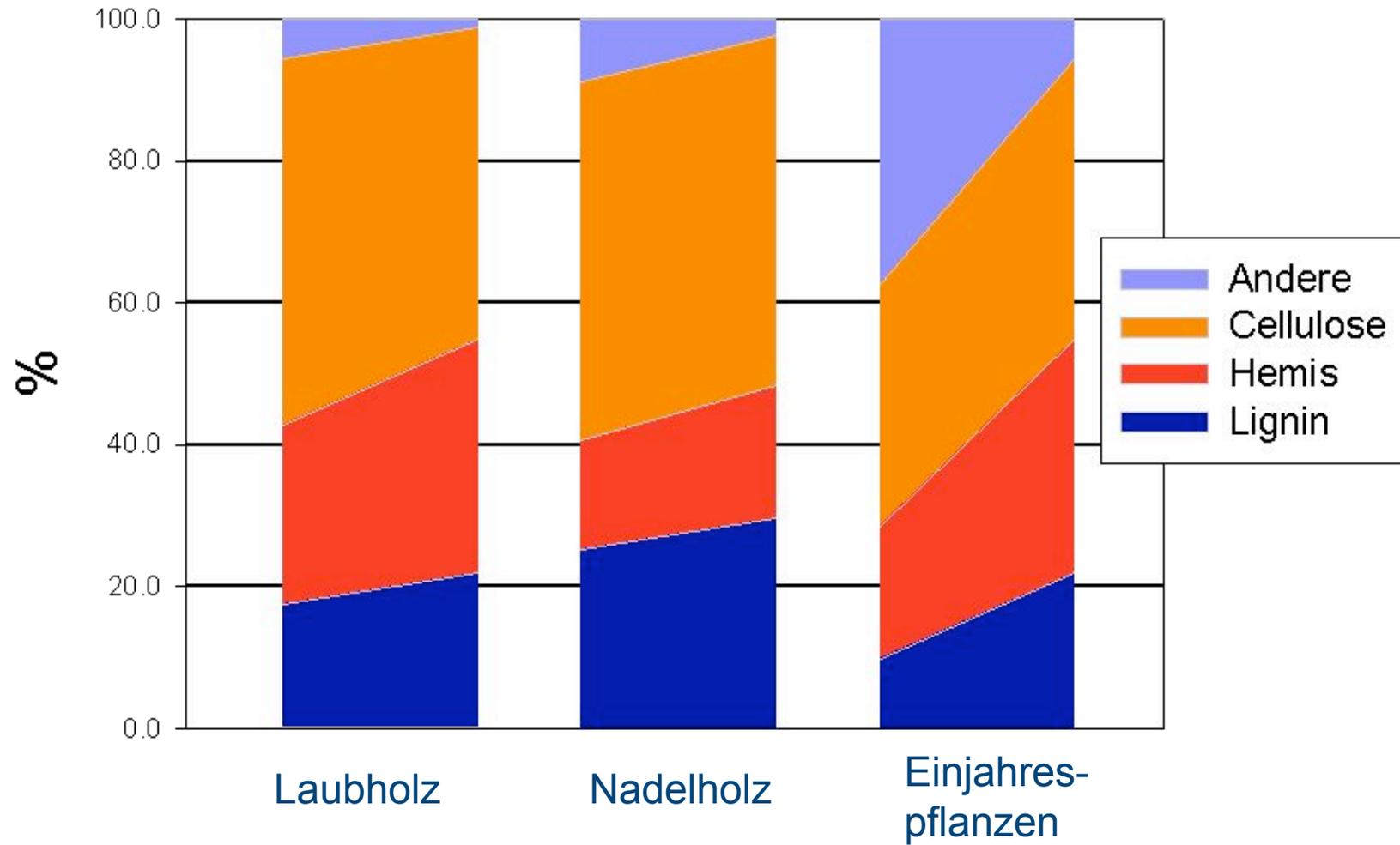
Dr. Dietrich Meier
d.meier@holz.uni-hamburg.de



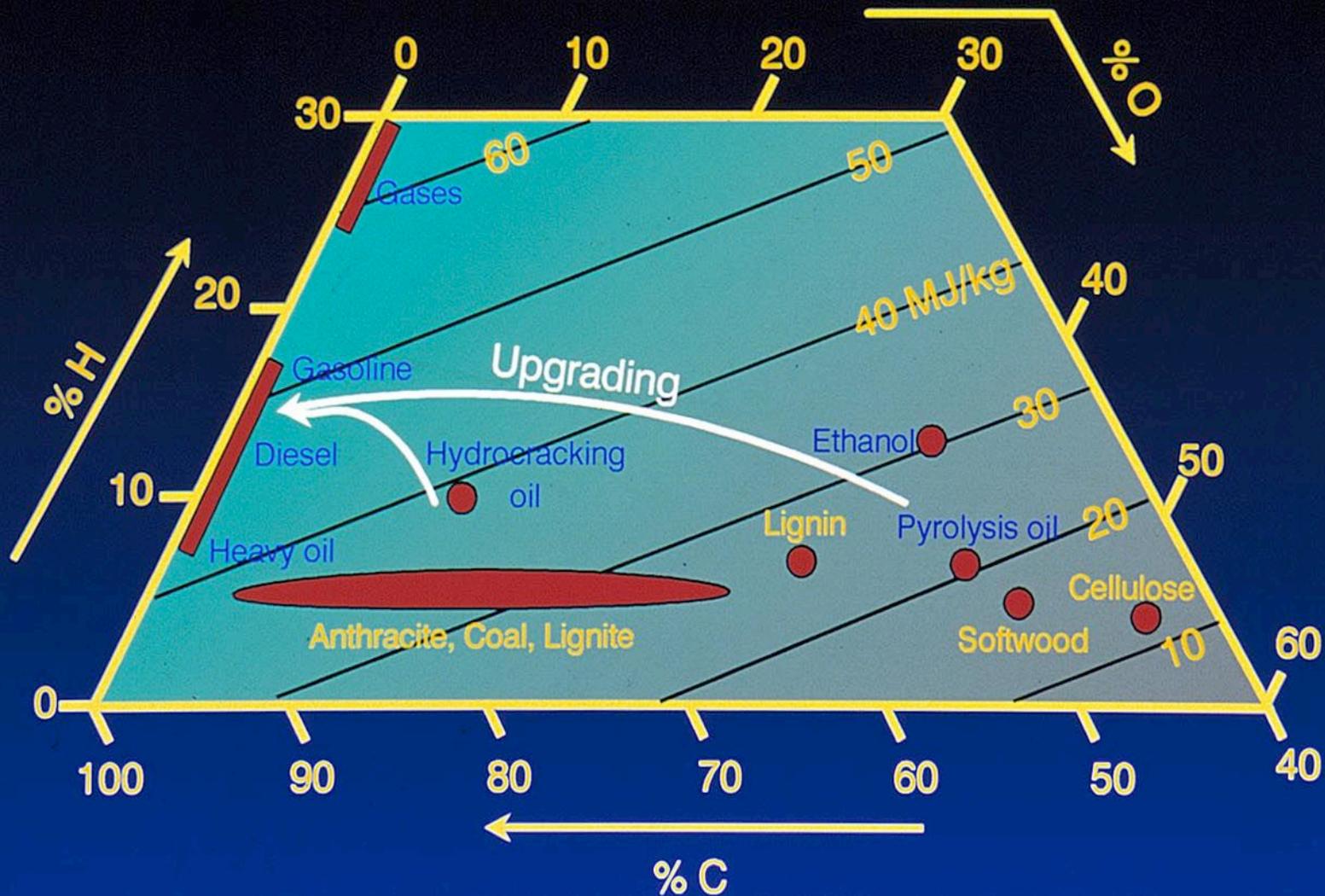
Warum Verflüssigung von Biomasse?

- Flüssigkeit kann gespeichert und transportiert werden
- Energiebereitstellung ist entkoppelt vom Ort und Zeitpunkt des Biomasseanfalls (Produktion auf Vorrat)
- Transport von Wasser und Luft entfällt
- Verbrennung von Flüssigkeiten macht weniger Probleme als Verbrennung von festen Stoffen (Staub, Ruß)
- Stromerzeugung mit höherer Effizienz
- Ganzpflanzennutzung
- Nutzung als Chemierohstoff möglich
- Einsatz von Raffinerietechnik möglich

Mengenverteilung der Hauptkomponenten in Lignocellulosen



Elementarzusammensetzung und Heizwert-Diagramm von fossilen Festbrennstoffen, Biomassen und Konversionsprodukten



Biomasse-Verflüssigung:

Konversionsverfahren, deren Hauptprodukt eine Flüssigkeit ist.

■ Direkt

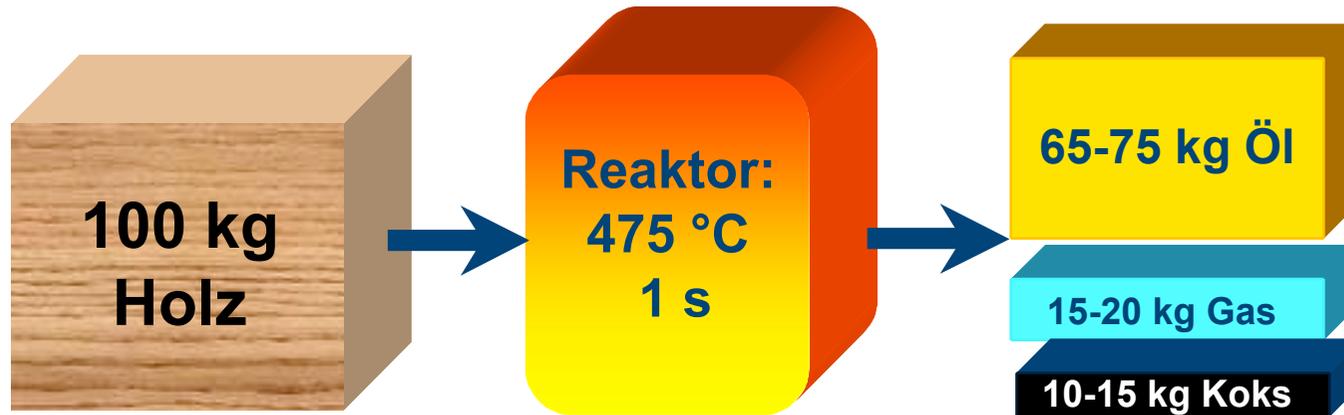
- Atmosphärendruck (AD)
 - Flash-Pyrolyse
 - Wärmeträger
 - Sand (**BioTherm**, **RTP**, **BTG**, **BIOLIQ**)
 - ohne (**BTO**)
 - Thermolyse
 - Wärmeträger Öl
 - katalytisch (**LP-DoS**, *alpha-Kat*, *KDV*, *Tarbinar*)
- Hochdruck (HD)
 - Wärmeträger
 - Öl (**PERC**, **BFH**, **HP-DoS**)
 - Wasser (**LBL**, **HTU**, **CLC**)
 - Lösungsmittel (div.)

■ Indirekt

- BTL: Vergasung => Synthesegas (H₂/CO) => Methanol, FT-Diesel, DME
 - Koks (**CHOREN**)
 - Slurry (Koks+Bio-Öl) **BIOLIQ**
- Hydrotreatment/Hydrocracking von rohen Bio-Ölen => Diesel
- Hydrolyse => Vergärung => Ethanol

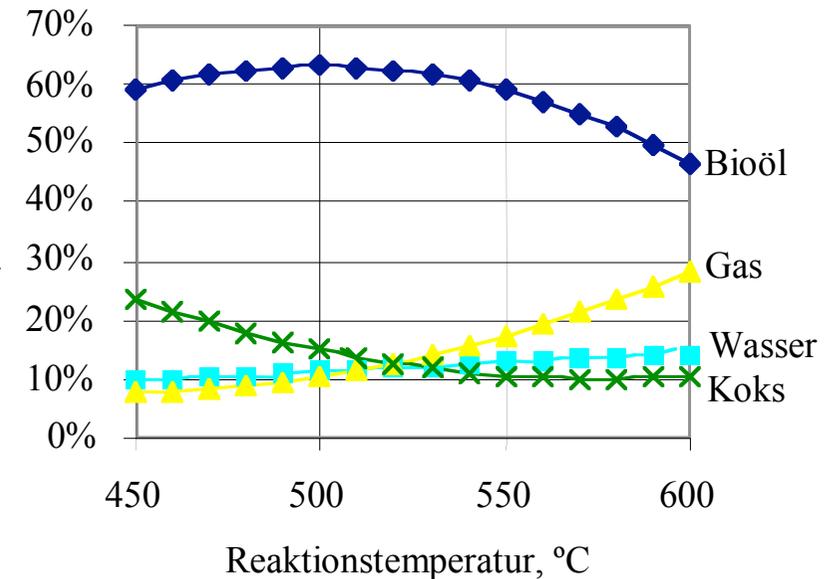
1. Möglichkeit: Direkt und drucklos „Flash-Pyrolyse“

Besonderheiten der Flash Pyrolyse



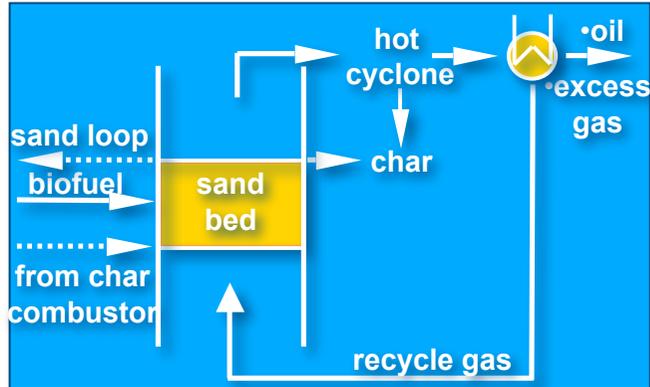
- Hohe Aufheizraten
- Hohe Massenflussraten
- Enges Temperaturfenster
- Rasches Abkühlen der Produkte

Ausbeute %, atro

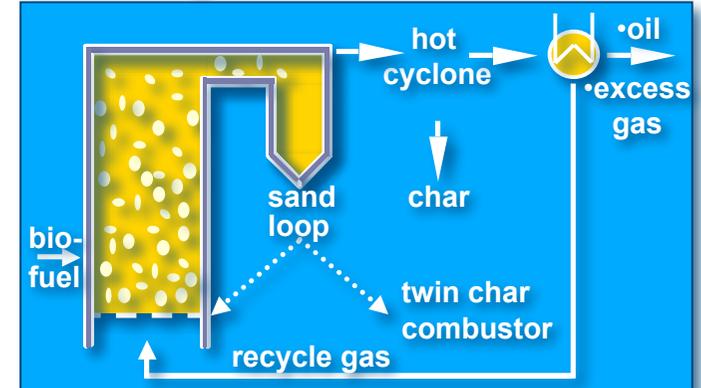


Reaktor Konfigurationen für Flash Pyrolyse

stationäre Wirbelschicht

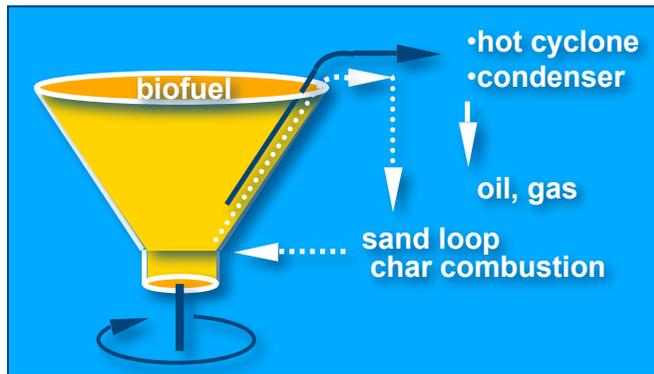


zirkulierende Wirbelschicht



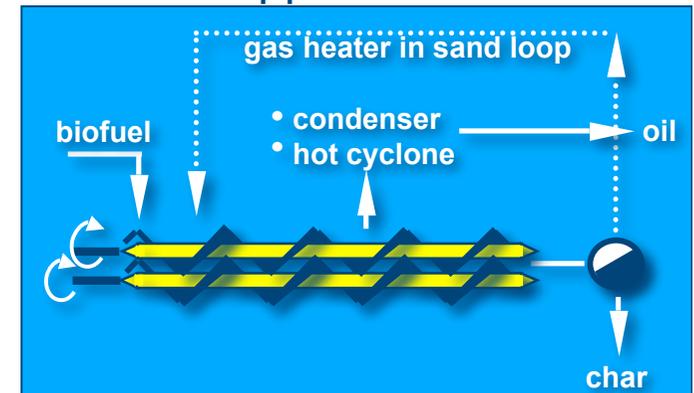
Wärmeträger
pneumatisch
fluidisiert

rotierender Konus

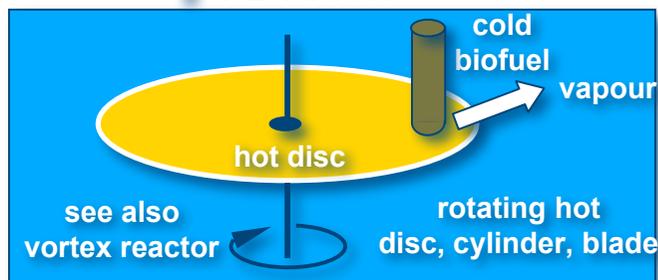


Wärmeträger
mechanisch
fluidisiert

Doppel-Schnecke

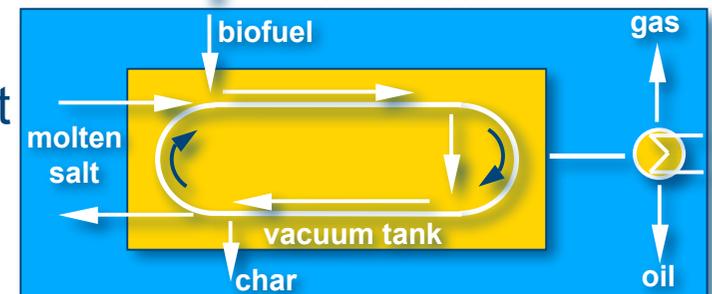


Ablation



Direkt-Kontakt
mit heißer
Fläche

Vakuum



Aktuelle Flash-Pyrolyse Verfahren

- **BioTherm™**,
Dynamotive, CAN (100 tato)

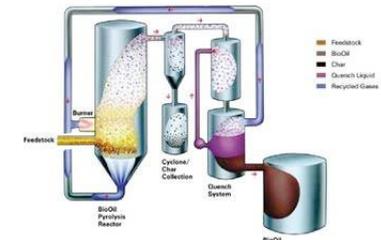
- **RTP™**,
Ensyn, CAN (70 tato)

- **Rotating Cone**,
BTG, NL (50 tato)

- **BioLiq**,
FZK, DE (12 tato)

- **BTO**,
PYTEC, DE (6 tato, 48 tpd)

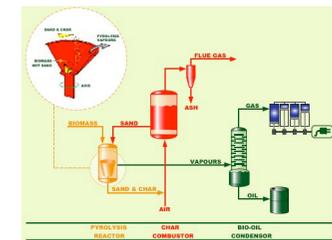
DYNAMOTIVE



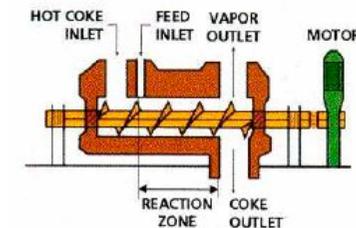
 **ENSYN**



 **GENTING Bio-Oil**
Breakthrough Technology for Renewable Energy



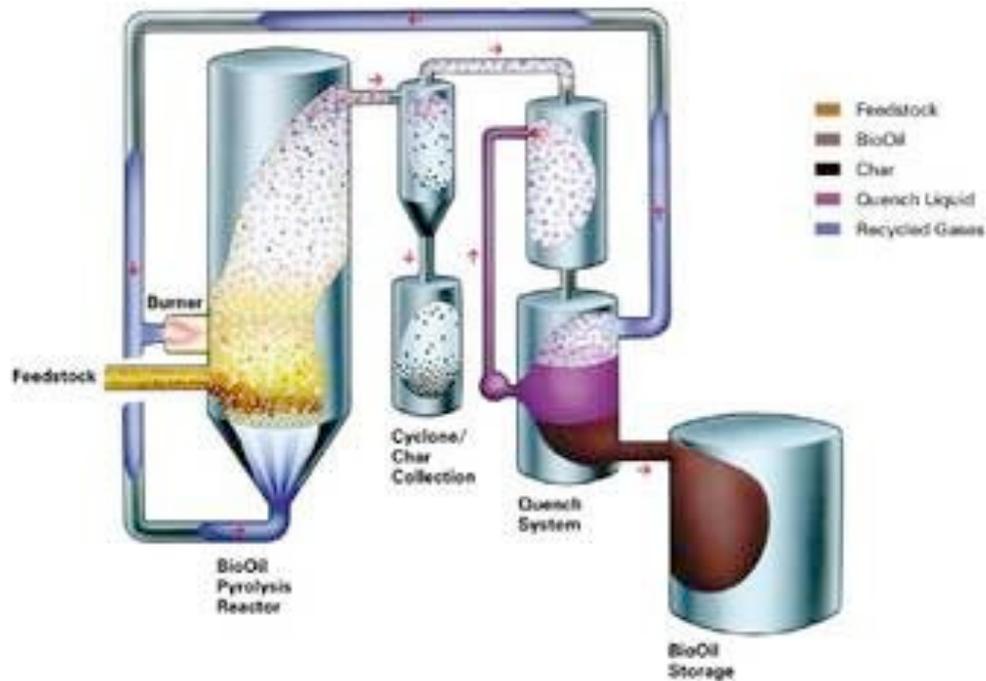
 **bioliq**
Biomass to Liquid Karlsruhe



 **BTO**
Biomass-to-Oil



100 tato BioTherm Anlage von Dynamotive in West Lorne, Ontario



BioTherm™ Verfahrensprinzip



Nord-Ansicht der Dynamotive Anlage mit Vorratsilo (r.) und Kokssilo (l.)



Auslass des Kokssilos

- 6 kommerzielle Anlagen in Betrieb
- 2000 t Bio-Öl pro Monat, überwiegend für Raucharomen



40 tpd Rhinelander, zwei Anlagen



50 tpd RTP™ Anlage



Chemierohstoffe aus Bio-Öl



Biomass Technology Group (BTG) Anlage von Genting (Malaysia)

Einbau des
Kondensators

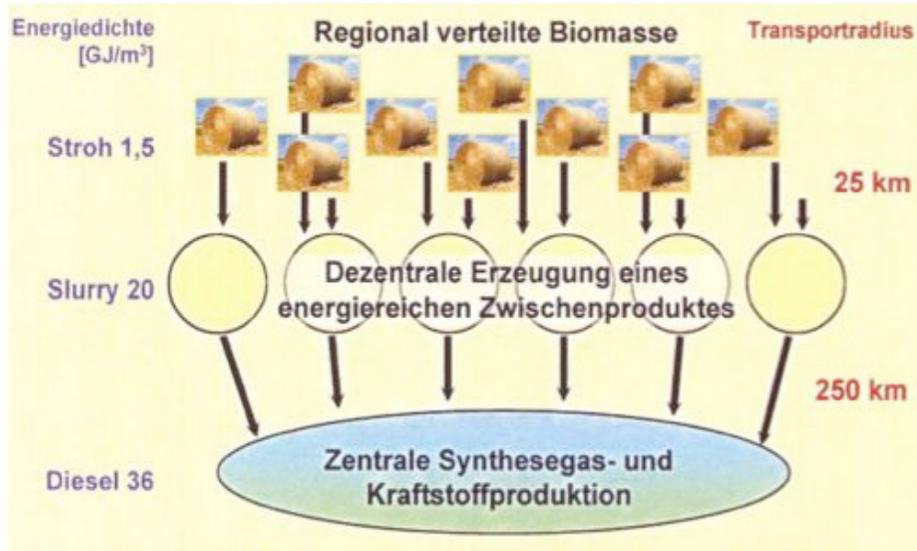
Verwendung:
Heizölersatz

Betriebsgebäude



50 tato Anlage in Malaysia bei Genting
(Abfälle aus der Palmöl-Gewinnung)

Das Konzept



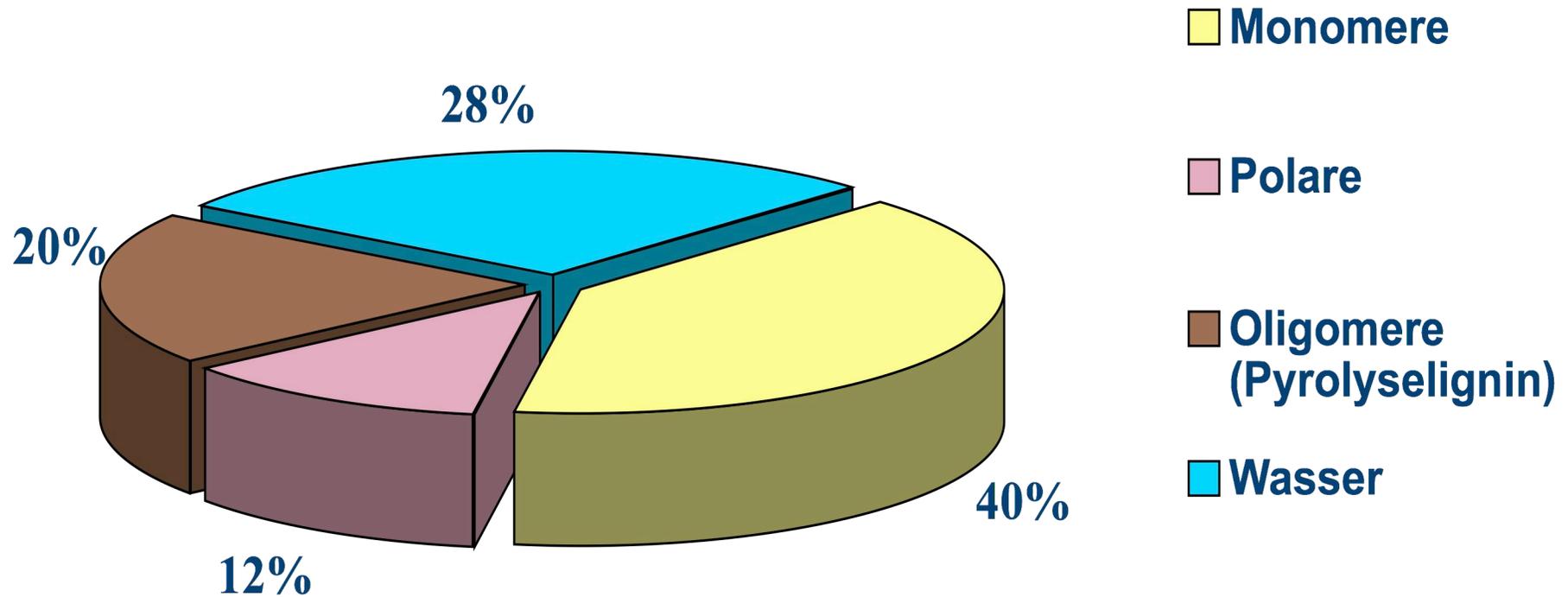
Mischreaktor

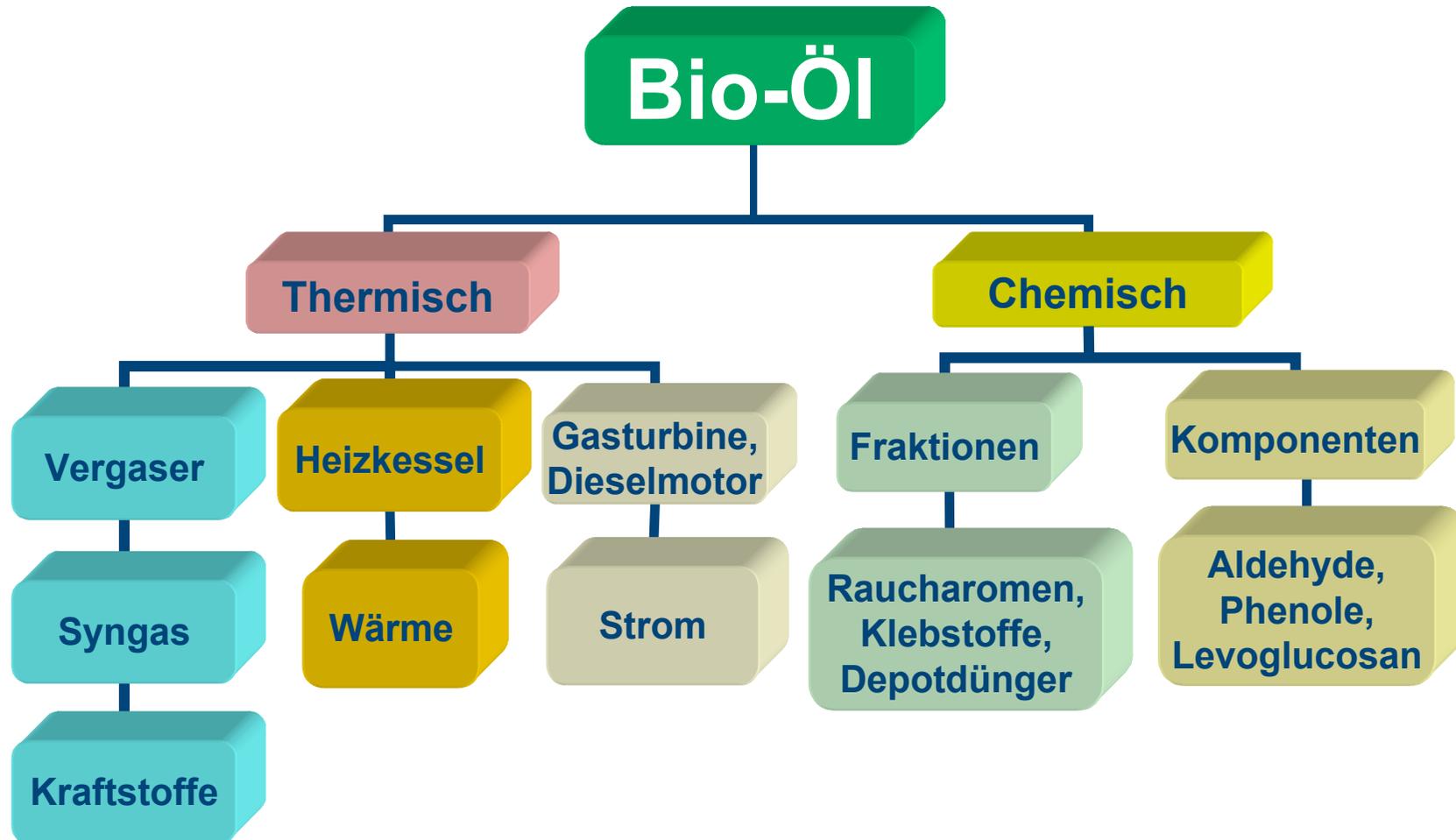
Luftbild der BTO-Anlage in Bülkau (PYTEC GmbH, Lüneburg)

- 1 Silo
- 2 Trockner
- 3 Pyrolysator
- 4 Kondensation
- 5 BHKW



Typische Zusammensetzung von Bio-Ölen





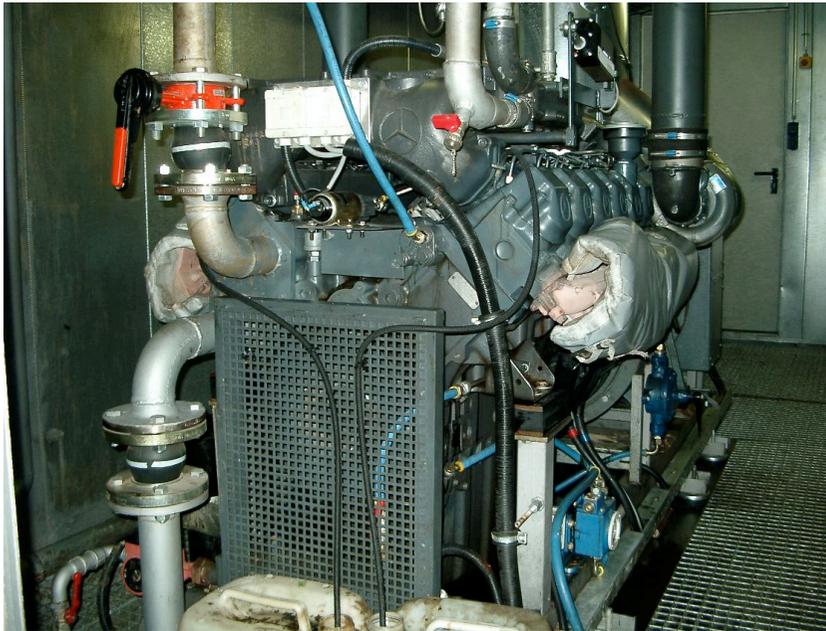
	Bio-Öl	Rapsöl	schweres Heizöl
Dichte [g/cm ³] @ 15 °C]	1.2	0.9	1.0
Viskosität [mm ² /s] @ 15 °C]	11	8	175
Wasser [%]	25	0.1	0.1
LHV [MJ/kg]	15	37	40
Asche [%]	0.3	0.01	0.1
Elementaranalyse			
- C [%]	52	77	86
- H [%]	7	6	10
- O [%]	40	10	0.5
- N [%]	0.1	<0.1	0.6
- S [%]	0	0	2

Univ. Rostock

Low-NO_x-burner

Verbrennungstests bei OILON (Finnland)
mit 8 MW_{th} Kessel





Diesel-BHKW im Container der Fa. PYTEC

- Mercedes Benz OM 444 LA
 - 12 Zylinder, 22 L Hubraum, 1500 UpM
 - 408 kVA (Diesel), 350 kVA (BioÖl)
 - alle benetzten Teile aus Edelstahl
- Treibstoff
 - Fortum Pyrolyseöl + 2,8 Gew.% Diesel
 - BTO-Bio-Öl + andere Biokraftstoff



Gasturbine von Magellan/Orenda für BioTherm Öl

- Flüssigrauch

- EU Verordnung 2065/2003 vom 10.11.2003



- Phenolharze

- EU RENURESIN



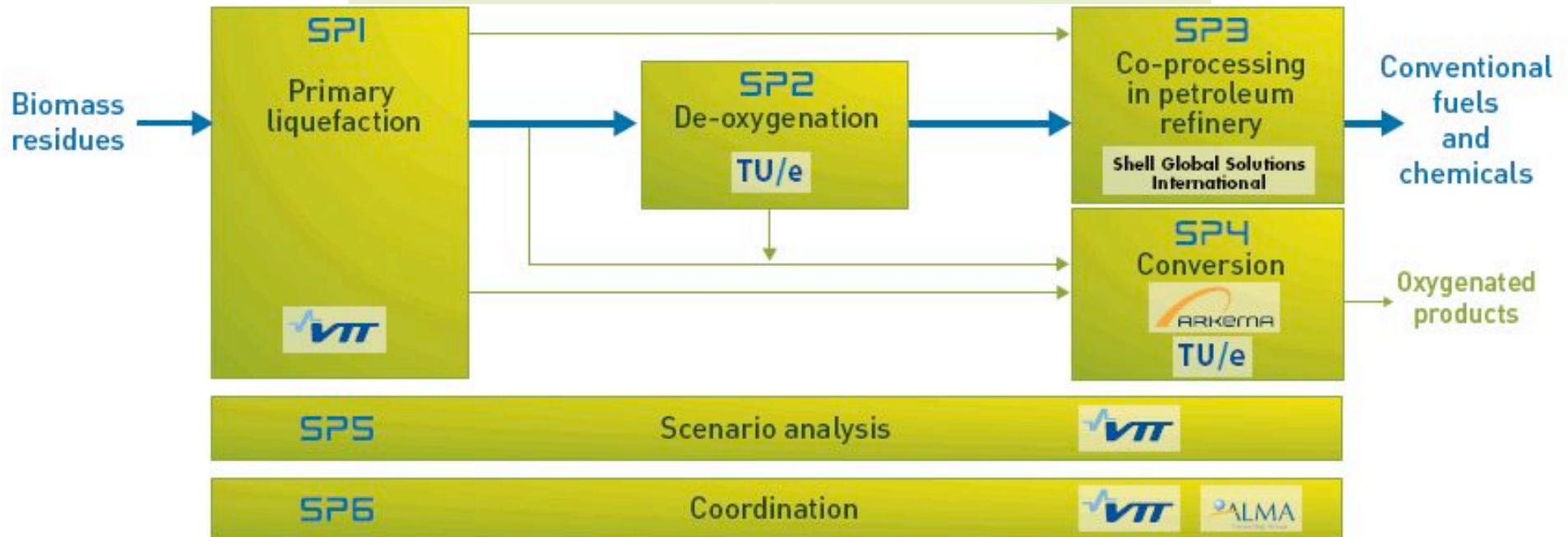
- Depotdüngemittel

- EU Slow Release Fertiliser





Integriertes EU Projekt „BIOCOUP“ (Laufzeit 2006-2011)



<http://www.biocoup.eu>

2. Möglichkeit:

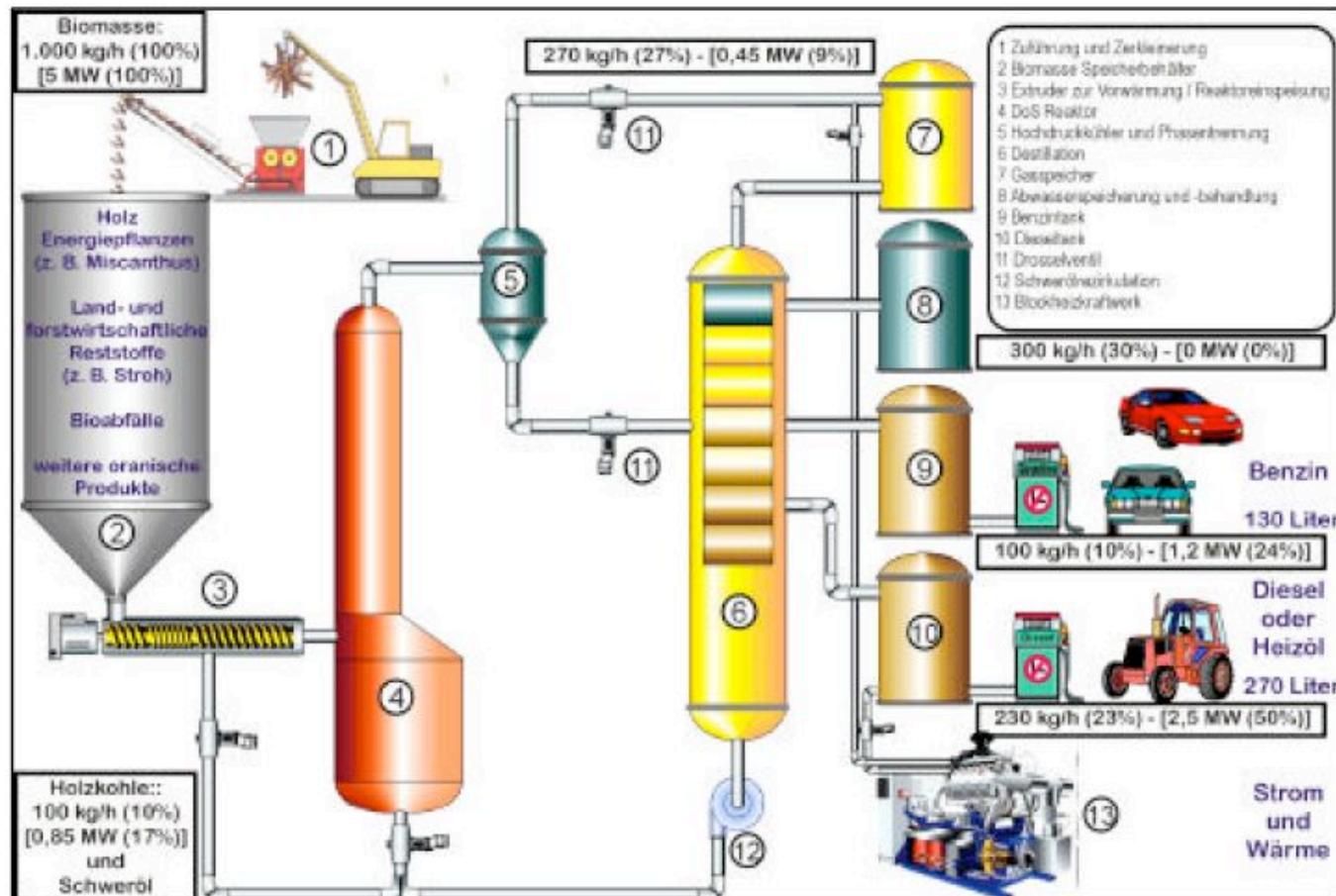
Direkt und drucklos

(mit Katalysator)

„Thermolyse“

[ähnlich: alpha-Kat (Dr. Koch), KDV (Prof. Willner), Tarbinar]

- biomassestämmige Produkte nur in geringen Mengen (< 5%) vorhanden !



3. Möglichkeit: Direkt und mit Druck



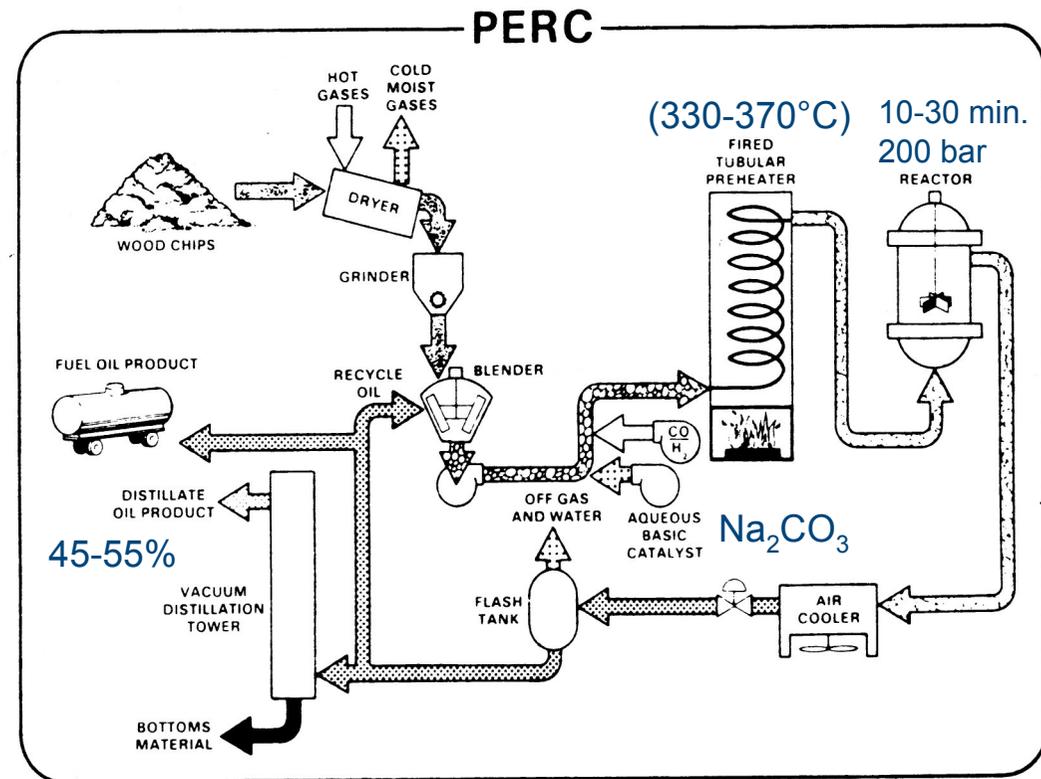
Die Anfänge reichen zurück bis in die späten 60er Jahre....

The direct liquefaction process we describe here stems from efforts in the **late 1960's** at the Bruceton, Pennsylvania Station of the U.S. Bureau of Mines (Appell, 1971).

A brief history of the Department of Energy's biomass liquefaction program is in order. On the basis of the work at Bruceton (Appell et al, 1971) DOE's predecessor, ERDA, decided, in **1974, to design and build a substantial process development unit (PDU) at Albany, Oregon.** Since the Bruceton laboratories were known under ERDA as the Pittsburgh Energy Research Center (PERC), the projected process was termed the **PERC process**. The bench-scale process development work was far from complete, and several features of the original PDU design did not work well... ...in 1978-79, the group at Lawrence Berkeley Laboratory (LBL) suggested an alternate procedure (Ergun et al., 1980, Schaleger et al (1980) which was termed the **LBL process**. Rust Engineering used this in their test run-7 (Ergun et al. Rust Eng. 1979) and succeeded, **in 1979 in making the first sizable quantities of wood oil.**

Pittsburgh Energy Research Center, USA

- Slurry aus Holz, Bio-Öl, Alkali (5%)
(7,5 / 67,5 / 25 Gew.%)
- Synthesegas (H₂/CO) zur Reduktion
- Ausbeuten:
 - 40-55 % Bio-Öl
 - 1 % Koks
- Vorteile:
 - relativ hohe Ölausbeute
 - befriedigender Verfahrensablauf
- Nachteile:
 - Trocknung und Mahlung des Holzes erforderlich
 - geringe Konzentration an frisch zugesetztem Holz
 - hoher Verbrauch an Synthesegas

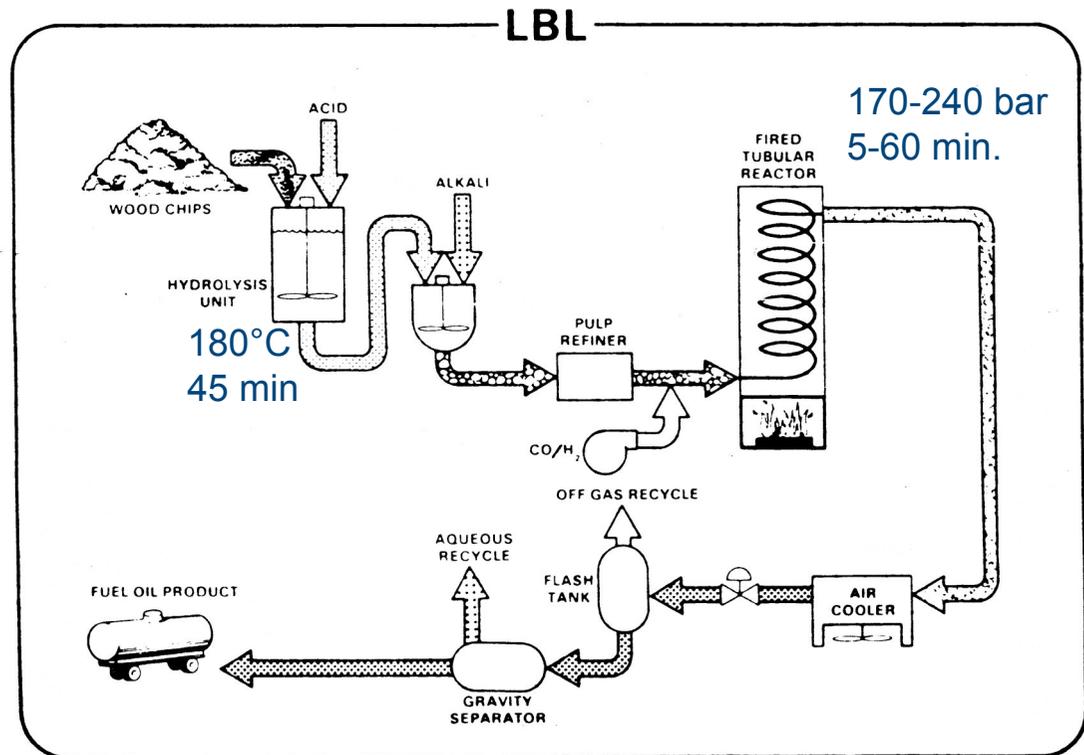




Direkte katalytische Druck-Verflüssigung von Biomasse nach dem LBL Prozess (1982-1985)

- Slurry aus Holz, und verd. Schwefelsäure (0,07 %) auf pH 1,7
- Vorhydrolyse bei 180 °C über 45 min. anschl. mit Na_2CO_3 auf pH 8 und homogenisiert
- Wasserbrei (ca. 20 % Feststoffe) wird in den Reaktor eingebracht
- Ausbeuten:
 - ca. 30 % Bio-Öl
 - ca. 1 % Koks
- Vorteile:
 - keine Mahlung und Trocknung
 - kein Verbrauch an reduzierenden Gasen
- Nachteile:
 - Große Wassermengen
 - hoher Anteil in Wasser gelöster Organika
 - Ölausbeute relativ niedrig

Lawrence Berkeley National Laboratories, CA, USA





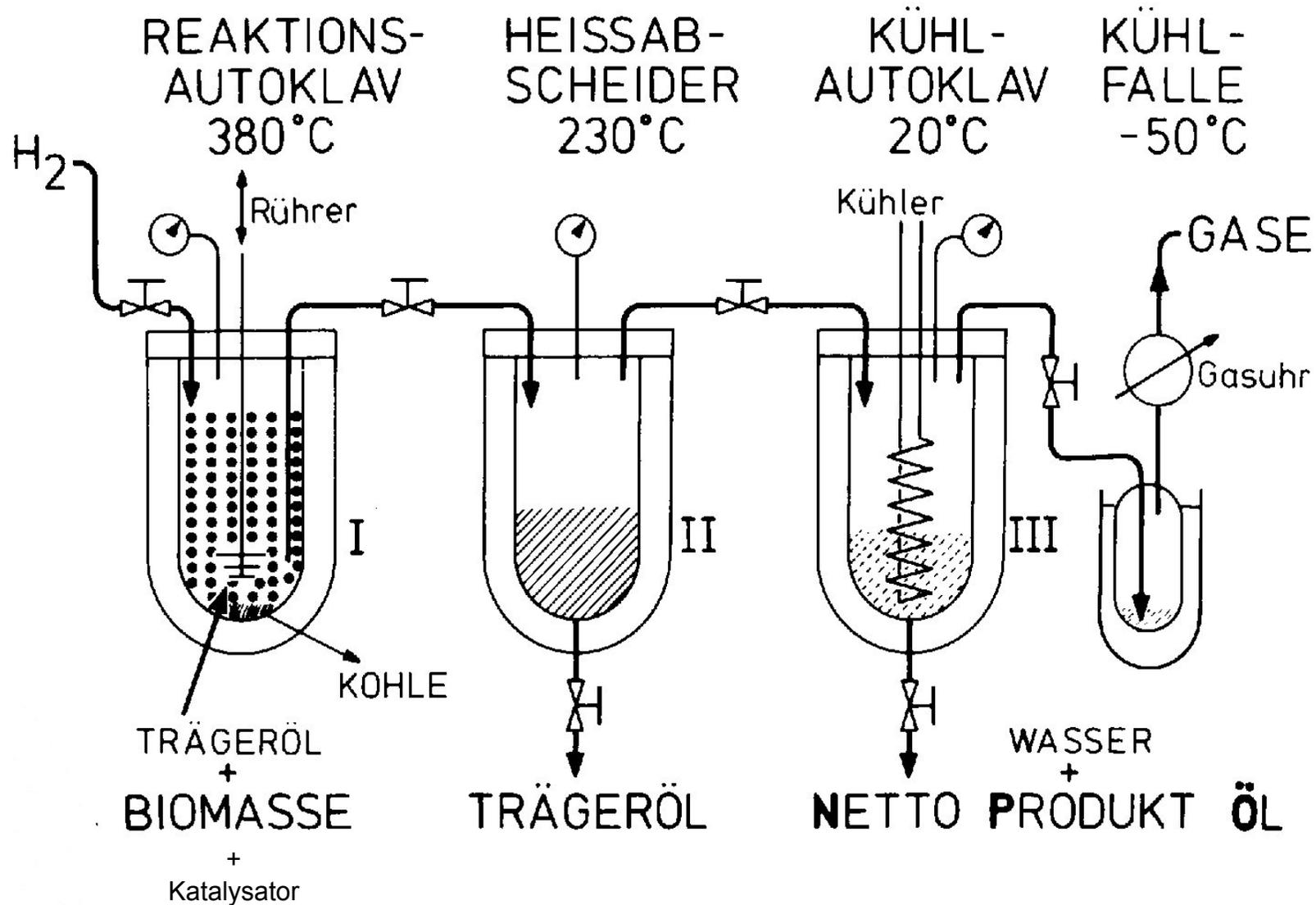
LBL-Produktbeschreibung

„The crude oil product from direct wood liquefaction is a **bitumen-like black material**, which is liquid, but **viscous**, at slightly above ambient temperature.

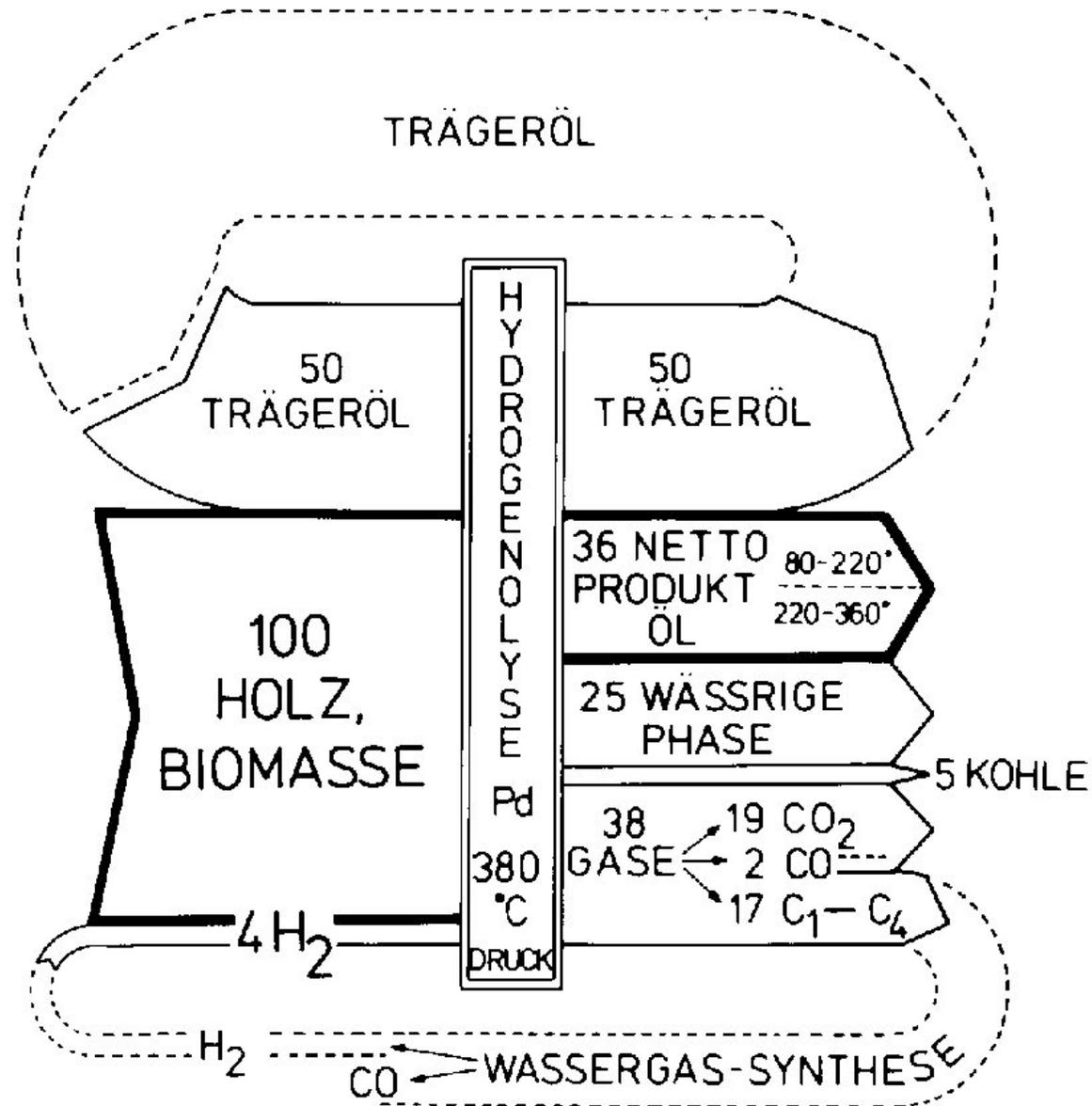
It has **specific gravity in the 1.1-1.2** range...

The oil has been found to have **oxygen** contents in the range of 15 to 19%, typically **17%**; **hydrogen** from 6.8 to 8%--..typically **7.3%**-- and **carbon** from 74 to 78%--typically **76%**. The gross **heating value** is about **34 MJ/kg**.“

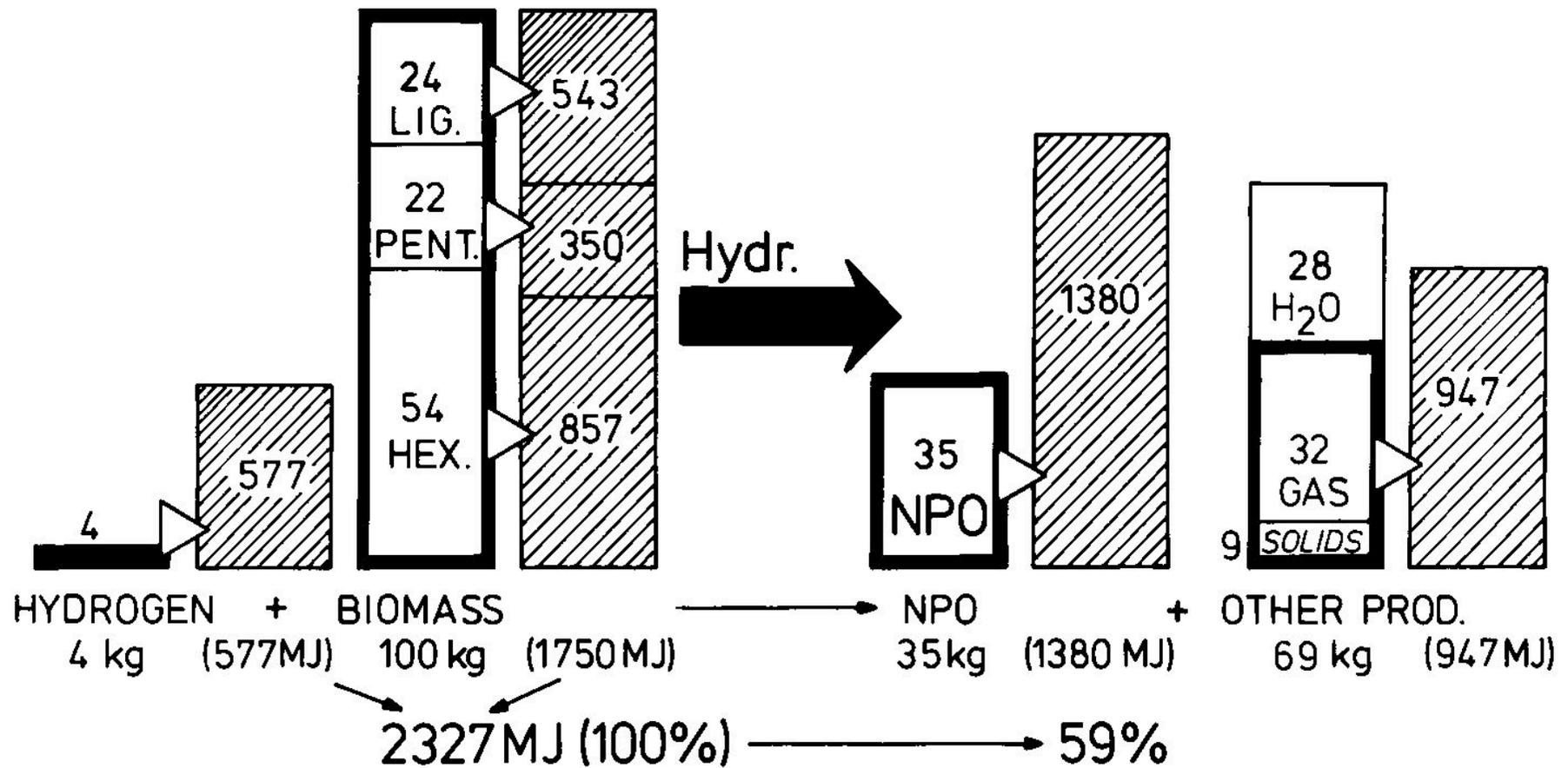
Direkte katalytische Druck-Verflüssigung von Biomasse, BFH, 1984



Massenbilanz BFH-Direktverflüssigung



Energiebilanz BFH-Direktverflüssigung





Hydro Thermal Upgrading (HTU)

Conditions: 300 - 350 °C; 120 - 180 bar
reaction time 5 - 20 minutes
liquid water present

Feedstocks: All types of biomass, domestic, agricultural and industrial residues, wood.
Also **wet** feedstocks, no drying required

Products 45 Biocrude (%w on feedstock, DAF basis)
25 Gas (> 90% CO₂)
20 H₂O
10 dissolved organics (e.g., acetic acid, ethanol)

Thermal efficiency: 70 - 90 %

Biocrude Heavy organic liquid, solidifies at 80 °C
Not miscible with water
Oxygen content 10 - 18 %w, H/C = 1.1
LHV 30 -35 MJ/kg

Separation into light and heavy fractions by flashing or extraction

Light Biocrude Contains no minerals,
can be **upgraded** by HDO

Heavy Biocrude Co-combustion in coal power station
green electricity
Gasify: green hydrogen



Time, min 0 1 2 3 4 5

University Twente
Dragan Knezevic,
Prof. W. van Swaaij

Quarz Capillaries

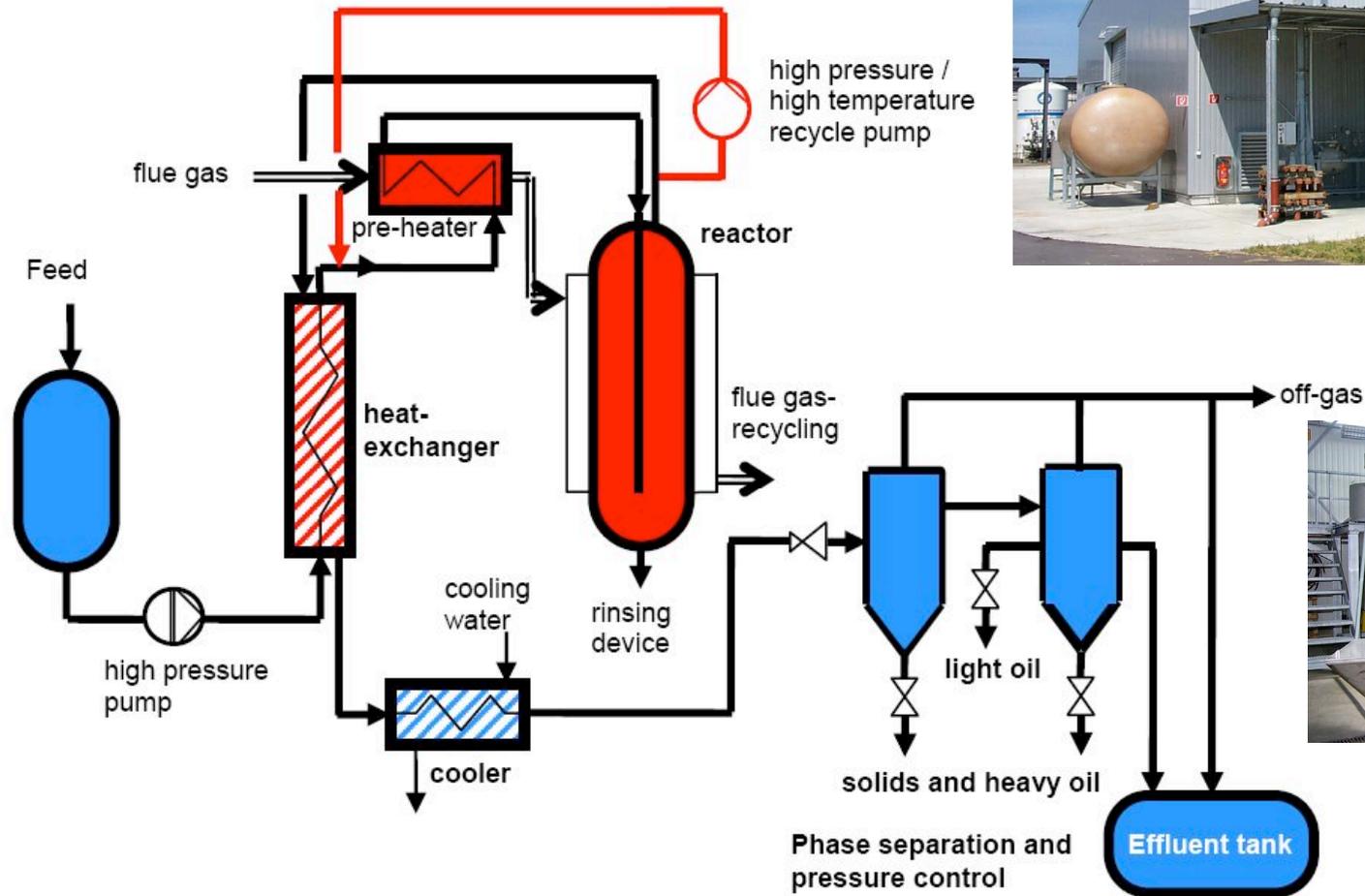
Feed: (water +) wood;
temperature = 340 °C



Feed 100 kg/h (wet), biocrude 8 kg/h

Catalytic Liquidphase Conversion (CLC)

- Kapazität 100 kg/h
- Probeläufe mit Maissilage und Gerstenstroh



VERENA pilot plant at FZK



Feed system

Reaction system

Separation system

Kjeld Andersen,
Environmental Consulting

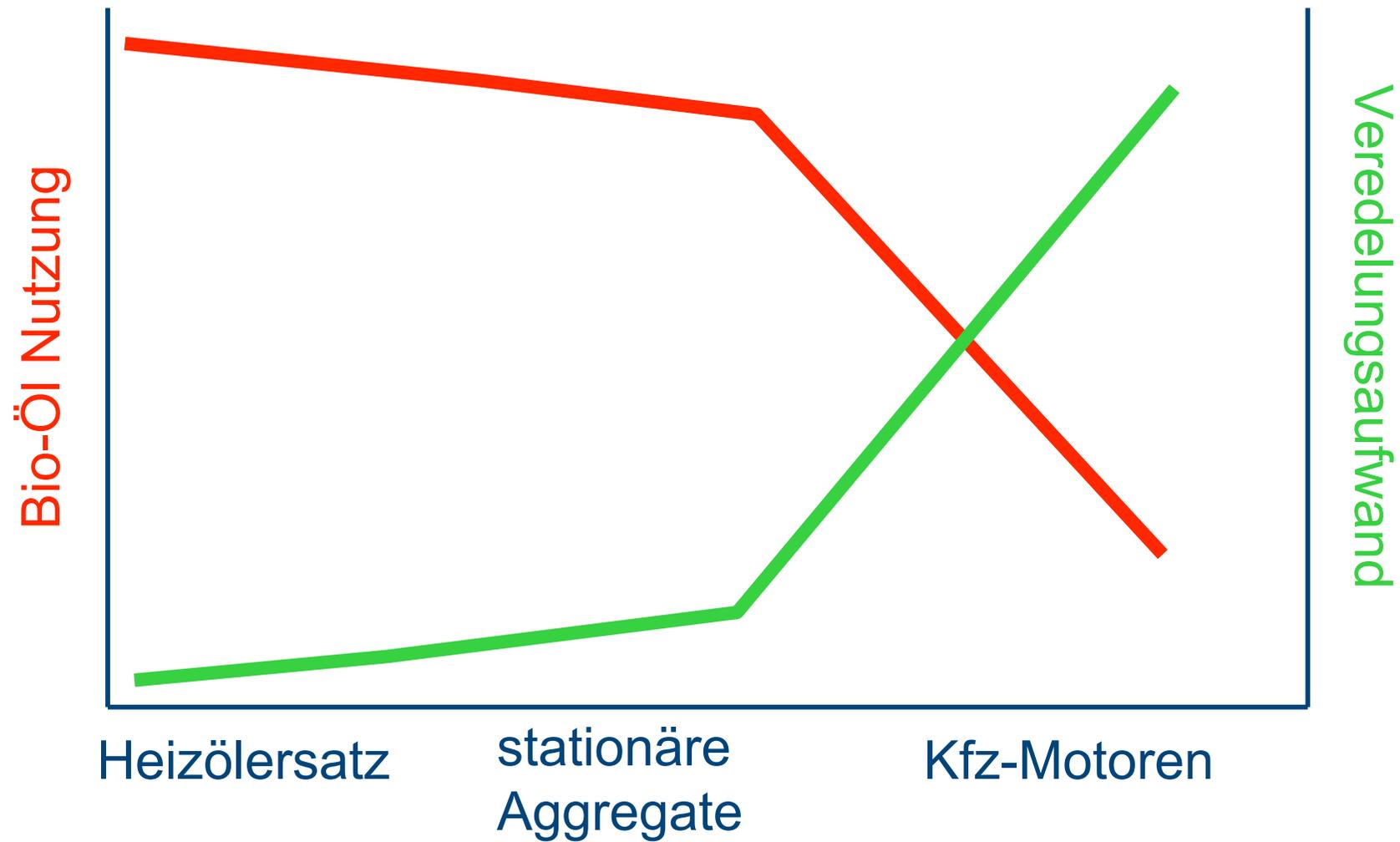
- **AD-Verfahren** (%O: 35-40%)
 - **Flash-Pyrolyse** => **Bio-Öl** => **direkte Verbrennung** in Heizkesseln
 - **Flash-Pyrolyse** => **Bio-Öl** + **LM** => adaptierte, stationäre **Dieselmotoren** (BHKW), alternativ adaptierte **Gasturbine**
 - **Flash-Pyrolyse** => Bio-Öl + HDO => dieselähnlich => Raffinerie

 - **Thermolyse** (LP-DoS) => ? (nur sehr geringer Teil des Öls aus Biomasse)

- **HD-Verfahren** (%O: 10-15 %)
 - **PERC, LBL, HTU** => Bio-Crude (hochviskos) => Raffinerie
 - **BFH** => Bio-Crude (niedrigviskos) => Raffinerie
 - **CLC** => ?
 - **HP-DoS** => ?

- Kein direktes Verflüssigungsverfahren liefert einen Treibstoff für Kfz
- Alle Produkte aus direkten Verflüssigungsverfahren benötigen weitere Veredelungsschritte

Bio-Öl Nutzung vs. Veredelungsaufwand



Bei der Direktverflüssigung wird die Biomasse ohne den Umweg der Synthesegaserzeugung in einen flüssigen **Kraftstoff ?** verwandelt. Das verheißt einen erheblich besseren thermischen Wirkungsgrad als bei den Synthesegas-Verfahren.

Vergleichbar ist diese Entwicklung mit der Direktverflüssigung von Kohle (entwickelt von der IG Farben), die ebenfalls höhere thermische Wirkungsgrade besitzt (bis zu 63%) als das Vergasen von Kohle mit anschließender FT-Synthese (etwa 44 %). Beide Verfahren erleben gerade in China eine Renaissance, denn dort herrschen für eine wirtschaftliche Kohle-Verflüssigung günstige Rohstoff- und Lohnkosten.

Doch auch die Verfahren zum direkten Verflüssigen von Biomasse befinden sich erst am Anfang ihrer Entwicklung und bestehen derzeit ebenfalls nur in der Planungsphase bzw. im Laborstadium.

Verfahren	Status Konversion	Status Applikation	Status Veredelung	Verwendung stationär	Verwendung mobil
Flash Pyrolyse	Demo, Pilot, Labor	Verbrennung Kessel, Motor, Gasturbine	Pilot, Labor	Dieselmotor- BHKW,	nach FTS, nach Raffination
LP-DoS	Labor	-	-	-	-
Druck- verfahren	Demo, Pilot, Labor	-	-	-	-

Vielen Dank!