

Biomass Steam Processing
Konzeption und Entwicklung eines Verfahrens zur
Karbonisierung von Biomasse

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Johannes Steinbrück

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2019

Erstgutachter/-in: Prof. Dr. Henning Bockhorn

Zweitgutachter/-in: Prof. Dr. Nicolaus Dahmen

Zusammenfassung

Zur Verringerung des Ausstoßes klimaschädlicher Gase (CO₂, CH₄, etc.) muss die Nutzung fossiler Rohstoffe reduziert werden. Zur Deckung des steigenden Energiebedarfs müssen daher regenerative Quellen erschlossen und genutzt werden, wie zum Beispiel Wind- und Wasserkraft, Sonnenenergie oder Biomassen. Zur Substitution fester fossiler Energieträger sind insbesondere Biomassen wie zum Beispiel Holz aus der Forstwirtschaft gut geeignet. Viele weitere Biomassen können jedoch nicht direkt verwendet werden, weswegen sie in einem vorgelagerten Prozessschritt nutzbar gemacht werden müssen. Besonders nachhaltig ist die die Verwertung von vorhandenen organischen Abfallströmen, welche aber häufig sehr heterogen und wasserreich sind, was eine Aufarbeitung aufwendig macht.

Für die Karbonisierung von Biomassen sind verschiedene Verfahren bekannt, darunter die Niedertemperaturpyrolyse und die Hydrothermale Karbonisierung (HTC). Die Niedertemperaturpyrolyse erfolgt über einen breiten Temperaturbereich von 150 bis 500 °C, abhängig von den gewünschten Produkteigenschaften. Die meist trockene Biomasse wird für einen Zeitraum von mindestens 1 Stunde in einer inerten Atmosphäre behandelt, wobei flüchtige Bestandteile entfernt werden, was zu einem festen Kohlenstoffprodukt führt. Bei der Hydrothermalen Karbonisierung findet die Umsetzung in flüssigem Wasser in geschlossenen Gefäßen statt. Bei Reaktionstemperaturen von 180 bis 250 °C entwickeln sich dem jeweiligen Dampfdruck entsprechende hohe Drücke. Nach längeren Verweilzeiten von mehreren Stunden entstehen im flüssigen Reaktionsgemisch fein verteilte Kohlepartikel, welche abfiltriert und getrocknet werden müssen.

In der vorliegenden Arbeit wird ein thermisches Verfahren zur Verwertung von einer großen Bandbreite von Abfallbiomassen vorgestellt, welches ein festes Produkt zum Ziel hat. Das Biomass Steam Processing (BSP) wurde am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie im Arbeitskreis von Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn entwickelt und zeichnet sich durch seine robuste und einfache Verfahrensweise aus. Zu dieser Technologie wurden im Verlauf der Arbeit zwei Patente angemeldet (Deutschland Patentnr. EP2952559A1, 2015; Deutschland Patentnr. EP2390301B1, 2016). Die eingesetzte Biomasse wird bei Atmosphärendruck auf bis zu 350 °C aufgeheizt, wobei Wasserdampf als Reaktionsmedium dient. Nach maximal 120 min sind die Trocknung und die Karbonisierung abgeschlossen und das feste Kohleprodukt kann aus dem Prozess entfernt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf Basis eines bestehenden Technikumsreaktors ein Pilotreaktor mit einem Durchsatz von 25 kg/h konzipiert, gebaut und in Betrieb genommen. Der Pilotreaktor besteht aus einer zweiteiligen Konstruktion, bei der die frische Biomasse

während ihrer Übertragung aus einem Vorratsbehälter durch eine Doppelschnecke mechanisch vorkonditioniert wird. Der Reaktorbereich besteht ebenso aus einer Doppelschnecke und wird von außen elektrisch beheizt. Die Reaktionszone ist dabei durch Pendelklappen von der Zuführzone und dem Kohleaustrag getrennt. Die bei der BSP-Umsetzung entstehenden flüchtigen Reaktionsprodukte sowie der optional eingespeiste Wasserdampf werden kontinuierlich aus dem Prozess ausgeschleust und zweistufig in Wärmeübertragern zur nachfolgenden Analyse auskondensiert. Die Pilotanlage wurde auch mit Klärschlamm betrieben, der mit Marktabfällen und Holzpellets als Einsatzstoff gemischt wurde. Dieser Rohstoff hatte einen hohen Wassergehalt (bis zu 85 %). Dabei sollte auch untersucht werden, ob sich das BSP-Verfahren in einem solchen Aufbau für die Verwertung von feuchten, organischen Reststoffen eignet. Es konnten alle Einsatzstoffe in ein karbonisiertes Feststoffprodukt überführt werden. Die Kohle der Klärschlamm-Holzpellet-Mischung erreichte Brennwerte von über 21 MJ/kg, die Kohle der Mischung mit Marktabfällen immerhin noch über 13 MJ/kg, was einer Steigerung von über 110 % respektive 600 % entspricht. Dies ist auf den hohen Feuchtegehalt der Rohstoffe zurückzuführen. Mit kohlenstoffreicheren Eingangsstoffen wie Holz lassen sich noch hochwertigere Biokohlen herstellen, welche ein breites Anwendungsspektrum haben.

Nach der Auswertung der Versuchsdaten wurden mögliche Modifikationen vorgeschlagen, um einen besseren Wärmeeintrag in die Biomasse zu erreichen und feuchte Einsatzstoffe noch effizienter verwerten zu können.

Begleitend zur Planung und Auslegung der BSP-Pilotanlage wurde das Verfahren in der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus modelliert. Dabei wurden sowohl die chemischen Reaktionen als auch die Reaktorkonstruktion betrachtet. Durch die Berechnung der für den BSP-Prozess erforderlichen Wärmeströme konnte der Biomasse-Durchsatz in Abhängigkeit vom Feuchtegehalt und der zur Verfügung stehenden Wärmeübertragungsfläche ermittelt werden. Den größten Einfluss auf die Auslegung hat der an der Biomasse anhaftende Wasseranteil. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor ist der Anteil der inerten Mineralstoffe im Ausgangsmaterial. Das entwickelte BSP-Modell könnte helfen den experimentellen Aufwand zu reduzieren, indem es die Material- und Wärmeströme bei Verwendung verschiedener Einsatzstoffe berechnet. Die aus der Simulation und den verschiedenen Skalierungsstufen ermittelten Daten und Erfahrungen können zur weiteren Skalierung des Prozesses genutzt werden.

Das BSP-Verfahren eignet sich gut, verschiedene organische Abfallströme mit einer großen Bandbreite an Wassergehalten zu verwerten und in ein kohlenstoffangereichertes Feststoffprodukt umzuwandeln.

Abstract

There is a need to reduce the use of fossil resources because of the effect of emissions resulting from such use on the climate and air quality. On the other hand, all available regenerative sources of energy such as wind and water power, solar energy or biomass, needs to be fully exploited in order to meet the increased energy demand. In addition to generation from new sources, the recycling of existing organic waste streams is highly sustainable. Such waste streams are, however, often very heterogeneous and high in water content, which makes their processing a complex process.

Various processes are known for the carbonisation of biomass, including low-temperature pyrolysis and hydrothermal carbonisation (HTC). Low temperature pyrolysis occurs over a wide temperature range from 150 to 500 °C, depending on the desired product properties. The mostly dry biomass is treated in an inert atmosphere for a period of at least 1 hour, whereby volatile components are eliminated resulting in a solid carbon product. In hydrothermal carbonisation, the conversion takes place in water medium in closed vessels. At reaction temperatures of 180 to 250 °C, high pressures corresponding to the respective vapour pressure develop. After longer residence times of several hours, finely distributed coal particles are formed in the liquid reaction mixture, which needs to be filtered and dried.

This work presents a thermal process aimed at the recycling of a wide range of waste biomass to produce a solid product. The process, namely the Biomass Steam Processing (BSP), was developed at the Engler-Bunte-Institute of the Karlsruhe Institute of Technology in the research group of Prof. Dr.-Ing. Henning Bockhorn and is characterised by its robust and simple procedure. Two patents were filed for this technology in the course of the project (Deutschland Patentnr. EP2952559A1, 2015; Deutschland Patentnr. EP2390301B1, 2016). The biomass used is heated up to 350 °C at atmospheric pressure with steam as the reaction medium. After a maximum retention time of 120 min the drying and the carbonisation are finished and the solid coal product can be removed from the process.

Within the scope of this work, a pilot reactor with a throughput of 25 kg/h was designed, built and operated, taking an existing technical reactor with a smaller throughput as a model. The pilot reactor consists of a two-part design in which the fresh biomass is mechanically preconditioned during its transmission from a storage tank by a double screw. The reactor section also consists of a double screw that is electrically heated from the outside. The reaction zone is separated from the feeding zone and the coal discharge zone by pendulum flaps. The volatile reaction products generated during the BSP conversion as well as the optionally injected steam are continuously discharged from the process and

condensed in two-stage heat exchangers for subsequent analysis. The pilot plant was operated using sewage sludge mixed with market waste and wood pellets as input material. This feedstock had a high water content (up to 85 %). Whether the BSP process in such a configuration is suitable for the recycling of moist organic residues could thus be tested. It was possible to convert all input materials into a carbonised solid product. The coal of the sewage sludge-wood pellet mixture reached calorific values of over 21 MJ/kg, the coal of the mixture with market waste still over 13 MJ/kg, which corresponds to an increase of over 110 % and 600 % respectively. This is due to the high moisture content of the raw materials. With carbon-rich input materials such as wood, higher-quality biochar can be produced, offering a wide range of applications.

After the evaluation of data, possible modifications were suggested in order to achieve a better heat input into the biomass and to be able to utilise moist feed materials even more efficiently.

Parallel to the design of the BSP pilot plant, the process was modelled in the Aspen Plus process simulation software. Both the chemical reactions and the reactor design were modelled. By calculating the heat flows required for the BSP process, the biomass throughput could be determined as a function of the moisture content and the available heat transfer area. The moisture content of the biomass was found to have the most influence on the plant design. A further important factor is the share of inert mineral substances present in the input material. The BSP model developed could reduce the experimental effort by helping to calculate the material and heat flows when different input materials are used. The data and experience gained from the simulation and the various scaling steps can be used to further scale up the process.

The BSP method is suitable to recycle different organic waste streams with a wide range of water contents and to convert them into a carbon-enriched solid product.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	iii
Inhaltsverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	vii
Tabellenverzeichnis	x
Abkürzungsverzeichnis	xi
Danksagung	xiii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Biomassen	5
2.1.1 Aufbau.....	5
2.1.1.1 Zellulose	5
2.1.1.2 Hemizellulosen.....	6
2.1.1.3 Lignin	6
2.1.2 Vorkommen, Mengen, Verbreitung	8
2.1.3 Thermischer Abbau, Mechanismus	10
2.1.3.1 Abbau Zellulose	11
2.1.3.2 Abbau Hemizellulose	13
2.1.3.3 Abbau Lignin	14
2.2 Verfahren zur Umwandlung von Biomasse.....	17
2.2.1 Übersicht	17
2.2.1.1 Biologischer Abbau.....	17
2.2.1.2 Vergasung	18
2.2.1.3 Verflüssigung	18
2.2.2 Karbonisierung.....	19
2.2.2.1 Pyrolyse.....	19
2.2.2.2 Hydrothermale Karbonisierung	20
2.2.2.3 Biomass Steam Processing	22
3 Zielsetzung der Arbeit	23
4 Untersuchung des BSP-Verfahrens	25
4.1 Technikumsanlage.....	25
4.1.1 Aufbau.....	25

4.1.2	Durchführung	27
4.1.3	Analytische Methoden	28
4.1.3.1	Gasförmige Komponenten	28
4.1.3.2	Flüssige Komponenten.....	29
4.1.3.3	Feststoffkomponenten	31
4.1.3.4	Fehlerbetrachtung.....	32
4.1.4	Ergebnisse	33
4.1.4.1	Holzpellets	33
4.1.4.2	Weizenstroh	44
4.1.4.3	Inkohlung	54
4.2	Vorüberlegungen zum Scale-Up	57
4.3	Numerische Simulation des BSP-Prozesses	61
4.3.1	Verfahrensbeschreibung der Modellierung	61
4.3.2	Ergebnisse und Validierung des chemischen Reaktionsmodells.....	65
4.3.2.1	Variation der anhaftenden Feuchte.....	65
4.3.2.2	Reaktionsenthalpie	66
4.3.3	Reaktor Design (und Wärmeübertragungsmodell).....	68
4.4	Realisierung der Pilotanlage.....	72
4.4.1	Aufbau.....	72
4.4.1.1	Zuführbereich.....	74
4.4.1.2	Reaktorbereich	77
4.4.1.3	Gesamtaufstellung.....	79
4.4.1.4	Kondensatorbereich.....	81
4.4.2	Ergebnisse	82
4.4.2.1	Dauerversuch	82
4.4.2.2	Weitere Versuche	96
5	Diskussion	99
5.1	Verfahren.....	99
5.2	Verfahrensvergleiche.....	101
5.3	Skalierung und Optimierung	109
6	Literaturverzeichnis.....	115

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Zellobiose-Einheit.....	6
Abbildung 2: Exemplarische Strukturformel der Hemizellulose, nach (Li & Chen, 2008) 6	
Abbildung 3: Strukturformeln der drei Grundmonomere des Lignins, Sinapylalkohol, Coniferylalkohol und Cumarylalkohol (von links nach rechts)	7
Abbildung 4: Exemplarische Darstellung eines Fichtenholzlignins (Adler, 1977)	8
Abbildung 5: Pyrolyse-Abbaupfade von Zellulose (Anca-Couce, 2016).....	13
Abbildung 6: Abbaupfade von Lignin nach (Zhou, Pecha, van Kuppevelt, McDonald, & Garcia-Perez, 2014)	15
Abbildung 7: Thermogramm von Hemizellulose, Zellulose und Lignin (Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007).....	16
Abbildung 8: Reaktionsschema des hydrothermalen Abbaus von Biomasse (Kruse, Funke, & Titrici, 2013)	21
Abbildung 9: Schema Technikumsreaktor	25
Abbildung 10: Fotografie Technikumsanlage	27
Abbildung 11: Kohlenstoffgehalt von Holzpellet-kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit.....	34
Abbildung 12: Rohe Holzpellets und deren Kohle bei 325 °C	35
Abbildung 13: Vergleich von C- und O-Gehalt von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ.....	36
Abbildung 14: CR von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und Gaskreislauf	37
Abbildung 15: Brennwerte von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit.....	38
Abbildung 16: Anteil des insgesamt eingesetzten Kohlenstoffs in der Flüssigphase.....	40
Abbildung 17: HPLC-Spektrum der Flüssigphase von BSP-Umsetzungen bei 250 °C und 350 °C	40
Abbildung 18: Normierte Konzentrationen von BSP-Umsetzungen bei einer Verweilzeit von 30 min	41
Abbildung 19: Zusammensetzung der BSP-Gasphase bei verschiedenen Prozessbedingungen.....	42

Abbildung 20: Kohlenstoffbilanz in den Phasen fest, flüssig, gasförmig, sowie Verluste in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ	43
Abbildung 21: Kohlenstoff-Gehalt der Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit	45
Abbildung 22: Stroh und dessen Kohle bei 325 °C	46
Abbildung 23: Vergleich von C- und O-Gehalt von Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ	46
Abbildung 24: CR von Stroh-Kohle in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und Gaskreislauf	48
Abbildung 25: Brennwerte von Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit	49
Abbildung 26: Massenanteil des insgesamt eingesetzten Kohlenstoffs in der Flüssigphase	50
Abbildung 27: HPLC-Spektrum der BSP-Flüssigphase bei 250 °C und 325 °C	51
Abbildung 28: Normierte Spezies-Konzentrationen von BSP-Umsetzungen bei 30 min Verweilzeit	52
Abbildung 29: Zusammensetzung der BSP-Gasphase bei unterschiedlichen Prozessparametern	52
Abbildung 30: Kohlenstoffbilanz in den Phasen fest, flüssig, gasförmig, sowie Verluste in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ	53
Abbildung 31: Holzpellets und deren Kohlen im van-Krevelen-Diagramm	54
Abbildung 32: Stroh und dessen Kohlen im van-Krevelen-Diagramm	55
Abbildung 33: Dimensionen des Technikumsreaktors	57
Abbildung 34: Querschnitt des Pilotreaktors	59
Abbildung 35: Prozessflussdiagramm des BSP-Reaktionsmodells in Aspen Plus	63
Abbildung 36: Einfluss des Feuchtegehalts auf die für den Prozess benötigte Wärme (Aufheizen auf 360 °C)	66
Abbildung 37: Einfluss der Feststoffausbeute (Reaktionskoordinate) auf die Reaktionsenthalpie der Karbonisierung, Reaktions-temperatur 360 °C	67
Abbildung 38: Links: schematischer Aufbau des Aspen-Reaktor-Modells; rechts: Querschnitt des Reaktors	70
Abbildung 39: Schematischer Aufbau der BSP-Pilotanlage	73
Abbildung 40: Detailskizze des Vorratsbehälters	74
Abbildung 41: Detailskizze des Zuführförderers	76
Abbildung 42: Detailskizze des Reaktorbereichs	78

Abbildung 43: BSP-Pilotreaktor, Aufstellung mit Gestell	80
Abbildung 44: Detailansicht der Rohrböden des ersten (links) und zweiten (rechts) Wärmeübertragers	81
Abbildung 45: Rohmischung von Klärschlamm und Marktäbällen.....	84
Abbildung 46: Temperaturverläufe während des Dauerversuchs (Wand: T11/13, innen: T12/14-17)	86
Abbildung 47: Heizmattentemperaturen während des Dauerversuchs.....	87
Abbildung 48: Brennwerte der resultierenden Produkte, aufgezeichnet über die gesamte Versuchsdauer.....	88
Abbildung 49: Produktbilder von Probenahme 5, 8, 10, 31, 35, 51, 56, 62 (von links oben nach rechts unten)	90
Abbildung 50: Kohlenstofffluss in Flüssigphasen (Primärachse) und entsprechende TOC- Werte (Sekundärachse)	92
Abbildung 51: Ausbeute an Flüssigphase pro Stunde über die gesamte Versuchsdauer ..	92
Abbildung 52: Messverlauf der CO- und CO ₂ -Konzentrationen über den Zeitraum des gesamten Dauerversuchs.....	94
Abbildung 53: Messverlauf der Atommassen 1-50 u über den Zeitraum des gesamten Dauerversuchs.....	95
Abbildung 54: Temperaturverläufe von Heizung, Gasatmosphäre und überhitztem Wasserdampf	97
Abbildung 55: Sägerestholz und dessen Kohle	98
Abbildung 56: Prozesswärmeflussbild für die Hydrothermale Karbonisierung.....	104
Abbildung 57: Prozesswärmeflussbild für die langsame Pyrolyse	105
Abbildung 58: Prozesswärmeflussbild für das BSP-Verfahren	106
Abbildung 59: An Bioabfallbehandlungsanlagen angelieferte biologisch abbaubare Abfälle (Statistisches Bundesamt, 2016)	112

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Geräteparameter GC/MS.....	29
Tabelle 2: Eigenschaften Holzpellets.....	33
Tabelle 3: Eigenschaften Weizenstroh.....	44
Tabelle 4: Anlagenparameter beim Skalieren der Anlagengröße basierend auf dem Technikumsreaktor	58
Tabelle 5: Größenvergleich des Technikums- mit dem Pilotreaktor.....	60
Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Blöcke und Kalkulatoren und deren Funktionen in Aspen Plus	64
Tabelle 7: Benötigte Wärme basierend auf experimentellen Ausbeuten, abhängig von der Einsatzstoff-Feuchte	68
Tabelle 8: Komponenten in AspenTech EDR.....	69
Tabelle 9: Spezifikationen des Reaktors mit externer Beheizung.....	71
Tabelle 10: Eigenschaften der während des Dauerversuches eingesetzten Biomassen.....	83
Tabelle 11: Eigenschaften und Zusammensetzung der beim Dauerversuch erzeugten Feststoffe	89
Tabelle 12: Bilanzierung der Massenströme einer Klärschlamm-Holzpellet-Mischung über 25 h.....	91
Tabelle 13: Eigenschaften von Sägerestholz roh und nach Karbonisierung bei ca. 350 °C und 120 min	98
Tabelle 14: Verfahrensvergleich Biomasse-Karbonisierung	103
Tabelle 15: Verwendete Parameter für Verfahrensvergleich in Aspen Plus	107

Abkürzungsverzeichnis

AU	Absorption Unit
BSP	Biomass Steam Processing
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
C	Kohlenstoff
CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CR	Carbon Recovery
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HMF	Hydroxymethylfurfural
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HTC	Hydrothermale Karbonisierung
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
N ₂	Stickstoff
NDIR	Nichtdispersive Infrarot(spektroskopie)
NO _x	Stickstoffoxide
O ₂	Sauerstoff
ORC	Organic Rankine Cycle

PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
SO _x	Schwefeloxide
TC	Total Carbon
TIC	Total Inorganic Carbon
TOC	Total Organic Carbon
VWZ	Verweilzeit
Y	Yield (Ausbeute)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Henning Bockhorn danke ich sehr herzlich für die sowohl interessante als auch gesellschaftsrelevante Aufgabenstellung im Bereich der Erneuerbaren Energien und der Möglichkeit an einem Projekt in engem Kontakt mit der Industrie mitzuarbeiten. Außerdem danke ich für die Betreuung, die Möglichkeit eigene Ideen zu entwickeln und die wohlwollende Unterstützung bei deren Umsetzung.

Der Forschungsabteilung der Energie Baden-Württemberg AG und insbesondere Herrn Dr. Leonhard Walz danke ich für die fachliche Begleitung und finanzielle Unterstützung über die gesamte Projektdauer und darüber hinaus für viele Ideen und Anregungen.

Für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundene Mühe danke ich herzlich Herrn Prof. Dr. Nicolaus Dahmen.

Dr. George Francis, Dr. Raphael Edinger und Tessy George danke ich für Motivation, Antriebskraft und Verständnis bei der Anfertigung der Dissertation.

Ein großer Dank gebührt den technischen und elektronischen Werkstätten am ITCP und EBI, welche mir bei meinen Projekten stets mit Rat und Tat zur Seite standen und ohne die die Umsetzung des BSP-Verfahrens nicht möglich gewesen wäre. Walter Pfeffinger danke ich für die immer schnelle und freundliche Unterstützung bei jeder Art von Software- und Hardwareproblemen, die für den numerischen Teil der Arbeit unabdinglich war.

Weiterhin möchte ich mich bei Bilyana Genova-Stoeva, David Roth, Hans-Joachim Kathagen, Michael Ströbele und Salar Tavakkol für die freundschaftliche Unterstützung und die fachlichen Diskussionen im universitären Arbeitsalltag bedanken und insbesondere für die manchmal nötige Ablenkung von diesem. Mein Dank gilt auch Stephan Seidelt, Dr. Michael Haußmann, Dr. Martin Roßbach und Dr. Dirk Reichert, die meine Begeisterung für die technische Chemie geweckt haben und mich während verschiedener Arbeiten im Bereich der thermischen Biomasseumwandlung unterstützt haben.

Bei den Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts im Bereich Verbrennungstechnik bedanke ich mich für die freundliche und kollegiale Atmosphäre und die Unterstützung und besonders für die tatkräftige Mithilfe bei der Durchführung des Dauerversuchs.

Wiensheim, im Februar 2019

Johannes Steinbrück

1 Einleitung

Angesichts der wachsenden Weltbevölkerung und der fortschreitenden industriellen und technischen Entwicklung, insbesondere in Schwellenländern Asiens, steigt der globale Energiebedarf stetig an. Mit der Nutzung fossiler Energieträger hängt der fortschreitende Klimawandel und die daraus resultierende Erderwärmung zusammen, welche der energetischen Nutzung von fossilen Brennstoffen und damit der Erzeugung von großen Mengen CO₂ zugeschrieben wird. Angesichts der knapper werdenden fossilen Ressourcen wie Kohle, Erdöl und Erdgas werden alternative Energiequellen gesucht. Insbesondere in Europa rücken deswegen die sogenannten „erneuerbaren Energien“ in den Fokus. Dazu zählen die Windenergie, Energie aus Biomasse, Photovoltaik, Wasserkraft und Geothermie. Mit dem beschlossenen Ausstieg aus der Atomenergie in Deutschland wurden diese alternativen Energien weiter gefördert und erreichen je nach Anwendungsbereich (Stromerzeugung, Wärmeerzeugung, Verkehr) steigende Anteile am Gesamtenergieaufwand. Während Sonnen- und Windenergie sowie Wasserkraft mit einem Anteil von 73 % vor allem für die Stromerzeugung genutzt werden, wird Biomasse zur Energiebereitstellung im Bereich Verkehr und Wärmeerzeugung verwendet. Hier beträgt der Anteil 89 % bzw. 88 %. Zu den Energieträgern aus Biomassen zählen vor allem Biogas, feste Biomasse und der biogene Anteil des Abfalls. Im Bereich des Verkehrs spielen flüssige und gasförmige Energieträger aus Biomassen, wie Biodiesel, Bioethanol und Biomethan, eine Rolle. Insgesamt ist Biomasse für 59 % der durch erneuerbare Energien bereitgestellte Energie verantwortlich. Der Anteil der erneuerbaren Energien am Primärenergieverbrauch in Deutschland beträgt 2016 12,6 % (Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien, 2017).

Historisch wurden Biomassen sowohl stofflich, als auch energetisch genutzt. Dies ist auch noch heute der Fall. Zur stofflichen Nutzung von Biomassen zählt die Herstellung von Papier und Fasern, aber auch die Verwendung von Holz als Werkstoff in verschiedensten Branchen. Auch finden Biomassen Verwendung in der Chemieindustrie bei der Herstellung von sogenannten Plattformchemikalien wie Essigsäure oder Lävulinsäure. Dies kann die große Abhängigkeit dieses Industriezweiges von fossilen Rohstoffen langfristig verringern. Die energetische Nutzung von Biomassen ist noch älter und auch heute in großen Teilen der Welt verbreitet. Hierzu zählt vor allem die Wärmeerzeugung durch die thermische Umsetzung von Holz, welche auch in Industriestaaten wieder verstärkt Anwendung findet, da Holz, meist in Form von Pellets oder Hackschnitzeln, als günstige und CO₂-neutrale Alternative zu Erdöl und Erdgas gilt. Dies ist insofern richtig, da das verwendete Holz während seiner Wachstumsphase CO₂ aus der Luft gebunden hat und nur dieses bei der Verbrennung frei wird. Zu bedenken ist jedoch auch hier die begrenzte Verfügbarkeit aufgrund des langsamen Wachstums dieser Energiepflanzen. Es ist daher wichtig, auch

Biomassen mit geringerer energetischer Wertigkeit nutzbar zu machen, ohne in Konkurrenz zu existierenden Stoffnutzungsströmen, wie in der Herstellung von Nahrungsmitteln, zu kommen. Eine weitere Art der thermischen Nutzung von Biomassen liegt in deren Anwendung als Treibstoff. Hier verwendet man vorzugsweise Öle verschiedener Energiepflanzen wie Raps, Sonnenblumen oder Soja, und teils auch tierische Fette. Nach Aufbereitung können diese in Form von Methylestern in konventionellen Dieselfahrzeugen verwendet werden. Auch möglich ist die Umwandlung zu flüssigen oder gasförmigen Stoffen, wie Bioethanol und Biogas, welche dann als alleiniger Kraftstoff oder in Beimischung in konventionellen Kraftstoff verwendet werden können, beziehungsweise in Gasmotoren Anwendung finden. Gewonnen werden diese Stoffe zumeist aus zucker- und stärkehaltigen Pflanzen. Der Nachteil aber besteht im spezifischen Anbau von Energiepflanzen, welche oft in Flächenkonkurrenz zu Produkten aus der Nahrungsmittelindustrie stehen. Auch die vorwiegend monokulturelle Anbauweise kann zu Problemen führen, wie Schädlingsanfälligkeit aber auch Überdüngung der Böden und damit Gefährdung von Grundwasser. Die Hauptproblematik in Entwicklungs- und Schwellenländern bleibt aber die Konkurrenz zur Herstellung von Nahrungsmitteln.

Da viele Biomassen aufgrund ihrer hohen Feuchte und der daraus resultierenden niedrigen Energiedichte für viele Anwendungen nicht direkt einsetzbar sind, müssen sie in nutzbare Energieträger umgewandelt werden. Für diese Umwandlung gibt es verschiedene Verfahren, welche sowohl vom Einsatz- als auch vom Zielstoff abhängig sind. Ein Beispiel für ein solches, schon lange bekanntes Verfahren ist die Pyrolyse. Abhängig von den Verfahrensparametern können feste, flüssige oder gasförmige Energieträger erhalten werden. Jedoch muss die Biomasse für diesen Prozess trocken sein, was in einer Vorstufe entweder durch Zuführung externer Energie oder durch die teilweise Nutzung der Biomasse erreicht wird. Andere Verfahren umgehen diese Problematik indem sie Wasser als Prozessmedium verwenden. Diese hydrothermalen Verfahren mit Ziel eines Feststoffes laufen bei geringeren Temperaturen (meist 180 – 250 °C) ab, jedoch unter hohem Druck (meist 10 – 40 bar) entsprechend dem Dampfdruck bei Prozesstemperatur. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass das erhaltene Produkt, welches vorzugsweise ein Feststoff ist, nass aus dem Prozess anfällt und abschließend energieaufwendig getrocknet werden muss. Bei deutlich höheren Temperaturen, respektive Drücken können auch flüssige und gasförmige Hauptprodukte erhalten werden. Aufgrund der scharfen Bedingungen ist die Anlagentechnik aufwendig und unterliegt hohen Sicherheitsanforderungen, was zu hohen Investitionskosten führt und den ökonomischen Betrieb des gesamte Verfahren erschwert. Für den großtechnischen Betrieb sind die hohen Drücke und das flüssige Reaktionsmedium auch aus einem weiteren Grund herausfordernd: Die Realisierung eines kontinuierlichen Betriebes bedarf aufwendiger Schleusensysteme, um den Hochdruckbereich vom Austragsbereich zu trennen, wo das Produktgemisch entspannt und abgekühlt wird.

Ein Prozess, der die erwähnten Schwierigkeiten umgeht und gleichzeitig die Vorteile der hydro-thermalen Reaktionsbedingungen nutzt, ist das am Engler-Bunte-Institut des Karlsruher Instituts für Technologie entwickelte Biomass Steam Processing (BSP-Verfahren) (Steinbrück, 2009). Hier werden bei Temperaturen zwischen 250 °C und 400 °C und atmosphärischen Druckbedingungen Biomassen veredelt. Die bevorzugten Verweilzeiten liegen bei 15 min bis 120 min. Das Produkt der Umwandlung ist wie bei jedem Biomasseprozess abhängig von den Eigenschaften des Einsatzstoffes. Kohlenstoff- und Lignin-reiche Biomassen können zu Kohleprodukten umgesetzt werden, welche der Braunkohle ähneln. Aber auch niederkalorische Einsatzstoffe, wie Klärschlamm oder Marktabfälle können im Verfahren umgesetzt werden und ergeben Produkte mit erhöhter Energiedichte und stark verringertem Volumen. Aschearme Produkte können direkt fossile Energieträger substituieren und aschereiche Produkte als Bodenverbesserer oder Zementzuschlagsstoff dienen oder im schlechtesten Falle zu deutlich günstigeren Konditionen entsorgt werden. Neben dem atmosphärischen Prozessdruck ist vor allem der Anfall von trockenem Produkt vorteilhaft, welches im Gegensatz zu klassischen hydrothermalen Verfahren kontinuierlich anfällt und direkt genutzt werden kann. Im Vergleich zur Pyrolyse ist vor allem die Flexibilität der Einsatzstoffe vorteilhaft, da auch feuchte und niederkalorische Stoffe verwendet werden können. Diese sind zumeist Rest- und Abfallstoffe, die in keinerlei Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion oder anderen energetischen Verfahren stehen und im Regelfall kostenintensiv entsorgt werden müssen. Ein weiterer Vorteil gegenüber den genannten Verfahren sind auch die kurzen Verweilzeiten.

Die BSP-Technologie wird in dieser Arbeit für einen weiten Bereich der Einsatzstoffe und Reaktionsparameter untersucht. Einen Schritt zur Kommerzialisierung stellt in diesem Kontext ein Scale-up der vorhandenen, in einer Vorgängerarbeit untersuchten (Steinbrück, 2009) Technikumsanlage dar. Zu diesem Zweck werden im Rahmen dieser Arbeit eine große Anzahl an Einsatzstoffen auf ihre Eignung hin untersucht und geeignete Versuchsparameter (Temperatur, Verweilzeit) ermittelt. Mit diesen Daten wird im Anschluss eine vergrößerte Versuchsanlage geplant, aufgebaut und in Betrieb genommen. Die Pilotanlage soll eine Vorstufe für eine kommerziell einsetzbare Karbonisierungsanlage darstellen.

Bei der Untersuchung des Verfahrens werden alle Produktphasen untersucht, wobei der Fokus auf dem Feststoffprodukt liegt. Eine Erhöhung der Ausbeute und eine Verbesserung der Produktqualität in Bezug auf seine Brennstoffeigenschaften soll erreicht werden. Durch die Analyse der Nebenprodukte soll ein energetisch möglichst optimales Verfahrenskonzept aus der Pilotanlage ableitbar sein. In parallel laufenden Forschungsarbeiten wird weiterhin der Reaktionsmechanismus des BSP-Verfahrens untersucht und mit den bei der hydrothermalen Karbonisierung ablaufenden Prozessen verglichen (Genova-Stoeva, 2017).

2 Grundlagen

2.1 Biomassen

2.1.1 Aufbau

Als Biomasse bezeichnet man sämtliche organische Stoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs. Dazu zählen sowohl Nutzpflanzen wie Getreide-, Stärke-, Öl- und Zuckerpflanzen oder forstwirtschaftlich erzeugtes Holz als auch Stoffe, die bei deren Verarbeitung und Umsetzung entstehen wie zum Beispiel Stroh, Gülle und Sägespäne. Pflanzenbasierte Biomassen variieren stark in ihren chemischen Zusammensetzungen, bestehen jedoch vor allem aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und einigen anorganischen Bestandteilen. Aus diesen Elementen sind die Makromoleküle Zellulose, Hemizellulose und Lignin aufgebaut, die das chemische Gerüst der pflanzlichen Biomassen bilden. Die Trockenmasse pflanzlicher Biomasse besteht je nach Art und Herkunft aus 37 – 50 % Zellulose, 21 – 29 % Hemizellulosen, 15 – 30 % Lignin, 1 – 6 % Asche und geringen Anteilen an Proteinen, Fetten und Ölen (Kaltschmitt & Hartmann, 2009; Müller-Hagedorn, Bockhorn, Krebs, & Müller, 2002). Zellulose, Hemizellulosen und Lignin sind in der Pflanzenstruktur dreidimensional miteinander über Wasserstoff- und Etherbrücken verknüpft (Brodzinski, 2006; Weiler & Nover, 2008). Die Aufnahme der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt über die Photosynthese aus Wasser und CO₂ unter Sonnenlicht, wodurch die Pflanze ihre organischen Bestandteile aus CO₂ und H₂O synthetisiert. Daher kann pflanzliche Biomasse durchaus als natürlicher Speicher von Sonnenenergie gesehen werden.

2.1.1.1 Zellulose

Den größten Anteil der pflanzlichen Grundmasse stellt die Zellulose, welche aus Ketten von β -1,4-glykosidisch verknüpften Glukopyranose-Einheiten besteht. Formal betrachtet ist der Grundbaustein der Zellulose das Disaccharid Zellobiose, welches aus zwei β -1,4-glykosidisch verknüpften D-Glukosemolekülen besteht (siehe Abbildung 1). 30 bis 80 dieser Glukopyranose-Einheiten lagern sich zu einem Zellulosestrang zusammen, welcher durch intramolekulare Wasserstoffbrücken eine hohe Festigkeit erreicht. Durch diese wird auch eine lineare Ausrichtung erreicht, da die freie Drehbarkeit verhindert wird. Eine dreidimensionale Struktur bewirken dahingegen die intermolekularen Wasserstoffbrücken, welche die einzelnen Stränge miteinander verbinden (Schlegel, 1992).

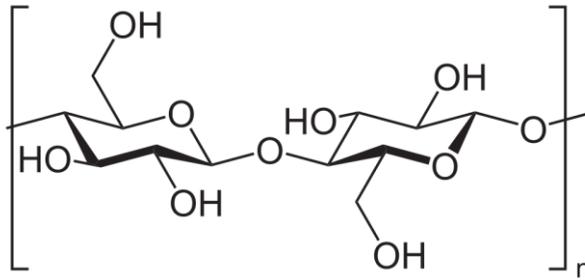


Abbildung 1: Zellobiose-Einheit

2.1.1.2 Hemizellulosen

Hemizellulosen bilden den zweitgrößten Anteil der Biomassen und finden sich in der Zellwand pflanzlicher Zellen als Stütz- und Gerüststoffe wieder. Als Bausteine findet man Pentosen, wie D-Xylose und L-Arabinose, und Hexosen, wie D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose, sowie Uronsäuren. Hemizellulosen bilden kürzere Ketten als Zellulose aus und sind im Gegensatz zu dieser stark verzweigt. Aufgrund ihrer heterogenen Struktur sind sie thermisch weniger stabil und lassen sich leichter hydrolysieren (Fengel & Wegener, 1989).

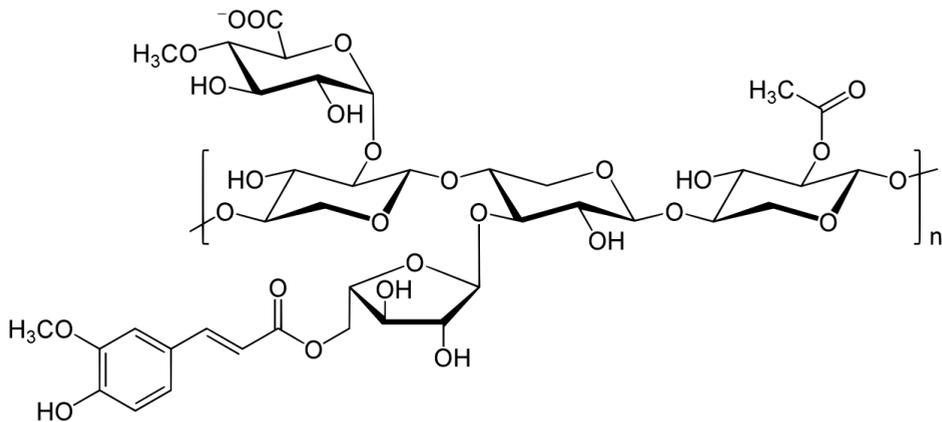


Abbildung 2: Exemplarische Strukturformel der Hemizellulose, nach (Li & Chen, 2008)

2.1.1.3 Lignin

Im Gegensatz zu Zellulose und Hemizellulosen besitzt Lignin keine definierte Struktur. Das liegt an der Bildung des Lignins, bei der die Monomere, verschiedene Phenylpropan-Derivate, enzymatisch in Radikale überführt werden und untereinander oder mit anderen

Zellwandkomponenten unter Bildung kovalenter Bindungen reagieren. Das entstehende Polymer ist aufgrund dieses unregelmäßigen Aufbaus außerordentlich stabil, auch gegenüber Schädlingen (Behrendt, 2016). Abhängig von den aufbauenden Monomeren (siehe Abbildung 3) unterscheidet sich die Zusammensetzung von Lignin. Dies ist auf deren Methoxygruppen-Gehalt zurückzuführen und führt zu verschiedenartigen Bindungen wie Alkyl-Aryl-Ether-Bindungen oder Alkyl-Aryl-C-C-Bindungen. Somit gibt es für Lignin keine einheitliche Summenformel und Struktur, es ist lediglich möglich ein Konstitutionschema anzugeben (siehe Abbildung 4).

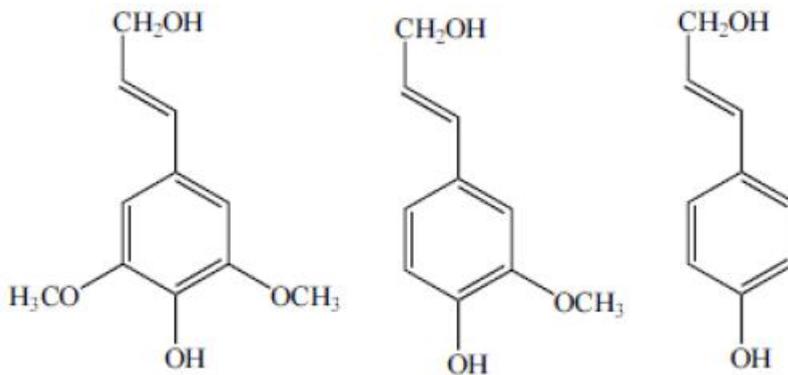


Abbildung 3: Strukturformeln der drei Grundmonomere des Lignins, Sinapylalkohol, Coniferylalkohol und Cumarylalkohol (von links nach rechts)

Innerhalb der Holzstruktur bildet das Lignin eine Matrix, in welche Zellulosestränge eingebettet sind, und so zu der sogenannten Lignozellulose führt. In der Pflanze ist Lignin ein Endprodukt des Stoffwechsels, welches direkt am benötigten Ort gebildet werden kann.

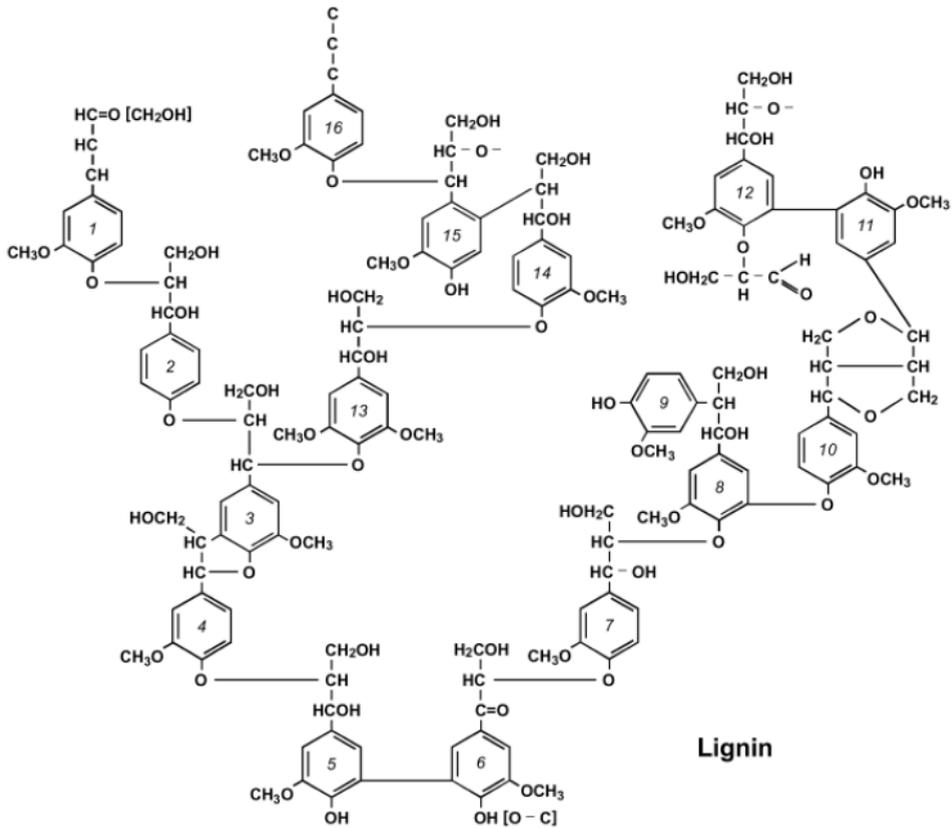


Abbildung 4: Exemplarische Darstellung eines Fichtenholzlignins (Adler, 1977)

2.1.2 Vorkommen, Mengen, Verbreitung

Der Rohstoff pflanzliche Biomasse ist äußerst vielfältig in seinem Auftreten und seinen Eigenschaften, wodurch die Charakterisierung als ein Rohstoff schwer möglich ist. Zu den Vertretern gehören Anbaubiomassen, wie zum Beispiel Holz aus der Forstwirtschaft, Energiepflanzen wie Stärke-, Öl-, Zucker-, Futterpflanzen, Gräser, schnellwachsende holzartige Gewächse und auch Algen. Des Weiteren gehören Nebenprodukte bei der Verarbeitung der genannten Stoffe wie zum Beispiel Sägespäne, Restholz und Ernteabfälle zu den betrachteten Ressourcen und auch organische Siedlungsabfälle und Landschaftspflegegut. Weltweit spielt Biomasse eine immer größere Rolle. Nach Kohle, Öl und Erdgas ist sie der viertgrößte Energieträger und wird in absehbarer Zeit immer wichtiger werden. Neben der Endlichkeit der fossilen Ressourcen sprechen auch noch weitere Punkte für Biomassen, da sie bei richtiger Bewirtschaftung ein erneuerbarer Rohstoff ist. Somit ist sie klimaneutral

und verringert die Treibhausgasemissionen. Auch andere Schadstoffe wie NO_x und SO_x können je nach ersetzttem fossilen Brennstoff reduziert werden. Durch die weltweite Verbreitung ist Biomasse schon heute ein wichtiger Rohstoff als Brennstoff oder für die Erzeugung von Chemikalien (Demirbas, 2009).

Auch in Deutschland spielen Biomassen eine große und wachsende Rolle (Agentur für Erneuerbare Energien, 2011) und sind für mehr als die Hälfte des Klimaschutz-Beitrages der erneuerbaren Energien verantwortlich. Gerade regional kann Biomasse sehr gut genutzt werden, um Energie- und Stoffkreisläufe zu schließen, und sorgt damit für eine größere Unabhängigkeit in der Energieversorgung und fördert Arbeitsplätze vor Ort. Aktuell decken Biomassen 6,1 % des Bruttostromverbrauchs, 10,1 % des Wärmeverbrauchs und 5,5 % des Kraftstoffverbrauchs. Gerade im Bereich der Wärme- und Kraftstoffversorgung nehmen die Biomassen eine Sonderstellung unter den erneuerbaren Energieträgern ein, da sie fast die einzige erneuerbare Energiequelle in diesen Sektoren sind. Auch bei Einrechnung der Stromversorgung stammen noch ca. zwei Drittel des Anteils der erneuerbaren Energien aus Biomasse.

Die in Deutschland genutzten Biomassen kann man in drei Kategorien einteilen – Energiepflanzen, Energieholz und Reststoffe. In allen drei Sektoren gibt es große, teils unerschlossene Nutzungspotentiale. Zu den Energiepflanzen gehören verschiedene Getreide, Zuckerrüben, Mais, Gras, Sonnenblumen, Raps und Hölzer aus Kurzumtriebsplantagen. Dabei können diese Erzeugnisse sowohl zur Produktion von Biokraftstoffen wie Biomethan, Bioethanol, Biodiesel und Pflanzenöl genutzt werden als auch zur direkten Verstromung oder Wärmeerzeugung. Hier steht die gewerbliche Nutzung der Rohstoffe im Vordergrund, wobei sich gerade Hölzer aus Kurzumtriebsplantagen auch gut als Bioenergieträger beim Endverbraucher eignen. Das technische Brennstoffpotential von Energiepflanzen im Jahr 2020 wird auf 521.500 TJ geschätzt (Deutsches Biomasseforschungszentrum, 2010), wobei vor allem der Norden und Nord-Osten Deutschland prädestiniert scheint. Auch Energieholz besitzt ein großes, technisches Brennstoffpotential von insgesamt 685.000 TJ, wobei es aber mit anderen Nutzungsarten von Holz in Konkurrenz steht, wie zum Beispiel dem Möbelbau oder der Papierherstellung. Man kann Energiehölzer grob in die zwei Kategorien forstwirtschaftliche Biomasse und Industrieholz einteilen. Zu den forstwirtschaftlichen Produkten zählen geschlagene Rohhölzer, dabei anfallendes Waldrestholz und Landschaftspflegeholz. Industrieresthölzer sind Abfallprodukte der Holzverarbeitenden Industrie, wie Sägespäne/-mehl, Rinde und auch Altholz, wie es im Bausektor anfällt, und Verpackungen oder Altmöbel. Genutzt werden diese Stoffe vor allem thermisch zur Wärme- und Stromerzeugung als Holzhackschnitzel/-pellets/-briketts oder Scheit- und Schredderholz. Bei allen Arten von Energieholz sind jedoch große regionale Unterschiede festzustellen. Das gilt auch für die dritte Kategorie Reststoffe, gerade Stroh, welches selbstverständlich nur in Regionen mit intensivem Getreideanbau anfällt, und tierische Exkrememente. Bio- und Grünabfälle weisen eine geringere regionale Abhängigkeit auf, wobei tendenziell ein

höheres Aufkommen in stark besiedelten Regionen zu beobachten ist. Bio- und Grünabfälle haben jedoch das kleinste, technische Brennstoffpotential von 22.500 TJ, laut Voraussage für 2020. Ein Großteil der Reststoffe wird zuerst in den Bioenergieträger Biogas überführt, bevor sie weiter zur Strom-, Wärme- und Kraftstoffproduktion verwendet werden. Ein Teil wird direkt auch thermisch verwendet bzw. entsorgt. Weitere Reststoffe sind Klärschlämme und Hausabfälle oder auch Altfette. Auch diese werden teils direkt oder über die Zwischenstufe Klär- bzw. Deponiegas thermisch umgesetzt oder stofflich weitergenutzt. Das gesamte, technische Brennstoffpotential der Reststoffe wird auf 213.300 TJ im Jahr 2020 geschätzt (Deutsches Biomasseforschungszentrum, 2010).

Es kann also festgehalten werden, dass Biomassen in den unterschiedlichsten Formen und Mengen überall verteilt auf der Welt vorhanden sind. Aufgrund der Unterschiedlichkeit in ihren Eigenschaften gibt es für die Nutzung der Potentiale kein allgemeingültiges Verfahren und jede Biomasse muss gesondert betrachtet und ihre Nutzung an die regionalen Gegebenheiten angepasst werden.

2.1.3 Thermischer Abbau, Mechanismus

Biomassen wie zum Beispiel Stroh und Holz werden häufig thermisch verwertet. Die Nutzung von Biomassen als Energiequelle zur Wärmeerzeugung zum Beispiel zum Heizen oder Kochen ist schon seit der frühen Menschheitsgeschichte bekannt. Die heute meistverbreitete thermische Energieumwandlungsform von trockenen Biomassen ist die direkte Verbrennung unter Erzeugung von Dampf, der mittels Dampfturbine und zur Gewinnung elektrischer Energie genutzt wird. Bei der direkten Verbrennung wird der Brennstoff mithilfe von (Luft-)Sauerstoff oxidiert, wobei nutzbare Energie frei wird. Aus kohlenstoffbasierten Brennstoffen entstehen so vor allem Wasser, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid, welches bevorzugt weiter zu CO_2 oxidiert wird. Anorganische Bestandteile bleiben in Form von oxydischen Aschen zurück.

Manche Biomassen eignen sich jedoch nicht für diesen Prozessweg, da sie hohe Feuchtegehalte aufweisen oder ein hoher Asche- und geringer Kohlenstoffanteil die Weiterverarbeitung stören. Auch kann es erwünscht sein, dass eine zur direkten Verbrennung geeignete Biomasse zuerst in einen anderen Energieträger überführt wird, um die Lagerbarkeit und Transportierbarkeit zu verbessern. In diesen Fällen spricht man von einer Veredelung des Einsatzstoffes. Dafür gibt es verschiedene Prozesse, die bei unterschiedlichen Bedingungen zu unterschiedlichen Produkten führen.

Ein Beispiel ist die thermische Vergasung, die das Ziel hat, die Ausgangsbiomasse in einer sauerstoffarmen Umgebung vollständig in gasförmige Energieträger wie Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder Methan zu überführen. Der verbleibende Feststoff wird durch gezielte

Zugabe von sauerstoffhaltigen Oxidationsmitteln in CO umgewandelt. Auch hier verbleibt die Asche im Feststoff und muss aus dem Prozess entfernt werden, um diesen nicht negativ zu beeinflussen. Das Gleiche gilt für entstehende Teere.

Bei der Pyrolyse wird hingegen unter Sauerstoffabschluss gearbeitet und je nach gewählten Bedingungen werden feste, flüssige oder gasförmige Produkte erhalten. Vor allem die Reaktionsdauer und der Aufheizvorgang spielen dabei eine entscheidende Rolle. Je höher die Temperaturen und je länger die Verweilzeiten gewählt werden, umso höher ist die Ausbeute an gasförmigen Stoffen. Eine hohe Aufheizrate bei kurzer Verweilzeit in der sogenannten Flash-Pyrolyse bei höheren Temperaturen bis ca. 500 °C führt vorwiegend zu flüssigen Pyrolyseölen. Bei Temperaturen bis 400 °C entstehen bei langen Verweilzeiten feste Energieträger, bei denen durch den Prozess der Sauerstoffgehalt gesenkt und der Kohlenstoffgehalt erhöht ist.

Um das richtige Verfahren für die zu behandelnde Rohmasse auswählen zu können, müssen die Mechanismen des Abbaus der organischen Strukturen in der Biomasse bekannt sein.

2.1.3.1 Abbau Zellulose

Der Abbau von Zellulose unter Ausschluss von Sauerstoff wurde zuerst von Shafizadeh untersucht (Shafizadeh, 1982). In einem ersten Reaktionsschritt bei 150 – 190 °C wird durch die Spaltung glykosidischer Bindungen aktivierte Zellulose gebildet, welche einen geringeren Polymerisationsgrad aufweist. Diese aktive Zellulose wird in zwei miteinander konkurrierenden Reaktionen weiter abgebaut. Eine langsame Reaktion bildet Kohle und Permanentgase wohingegen die Hauptreaktion das teerhaltige Pyrolysat bildet, welches Levoglucosan und andere monomere und oligomere Anhydrozucker enthält. Hierbei werden die glykosidischen Verbindungen der Zellulose intramolekular durch freie Hydroxylgruppen substituiert. Mit steigenden Temperaturen über 300 °C dominiert die Reaktion zu Pyrolysat immer mehr über die Bildung von Feststoff. Kondensierbare Zwischenprodukte können in sekundären Dehydratisierungsreaktionen zu Furanen, Pyranen oder anderen Zuckern weiterreagieren, welche an der sekundären Feststoffbildung teilhaben. Die Fragmentierung der Zucker führt zur Bildung von verschiedensten Carbonyl- und Alken-Produkten sowie zu Wasser, CO, CO₂ und Kohle. Die Produktzusammensetzung der Zellulose-Pyrolyse ist sehr stark abhängig von den Pyrolyseparametern. Bei geringen Temperaturen unter 300 °C wird die Bildung von Kohle und gasförmigen Produkten bevorzugt, wohingegen höhere Temperaturen (300 – 500 °C) vermehrt zu Pyrolysaten führen, welche Anhydrozucker, Oligosaccharide und Dehydratisierungsprodukte von Pyranen und Furanen beinhalten. Aus einer weiteren Temperaturerhöhung resultieren vorwiegend gasförmige Produkte. Niedrige Drücke (Vakuum) führen zu größeren Anteilen an Flüssigphase, da die Produkte der Primärreaktionen abgezogen werden und nicht weiterreagieren kön-

nen. Bei hohen Aufheizraten und kurzen Verweilzeiten, also der sogenannten Flash-Pyrolyse, laufen verschiedenste Reaktionen wie Bindungsspaltungen, Dehydratation, Disproportionierung, Decarboxylierung und Decarbonylierung ab, welche zu niedermolekularen Gasen und Flüssigkeiten führen. Diese Produkte bilden sich aus Sekundärreaktionen der Pyrolysate und aus Reaktionen von Feststoff mit Wasser und Kohlenstoffdioxid.

Das Abbauschema von Shafizadeh wurde von Piskorz (Piskorz, Radlein, & Scott, 1989) und später Banyasz (Banyasz J. L., Li, Lyons-Hart, & Shafer, 2001; Banyasz J. L., Li, Lyons-Hart, & Shafer, 2001) weiterentwickelt. Dabei wird von der direkten Bildung von Fragmentierungsprodukten und niedermolekularen Komponenten aus aktivierter Zellulose ausgegangen. Im ersten Schritt konkurriert die Bildung der aktivierten Zellulose mit der Bildung von Kohle und Permanentgasen. Nachdem der Polymerisationsgrad der Zellulose deutlich gesenkt wurde, konkurrieren Bildung von Hydroxyacetaldehyden durch Ring-Fragmentierung mit der Depolymerisation durch Transglycosylierung zu Levoglucosan und anderen Zuckern. Banyasz präziserte die Beschreibung des Abbaus von aktivierter Zellulose in Levoglucosan und ein Intermediat aus niedermolekularen Komponenten, welches seinerseits zu Formaldehyd und Kohlenmonoxid abbaut, bzw. Hydroxyacetaldehyd bildet. Höhere Temperaturen führen bevorzugt zu Levoglucosan, wobei die Zugabe von anorganischen Katalysatoren einen deutlich größeren Einfluss hat. Kalium, Natrium und Calcium katalysieren den Abbauprozess und bevorzugen Inkohlungsreaktionen, wodurch die Kohleausbeute erhöht wird (Di Blasi, 2008).

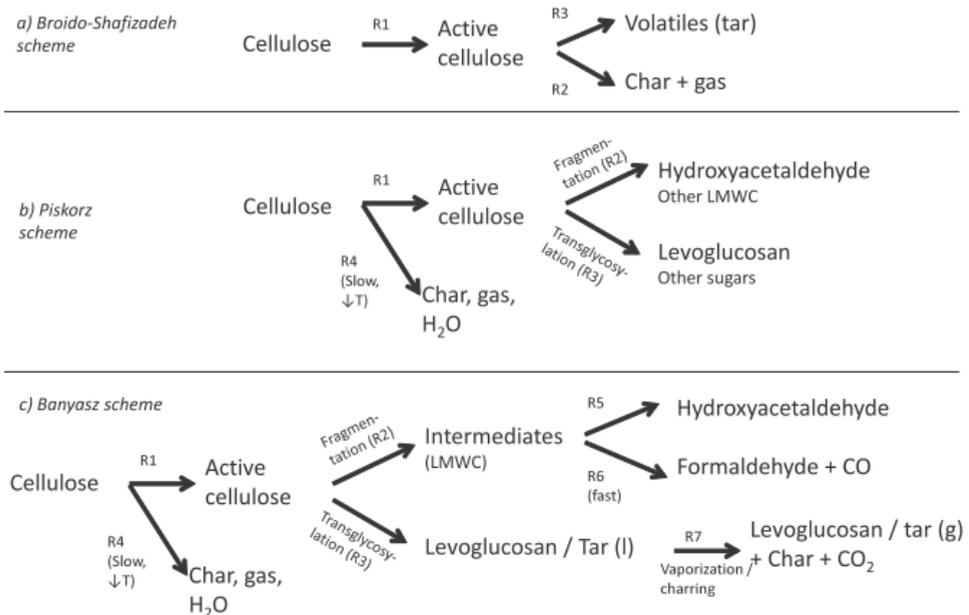


Abbildung 5: Pyrolyse-Abbaupfade von Zellulose (Anca-Couce, 2016)

Levoglucosan kann weiterhin verdampfen und anschließend verkohlen, wodurch Feststoff und Kohlenstoffdioxid gebildet werden. Eine längere Aufenthaltszeit der Pyrolysate bei Kohle bildenden Bedingungen erhöht die Kohleausbeute und ist somit eine Steuerungsgröße für die Ausbeute an flüssigen, bzw. festen Produkten (Milosavljevic, Oja, & Suuberg, 1996).

Neuere Forschungen bezweifeln die direkte Bildung von Kohle aus Zellulose und sehen Feststoffe als Sekundärprodukte der Pyrolyse (Lin, Cho, Tompsett, Westmoreland, & Huber, 2009). Die Verkohlungsreaktion geht demnach einher mit der Bildung von Wasser, Kohlenstoffdioxid und flüssigen PAHs. Vorteilhaft für die Entstehung von Kohle sind niedrige Temperaturen, längere Verweilzeiten der volatilen Intermediate und Druck, sowie die Anwesenheit von anorganischen Bestandteilen.

2.1.3.2 Abbau Hemizellulose

Ähnlich wie bei der Zellulose konkurrieren die Bildung von Zuckern wie Xylosen mit der Bildung von Fragmentierungsprodukten. Genauso führt die Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen zu größeren Kohle- und Kohlenstoffdioxidausbeuten (Patwardhan, Brown, & Shanks, 2011). Hauptprodukt des Abbaus des Xylans, welches die kommerzielle Hemizellulose ist, sind Essigsäure, Furfural, 1-Hydroxy-2-propanon, Kohlenstoffdioxid,

Kohlenstoffmonoxid und Wasser. Essigsäure wird bei niedrigen Temperaturen produziert und resultiert aus der Dissoziation von O-Alkylgruppen vom Hauptstrang. Auch HMF kann gefunden werden, wenn die zugrundeliegende Hemizellulose reich an Hexosen ist. Aufgrund der Ähnlichkeit zur Zellulose wird für die Zuckerbildung ein konzertierter Mechanismus und für die Fragmentierungsreaktionen ein heterolytischer Mechanismus angenommen.

2.1.3.3 Abbau Lignin

Der thermische Abbau von Lignin verläuft über mehrere Stufen und in einem weiten Temperaturbereich. Bei 160 – 190 °C findet eine Erweichung des Lignins statt, bei circa 200 °C beginnt die Dehydratisierung. Im Bereich von 150 – 300 °C werden α - und β -Aryl- und Alkyletherbindungen gespalten, im weiteren Verlauf dann aliphatische Seitenketten. Die Abspaltung von Methoxygruppen findet bei 310 – 340 °C und die von C-C-Bindungen bei 370 – 400 °C statt (Zhou, Pecha, van Kuppevelt, McDonald, & Garcia-Perez, 2014). Hauptprodukte der Ligninpyrolyse sind Phenole, Wasser, Carbonyle, Alkohole und Permanentgase, wie CO, CO₂ und CH₄. Gerade CH₄ und Methanol werden aufgrund der Spaltungen von Methoxygruppen in größeren Mengen produziert (Jakab, Faix, Till, & Székely, 1995).

Für den Abbau gibt es verschiedene Modelle. Bei Klein und Virk (Klein & Virk, 2008) wird Lignin als die Summe aller einzelnen aromatischen Komponenten mit zwei Merkmalen gesehen. Zum einen die Propanoid-Seitenkette, welche die aromatischen Ringe verknüpft und zum anderen die Art des Substituenten am aromatischen Ring. Im Prozess bleiben die aromatischen Ringe unverändert, nur die Substituenten führen zu den flüssigen und gasförmigen Produkten. Das verbleibende Gerüst aus verknüpften aromatischen Ringen bildet die Kohle. Faravelli schlägt ein Modell mit drei Komponenten vor mit LIG-C als einer kohlenstoffreichen, LIG-O, einer sauerstoffreichen und LIG-H, einer wasserstoffreichen Komponente. In einem vierstufigen Mechanismus werden Radikale gebildet und pflanzen sich fort. In einer geschmolzenen Phase und Kondensation wird die Fortpflanzung abgebrochen und es bilden sich polyaromatische Kohlenwasserstoffe, welche größer werden und sich verknüpfen und dabei Kohle bilden (Faravelli, Frassoldati, Migliavacca, & Ranzi, 2010). In beiden Modellen wird jedoch die Bildung und Reaktion von flüssigen Intermediaten außer Acht gelassen, wie auch deren sekundäre Reaktionen. Zhou et.al. (Zhou, Pecha, van Kuppevelt, McDonald, & Garcia-Perez, 2014) schlägt einen Mechanismus vor, bei dem Lignin in ein flüssiges Intermediat übergeht und anschließend in der Primärreaktion zu pyrolytischem Lignin, Kohle und Gasen, bzw. leicht kondensierbaren Spezies (Wasser, Carbonyle, Alkohole) reagiert (siehe Abbildung 6).

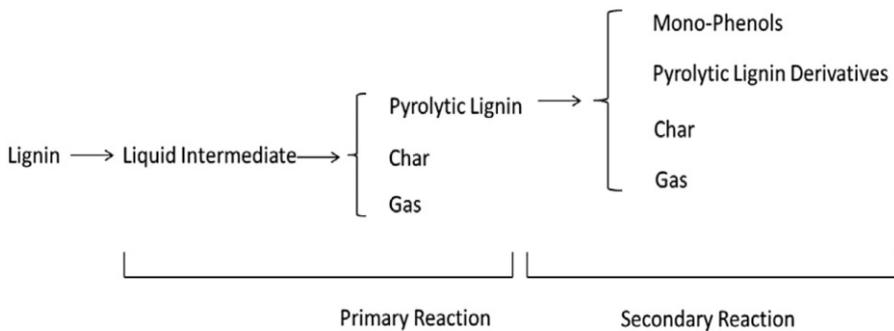


Abbildung 6: Abbaupfade von Lignin nach (Zhou, Pecha, van Kuppevelt, McDonald, & Garcia-Perez, 2014)

Pyrolytisches Lignin besteht nicht nur aus Monomeren, sondern aus einer Vielzahl von Oligomeren, wobei die Struktur der des originalen Lignins ähnelt. In der Sekundärreaktion entstehen aus dem pyrolytischen Lignin phenolische Monomere und Oligomere, Gase und Kohle. Die Kohlebildung findet auch schon im ersten Schritt statt, jedoch geht man davon aus, dass Kohle hauptsächlich ein sekundäres Produkt ist. Während Teere aus dem ersten Reaktionsschritt den Grundbausteinen des Lignins ähneln (Guajakol, Syringol), bilden sich bei den sekundären Reaktionen andere Produkte, wie Phenole, Catechole, Pyrogallole, Cresole oder Xylenole. Aus diesen wiederum können tertiäre Teere entstehen, wie leichtflüchtige (BTX) und polyaromatische (PAK) Kohlenwasserstoffe (Zobel & Anca-Couce, 2013; Asmadi, Kawamoto, & Saka, 2011; Nowakowska, Herbinet, Dafour, & Glaude, 2014). Die polyaromatischen Kohlenwasserstoffe, welche vor allem aus Lignin entstehen, wachsen bei sekundären Reaktionen an und sind verknüpft mit der exothermen Verkohlungsreaktion, wie sie auch bei Zellulose und Hemizellulosen vorkommt.

Der Biomasseabbau hängt also von verschiedenen Betriebsparametern ab. Die Temperatur spielt die mit Abstand größte Rolle, aber auch Aufheizraten und Verweilzeiten sowie Prozessdruck haben Einfluss. Bei geringen Temperaturen unter 200 °C wird die Biomasse vor allem getrocknet und nur wenige Abbaureaktionen finden statt. Bei steigenden Temperaturen bis 250 °C wird zuerst die Hemizellulose zu festen und flüssigen Produkten abgebaut, wobei sich die Tendenz zu flüssigen Produkten bei weiter steigenden Temperaturen verstärkt. Im gleichen Temperaturfenster beginnt auch der Zelluloseabbau, der sich bis zu Temperaturen von 350 °C beschleunigt. Die Hemizellulose ist bei dieser Temperatur vollständig umgesetzt und die Bildung flüssiger und gasförmiger Reaktionsprodukte verstärkt sich. Die schon bei circa 300 °C beginnende Ligninzerersetzung verstärkt sich ebenso bei steigender Prozessstemperatur. Steigende Temperaturen führen allgemein zur verstärkten

Bildung von flüssigen und gasförmigen Produkten. Bei längeren Reaktionszeiten und langsameren Aufheizraten kommt es zudem zu Sekundärreaktionen, welche Kohle, Permanentgase und Teere aus flüssigen Zwischenprodukten bilden.

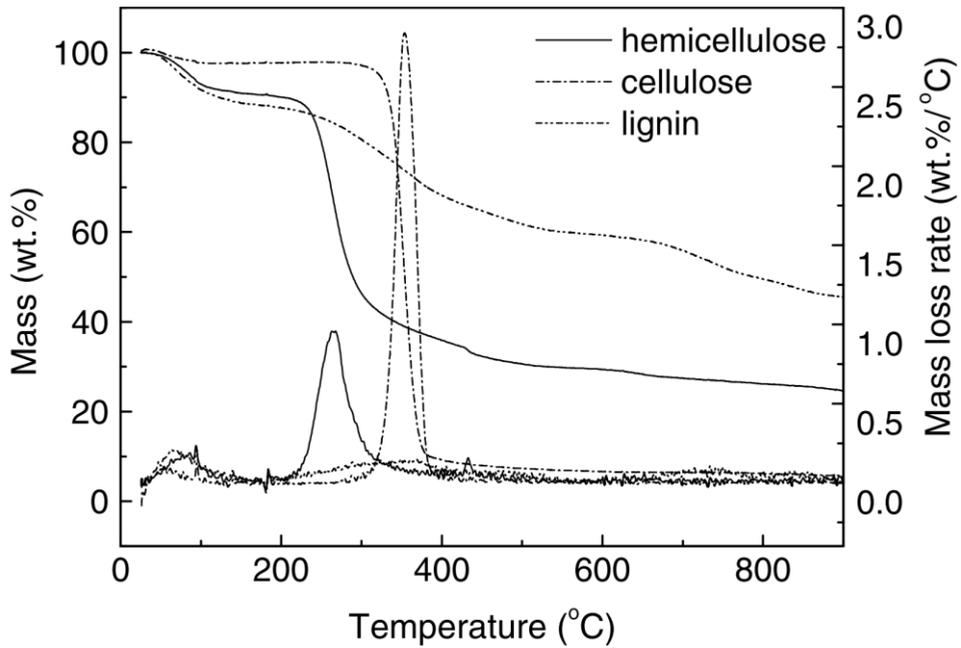


Abbildung 7: Thermogramm von Hemizellulose, Zellulose und Lignin (Yang, Yan, Chen, Lee, & Zheng, 2007)

2.2 Verfahren zur Umwandlung von Biomasse

2.2.1 Übersicht

Für die Nutzung von Biomassen gibt es verschiedenste Verwertungsstrategien, abhängig von Art und Aufkommen der Stoffe, aber auch von Verwendung in weiterführenden Prozessen. In den nachfolgenden Abschnitten einzelne Verfahrensstrategien kurz beschrieben. Weiterführende Informationen und aktuelle Forschungsfortschritte können in Übersichtspublikationen zu Biogas (Khan, et al., 2017), pyrolytischer Umsetzung (Dhyani & Bhaskar, 2017; Kan, Strezov, & Evans, 2016) und hydrothormaler Verflüssigung (Gollakota, Kishore, & Gu, 2018) gefunden werden.

2.2.1.1 Biologischer Abbau

Bei der Kompostierung werden vor allem pflanzliche, ligninarme Reststoffe, wie Bioabfälle oder Landschaftspflegegut mit Hilfe von Mikroorganismen und im Boden lebenden Kleintieren, wie Schnecken und Käfern, abgebaut. Die im Rohstoff vorhandene Zellulose wird durch Mikroorganismen enzymatisch zersetzt und in kleinere, niedermolekulare Stoffe und weiter zu CO₂ und H₂O umgewandelt. Wichtig bei diesem Verfahren ist die Belüftung, also Sauerstoffzufuhr, die Temperatur, welche bis über 70 °C betragen kann und der Wassergehalt damit die Organismen effektiv arbeiten können. Das Produkt dieses Verfahrens kann als Bodenverbesserer eingesetzt werden und teils den Einsatz von Dünger ersetzen.

Ein weiteres biologisches Verwertungsverfahren ist die Fermentation von vor allem wasserhaltigen Biomassen. Dabei unterscheidet man zwischen Verfahren unter Luftabschluss (anaerob) und unter Luftatmosphäre (aerob). Bei der anaeroben Fermentation bauen Mikroorganismen organisches Material bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 65 °C ab. Das entstehende Biogas besteht zu 50 – 75 Vol.-% aus Methan und 25 – 45 Vol.-% aus Kohlenstoffdioxid, sowie Wasserdampf und diversen Spurengasen (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V., 2016; Kaltschmitt & Hartmann, 2009). Dieses Biogas kann sowohl zur Wärme- und Stromerzeugung genutzt werden.

Auch die alkoholische Gärung zählt zu den anaeroben, biologischen Verfahren. Hierbei werden aus zucker-, stärke- und zellulosehaltigen pflanzlichen Stoffen Ethanol gewonnen, welcher dann als Energieträger oder chemischer Grundstoff verwendet werden kann. Die Einsatzstoffe werden bei ca. 60 °C enzymatisch zu Zucker umgewandelt und anschließend mit Hilfe von Hefepilzen innerhalb von 3 bis 4 Tagen zu Ethanol vergoren, wobei als Nebenprodukt Kohlenstoffdioxid entsteht. Zur Nutzung muss der Bioethanol technisch aufgereinigt werden (Pinattil & Soares, 2005).

Im Gegensatz zu den biologischen Verfahren, bei welchen Mikroorganismen für den Abbau der Biomasse sorgen, sind die thermischen Verfahren vor allem bestimmt durch Energiezuführung, also die Prozesstemperatur. Zu den thermischen Umwandlungen gehören die in den folgenden Abschnitten behandelte Karbonisierung, die Verflüssigung und die Vergasung.

2.2.1.2 Vergasung

Die Vergasung von Biomassen kann sowohl bei pyrolytischen als auch bei hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden. Bei der pyrolytischen Vergasung haben verschiedene Reaktionsparameter Einfluss auf die Produktbildung. Ab ca. 500 °C beginnt die verstärkte Gasbildung bei pyrolytischen Bedingungen unter Sauerstoffausschluss aus zuvor gebildeten größeren, organischen Molekülen. Diese Art der Vergasung ist also eine Sekundärreaktion, wobei vor allem Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Methan, Ethan, Ethylen und Wasser gebildet wird (Radlein, Piskorz, & Scott, 1991). CO₂ und CO entstehen vor allem durch den Abbau von Carbonyl- und Carboxylgruppen (Strezow, Evans, & Hayman, 2008). Leichtere Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich CH₄, bilden sich beim Abbau von Methoxy- und Methylene-Gruppen und bei der Sekundärreaktion von sauerstoffreichen Verbindungen. Bei hohen Temperaturen bildet sich Wasserstoff aus sekundären Abbaureaktionen und bei der Reformierung von aromatischen C=C und C-H Bindungen (Liu, Wang, Zheng, Luo, & Cen, 2008; Uddin, Daud, & Abbas, 2014).

Ein weiteres Verfahren zur Umsetzung von Biomassen zu bevorzugt gasförmigen Produkten ist die hydrothermale Vergasung. Diese wird in Wasser als Medium durchgeführt, sodass auch feuchte und nasse Biomassen eingesetzt werden können. Bevorzugt wird diese Art der Umwandlung in nah- oder überkritischem Wasser ($T_c = 374 \text{ °C}$; $p_c = 221 \text{ bar}$) durchgeführt, wodurch die Anzahl der stabilisierenden Wasserstoffbrücken der Zellulose stark abnimmt, welche so einfacher fragmentiert. Die Dichte und Viskosität von Wasser verringert sich stark und damit auch die Permittivität, was zu einer verringerten Löslichkeit für Salze führt. Die Löslichkeit für organische Substanzen und Permanentgase hingegen nimmt zu höheren Temperaturen und Drücken hin zu. Neben den Zielprodukten Methan – bei niedrigen Temperaturen – und Wasserstoff – bei höheren Temperaturen – wird vor allem Kohlenstoffdioxid gebildet. Das CO₂ kann in einer anschließenden Druckwasserwäsche entfernt werden. Bei diesen Bedingungen wird die Bildung von Kohlenmonoxid und festen Produkten, wie Teeren und Koks, fast vollständig unterdrückt (Boukis, Diem, Galla, & Dinjus, 2003; Kruse A., Supercritical water gasification, 2008).

2.2.1.3 Verflüssigung

Auch für die Verflüssigung von Biomassen gibt es verschiedene Strategien. Bei der pyrolytischen Verflüssigung unterscheidet man zwischen langsamer und schneller Verfahrensweise. Bei der schnellen Pyrolyse, Flash-Pyrolyse, werden Biomassepartikel sehr schnell

(> 1000 °C/s) auf Temperaturen über 450 °C aufgeheizt. Dabei ist darauf zu achten, dass Pyrolyseprodukte sich nur kurz – unter einer Sekunde – in der heißen Reaktionszone aufhalten und flüssige Produkte effektiv ausgeführt und abgekühlt werden, um eine Weiterreaktion und Teerbildung zu verhindern (Scott & Piskorz, 1982; Scholz, Beckmann, & Schulenburg, 2001). Eine Verflüssigung bei einer langsamen Pyrolyse benötigt den Zusatz von Wasserstoff und die Gegenwart eines Katalysators. Dabei werden die bei der pyrolytischen Spaltung entstehenden Radikale durch den zugesetzten und katalytisch aktivierten Wasserstoff abgesättigt, um sekundäre Weiterreaktionen zu verhindern (Scheffer, 2001). Diese Technologie ist an die klassische Kohleverflüssigung angelehnt.

Alternativ ist auch die hydrothermale Verflüssigung von Biomasse bekannt. Technisch in einer Pilotanlage umgesetzt wurde diese im HTU-Verfahren (Hydrothermal Upgrade) von der Firma Shell (Naber, Goudriaan, & Zeevalkink, 2001). Die Verflüssigung der feuchten Biomasse läuft bei 300 – 360 °C und Drücken von 120 – 180 bar innerhalb von circa 30 min ab. Durch diese Reaktionsbedingungen wird die Biomasse zunächst zu ihren Monosacchariden depolymerisiert (Sasaki, Fang, Fakushima, Adschiri, & Arai, 2000) und anschließend auf komplexen Reaktionspfaden dehydratisiert und decarboxyliert (Behrendt, 2006); (Kruse & Dinjus, 2007). Bei dem kontinuierlichen Prozess wird die eingesetzte Biomasse in verschiedene Produkte umgewandelt. Hauptprodukt mit einem Massenanteil von circa 45 % ist ein Biorohöl („biocrude“), welches nur noch einen Sauerstoffmassenanteil von 10 – 20 % aufweist (Goudriaan, et al., 2000). Gasförmige Nebenprodukte machen etwa 25 % aus und bestehen hauptsächlich aus Kohlendioxid, sowie etwas CO und H₂. Als flüssige Nebenprodukte entstehen 20 % Wasser und 10 % darin gelöste organische Stoffe, wie Essigsäure oder Ethanol. Das Biorohöl kann anschließend in Leicht- und Schwerfraktion getrennt und weiterverarbeitet werden.

2.2.2 Karbonisierung

2.2.2.1 Pyrolyse

Bei der Niedertemperaturpyrolyse wird getrocknete Biomasse bei 150 – 500 °C unter Sauerstoffausschluss zersetzt. Ab 200 °C werden die Makromoleküle der Biomasse thermisch aufgespalten, wobei neben Koks Wasserdampf, Kohlendioxid, Methan sowie flüchtige Kohlenwasserstoffe entstehen. Im Temperaturbereich von 220 °C bis 315 °C zersetzen sich die Hemizellulosen und anschließend bis ungefähr 400 °C die Zellulose. Lignin baut sich über einen großen Temperaturbereich von 150 °C bis 900 °C langsam ab. Je nach Reaktionsbedingung, insbesondere Reaktionstemperatur, liegt die Feststoffausbeute bei einem Massenanteil von 30 – 15 %.

Die Torrefizierung ist eine besonders milde Form der Niedertemperaturpyrolyse. Sie läuft unter Luftabschluss bei circa 200 – 300 °C bei relativ kurzen Verweilzeiten von ungefähr

60 min ab. Bei der Torrefizierung wird der Einsatzstoff vor allem getrocknet. Entsprechend der gewählten Temperatur beginnen auch pyrolytische Zersetzungsprozesse, wie der Abbau von Hemizellulosen, die Spaltung von glykosidischen Bindungen der Zellulose sowie deren Teilerzeugung. Dabei werden sauerstoffhaltige Verbindungen freigesetzt, was den Brennwert des verbleibenden Feststoffs erhöht. Die Biomasse ist nach der Behandlung besser handhabbar, wobei insbesondere der zur mechanischen Weiterverarbeitung nötige Energieaufwand deutlich reduziert und die Transportkosten durch die Erhöhung der Energiedichte optimiert werden (Tumuluru, Sokhansanj, Hess, Wright, & Boardman, 2011).

2.2.2.2 Hydrothermale Karbonisierung

Das Verfahren der hydrothermalen Karbonisierung geht auf Friedrich Bergius (1884-1949) zurück, der die Kohleentstehung untersuchte. Er erhitze verschiedene Biomassen in Gegenwart von Wasser in druckfesten Gefäßen auf 170 – 340 °C (entspricht 8 – 146 bar) und verglich die Ergebnisse mit fossiler Kohle (Bergius, 1928). Dabei entsteht unter exothermer Wasserabspaltung und wenig CO₂-Bildung ein kohleähnliches Produkt mit der Zusammensetzung C₂₁H₁₆O₂, unabhängig von der eingesetzten Biomasse. Es wird ein Anstieg des Kohlenstoffanteils bei höherer Temperatur und Verweilzeit gefunden, wobei bei weiterer Steigerung der Temperatur und Reaktionszeit über 340 °C und 24 h keine signifikante Veränderung der Biokohle beobachtet wurde. Innerhalb kurzer Zeit bilden sich Huminsäuren, bevor ein braunkohleartiges Produkt entsteht. Die anschließende Umwandlung in ein steinkohleartiges Produkt erfolgt sehr langsam.

Bei späteren Forschungen zur hydrothermalen Karbonisierung untersuchte Schumacher den Abbau von Zellulose und identifizierte Glucose als Haupthydrolyseprodukt, welche dann weiter zu einem kohleähnlichen Produkt reagiert (Schumacher, Huntjens, & van Krevelen, 1960). Weitere Untersuchungen zum Zelluloseabbau wurden von Sasaki unternommen, welcher herausfand, dass Zellulose oberhalb von 350 °C schnell zu Mono- und Oligosacchariden abgebaut wird, unterhalb von 350 °C jedoch eine erhöhte Konzentration von Glucoseabbauprodukten vorliegt. Dieser Umstand wird damit erklärt, dass die Zellulose aufgrund inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken thermisch sehr stabil ist, wohingegen das Abbauprodukt Glucose schnell weiterreagiert (Sasaki, Fang, Fakushima, Adschiri, & Arai, 2000). Ein experimentell bestätigter hydrothermaler Abbaupfad der Glukose führt dabei auch über die Fruktose über Dehydratisierung zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), welches weiter zu Lävulinsäure und Ameisensäure reagiert. Ähnlich der Pyrolyse erfolgt der Abbau der Pentosen der Hemizellulosen zu Furfural und Essigsäure. Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus zum Abbau von lignozelluloser Biomasse beschreibt eine schnelle Bildung eines Festkörpers mit der ungefähren Zusammensetzung C₃₋₄H₃O₁, der die Struktur des Lignin-Gerüsts besitzt. Der größte Teil der Zellulose und Hemizellulosen wird hydrolysiert und parallel dehydratisiert. Die flüssigen Zwischenprodukte werden langsam an den Feststoff durch Addition oder

Kondensation gebunden, wobei auch gasförmige Nebenprodukte entstehen (Genova-Stoeva, 2008; Rossbach, 2009). Auch Kruse (Dinjus, Kruse, & Tröger, 2011; Kruse, Funke, & Titrici, 2013) beschreibt die Kohlebildung bei hydrothermalen Bedingungen sowohl über die Dehydratisierung von Glucose zu HMF, welches über Aldolkondensation/-addition zu Feststoff umgewandelt wird. Auch wird eine Fest-Fest-Umwandlung von Lignin, ähnlich der Torrefizierung beschrieben. In Abbildung 8 wird ein repräsentativer Überblick über die wichtigsten in der Literatur beschriebenen Zwischenprodukte und Reaktionsmechanismen gegeben.

Nach dem Prozess muss das Reaktionsgemisch zunächst entspannt und separiert und das Feststoffprodukt getrocknet werden. Die durch dieses Verfahren erzeugte Biokohle ist fossiler Kohle in chemischer Hinsicht ähnlicher als Produktkohlen einer klassischen Pyrolyse.

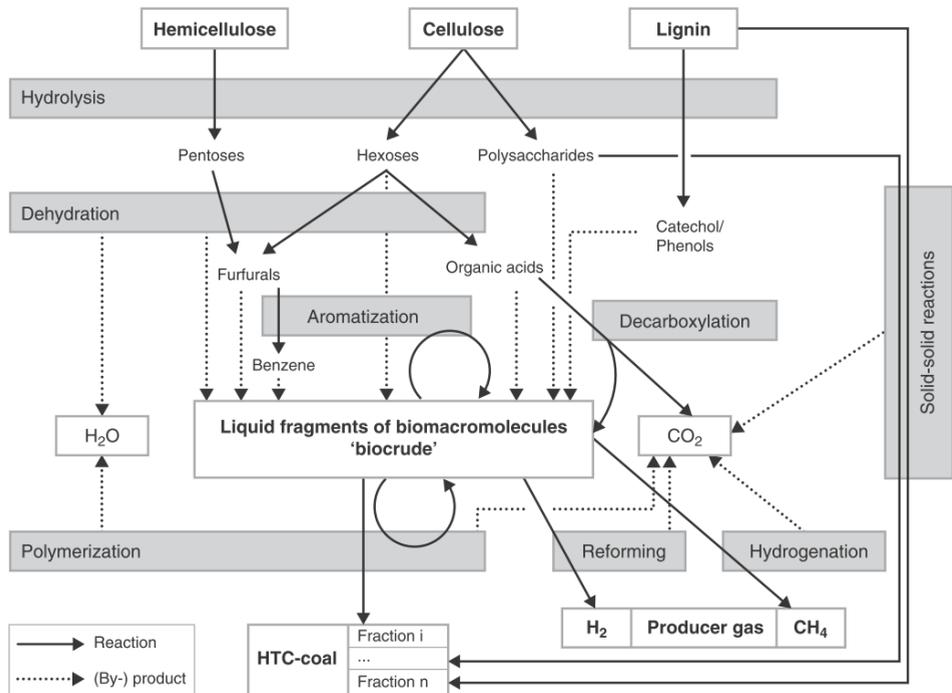


Abbildung 8: Reaktionsschema des hydrothermalen Abbaus von Biomasse (Kruse, Funke, & Titrici, 2013)

2.2.2.3 Biomass Steam Processing

Die vorgestellten Umwandlungsverfahren Pyrolyse und hydrothermale Karbonisierung haben einige Nachteile, die insbesondere bei einer großtechnischen Umsetzung hinderlich sind. Bei der Pyrolyse werden, um maximale Feststoffausbeuten zu erzielen, lange Verweilzeiten und eine Inertgasatmosphäre benötigt. Trotzdem sind die Ausbeuten an Kohle relativ gering, da große Mengen an Kohlenstoff in die flüchtige Phase übergehen. Auch die hydrothermale Karbonisierung erfordert lange Reaktionszeiten von vielen Stunden bis Tagen und findet dazu in meist saurem, heißem Druckwasser statt. Aufgrund dieser Bedingungen sind hochwertige Reaktormaterialien erforderlich sowie ein erhöhter sicherheitstechnischer Aufwand. Außerdem ist der kontinuierliche Betrieb des Prozesses aufgrund des Verfahrensdrucks technisch aufwendig, da das Produktgemisch ausgeschleust und entspannt werden muss, um die Biokohle zu erhalten, welche abschließend noch einen Trocknungsschritt benötigt. Um diese verfahrenstechnischen Nachteile zu umgehen, wurde in dieser und Vorgängerarbeiten ein alternatives Verfahren entwickelt, das sogenannte Biomass Steam Processing (BSP) (Steinbrück, 2009; Boll, 2012; Heyd, 2013). Bei diesem Verfahren wird die Biomasse in einer Atmosphäre aus überhitztem Wasserdampf bei Normaldruck bei Temperaturen zwischen 250 °C und 400 °C und Reaktionszeiten von einigen Minuten bis wenigen Stunden behandelt. Dabei laufen neben klassischen Pyrolysereaktionen dieses Temperaturfensters bevorzugt Dehydratisierungsreaktionen ab. Ähnlich wie bei der hydrothermalen Karbonisierung greift das Reaktionsmedium Wasserdampf in die Hydrolyse der Biomassebestandteile ein. Das Biomass Steam Processing ist somit eine Kombination aus pyrolytischen und hydrothermalen Elementen, wobei die verfahrenstechnischen Nachteile dieser Prozesse umgangen werden. Wie bei den Vergleichsverfahren erhält man ein Feststoffprodukt, welches einen erhöhten Kohlenstoffanteil und Brennwert besitzt und in den Stoffeigenschaften der Braunkohle ähnelt. Im Vergleich zur Pyrolyse kann jedoch eine höhere Feststoffausbeute und Kohlenstoffwiederfindungsrate erreicht werden. Durch Prozessoptimierungen, wie Prozessgasrückführung, kann die Ausbeute weiter optimiert werden, da flüchtige organische Bestandteile beim Kontakt mit der Feststoffoberfläche an dieser adsorbieren können. Flüchtige Nebenprodukte sind neben Wasser vor allem organische Säuren, Furfurale und Phenolderivate, welche unter Umständen abgetrennt werden können. Alternativ können sie aber auch zusammen mit dem in kleinen Mengen entstehenden Kohlenstoffmonoxid zwecks Prozesswärmegewinnung thermisch umgesetzt werden. Durch die drucklose Verfahrensweise kann ein kontinuierlicher Betrieb erreicht werden, dessen Produkt ein trockener Feststoff ist. Neben der thermischen Umsetzung zur Energiegewinnung kann die erhaltene Biokohle vielfältig weiterverwendet werden, wie zum Beispiel als Grundstoff für Aktivkohle oder als Bodenverbesserer.

3 Zielsetzung der Arbeit

In Deutschland, aber auch weltweit, steigt das Aufkommen verschiedener Abfallströme stark an. Die Gründe liegen vor allem in der fortschreitenden Entwicklung aufstrebender Schwellenländer, welche mittelfristig auch das hohe pro-Kopf-Abfallaufkommen der Industriestaaten erreichen werden. In den Industriestaaten wird versucht über Abfalltrennung neue Verwertungsstrategien für diese Ströme zu ermöglichen, wodurch die organische Fraktion des Mülls immer reiner und in größeren Mengen vorliegt und behandelt werden muss. Jedoch sind die Kapazitäten der vorhandenen Behandlungsverfahren wie die Kompostierung begrenzt und kostenintensiv. In den Schwellenländern dagegen gibt es im Regelfall kein funktionierendes Abfallsystem und vor allem die große absolute Menge an Abfall und das schnelle Wachstum führt zu Problemen. Aus diesen Gründen ist es von größter Wichtigkeit universelle und robuste Abfallverwertungsverfahren zu entwickeln, um diese Stoffströme, welche im Regelfall einen hohen Kohlenstoffgehalt besitzen, zu nutzen und aus ihnen möglichst einen Wertstoff zu erzeugen. Eine Technologie, welche die Einfachheit und Robustheit für Schwellenländer mit einer optimalen energetischen und stofflichen Nutzung kombinieren kann, hat ein großes Potential in weiten Teilen der Welt.

Aus diesen Gründen soll in dieser Arbeit die Entwicklung des BSP-Verfahrens weitergeführt werden. Wichtig für eine mögliche zukünftige Nutzung ist hierbei auch die Erprobung des Verfahrens in größerem Maßstab.

Dazu sollen im ersten Schritt die Versuche an einer vorhandenen Technikumsanlage weitergeführt und ausgewertet werden. Das Spektrum der denkbaren Einsatzstoffe ist sehr groß, jedoch sollen zur Nachvollziehbarkeit der Daten möglichst homogene Einsatzstoffe wie Holz und Stroh verwendet werden. Mittels der erzeugten und zusammengefassten Ergebnisse soll dann eine im Durchsatz deutlich vergrößerte Pilotanlage geplant, gebaut und in Betrieb genommen werden. Durch die Pilotanlage können genauere Abschätzungen für den Betrieb im kommerziellen Maßstab gemacht werden. Dazu soll die Anlage auch mit realen biogenen Reststoffen betrieben werden, um weitere Herausforderungen und die Grenzen des Verfahrens zu identifizieren.

Aufgrund der ökonomischen Minderwertigkeit der Einsatzstoffe ist die energetische Bilanzierung und Optimierung ein wichtiger Faktor für den Erfolg eines jeden Abfallverwertungsverfahrens. Dazu sollen in der Prozesssimulationssoftware Aspen Plus die ablaufenden Prozesse möglichst genau dargestellt werden. Mit den erzeugten Daten sollen der Energie- und der Prozessmedienbedarf sowie die Massenbilanz einer weiter skalierten Anlage eingeschätzt werden können.

4 Untersuchung des BSP-Verfahrens

4.1 Technikumsanlage

Nach ersten Versuchen an einer nicht-kontinuierlichen Laboranlage mit einem Füllgewicht von bis zu 5 Gramm, wurde eine Technikumsanlage konstruiert, welche einen kontinuierlichen Durchsatz von bis zu 500 g/h erreicht (Steinbrück, 2009). An dieser Anlage wurde der Großteil der experimentellen Untersuchungen durchgeführt und verschiedene Modifikationen getestet. Auf den Aufbau und die Versuche wird in den folgenden Unterkapiteln eingegangen.

4.1.1 Aufbau

Abbildung 9 zeigt die schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die experimentellen Untersuchungen am Technikumsreaktor.

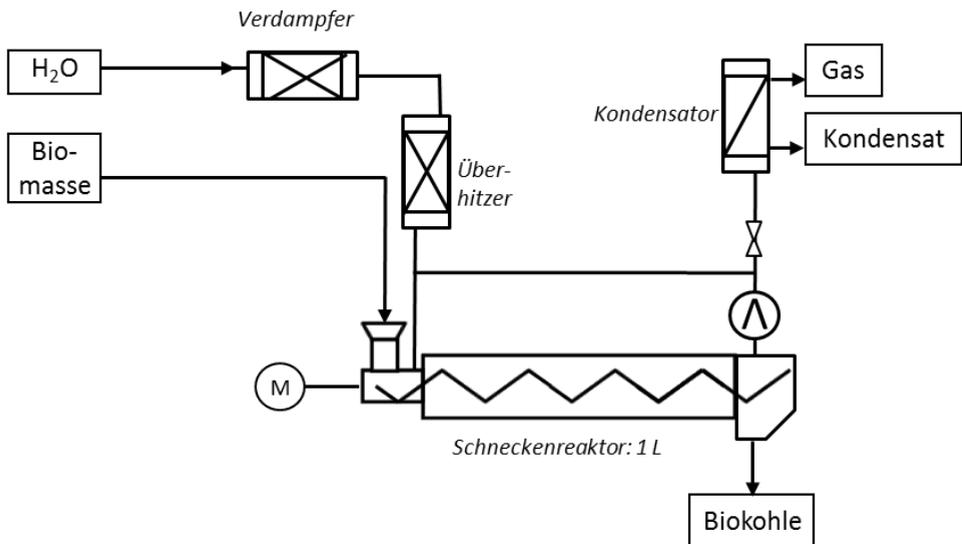


Abbildung 9: Schema Technikumsreaktor

Das Herzstück der Versuchsanlage ist der Schneckenreaktor mit einer elektrischen Heizung (AHT Austria, Österreich), welcher in 3 Zonen aufgeteilt werden kann. Das Reaktionsrohr hat einen Innendurchmesser von 40 mm und die Förderschnecke besteht aus einer 17 mm starken Welle, auf welcher 10 mm hohe Flügel im Abstand von circa 34 mm angebracht sind. In der ersten Zone befindet sich der Feststoffeingang über welchen die Biomasse auf die Förderschnecke gelangt. Außerdem wird hier das Reaktionsgas, vorzugsweise überhitzter Wasserdampf, eingebracht. Die Schnecke transportiert die Biomasse vom Einlass in die 1000 mm lange Reaktionszone (Innenvolumen ca. 1 L), welche durch einen elektrisch betriebenen Ofen (6 kW) geheizt wird. Die Ofentemperatur wird von Thermoelementen vom Typ K (NiCr-Ni) gesteuert und überwacht. Der Ofen ist in drei unabhängig voneinander steuerbare Heizzonen unterteilt, um die Reaktionstemperatur auf den Einsatzstoff anzupassen. Nach der gewünschten Reaktionszeit wird das Produkt in einen Auffangbehälter gefördert, welcher nach Ende des Versuchs entleert wird. Die Förderschnecke wird über eine Kette von einem externen Motor (900 W, ABM Antriebstechnik, Deutschland) angetrieben, der durch seine einstellbare Drehzahl eine Variation der Verweilzeit zulässt. Der Bereich der theoretischen Verweilzeiten liegt zwischen 2,5 min und 104 min, die tatsächliche Zeit der Biomasse in der Reaktionszone variiert jedoch in Abhängigkeit von der Art und dem Zerkleinerungsgrad der Biomasse und muss daher experimentell bestimmt werden. Zur Bereitstellung des Wasserdampfes wird aus einem Vorratsbehälter Wasser mit Hilfe einer Pumpe (Grundfos, Deutschland) in den Dampferzeuger gefördert. Der Dampferzeuger und -überhitzer besteht aus einem mittels Heizbändern (Horst, Deutschland) beheizten Rohr, durch welches destilliertes Wasser geleitet wird. Um die Flüssig- und Gasphase voneinander zu trennen und die flüssigen Produkte auffangen und analysieren zu können, ist am Gasausgang des Produktbehälters ein Kondensator installiert. Das Kondensat wird nach Abschluss des Versuchs abgezogen und für die Analyse vorbereitet. Die Gasphase wird kontinuierlich mittels CO-/CO₂-Analyseeinheit (Binos, Leybold Heraeus) untersucht, siehe Abschnitt 4.1.3.1.

Mit Hilfe eines Kfz-Turboladers (Smart) kann die Prozessatmosphäre auch zum Ofeneingang recycelt werden, um so kohlenstoffhaltige flüchtige Substanzen auf der Produktkohle abzuscheiden und die Kohlenstoffausbeute zu erhöhen.



Abbildung 10: Fotografie Technikumsanlage

4.1.2 Durchführung

Um die Technikumsanlage in einen betriebsbereiten Zustand zu bringen, wurden der Ofen, der Dampferzeuger und -überhitzer und die sonstigen Beheizungen eingeschaltet und auf die Zieltemperatur eingestellt. Der Auffangbehälter wurde geschlossen und die Drehzahl des Motors entsprechend der gewünschten Verweilzeit eingestellt. Anschließend wurden der Kühlwasserkreislauf der Kondensatoreinheit sowie der Lufttrockner für die Abgasanalyse gestartet. Nachdem die Reaktionstemperatur erreicht war, wurde die Wasserpumpe des Dampferzeugers auf 1 kg/h kalibriert und an das System angeschlossen. Die Abgaspumpe zur konstanten Beschickung der Abgasanalyseeinheit wurde genauso wie die Messeinheit selbst eingeschaltet. Waren alle Parameter konstant, wurde der Kondensator geleert und der Einfüllvorgang der Biomasse begonnen.

Bei Versuchen mit Recycling der Prozessgasatmosphäre wurde der Ölkreislauf des Turboladers gestartet und erwärmt. Anschließend wurde zum Antrieb des Turboladers das Druckluftventil geöffnet und der Vordruck auf 1000 mbar eingestellt

Nach Beendigung des Versuchs wurden alle Anlagenteile abgestellt und die Biokohle aus dem Auffangbehälter entnommen. Diese wurde anschließend gewogen, bei 105 °C für 24 h getrocknet und abschließend erneut gewogen. Für die weiteren Untersuchungen wurde das trockene Produkt in einer Analysemühle gemahlen. Das aufgefangene Kondensat wurde

abgelassen, abgewogen und für nachfolgende Analysen in Probengläschen abgefüllt. Die Zwischenlagerung erfolgte in einem Kühlschrank.

4.1.3 Analytische Methoden

Zur Analyse der Fest-, Flüssig- und Gasphase beim BSP-Verfahren werden verschiedene Analysemethoden verwendet, um möglichst viele Informationen über die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Produkte zu erhalten.

Die Biokohle wird nach Versuchsende zunächst bei 105 °C für 24 h im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird der Feststoff gemahlen und pulverförmig für die Elementaranalyse und die Brennwertbestimmung verwendet. Der Aschegehalt von allen Proben wird mittels Veraschung in einem Hochtemperaturofen unter oxidativer Atmosphäre in Anlehnung an DIN 51719:1997-07 ermittelt.

Für die Analyse der Zusammensetzung der Flüssigphase werden chromatographische Methoden wie GC/MS (Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie) und HPLC (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie) herangezogen. Um die Kohlenstoffbilanz schließen zu können, wird eine TOC-Analyse (engl. Total Organic Carbon) zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes der Flüssigproben durchgeführt.

Die Gasphase wird online während des BSP-Versuches mittels nicht-dispersiver Infrarot-Spektroskopie (NDIR) untersucht, um die Konzentrationen der Gaskomponenten CO und CO₂ zu verfolgen. Die Vorgehensweise ist im Folgenden einzeln beschrieben.

4.1.3.1 Gasförmige Komponenten

Nicht-dispersive Infrarotspektroskopie (NDIR)

Die Konzentrationen der Gaskomponenten CO und CO₂ werden kontinuierlich während des BSP-Versuchs mittels der NDIR-Technik (Binos, Leybold Heraeus, Deutschland) verfolgt. Das photometrische Messprinzip des Analysators beruht auf der Absorption von Infrarotstrahlung der Moleküle. CO und CO₂ weisen spezifische Absorptionsbanden der Strahlung bei verschiedenen Wellenlängen auf, so dass die Spezies eindeutig quantitativ identifiziert werden können. Deren Konzentration wird mittels der Software LabVIEW 8.1 als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Das CO-/CO₂-Analysegerät wird in regelmäßigen Zeitabständen mit einem Prüfgas (Air Liquide, Zusammensetzung: 20 Vol.-% CO₂, 5 Vol.-% CO, Rest N₂) kalibriert.

Aus den Konzentrations-Zeit-Kurven der NDIR-Daten kann die Gesamtmenge für jedes der bei der Karbonisierung freigesetzten Kohlenoxid-Gase berechnet werden. Durch Integration der Kurven und Multiplikation mit dem Volumenstrom (\dot{V} in ml/min) wird das Volumen (V_{CO/CO_2} in ml) der freigesetzten Gase berechnet:

$$V_{CO/CO_2} = \dot{V} \int_0^t c(t) dt$$

Das berechnete Volumen wird mittels des molaren Volumens in Stoffmenge (mol) umgerechnet.

4.1.3.2 Flüssige Komponenten

GC/MS-Analyse

Zur qualitativen Analyse der flüssigen Reaktionsprodukte wird die Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS) verwendet. Dabei dient der Gaschromatograph zur Auftrennung des zu untersuchenden Stoffgemisches und das Massenspektrometer zur Identifizierung der einzelnen Komponenten.

Tabelle 1: Geräteparameter GC/MS

Gerät	Shimadzu QP2010SE
Säule	Zebron ZB 5MSi Phenomenex
Länge /m	30
Innendurchmesser /mm	0,25
Filmdicke / μ m	0,25
Belegung	5%-Phenyl-,95%-Dimethylpolysiloxan
Einspritzmenge	1 μ L, Split 1:30
GC Parameter	
Injektortemperatur / $^{\circ}$ C	250
Temperaturprogramm	5 min isotherm bei 40 $^{\circ}$ C 10 $^{\circ}$ C/min bis 280 $^{\circ}$ C 10 min isotherm bei 280 $^{\circ}$ C
MS: Temperatur der Ionenquelle / $^{\circ}$ C	200
Software	GCMS Solution

Für die Analyse der flüssigen Reaktionsmischung und der kondensierten Dampfphase der BSP-Reaktionsprodukte wird das Gerät QP2010 SE der Firma Shimadzu verwendet. Die Geräteparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Jeweils 5 ml der Probe wird mit 2 ml Dichlormethan (CH_2Cl_2) (Seidelt, Bockhorn, & Kolb, 2007) extrahiert. Davon werden wiederum 1 – 2 μL in das GC/MS-System injiziert. Da die organische Dichlormethan-Phase nach der Extraktion analysiert wird, können zu CH_2Cl_2 ähnlich flüchtige Substanzen mit niedrigen Retentionszeiten nicht nachgewiesen werden. Im Chromatogramm werden diese vom Lösungsmittelpeak überlagert, weshalb der Anfangsbereich der Analyse ausgeblendet wird. Wegen der manuellen Einspritzung der Probe können Unterschiede in der Retentionszeit von max. 0,4 Minuten auftreten.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ist eine analytische Methode zur Auftrennung und qualitativen bzw. quantitativen Bestimmung der in einem komplexen Reaktionsgemisch oder wässriger Lösung enthaltenen Spezies. Die Analyse der BSP-Reaktionsprodukte wird mit der HPLC-Apparatur von Hewlett-Packard, Series 1100 durchgeführt. Im Gerät wird eine Trennsäule (LiChrospher 100-5 RP18, 250x4mm, Merck, Darmstadt) sowie eine Vorsäule (LiChrospher 100-5 RP18, 4x4mm, Merck, Darmstadt) eingebaut. Die unpolare Trennsäule wird bei 25 °C Säulentemperatur von der mobilen Phase (einem Gemisch aus polarem Eluent und Probe) durchströmt. Als Eluent wird eine Mischung aus 85 % destilliertem Wasser mit 0,3 % Trifluoressigsäure und 15 % Acetonitril mit 0,1 % Trifluoressigsäure bei einem Fluss von 0,9 ml/min verwendet. Die Messung der UV-Absorption bei 200, 230, 254 und 277 nm erfolgt über einen Diodenarraydetektor (DAD) und ergibt vier Adsorptionsverläufe über die Zeit bei den unterschiedlichen Wellenlängen.

Um die einzelnen Substanzen und ihre Menge tatsächlich identifizieren zu können, müssen zuvor Standardmessungen durchgeführt werden. Hierbei werden bekannte Substanzen mit der HPLC analysiert und ihre Retentionszeiten bestimmt. Stimmt anschließend die Retentionszeit von Standard und in der Probe gefundener Spezies überein, handelt es sich vermutlich um dieselbe Substanz. Die Menge einer Substanz verhält sich dabei proportional zu der im aufgenommenen Spektrum auftretenden Peakfläche.

Da die Probenlösung kleine kohlenstoffhaltigen Partikeln enthält, werden alle Proben vor der Analyse mit einem 0,22 μm -Nylon Filter (Roth, Karlsruhe) filtriert und anschließend jeweils 1,6 ml in die Probenfläschchen mit Eluent gefüllt. Davon werden wiederum 20 μl in das HPLC-System injiziert. Die Standards mit der gewünschten Konzentration werden vorbereitet und vor den Proben gemessen. Die Auswertung der Chromatogramme wird mit der dazugehörigen Chem Station Software durchgeführt.

TOC-Analyse

Die Konzentration des gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC) im Prozesswasser wird mit Hilfe des Analysators High TOC II+ TNb (Elementar, Deutschland) ermittelt. Dabei handelt es sich um eine Differenzmethode, da der organische Kohlenstoffgehalt nicht direkt gemessen wird, sondern parallel der gesamte Kohlenstoff (TC, Total Carbon) und der anorganisch gebundene Kohlenstoff (TIC, Total Inorganic Carbon) bestimmt werden. Der organisch gebundene Kohlenstoff ist dann die Differenz von TC und TIC. Unter Verwendung eines Katalysators (z.B. Cerdioxid) wird der gebundene Kohlenstoff mittels Hochtemperatur-Oxidation (1050 °C) in einem Luftstrom zu CO₂ oxidiert und dieses mit einem NDIR-Detektor nachgewiesen. Anschließend wird die Probe für die TIC-Bestimmung mit Salzsäure angesäuert und die enthaltenen Karbonate werden in CO₂ überführt. Dieses wird dann mit Trägergas aus der Probe ausgetrieben und in einer IR-Küvette analysiert. Die flüssigen Proben werden vor der TOC-Analyse mit einem Filter (0,1 mm) filtriert und im Verhältnis 1/5 mit destilliertem Wasser verdünnt.

$$TOC = TC - TIC$$

4.1.3.3 Feststoffkomponenten

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur qualitativen und quantitativen Feststellung der in organischen und anorganischen Substanzen enthaltenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Dabei werden die Proben bei Temperaturen von bis zu 1800 °C katalytisch verbrannt. Die einzelnen Bestandteile des Verbrennungsgases (CO₂, H₂O, NO_x und SO₂) werden nach dem gaschromatographischen Prinzip analysiert, wodurch Angaben über die in der Probe enthaltene Menge des jeweiligen Elements gemacht werden können. Die C/H/N-Elementarzusammensetzung der Biomasse und der Kohlen wird mit Hilfe eines kommerziellen Analysators Vario EL Cube (Elementar, Deutschland) mit einer Probenmasse von ca. 3 mg bestimmt. Mit den Ergebnissen der Elementaranalyse und dem Aschegehalt wird schließlich der Sauerstoffmassenanteil mittels nachfolgender Gleichung berechnet.

$$w_O = 100\% - (w_C + w_H + w_N + w_{Asche})$$

Kalorimetrie

Die Kalorimetrie ist ein Verfahren zur Bestimmung der chemisch gebundenen und bei der Verbrennung freiwerdenden Energie eines Brennstoffes. Diese Energie wird als Brennwert bezeichnet. Der Brennwert berücksichtigt sowohl die notwendige Energie zum Aufheizen der Verbrennungsluft und der Abgase als auch die Verdampfungs- bzw. Kondensationswärme von Flüssigkeiten, insbesondere Wasser.

Die experimentelle Brennwertbestimmung wird mit dem Kalorimeter C200 (IKA, Deutschland) durchgeführt. Die gemahlene Probe (ca. 100 – 200 mg) wird in einen Quarzglasiegel eingewogen. Der Tiegel wird in eine Zündvorrichtung eingehängt und mit einem Zündfaden versehen. Anschließend wird die Probe im Aufschlussgefäß verschlossen. Das Gefäß wird mit reinem Sauerstoff bis zu einem Druck von 30 bar gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Das Kalorimeter wird mit Wasser gefüllt und die Messung gestartet. Unter hohem Sauerstoffdruck verbrennt die Probe und gibt dabei die freiwerdende Verbrennungsenergie an ein Wasserbad ab, welches die Verbrennungskammer umgibt. Die Temperaturerhöhung des Wasserbads lässt auf die freigesetzte Energie rückschließen. Die Umgebungseinflüsse werden durch ein weiteres isolierendes Wasserbad minimal gehalten, um das Ergebnis nicht zu verfälschen.

Aschegehaltbestimmung

Zur Bestimmung des Aschegehaltes eines Stoffes müssen sämtliche organischen Bestandteile der Probe entfernt werden. Um dies zu erreichen wird die BSP-Kohle in einem Hochtemperaturofen (Nabertherm, Deutschland) auf 800 °C erhitzt. Circa 1 g Probemasse werden in einem Porzellantiegel mit bekanntem Gewicht w_T eingewogen w_{T+P} und in den Ofen gestellt, welcher anschließend mit einer Heizrate von 10 K/min auf 800 °C aufgeheizt wird und auf dieser Temperatur für weitere 60 min gehalten. Anschließend wird der Tiegel abgekühlt und mit dem verbleibenden Rest gewogen w_{T+A} . Aus den beiden Gewichten erhält man schließlich den Aschegehalt w_A der Kohleprobe.

$$w(A) = \frac{w_{T+A} - w_T}{w_{T+P} - w_T}$$

4.1.3.4 Fehlerbetrachtung

Im Folgenden werden die möglichen experimentellen Fehler für die Gas-, Flüssig- und Feststoffphase betrachtet. Dabei ist zu beachten, dass pro Messpunkt (Temperatur-Verweilzeit-Paar) im Regelfall aufgrund des hohen Aufwandes nur ein Versuch durchgeführt wurde. Dies führt unter Umständen zu Fehlern bei der quantitativen Auswertung, ermöglicht jedoch aufgrund der hohen Anzahl der Messpunkte eine gute qualitative Abbildung des Verfahrens. In einer weiteren betreuten, für diese Arbeit jedoch nicht berücksichtigten Diplomarbeit wurden Versuche mit Rückständen der Jatropha-Pflanze durchgeführt, wobei alle experimentellen Versuche doppelt durchgeführt wurden (Hawel, 2015). Dabei ergaben sich beispielsweise für den Kohlenstoffgehalt in den Produktkohlen (jeweils Doppelbeprobung) abhängig vom Einsatzmaterial relative Standardabweichungen von 0,60 bis 6,82 %, wobei die durchschnittliche relative Standardabweichung bei 2,19 % lag. Bei den Feststoffausbeuten lag die relative Standardabweichung bei 0,55 bis 24,13 % und einer durchschnittlichen relativen Standardabweichung von 8,53 %.

$$\text{rel. Standardabweichung} = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n - 1)}}}{\bar{x}}$$

Die Ergebnisse der Elementaranalysen weisen also einen relativ kleinen Fehler auf, was auf eine gleichmäßige Karbonisierung der Einsatzstoffe im BSP-Prozess schließen lässt. Die Ermittlung der Ausbeuten ist hingegen fehlerbelasteter, was mit der manuellen Zu- und Abführung der Feststoffe erklärt werden kann. Insbesondere beim Entleeren können Produktreste im Ausgangsbereich des Reaktors verbleiben und möglicherweise die Ausbeuten der darauffolgenden Versuche beeinflussen.

Der Fehler der nachfolgend dargestellten Ergebnisse in dieser Arbeit sollte sich in einem vergleichbaren Bereich befinden.

4.1.4 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der BSP-Verfahrensdurchführung von verschiedenen Biomassen vorgestellt. Die Verfahrensergebnisse werden dabei zum überwiegenden Teil in Diagrammen dargestellt. Die verwendeten Verbindungslinien zwischen experimentellen Datenpunkten dienen nur der optischen Unterstützung zur Verbesserung der Ablesbarkeit und liegen keinen experimentellen Daten zugrunde.

4.1.4.1 Holzpellets

4.1.4.1.1 Rohbiomasse

Die als Versuchsbiomasse eingesetzten Pellets bestanden aus unbehandeltem Fichtenholz. Während der Produktion wurden keine Bindemittel zugesetzt. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der Zusammensetzung und Eigenschaften des Einsatzstoffes.

Tabelle 2: Eigenschaften Holzpellets

Massenanteil _{TS} [%]				Feuchte [%]	Brennwert _{TS} [MJ/kg]
C	H	O	Asche		
46,83	6,31	46,34	0,51	3,0	17,84

4.1.4.1.2 Elementare Zusammensetzung der Kohle

Im Folgenden soll der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die elementare Zusammensetzung der Biokohle gezeigt werden.

Mit steigender Temperatur und Verweilzeit steigt der relative Anteil an Kohlenstoff im Feststoffprodukt an. Bis zu einer Temperatur von 300 °C ist der Anstieg relativ gering, wobei hier vor allem Hemizellulosen abgebaut werden.

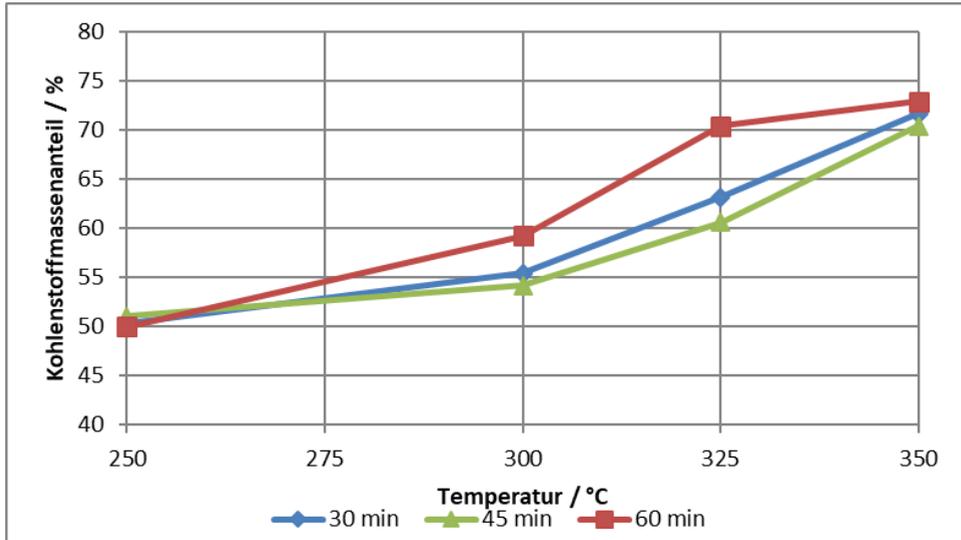


Abbildung 11: Kohlenstoffgehalt von Holzpellet-kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit

Bei 250 °C steigt der durchschnittliche Kohlenstoffanteil verweilzeitunabhängig um maximal 4 % an (siehe Abbildung 11). Bei 300 °C bleibt die Steigerung des Kohlenstoffanteils für 30 und 45 Minuten Verweilzeit mit 3 – 4 % konstant, bei 60 Minuten Verweilzeit werden jedoch schon 59 % Kohlenstoffanteil erreicht. Dies kann mit dem fast vollständigen Abbau der Hemizellulosen und dem beginnenden Abbau von Zellulose erklärt werden. Mit weiterer Erhöhung der Temperatur setzt sich die Zersetzung von Zellulose fort und beginnt für Lignin, wodurch sauerstoffhaltige Verbindungen ausgetrieben werden. Daraus resultierend werden in diesem Temperaturbereich deutlich höhere Kohlenstoffanteile erreicht. Den Einfluss der Reaktionszeit kann man auch noch bei 325 °C sehr gut erkennen, wobei sich die Kohlenstoffanteile bei 30 und 45 Minuten ähneln, bei 60 Minuten jedoch bei über 70 % liegen. Die höheren Werte bei 30 Minuten Verweilzeit und 300 bzw. 325 °C gegenüber den Werten bei 45 Minuten sind so nicht zu erwarten und werden mit Mess- und Steuerungsungenauigkeiten bei der manuellen Prozessführung erklärt. Bei 350 °C spielt die Re-

aktionszeit aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit insbesondere des Zelluloseabbaus keine entscheidende Rolle mehr. Es werden Kohlenstoffanteile von bis zu 73 % bezogen auf die Produktkohle erreicht. Dies bedeutet eine Steigerung von über 55 % bezogen auf die Ausgangssubstanz (Abbildung 12).



Abbildung 12: Rohe Holzpellets und deren Kohle bei 325 °C

Im gleichen Maße wie der Anteil des Kohlenstoffs im Produkt zunimmt, reduziert sich der Anteil an Sauerstoff. Auch hier kann man die gleichen Effekte von Temperatur und Verweilzeit erkennen. Bei 350 °C wird der Sauerstoffanteil auf bis zu 21 % reduziert. Der Wasserstoffanteil (hier nicht dargestellt) sinkt mit schärfer werdenden Prozessbedingungen von 6,3 % kontinuierlich auf 4,6 % ab. Da der Großteil der anorganischen Bestandteile bei der Karbonisierung im Feststoff verbleibt, steigt der relative Anteil dieser von 0,5 % auf fast 1,9 % an.

Bei Nutzung des Gaskreislaufes sind die einzelnen Ergebnisse vergleichbar, jedoch ist in Abbildung 13 zu erkennen, dass der Kohlenstoffanteil im Feststoffprodukt je nach Versuchsparametern um 2 % bis 5 % geringer ist als bei Versuchsführung ohne Kreislauf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass recycelte flüchtige, organische Bestandteile im Prozessverlauf auf der Oberfläche des Feststoffs adsorbieren. Diese Adsorbate besitzen einen höheren relativen Sauerstoffanteil, da es sich hierbei um zum Beispiel organische Säuren handelt. Somit steigt die absolute Feststoffausbeute wohingegen der relative Kohlenstoffanteil sinkt. Diese Theorie wird auch von den Ergebnissen der Kondensatanalyse bestätigt, wo entsprechend weniger Kohlenstoff bei Kreislaufversuchen gefunden wird (vergleiche Abbildung 16).

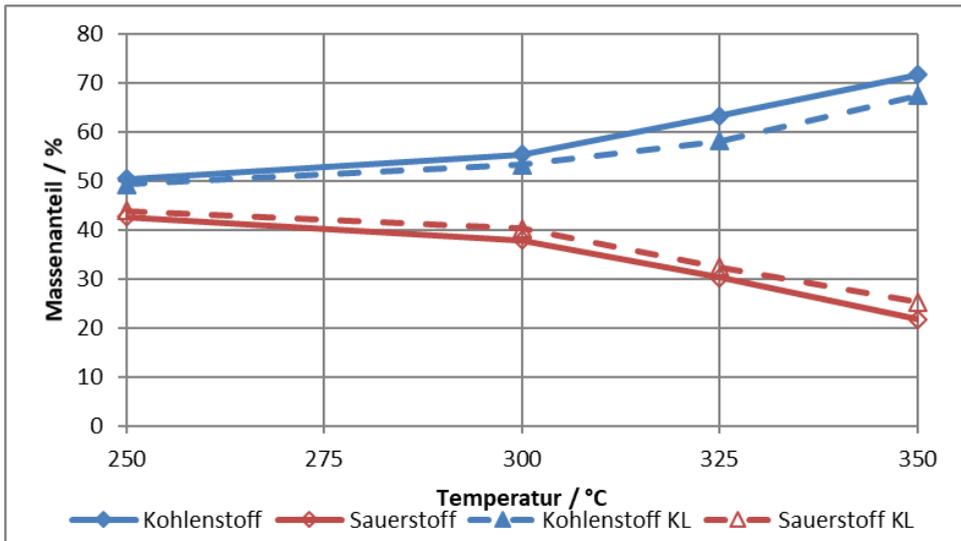


Abbildung 13: Vergleich von C- und O-Gehalt von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ

4.1.4.1.3 Carbon Recovery

Die Kohlenstoffausbeute im Feststoffprodukt, auch Carbon Recovery genannt, ist eine wichtige Prozessgröße, gerade in Bezug auf einen wirtschaftlich sinnvollen Betrieb des Verfahrens. Im Folgenden wird der Einfluss der Prozessparameter auf diese Größe dargestellt.

Der Carbon Recovery (CR) wird als Maß für die Kohlenstoffausbeute der Reaktion verwendet und gibt an, wie viel Kohlenstoff vom Edukt im Produkt wiedergefunden wird. Allgemein ist Carbon Recovery dabei wie folgt definiert:

$$CR = Y \cdot \frac{w_{C,Produkt}}{w_{C,Edukt}}$$

mit Y: Feststoffausbeute [%]; $w_{C,Produkt}$: Kohlenstoffmassenanteil des Produktes; $w_{C,Edukt}$: Kohlenstoffmassenanteil der eingesetzten Biomasse.

Die jeweiligen Kohlenstoffmassenanteile des Einsatzstoffs und der Biokohle können dabei aus der Elementaranalyse entnommen werden.

Grundsätzlich sinkt die Kohlenstoffausbeute mit höherer Prozesstemperatur und Reaktionszeit. Dies ist mit vermehrt auftretenden flüssigen und gasförmigen Nebenprodukten zu erklären, welche auch Kohlenstoff beinhalten. Je höher der Kohlenstoffanteil im Feststoffprodukt sein soll, desto schärfer sind die Prozessbedingungen und desto größer ist der Anteil an Nebenprodukten. Hochwertigere Produkte gehen also mit einem geringerm Carbon Recovery einher.

Bei 250 °C sinkt die Kohlenstoffausbeute leicht auf 85 % bis 81 % ab. Dieser Verlauf geht bei 300 °C für die kürzeren Verweilzeiten auf 75 % bis 73 % weiter, nur bei 60-minütiger Verweilzeit ist ein deutlich stärkerer Abfall auf ca. 60 % zu beobachten, was sich mit den Ergebnissen des Verlaufs der Kohlenstoffanteile deckt. Bei 325 °C findet die stärkste relative Veränderung der Kohlenstoffausbeute statt, was wieder auf die starke Zersetzung der Zellulose und die fortschreitende Reaktion des Lignins zurückzuführen ist. Für die kürzeren Verweilzeiten beträgt der Carbon Recovery dann zwischen 56 % und 55 % und für 60 Minuten nur noch 47 %. Zu 350 °C hin flacht der Verlauf etwas ab, da hier die Zellulose schon zum größten Teil zersetzt ist und der Abbau des Lignins noch relativ langsam ist. Die Abhängigkeit der Kohlenstoffausbeute von der Reaktionszeit ist hier auch gleichmäßiger und entspricht der Annahme des langsameren Abbaus des Lignins, wobei 47 % bis 39 % Carbon Recovery erreicht werden.

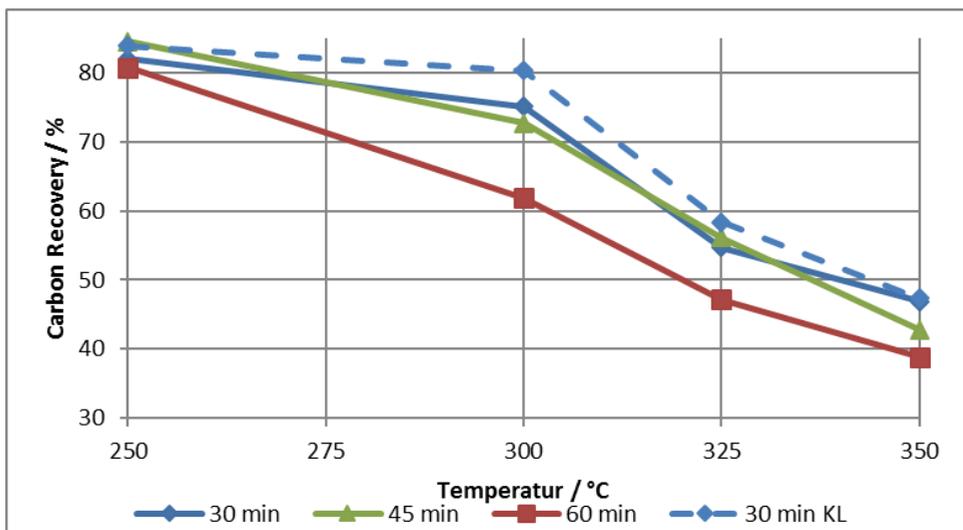


Abbildung 14: CR von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und Gaskreislauf

Analog zu den Ergebnissen ohne Recycling der Gasphase nimmt die Kohlenstoffausbeute mit steigender Temperatur und Verweilzeit bei Rückführung der Reaktionsgase ab.

Das Verhalten bei Temperaturänderungen im Bereich von 325 °C ist auch hier zu beobachten (vergleiche Abbildung 14). Ein Unterschied ist jedoch auszumachen: im Vergleich zu den Versuchen ohne Rückführung wird ein um 2 % bis 5 % höherer Carbon Recovery erreicht. Hier führt die Recyclingung zu einer längeren Kontaktzeit mit den in der Gasphase befindlichen organischen Zwischenprodukten, wodurch diese vermehrt auf der Feststoffoberfläche adsorbieren können und so zur Kohlenstoffausbeute beitragen. Zu höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten hin wird dieser Effekt kleiner, was zum einen darauf schließen lässt, dass kondensierbare, organische Moleküle bei hohen Temperaturen abreagiert sind und dass bei einer ausreichend langen Verweilzeit- bzw. Kontaktzeit die Rückführung keinen Einfluss mehr hat. Bei der Benutzung des Gaskreislaufes, welcher durch einen Turbolader angetrieben wird, wurde auch festgestellt, dass sich kohlenstoffhaltige Substanzen im Gaskreislaufsystem ansammeln und dieses verstopfen können. Es kann also angenommen werden, dass der Effekt der Rückführung höher ist, bzw. bessere Werte erreicht werden können als dargestellt.

Ein weiterer Einflussfaktor, welcher die Ausbeute minimieren kann, sind Rückstände im Transportsystem. Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass bis zu 5 % der eingesetzten Biomasse im Reaktor verbleiben können.

4.1.4.1.4 Brennwerte

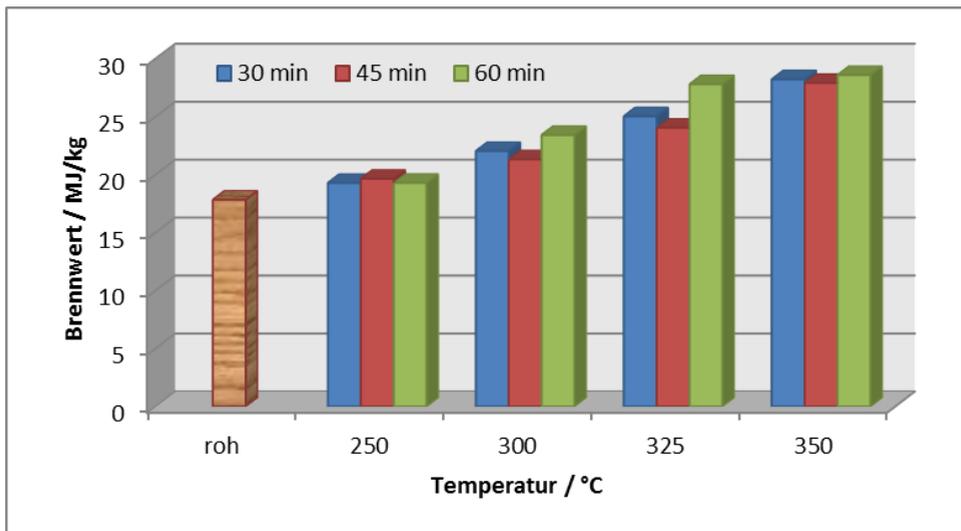


Abbildung 15: Brennwerte von Holzpellet-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit

Für die Ergebnisse der Brennwertanalysen lassen sich die selben Trends, wie in der vorangegangenen Elementaranalyse, finden. Bei geringen Temperaturen ist der Einfluss der Verweilzeit und des Gasrückführsystems gering, bzw. nicht erkennbar. Bei steigenden Temperaturen findet sich zuerst wieder der Einfluss der langen Verweilzeit von 60 Minuten bei 300 °C und vor allem 325 °C, bei welcher es zu einer Steigerung des Brennwertes um mehr als 3 MJ/kg kommt (siehe Abbildung 15). Bei 350 °C ist dieses Verhalten nicht mehr zu beobachten und die Brennwerte befinden sich auf einem ähnlich hohen Niveau von circa 28 MJ/kg ohne und 26,5 MJ/kg mit Rückführung.

Man erkennt jedoch grundsätzlich, dass die Temperatur die treibende Kraft bei dieser Umsetzung ist und die Verweilzeit nur in bestimmten Temperaturfenstern Einfluss hat.

4.1.4.1.5 Flüssigphase

Die gesammelte Flüssigphase jedes BSP-Versuches wird nach Beendigung gewogen und Proben davon mit verschiedenen Analyseverfahren untersucht.

Bei der TOC-Analyse (total organic carbon) wird der Kohlenstoffgehalt im Kondensat ermittelt. Dabei ist eine klare Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Bei 250 °C sind nur geringe Mengen von 3 % bis 5 % des Gesamtkohlenstoffs vor allem aus dem Abbau von Hemizellulosen zu finden. Mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt der Anteil jedoch stetig zu und erreicht über 40 % des gesamten eingesetzten Kohlenstoffs. Analog zu den Ergebnissen der Feststoffe ist der Einfluss der Verweilzeit bei 30 min und 45 min nicht zu erkennen, erst bei 60 min erhöht sich der Anteil um durchschnittlich 5 %. Deutlicher ist der Effekt des Gasphasenrecyclings zu höheren Temperaturen hin. Durch die Adsorption organischer Moleküle aus der Prozessgasatmosphäre an der Feststoffoberfläche, wird der Anteil des Kohlenstoffs im Kondensat je nach Temperatur und Verweilzeit um bis zu 15 % verringert (vergleiche Abbildung 16).

Mittels HPLC-Analyse wird die kondensierte Phase auf kohlenstoffhaltige Verbindungen hin untersucht. Die Identifikation dieser erfolgt über den Vergleich mit zuvor gemessenen Standardverbindungen, welche bei BSP-Reaktionen erwartet werden und auch bei der GC/MS-Messung gefunden wurden. Aus apparativen Gründen kann mit der HPLC keine exakte quantitative Aussage getroffen werden und somit das Ergebnis nur qualitativ interpretiert werden (siehe Abbildung 17).

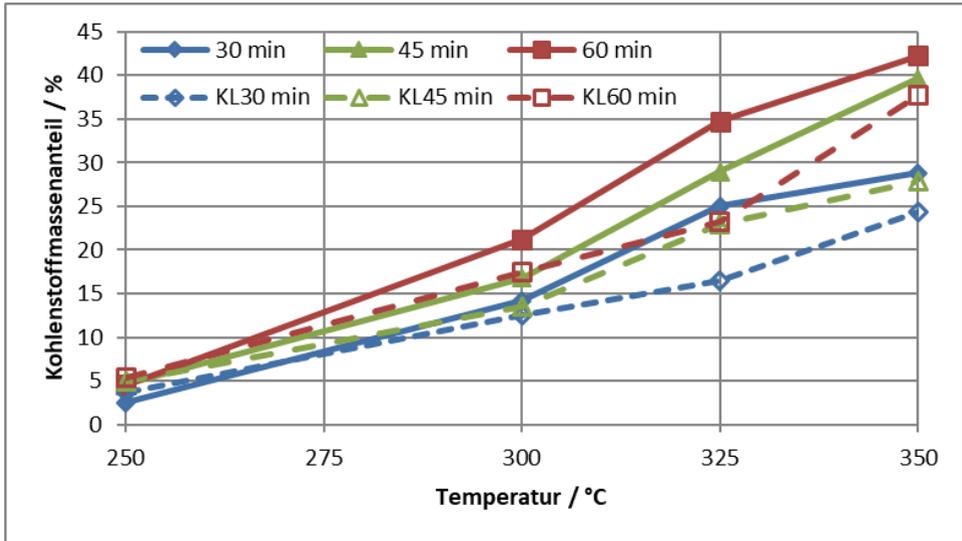


Abbildung 16: Anteil des insgesamt eingesetzten Kohlenstoffs in der Flüssigphase

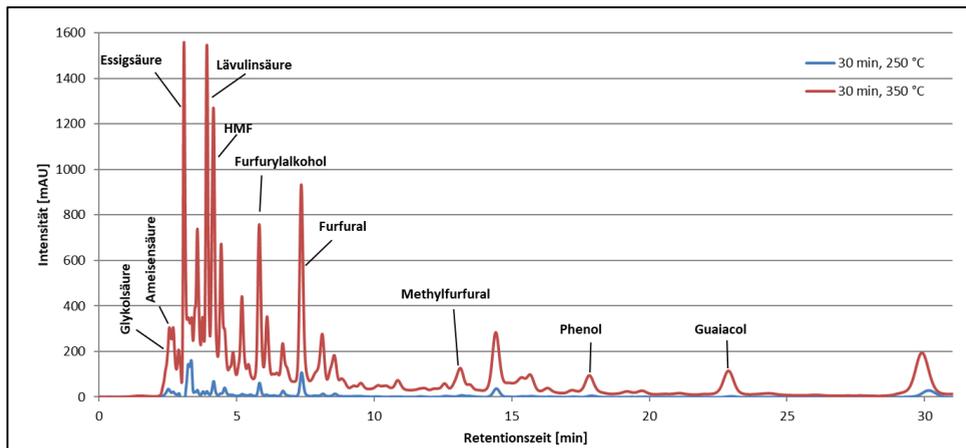


Abbildung 17: HPLC-Spektrum der Flüssigphase von BSP-Umsetzungen bei 250 °C und 350 °C

Wie bei der TOC-Analyse ermittelt (0,85 g/L bei 250 °C, 2,47 g/L bei 350 °C), steigen die aus den Peakflächen abgeschätzten Konzentrationen der einzelnen Substanzen mit steigender Temperatur stark an. Des Weiteren nimmt auch die Anzahl an gefundenen Stoffen zu. Offensichtliche Hauptprodukte in der Flüssigphase sind Essigsäure, Lävulinsäure, Hydroxymethylfurfural, Furfurylalkohol und Furfural. Zum Vergleich der Bildung der einzelnen

Substanzen in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern wurden im Folgenden die Stoffe auf ihren jeweiligen Maximalwert normiert (Abbildung 18). Dadurch ist ein Vergleich der verschiedenen Produkte untereinander nicht mehr möglich, sondern nur die Änderung eines Stoffes bei Temperatur- und Verweilzeitvariation. Aus diesen Daten kann man erkennen, dass bei steigender Temperatur zuerst ein deutlicher Konzentrationsanstieg stattfindet und anschließend die organischen Säuren ein individuelles Maximum durchlaufen. Bei 350 °C sinkt die Konzentration dann wieder ab. Bei den cyclischen Verbindungen steigt die Konzentration über den gesamten Temperaturbereich kontinuierlich an. Nach Abzug des kondensierten Prozessdampfes zeigt sich auch bei steigender Verweilzeit eine Erhöhung der Ausbeute an flüssigen Produkten. Mit Zuschalten der Recyclierung sinken die Konzentrationen teils deutlich ab, was auch schon bei den TOC-Analysen beobachtet werden konnte.

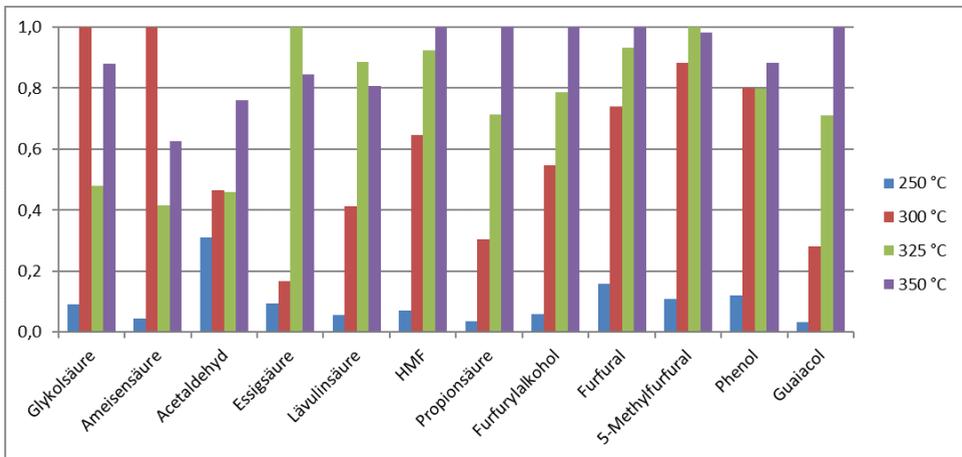


Abbildung 18: Normierte Konzentrationen von BSP-Umsetzungen bei einer Verweilzeit von 30 min

Mittels Gaschromatographie kann noch eine Vielzahl an Substanzen identifiziert werden, wobei typische pyrolytische und hydrothermale Zersetzungsprodukte von Zellulose, Hemizellulosen und Lignin gefunden werden, was die Nähe des BSP-Verfahrens zu den genannten Prozessen nahelegt.

4.1.4.1.6 Gasphase

Durch eine steigende Prozesstemperatur kommt es auch zu erhöhten Konzentrationen an CO und CO₂ in der Gasphase. Dies ist damit begründet, dass ab 300 °C der Abbau von Zellulose und Lignin beginnt und sich zu höheren Temperaturen hin noch verstärkt. Das Verhältnis von CO und CO₂ im Abgas beträgt ungefähr 1:2. Analog zu den Ergebnissen in den anderen Phasen liefern die beiden kurzen Verweilzeiten 30 min und 45 min ähnliche

Ergebnisse, wohingegen bei 60 min ein erhöhter Abgasausstoß zu beobachten ist. Dieser Unterschied verringert sich jedoch wieder bei 350 °C, da hier der Abbau der Zellulose in allen Fällen relativ weit vorgeschritten ist und so nur noch der langsamere Ligninabbau eine Rolle spielt.

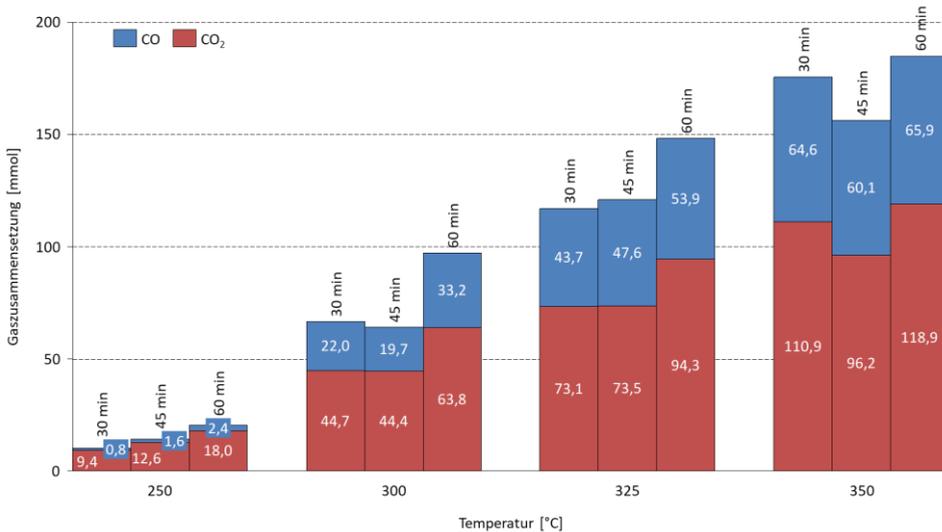


Abbildung 19: Zusammensetzung der BSP-Gasphase bei verschiedenen Prozessbedingungen

Durch die Zuschaltung des Gaskreislaufes können die CO und CO₂-Konzentrationen zum Teil deutlich gesenkt werden, da sich hier flüchtige organische Bestandteile auf der Feststoffoberfläche adsorbieren anstatt weiter hin zu CO und CO₂ zu oxidieren.

4.1.4.1.7 Kohlenstoffbilanzierung

Aus den einzelnen Ergebnissen für den Carbon Recovery, der TOC-Analyse und der Gasphasenmessung kann eine Bilanz erstellt werden, um zu visualisieren, wieviel Kohlenstoff bei welchen Prozessbedingungen in welcher Phase wiederzufinden ist. Eine höhere Prozesstemperatur führt wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt zu einem höherwertigen Produkt, ist jedoch mit mehr Nebenprodukten, also Kohlenstoffverlust in die anderen Phasen verbunden. Somit sinkt der Carbon Recovery von über 80 % bei 250 °C auf 47 % bis 39 % bei 350 °C ab. Der Kohlenstoffanteil in der Flüssigphase steigt dabei parallel von unter 5 % auf über 40 % an, genauso wie der gefundene Kohlenstoff in der Gasphase von 0,3 % auf 4,7 %. Bei Nutzung des Gaskreislaufes kann man in Abbildung 20 die gleichen Verläufe beobachten, jedoch kann auf Kosten der Gas- und Flüssigphase mehr Kohlenstoff

im Feststoffprodukt gebunden werden, was bis zu 5 % des gesamten eingesetzten Kohlenstoffs bedeuten kann.

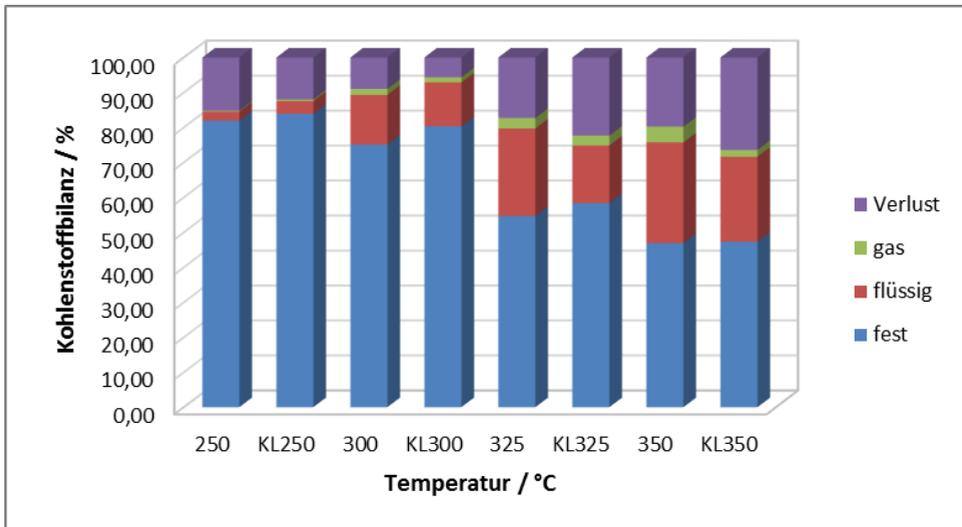


Abbildung 20: Kohlenstoffbilanz in den Phasen fest, flüssig, gasförmig, sowie Verluste in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ

10 % bis 15 % konnten nicht detektiert werden, sind also den verschiedenen Phasen zuzu-rechnen. Dabei wird der Hauptteil der Feststoffphase durch Verluste im Reaktor, Reste im Auffangbehälter sowie Stäube und der Flüssigphase, durch Reste im Kondensator, Lecka-gen am Reaktor und ausgefallenen Feststoff aus den Proben bei längerer Standzeit zuge-rechnet.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse für Holzpellets mit den in der Literatur vorgeschla-genen Abbaumechanismen und Verfahren (2.1.3, 2.2), so kann festgestellt werden, dass sich viele der erwähnten Vorgänge im Experiment beobachten lassen. Höhere Temperatu-ren führen zu höheren Abbauraten der Biomasse und zu einer Verschiebung der Produkt-zusammensetzung hin zu flüssigen und gasförmigen Stoffen. Gut zu erkennen ist dieses Verhalten in Abbildung 20. In der selben Abbildung zeigt sich auch, dass die erhöhte Kon-taktzeit von Feststoff und flüchtigen Bestandteilen durch die Nutzung des Gaskreislaufs zu einer Erhöhung des Feststoffproduktanteils führt. Hierbei reagieren flüchtige Bestandteile aus den Primärreaktionen zu Sekundärprodukten wie Kohle, Wasser und Permanentgase. Auch im Produktspektrum der Flüssigphase lassen sich Übereinstimmungen mit der Lite-ratur finden. Bei geringen Temperaturen dominiert die Bildung von Hemizellulose- und Zellulose-Abbauprodukten, wie Essig- und Armeisensäure. Auch Hydroxymethylfurfural und dessen Folgeprodukt Lävulinsäure wird gefunden. Mit steigender Temperatur nimmt

die Menge an flüssigen Produkten zu und auch Abbauprodukte des erst bei höheren Temperaturen reagierenden Lignins werden gebildet, wie zum Beispiel Phenol und Guajakol.

Da das Ziel des BSP-Verfahrens sowohl eine hohe Ausbeute an Feststoffprodukten als auch eine ausreichende Karbonisierung dieser ist, sind die zuvor aus den Literatur-Mechanismen abgeschätzten Verfahrensparameter richtig gewählt. Eine Temperatur unter 300 °C für Lignin-reiche Biomassen führt zu einer nicht ausreichenden Karbonisierung bei gleichzeitig hoher Ausbeute. Temperaturen von 400 °C und mehr führen dagegen zu einem hohen Karbonisierungsgrad aber sehr geringen Ausbeuten. Der Temperaturbereich von 300 bis 350 °C erscheint optimal für Lignin-reiche Biomassen bei Verweilzeiten von 30 bis 60 min.

4.1.4.2 Weizenstroh

4.1.4.2.1 Rohbiomasse

Das eingesetzte trockene Weizenstroh wurde auf eine Länge von 10 mm bis 25 mm gehäckselt, bevor es dem Prozess zugeführt wird, um ein Verstopfen der Förderschnecke zu vermeiden. Die elementare Zusammensetzung und einige Eigenschaften werden in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3: Eigenschaften Weizenstroh

Massenanteil _{TS} [%]				Feuchte [%]	Brennwert _{TS} [MJ/kg]
C	H	O	Asche		
40,33	5,67	48,82	5,18	3,0	15,7

4.1.4.2.2 Elementare Zusammensetzung der Kohle

Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionsparameter Temperatur, Verweilzeit und Gasrückführung auf die elementare Zusammensetzung der Stroh-Biokohle gezeigt.

Die Behandlung des Weizenstrohs bei der Prozesstemperatur 250 °C hat je nach Verweilzeit einen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes von 4 % bis 7 % zur Folge (siehe Abbildung 21). Bei 300 °C steigt der Kohlenstoffanteil durchschnittlich um weitere 8 % auf dann bis zu 56 % an. Bei diesen Temperaturen hat die Verweilzeit einen messbaren Einfluss auf das Produkt. Zu längeren Verweilzeiten hin wird ein größerer Kohlenstoffanteil erreicht. Diese Steigerung liegt maximal bei 2 % (250 °C) bzw. 3 % (300 °C). Dies ist damit zu erklären, dass in diesem Temperaturbereich vor allem die Hemizellulosen reagieren, welche neben der Zellulose den größten Anteil des Strohs bilden. Zu höheren Temperaturen hin ist die

Reaktion der Hemizellulosen sehr schnell und im Rahmen der hier untersuchten Verweilzeiten nicht mehr verweilzeitabhängig. Die Steigerung des Kohlenstoffanteils ist relativ gering und könnte zum Teil auch durch Messabweichungen verursacht werden. Jedoch wurde bei vergleichbaren Versuchen (Hawel, 2015) eine durchschnittliche Standardabweichung (absolut) von 1,20 % für den Kohlenstoffgehalts gefunden, was unter der gemessenen Steigerung liegt.

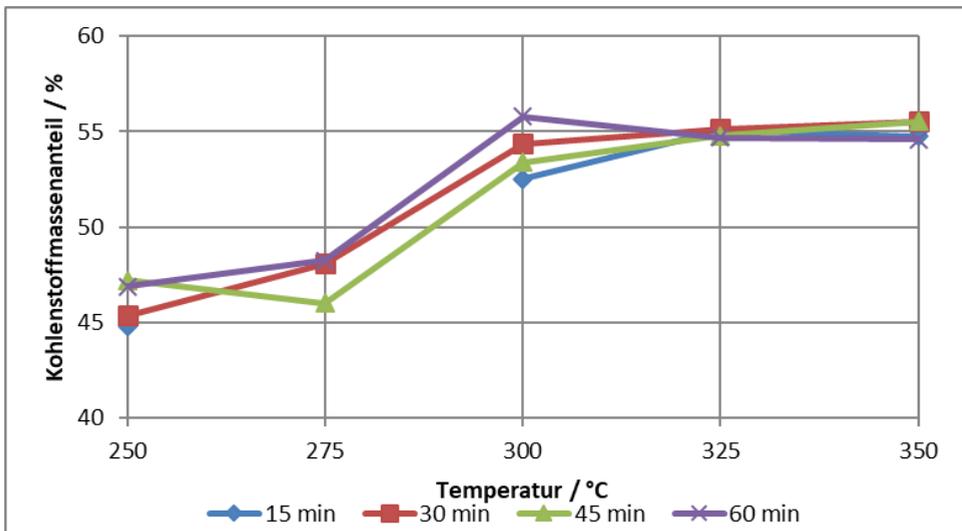


Abbildung 21: Kohlenstoff-Gehalt der Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit

Bei 325 °C und 350 °C findet die Umsetzung der Zellulose statt, welche eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aufweist und somit auch keine messbare Verweilzeitabhängigkeit zeigt. Der Ligninanteil ist bei Weizenstroh mit ca. 15 % sehr gering, sodass dieser beim Abbau bei höheren Temperaturen nicht ins Gewicht fällt. Die Unterschiede bei der elementaren Zusammensetzung der Produktkohle bei 300 °C, 325 °C und 350 °C sind sehr gering, was darauf zurückzuführen ist, dass Hemizellulosen und Zellulosen nach den gewählten Reaktionszeiten vollständig umgesetzt sind und somit nur der geringe Anteil an Lignin reaktionsrelevant ist.



Abbildung 22: Stroh und dessen Kohle bei 325 °C

Ähnlich wie beim Kohlenstoffgehalt sind die größten Änderungen des Sauerstoffgehalts zwischen 250 °C und 300 °C in Abbildung 23 zu erkennen.

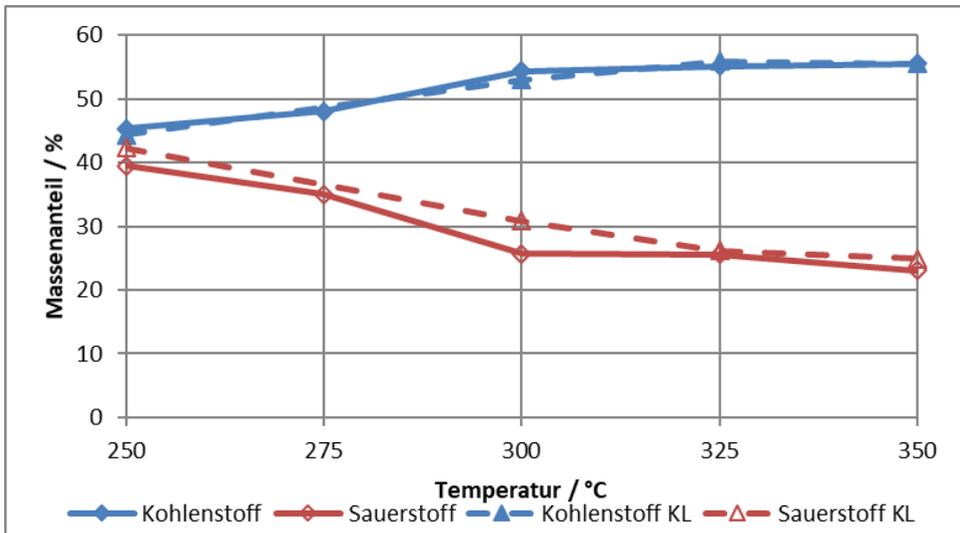


Abbildung 23: Vergleich von C- und O-Gehalt von Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ

In diesem Bereich sinkt der Sauerstoffgehalt von ursprünglich 49 % im Rohmaterial auf durchschnittlich 39 % bzw. 26 % ab. Bei diesen Prozesstemperaturen werden demzufolge bevorzugt sauerstoffreiche Intermediate aus dem Feststoff abgespalten, wie zum Beispiel Wasser und organische Säuren. Zu höheren Temperaturen sind nur noch geringe Änderungen von -2 % bis -4 % zu beobachten. Der Wasserstoffanteil, hier nicht gezeigt, sinkt mit

schärfer werdenden Prozessparametern von 5,7 % auf 3,6 % ab. Auch hier finden die deutlichsten Veränderungen im Temperaturbereich von 250 °C bis 300 °C statt. Der Anteil an anorganischen Bestandteilen im Rohstoff Stroh ist mit 5 % deutlich höher als beim Einsatzstoff Holzpellets. Da diese bei der Umsetzung im BSP-Verfahren im Feststoffprodukt verbleiben, steigt der Ascheanteil dementsprechend an. Bei 250 °C liegt dieser bei knapp 10 %, bei höheren Temperaturen kann er aufgrund der sich bildenden Nebenprodukte fast 20 % erreichen.

Durch Zuschalten des Gaskreislaufes sinken die Kohlenstoffanteile der Produktkohlen bei 250 °C bis 300 °C um maximal 2 %, was auf ein Adsorbieren organischer flüchtiger Moleküle auf der Feststoffoberfläche schließen lässt. Dieser Effekt ist jedoch sehr gering und zu höheren Temperaturen nicht mehr zu beobachten.

4.1.4.2.3 Carbon Recovery

Die Kohlenstoffausbeute im Feststoffprodukt ist hauptsächlich temperaturabhängig und in geringem Maße auch verweilzeitabhängig. Bei 250 °C beträgt der Carbon Recovery zwischen 82 % für 15 min und 70 % für 60 min. Bei 300 °C ist die Verweilzeitabhängigkeit geringer und Kohlenstoffausbeuten zwischen 49 % und 44 % werden erreicht. Bis 350 °C sinkt die Ausbeute auf minimal 38 % ab, wobei sich die Ergebnisse für den Carbon Recovery um 3 % bis 5 % unterscheiden. Die hohe Kohlenstoffausbeute bis 250 °C ist damit zu erklären, dass sich in diesem Temperaturbereich überwiegend Hemizellulosen zersetzen. Die Reaktion von Zellulose findet ab circa 300 °C statt, wenn der größte Teil der Hemizellulosen abreagiert ist. Durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist die Änderung der Kohlenstoffausbeute nur noch gering, was auch an dem geringen Anteil an Lignin liegt, welcher zudem nur langsam abreagiert.

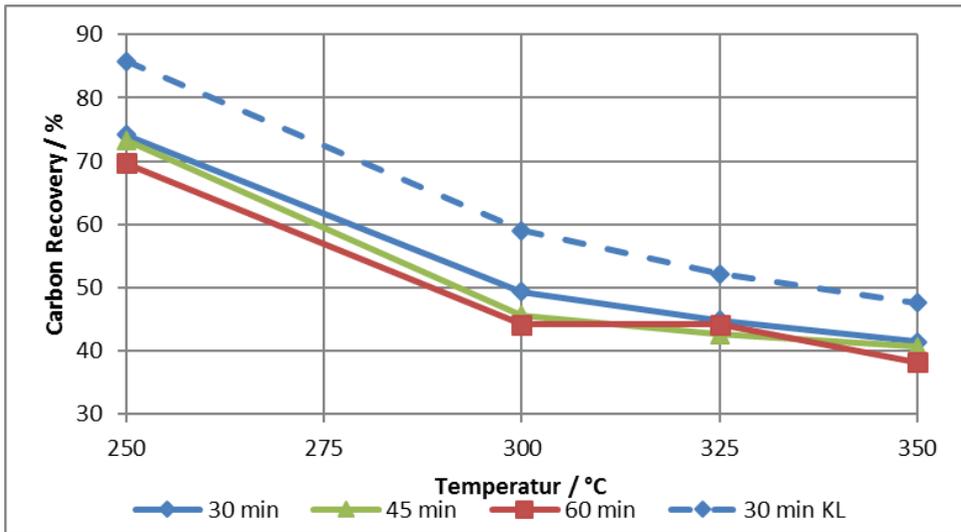


Abbildung 24: CR von Stroh-Kohle in Abhängigkeit von Temperatur, Verweilzeit und Gaskreislauf

Wie in Abbildung 24 gezeigt, kann durch Zuschalten des Gaskreislaufes der Carbon Recovery deutlich erhöht werden. Der Zugewinn liegt bei 250 °C bei über 11 %. Zu höheren Temperaturen hin sinkt dieser Vorteil etwas ab, beträgt bei 350 °C aber immer noch 6 %. Dies kann wieder durch die Adsorption flüchtiger organische Bestandteile des Prozessgases erklärt werden, welche bei höheren Temperaturen jedoch zum Teil zu Permanentgasen wie CO und CO₂ weiterreagieren.

Bei der Umsetzung von Weizenstroh treten während der Versuche auch Prozesse auf, welche die Gesamtausbeute an Feststoff und somit auch die Kohlenstoffausbeute reduzieren können. Aufgrund der Struktur des klein geschnittenen Strohs verbleiben kleine Mengen des Einsatzstoffes im Reaktor zurück bzw. werden nicht gleichmäßig durch den Prozess transportiert, sodass es in diesen Fällen zu teils deutlich höheren Verweilzeiten und somit auch Verlusten kommt. Auch ist nicht auszuschließen, dass kleine Mengen Produkt im Auffangbereich verbleiben.

4.1.4.2.4 Brennwerte

Die Brennwerte der Produktkohlen sind direkt abhängig von der elementaren Zusammensetzung und somit sind die gleichen Trends bei Änderung von Temperatur und Verweilzeit erkennbar. Bei 250 °C kann der Brennwert von 15,7 MJ/kg auf bis zu 18,5 MJ/kg gesteigert werden, wobei das Ergebnis bei nur 15 min Verweilzeit um 1,5 MJ/kg niedriger ausfällt. Eine geringe Reaktionszeitabhängigkeit ist also zu erkennen. Dieser Effekt ist auch

bei 300 °C vorhanden, jedoch nur mit einem Unterschied von 1 MJ/kg, wobei hier 21,7 MJ/kg erreicht werden.

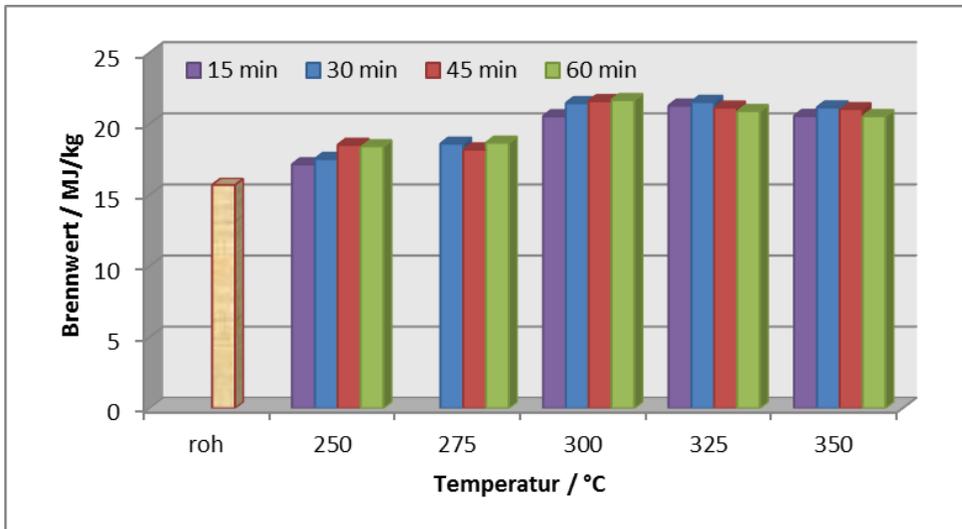


Abbildung 25: Brennwerte von Stroh-Kohlen in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit

Bei höheren Temperaturen ist weder ein Einfluss der Verweilzeit noch der weiter steigenden Temperatur nachzuweisen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Karbonisierung des Weizenstrohs bei 300 °C und 60 min nahezu vollständig abgeschlossen ist. Bei Versuchen mit Gaskreislauf fallen die Brennwerte über den ganzen Temperaturbereich um weniger als 1 MJ/kg geringer aus.

4.1.4.2.5 Flüssigphase

Die Kondensate der BSP-Versuche mit Stroh werden nach Abschluss gesammelt und analysiert. Dabei werden sowohl Masse, Kohlenstoffgehalt als auch stoffliche Zusammensetzung untersucht.

Um den Kohlenstoffgehalt der Flüssigphase zu ermitteln, wird die TOC-Analyse eingesetzt. Dabei wird eine deutliche Temperaturabhängigkeit für alle Verweilzeiten zwischen 250 °C und 325 °C gefunden. Bei niedrigeren Temperaturen spielt auch die Verweilzeit noch eine messbare Rolle. Während bei 250 °C und 15 min Verweilzeit knapp 10 % des eingesetzten Kohlenstoffs in der Flüssigphase zu finden sind, sind es bei 60 min schon über 19 %. Bei 300 °C steigt dieser Wert aufgrund des beginnenden Abbaus der Zellulose deutlich an und erreicht zwischen 28 % und 43 %. Zu höheren Temperaturen hin gleichen sich die Ergebnisse zunehmend an, sodass bei 350 °C abhängig von der Verweilzeit 38 % bis

46 % des Kohlenstoffs im Kondensat sind. Bei Recycling der Gasphase wird der Anteil des eingesetzten Kohlenstoffs, welcher in der Flüssigphase gemessen wird, deutlich reduziert. Bei 30 min Verweilzeit wird bei 250 °C und 300 °C weniger als die Hälfte des Kohlenstoffs gefunden, verglichen mit den Ergebnissen ohne Kreislauf. Auch zu höheren Temperaturen findet man noch eine deutliche Reduktion um circa ein Drittel. Diese ist vor allem durch die Adsorption flüchtiger organischer Komponenten an der Feststoffoberfläche zu erklären, wodurch die Gesamtausbeute sowie die Kohlenstoffausbeute im Feststoff ansteigen (vergleiche Abbildung 26).

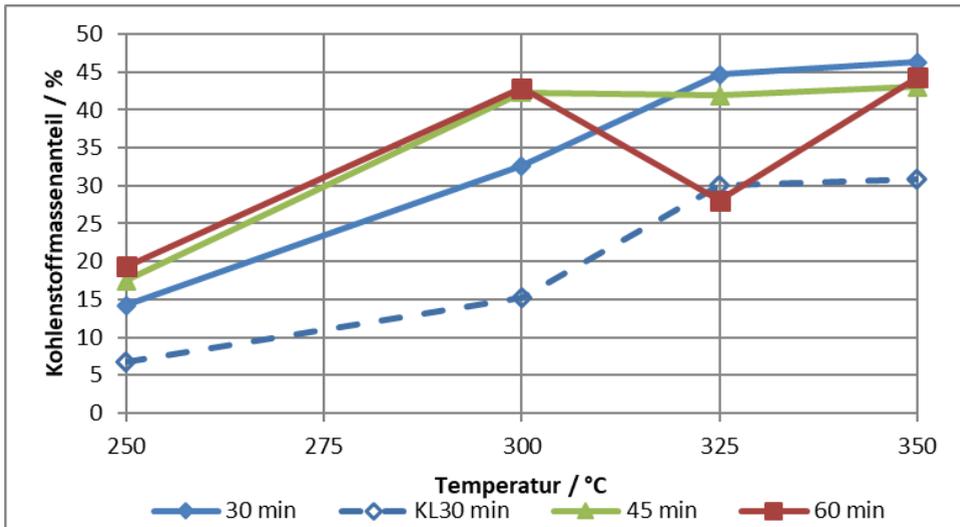


Abbildung 26: Massenanteil des insgesamt eingesetzten Kohlenstoffs in der Flüssigphase

Mittels HPLC werden zuvor festgelegte Substanzen aus dem Stoffgemisch der Flüssigphase analysiert. Dabei ist eine genaue quantitative Aussage nicht möglich, die Ergebnisse geben jedoch in Kombination mit der TOC-Analyse einen guten qualitativen Überblick über die Zusammensetzung des Kondensats. Mit steigender Temperatur erhöhen sich die Anzahl der gefundenen Spezies und deren Intensitäten signifikant. Wie auch bei den vorangegangenen Analysen findet die stärkste Änderung bei einer Erhöhung der Temperatur von 250 °C auf 300 °C statt. Die als Hauptprodukte der Flüssigphase identifizierten Substanzen sind Essigsäure, Lävulinsäure, Hydroxymethylfurfural, Furfurylalkohol und Furfural (Abbildung 27).

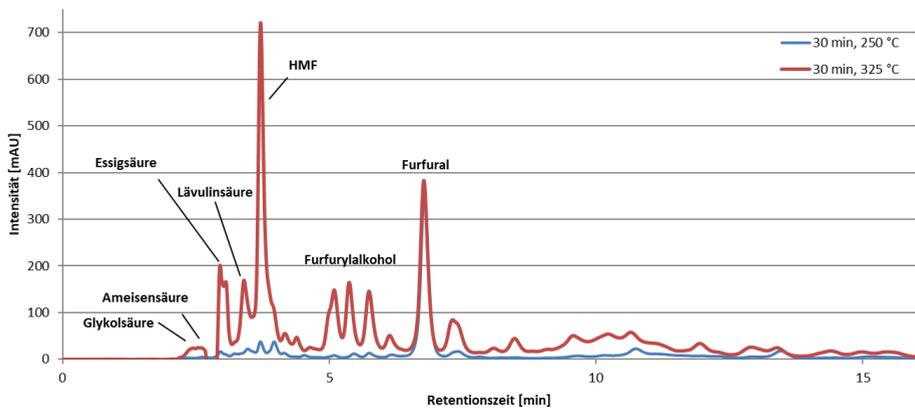


Abbildung 27: HPLC-Spektrum der BSP-Flüssigphase bei 250 °C und 325 °C

Um die Übersichtlichkeit und die Vergleichbarkeit zu erhöhen, werden Intensitäten der untersuchten Substanzen auf ihr jeweiliges Maximum normiert, wodurch jedoch die verschiedenen Substanzen untereinander nicht mehr vergleichbar sind. Dafür kann die Abhängigkeit der Bildung einzelner Substanzen von den Reaktionsparametern besser gezeigt werden. Die Gehalte an Glykolsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Lävulinsäure, als die organischen Säuren, steigen bis 325 °C an. Ihre Konzentration reduziert sich bei 350 °C jedoch wieder ein wenig. Die Konzentration aller cyclischen Verbindungen, wie HMF, Furfurylalkohol, Furfural, Phenol, Guajakol und Syringol steigt über den gesamten Temperaturbereich an. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen bei 325 °C und 350 °C ist relativ gering. Bei Erhöhung der Verweilzeit erkennt man bei allen Spezies einen Anstieg in der Konzentration (vergleiche Abbildung 28). Bei Verwendung des Gaskreislaufes zeigt sich der schon bei der vorangegangenen TOC-Analyse gefundene Effekt. Ein Recycling des Prozessgases führt zu einer Verringerung der Konzentration aller analysierten Substanzen.

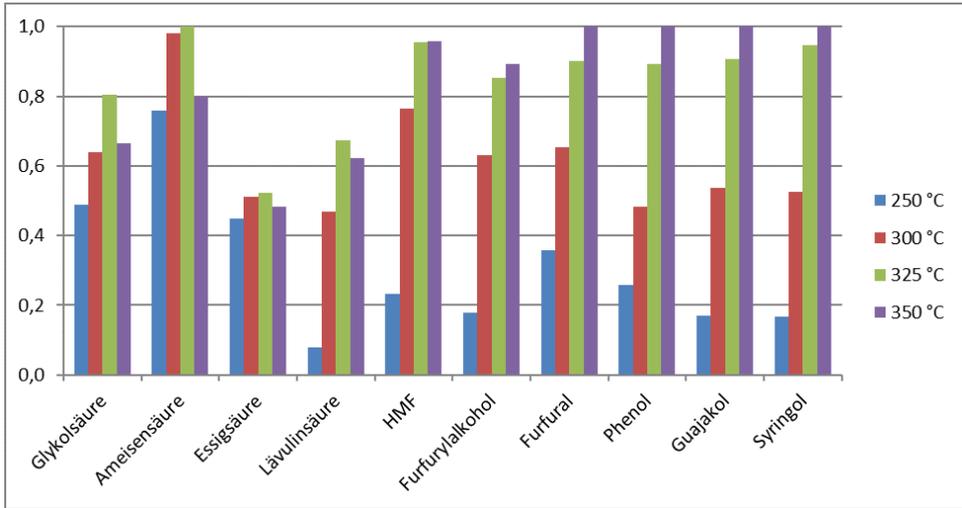


Abbildung 28: Normierte Spezies-Konzentrationen von BSP-Umsetzungen bei 30 min Verweilzeit

4.1.4.2.6 Gasphase

Bei der Analyse der Gasphase können die Hauptspezies CO und CO₂ erfasst werden.

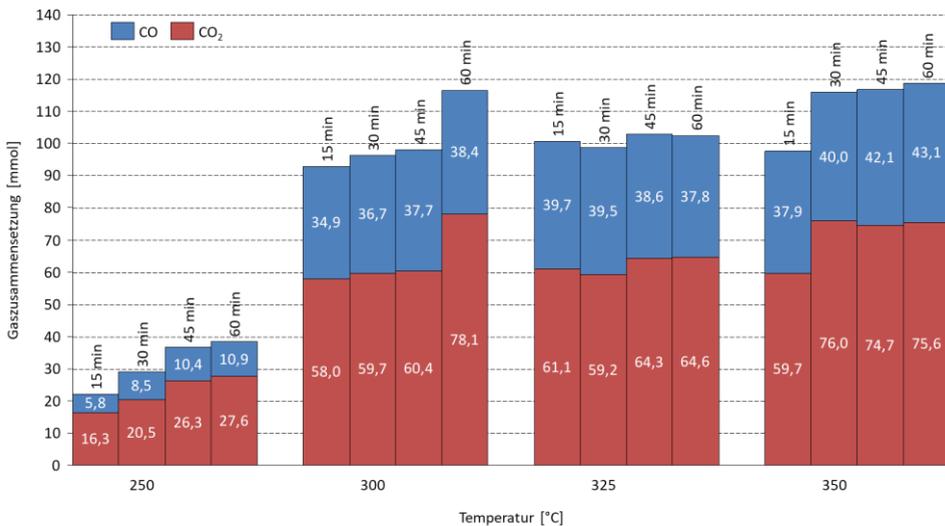


Abbildung 29: Zusammensetzung der BSP-Gasphase bei unterschiedlichen Prozessparametern

Wieder ist erkennbar, dass ein Temperaturanstieg von 250 °C auf 300 °C eine große Auswirkung hat. Bei 250 °C werden verweilzeitabhängig zwischen 2,2 % und 3,8 % des eingesetzten Kohlenstoffs in der Gasphase wiedergefunden. Das Verhältnis von CO zu CO₂ beträgt dann ungefähr 1:3. Bei 300 °C erhöht sich dieser Anteil auf 9,2 % bis 11,6 %. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist kein messbarer Effekt mehr vorhanden. Das gefundene CO- zu CO₂-Verhältnis verschiebt sich zu CO hin und beträgt weniger als 1:2. Bei Verlängerung der Reaktionszeit wird temperaturunabhängig eine leichte Zunahme des Gasphasen-Kohlenstoffs gefunden. Die Recyclierung des Gases hat keinen eindeutigen Einfluss. Bei Temperaturen bis 300 °C ist der gefundene Anteil an Kohlenstoff etwas geringer, bei hohen Temperaturen gleichen sich die Ergebnisse mit und ohne Rückführung wieder.

4.1.4.2.7 Kohlenstoffbilanzierung

Unter Verwendung der Ergebnisse des Carbon Recovery, der TOC-Analyse und der Gasanalyse kann eine Kohlenstoffbilanz aufgestellt werden. Wie in den vorherigen Abschnitten erwähnt, steigt der Anteil an Kohlenstoff in Gas- und Flüssigphase von 250 °C auf 300 °C auf Kosten der Feststoffphase stark an. Bei weiterer Temperaturerhöhung setzt sich dieser Trend fort, jedoch in deutlich geringerem Maße. Während bei 250 °C noch drei Viertel des Kohlenstoffs im Feststoff verbleiben, sinkt dieser Anteil bei 300 °C auf unter 50 %. Der gefundene Kohlenstoff in der Flüssigphase steigt währenddessen stark auf 30 % bis 40 % und in der Gasphase auf circa 10 %.

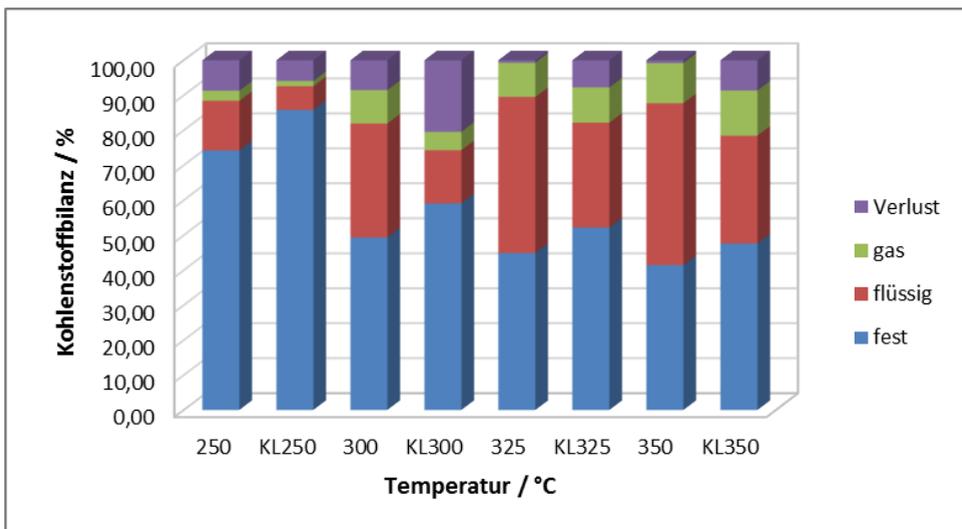


Abbildung 30: Kohlenstoffbilanz in den Phasen fest, flüssig, gasförmig, sowie Verluste in Abhängigkeit von Temperatur und Gaskreislauf bei 30 min VWZ

Bei Nutzung des Gaskreislaufes sind die gleichen Tendenzen erkennbar, jedoch verschiebt sich die Kohlenstoffbilanz um etwa 10 % in Richtung der festen Produkte. Nicht immer konnten 100 % des eingesetzten Kohlenstoffs wieder detektiert werden. Dies ist zum einen mit Undichtigkeiten des Reaktors zu erklären, zum anderen kann Substrat an der Reaktorwand hängen bleiben oder im Kondensator abkühlen, polymerisieren und an der Kondensatorwand kleben bleiben. Diese Verluste können nicht einzelnen Phasen direkt zugeordnet werden, im Durchschnitt beträgt der Verlust aber deutlich unter 10 %.

4.1.4.3 Inkohlung

Als Inkohlung wird der natürliche Prozess der Entstehung von Kohle aus Biomassen bezeichnet. Auf den biochemischen Abbau des organischen Materials folgt eine geochemische Phase, wobei vor allem H_2O , CO_2 und auch CH_4 abgespalten werden und so der relative Kohlenstoffanteil erhöht wird. Diesen natürlichen Vorgang der Kohleentstehung ahmt das BSP-Verfahren nach. Eine einfache Methode die ablaufenden Prozesse darzustellen und zudem den Fortschritt der Inkohlung zu verfolgen, ist die grafische Auftragung in einem H/C- versus O/C-Diagramm [van-Krevelen]. Einfache Reaktionen, wie die Dehydratation, die Decarboxylierung und die Demethanisierung können als gerade Linien eingezeichnet werden, entlang welcher die Prozesse ablaufen. Die Ausgangsstoffe und die Produktkohlen des BSP-Prozesses werden entsprechend ihrer Elementarzusammensetzung eingetragen und können so bewertet und miteinander verglichen werden.

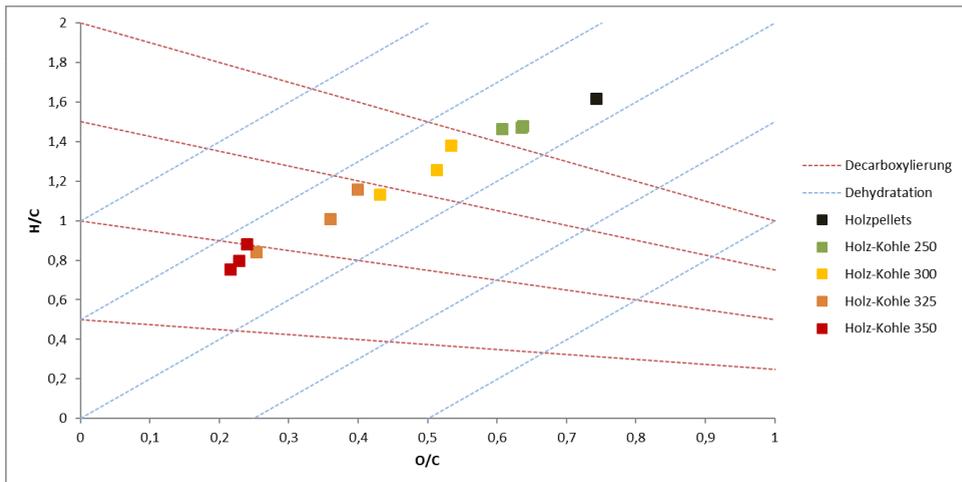


Abbildung 31: Holzpellets und deren Kohlen im van-Krevelen-Diagramm

Je weiter die Inkohlung voranschreitet, desto weiter befindet sich der Datenpunkt im linken, unteren Bereich, wo typischerweise auch Braun- und Steinkohle sowie Anthrazit und

andere fossile Kohlen zu finden sind. Mit steigender Temperatur und Verweilzeit werden die Biomassen immer weiter inkohlt, wobei die Temperatur den wesentlichen Einfluss hat.

Beim Vergleich der Ergebnisse verschiedener Einsatzstoffe können mehrere Beobachtungen gemacht werden. Die Ergebnisse für Holzpellets liegen nahezu auf einer Geraden (siehe Abbildung 31). Mit Erhöhung der Temperatur und Verweilzeit bewegen sich die Ergebnisse in Richtung der fossilen Kohlen. Bei Erhöhung der Temperatur sind deutlich Sprünge zu erkennen, wobei man davon ausgehen kann, dass eine Temperatursteigerung über 350 °C hinaus zu noch hochwertigeren Kohlen führt. Bei Weizenstroh erkennt man ein anderes Verhalten (siehe Abbildung 32). Die Ergebnisse bei 250 °C und 275 °C befinden sich in einem engen Bereich und der Abbau der Hemizellulosen ist beim Vergleich mit der Rohbiomasse gut zu erkennen.

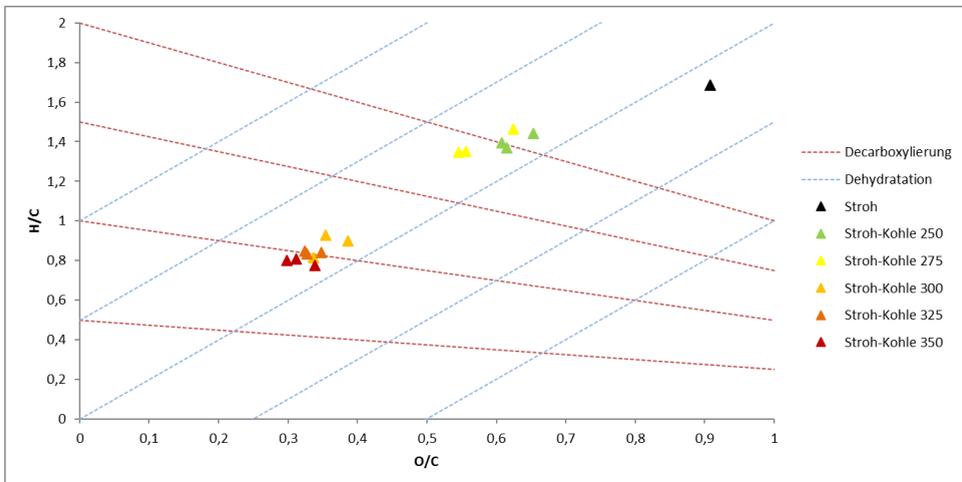


Abbildung 32: Stroh und dessen Kohlen im van-Krevelen-Diagramm

Bei 300 °C befinden sich die Ergebnisse schon, in deutlichem Abstand von den Resultaten bei geringeren Temperaturen, weiter in Richtung der fossilen Kohlen, was auf den Abbau der Zellulose zurückzuführen ist. Bei weiterer Temperaturerhöhung ändern sich die Produktkohlen nicht mehr wesentlich, was zur Folge hat, dass die entsprechenden Datenpunkte im van-Krevelen-Diagramm im gleichen Bereich liegen. Die Karbonisierung des Strohs ist zu diesem Zeitpunkt also abgeschlossen und es besteht kein großes Potential, höherwertigere Kohlen zu erzeugen. Der Sprung bei 300 °C ist jedoch erheblich und im direkten Vergleich mit den Holzkohlen bei der gleichen Temperatur zeigt sich eine vollständigere Umsetzung beziehungsweise Karbonisierung.

Vergleicht man die Versuchsergebnisse für Weizenstroh mit den vorgeschlagenen Literatur-Mechanismen und Verfahren (2.1.3, 2.2), so kann wie im Fall der Holzpellets festgestellt werden, dass viele experimentelle Ergebnisse den erwähnten Vorgängen entsprechen. Höhere Temperaturen führen zu höheren Abbauraten der Biomasse und zu einer Verschiebung der Produktzusammensetzung hin zu flüssigen und gasförmigen Stoffen. Aufgrund des geringeren Ligningehalts des Weizenstrohs und somit höheren Anteilen an Hemizellulosen und Zellulose findet ab einer Temperatur von circa 325 °C keine signifikante Karbonisierung mehr statt. Dieses Verhalten und auch der Effekt von verlängerter Kontaktzeit der flüchtigen Phase zum Feststoff bei Nutzung des Gaskreislaufes ist in Abbildung 30 gut zu beobachten. Durch die vermehrte Bildung von sekundären Kohlen aus flüchtigen Bestandteilen erhöht sich der Feststoffproduktanteil. Auch im Produktspektrum der Flüssigphase lassen sich Übereinstimmungen mit der Literatur finden. Bei geringen Temperaturen dominiert die Bildung von Hemizellulose- und Zellulose-Abbauprodukten, wie Glykol-, Essig- und Armeisensäure. Auch Hydroxymethylfurfural wird gefunden. Mit steigender Temperatur nimmt die Menge an flüssigen Produkten zu und auch Abbauprodukte des erst bei höheren Temperaturen reagierenden Lignins werden gebildet, wie zum Beispiel Phenol, Syringol und Guajakol, wohingegen die Konzentrationen der Produkte der Hemizellulosen und Zellulose wieder abnehmen.

Die sich aus den experimentellen Ergebnissen ergebenden optimalen Verfahrensparameter unterscheiden sich etwas zu den mit Holzpellets ermittelten, da die Karbonisierung aufgrund des geringeren Ligninanteils bei geringeren Temperaturen abläuft. Eine hohe Ausbeute bei ausreichender Karbonisierung wird in einem Temperaturbereich von circa 300 °C erreicht. Über 325 °C verschiebt sich die Produktzusammensetzung immer weiter hin zu flüchtigen Stoffen. Der Einfluss der Reaktionszeit ist verhältnismäßig gering, sodass davon ausgegangen werden kann, dass eine Verweilzeit von 30 min nach vollständiger Trocknung ausreichend ist.

4.2 Vorüberlegungen zum Scale-Up

Nach den vielversprechenden Ergebnissen mit der BSP-Technikumsanlage soll das Verfahren in einen größeren Maßstab übertragen werden. Wichtige Daten, wie Durchsatz und Gestaltung des Reaktors, sollen im Folgenden erarbeitet werden.

An der Technikumsanlage wird mit verschiedenen Einsatzbiomassen gearbeitet und abhängig von deren Schüttdichten werden unterschiedliche Massendurchsätze im Bereich von circa 100 – 500 g/h erreicht. Mit diesen Erfahrungen soll nun der Pilotreaktor skaliert werden. Abbildung 33 zeigt die Förderschnecke im Querschnitt mit den relevanten Größenangaben. Zur Berechnung des freien Querschnitts wird folgende Formel verwendet:

$$A_{Q, Tech} = \pi \cdot (r_1^2 - r_2^2)$$

wobei r_1 der innere Radius des Reaktors ist und r_2 der Radius der Welle. Die Flügel wurden zur Vereinfachung nicht berücksichtigt.

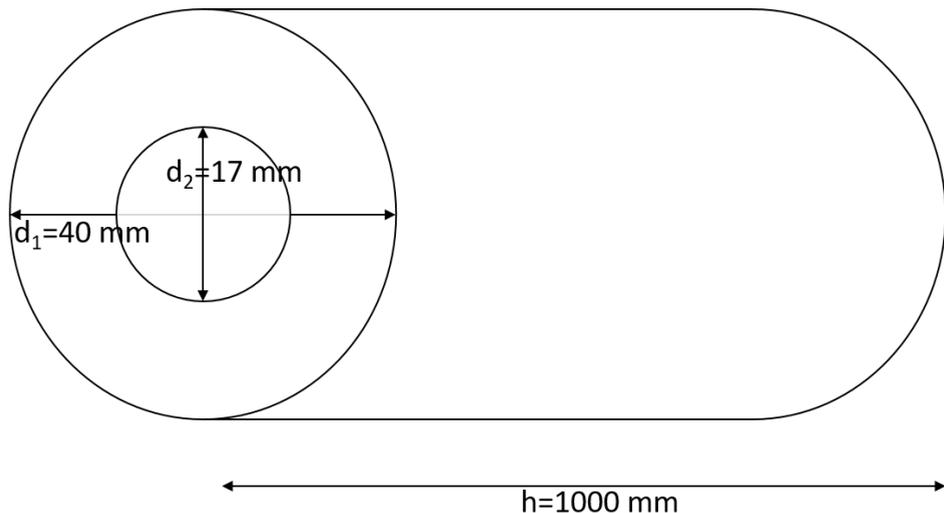


Abbildung 33: Dimensionen des Technikumsreaktors

Daraus ergibt sich ein flächenbezogener Massedurchfluss von $9,7 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$ bis $48,5 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$. Die maximal zur Verfügung stehende Heizfläche beträgt 1257 cm^2 und berechnet sich wie folgt:

$$M_{Tech} = 2 \cdot \pi \cdot r_1 \cdot h$$

Das Verhältnis von Heizfläche zum freien Querschnitt beträgt in diesem Fall 122,0 und dient als eine Größe für die Skalierung der Anlage. Mit diesen Werten kann man eine erste Abschätzung der Dimensionierung des Pilotreaktors machen. Für den Skalierungsfaktor 20 ergibt sich ein Durchsatz von 2 kg/h bis 10 kg/h, für einen Faktor 50 entsprechend 5 kg/h bis 25 kg/h und so weiter. In Tabelle 4 werden die verschiedenen auf der Technikumsanlage basierenden Parameter bei Variation des Skalierungsfaktors sowie konstanten Verhältnissen von Mantel zu Querschnittsfläche und Schneckenwelle zu Rohrdurchmesser gezeigt.

Tabelle 4: Anlagenparameter beim Skalieren der Anlagengröße basierend auf dem Technikumsreaktor

Anlagenparameter	Original	Skalierung		
		Faktor 20	Faktor 50	Faktor 100
Durchmesser [cm]	4,0	17,9	28,3	40,0
Länge [m]	1,00	4,47	7,07	10,00
eff. Querschnittsfläche [cm ²]	10,3	206	515	1030
Mantelfläche [m ²]	0,13	2,51	6,28	12,57
Durchsatz [kg/h]	0,1-0,5	2-10	5-25	10-50

Möchte man das Verhältnis von Mantel- zu Querfläche beibehalten, vergrößert sich der Reaktor sehr stark, insbesondere die Länge kann bei der Umsetzung in begrenzten Platzverhältnissen zu Problemen führen. Um die Länge zu reduzieren, kann bei Beibehaltung der Querschnittsfläche das Verhältnis von Schneckenwelle zum Reaktionsrohr angepasst werden. Bei Verdopplung der relativen Wellenquerschnittsfläche beim Skalierungsfaktor 50 vergrößert sich der Durchmesser des Rohres auf 32,1 cm und die Reaktorlänge reduziert sich auf 623,8 cm. Um die Länge deutlich zu reduzieren muss also die Verweilzeit verlängert oder die effektive Heizfläche deutlich vergrößert werden. Dies könnte zum Beispiel durch die zusätzliche Beheizung der Welle geschehen.

Als Reaktorkonzept für den Pilotreaktor wird wieder ein Schneckenreaktor gewählt. Um eine bessere Durchmischung des Fördergutes zu erreichen und vor allem das Verstopfen durch faserige Rohstoffe zu vermeiden, bietet sich ein Doppelschneckenreaktor an. Hierbei laufen zwei kämmend angeordnete Förderschnecken in einem Trog, wodurch die Bereiche zwischen den Flügeln von einem Flügel der jeweils anderen Förderschnecke gereinigt werden. Ein weiterer Vorteil kann die größere Heizfläche sein, sofern die Schneckenwellen beheizt werden. Nachteilig ist das Auftreten von größeren Totvolumina im Bereich zwischen den Schnecken.

Der Querschnitt des im späteren Verlauf vorgestellten Pilotreaktors ist in Abbildung 34 gezeigt. Aus diesen Maßen lassen sich die oben genannten Größen berechnen und vergleichen.

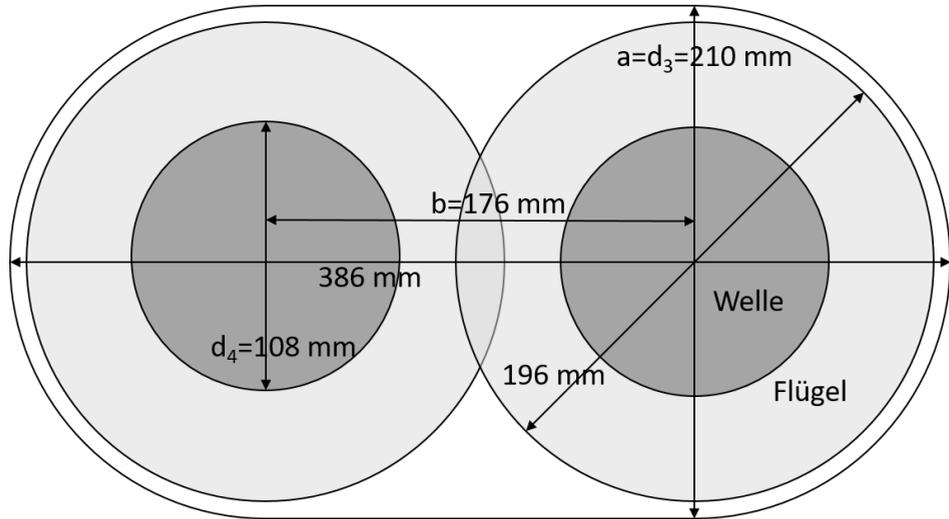


Abbildung 34: Querschnitt des Pilotreaktors

Für die Berechnung der freien Querschnittsfläche wird der Reaktor in ein Rechteck mit den Maßen 210 x 176 mm und einen Kreis mit dem Durchmesser 210 mm aufgeteilt. Der Durchmesser der zwei Wellen beträgt jeweils 110 mm und die Schneckenflügel werden wie beim Technikumsreaktor vernachlässigt. Entsprechend folgender Formel ergibt sich dann eine freie Querschnittsfläche von 532,74 cm².

$$A_{Q,Pilot} = (a \cdot b + \pi \cdot r_3^2) - (2 \cdot \pi \cdot r_4^2)$$

Aus platztechnischen Gründen ist die Länge des Reaktorteils auf 2 m beschränkt. Mit diesen Angaben ergibt sich eine Mantelfläche und damit die maximal zur Verfügung stehende Heizfläche von 20234,69 cm².

$$M_{Pilot} = (2 \cdot \pi \cdot r_3 + 2 \cdot a) \cdot h$$

Damit ist das Verhältnis von Heizfläche zu freier Querschnittsfläche mit 38,0 deutlich geringer als im Fall der Technikumsanlage. Dies hat die Konsequenz, dass der maximale Durchsatz im Verhältnis zur Querschnittsfläche geringer ist. Besondere Bedeutung hat dieser Umstand bei der Behandlung sehr feuchter Biomasse, da die zur Verfügung stehende

Heizfläche unter Umständen nicht für die Übertragung der zur Verdampfung des Wassers nötigen Energie ausreicht.

In Bezug auf die freie Querschnittsfläche beträgt der Skalierungsfaktor also 51,7, was zu einem Massendurchsatz von 5,17 – 25,86 kg/h führen würde, sofern die Verhältnisse des Technikumsreaktors angenommen werden (vergleiche Tabelle 4). Da der Reaktor jedoch nicht in gleichem Maße in der Länge maximiert wird (Verdoppelung von 1 m auf 2 m) wie im Querschnitt, ergibt sich für die Mantelfläche ein Wert von 2,02 m², was im Vergleich zum Technikumsreaktor einem Skalierungsfaktor von 16,1 entspricht. Nimmt man diesen als Grundlage für die Berechnung des Massendurchsatzes erhält man 1,61 – 8,05 kg/h. Somit basiert die Beschränkung des Durchsatzes im Pilotreaktor vor allem auf der zur Verfügung stehenden Heizfläche. Für trockene Biomassen, wie Stroh und Holzpellets kann der Reaktor deutlich höhere Werte erreichen, da hier der Technikumsreaktor volumetrisch beschränkt ist. Das effektive Reaktorvolumen ist beim Pilotreaktor 103,4-mal größer als im Technikumsreaktor.

Tabelle 5: Größenvergleich des Technikums- mit dem Pilotreaktor

	Länge [cm]	Mantelfläche [cm ²]	eff. Volumen [dm ³]
Technikumsreaktor	100	1257	1,03
Pilotreaktor	200	20235	106,55

4.3 Numerische Simulation des BSP-Prozesses

Nach der Abschätzung der Größe und der zu erreichenden Durchsätze wird das Biomass Steam Processing in einer Prozesssimulation dargestellt (Tavakkol, 2016), um weitere Auslegungsparameter der vergrößerten Anlage zu bestimmen. Als Grundlage des Modells zur Simulation dienen die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Daten. Abhängig von der eingesetzten Biomasse und den gewählten Betriebsparametern unterscheidet sich der Energiebedarf des Prozesses, worauf in der Prozesssimulation eingegangen wird.

Um ein genaues thermochemisches Verfahrensmodell zu erreichen, wurde die Berechnung und Modellierung in zwei Teile unterteilt. Zunächst wird die Modellierung und Simulation der chemischen Reaktion in einem kombinierten Reaktormodell durchgeführt. Hierbei wird angenommen, dass sich alle Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dies liefert die Trocknungswärme, die Reaktionswärme und schließlich die benötigte Wärme für den BSP-Prozess. Im nächsten Schritt wird die Reaktorkonstruktion auf der Basis wichtiger thermophysikalischer Eigenschaften durchgeführt. Diese werden validiert und anschließend die benötigte Energie verschiedener Modifikationen für den Prozess verglichen. Der Schwerpunkt der Reaktorkonstruktion liegt darin, ausreichende Wärme auf die Biomasse zu übertragen und wichtige Reaktorspezifikationen zu schätzen. Die Modellierungssoftware, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist Aspen Plus V8.0 (Aspen Technology, Inc. Lizenzserver: aspen.ebi.kit.edu).

4.3.1 Verfahrensbeschreibung der Modellierung

Wichtige Annahmen für die Modellierung von chemischen Reaktionen sind folgende:

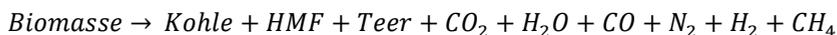
- Der Prozess befindet sich im stationären Zustand.
- Das Modell berücksichtigt alle Prozesse, die während der Reaktion im BSP-Reaktor ablaufen, wie z.B. die Trocknung, Entgasung und Karbonisierung der Feststoffe.
- Die Trocknung wird in einem ersten Schritt im Model durchgeführt, bevor die Reaktionen in einem weiteren Schritt berechnet werden.
- Die Pyrolyse-ähnlichen Reaktionen der Biomasse basieren auf experimentellen Daten, da keine kinetischen Daten für diese Reaktionen vorliegen. Die Reaktionen befinden sich im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend den experimentellen Analysedaten.
- Der überhitzte Wasserdampf in der BSP-Reaktionsatmosphäre nimmt nicht direkt an den Umsetzungen teil, sondern verhält sich als Vermittler oder Katalysator.

- Zur Vereinfachung des Modells befinden sich die Gas- und die Feststoffphase im thermischen Gleichgewicht, die Temperaturen von Gas und Feststoff sind also in jedem Prozessbereich gleich.

Physikalische, chemische und thermodynamische Eigenschaften basieren auf den Berechnungsmethoden RKS (Redlich-Kwong-Soave) und RKS-BM (Redlich-Kwong-Soave mit Boston-Mathias), ausgewählt aus den Aspen Plus Richtlinien (Aspen Technology, 2008). Die Biomasse wird als nicht-konventioneller (NC) Feststoffstrom klassifiziert und die Komponentenattribute (PROXANAL und ULTANAL) auf die experimentell abgeleiteten Biomasse-Merkmale eingestellt. Die Enthalpiebeiträge z.B. Bildungs- und Verbrennungsenthalpie des festen Materials werden durch in Aspen implementierte HCOALGEN-Algorithmen angenähert. Die Dichte der Biomasse kann über eine empirische Korrelation auf Basis der PROXANAL- und ULTANAL-Analyse für Kohle und Biomasse durch die Angabe des Modells DCOALIGT geschätzt werden. Die Wärmekapazitäten aller festen Materialien wurden durch die in Aspen implementierte Kirov-Korrelationsmethode (Mahapatra, 2016) angenähert.

Das Modell ist ausgelegt für die Durchführung des BSP-Verfahrens in der Pilotanlage, welche im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. Abbildung 35 zeigt ein Prozessflussdiagramm des chemischen Reaktionsmodells des BSP-Verfahrens. Zu Beginn tritt der nicht konventionelle Strom "BIOMASS" mit dem Attribut der rohen Biomasse in den „DRYER“ ein, der ein RYield-Reaktor ist. Es wird angenommen, dass der Wassermassenanteil der getrockneten Biomasse bei 5 % liegt. Die Menge der verdampften Feuchte wird in einem Kalkulator berechnet und mit dem Reaktor als FORTRAN-Subroutine verknüpft. Die Wärmeleistung des Trockners kann dann nach dem NC-Attribut "BIOMASS" und dem Feuchtigkeitsziel berechnet werden, das im "DRYER" eingestellt ist. Die überschüssige Menge an Dampf wird aus dem "SPLITTER" über den Strom "PURGH2O" gespült, um den Energieverlust sowie die Reaktanden-Selbstkühlung im Reaktor zu verhindern (in der Regel bei einem anfänglichen Feuchtigkeitsgehalt von mehr als 40 %). Der Hauptteil der benötigten Wärme für diesen Prozess wird im Trocknerblock gebraucht, da der Feedstock für dieses Verfahren einen beträchtlichen Wassergehalt enthalten kann.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Reaktionsschema folgt dem Shafizadeh et.al-Modell (Shafizadeh & Chin, 1977). Entsprechend dem vereinfachten Reaktionsweg wird die Biomasse wie folgt umgewandelt:



Die produzierte Biokohle wird als NC-Material modelliert, basierend auf der Immediat- und Elementaranalyse des festen Produkts. HMF sowie Teer (mit der chemische Formel von Glutarsäure) stellen das Bioöl in der wässrigen Phase dar. Dabei ist zu beachten, dass

die Analyse der wässrigen Phase eine beträchtliche Menge an anderen organischen Flüssigkeiten zeigt, wie z.B. Glykolsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Lävulinsäure, je nach eingesetzter Biomasse. Jedoch wird die wässrige Phase zu HMF und Glutarsäure (Teer) in variablem Verhältnis in Abhängigkeit vom Zersetzungsverhalten der Biomasse vereinfacht, welche die flüssige Phase mit akzeptabler Übereinstimmung in ihrer Gesamtzusammensetzung und Enthalpie darstellt (Reichert, et al., 2011). So erfolgt diese Umwandlung unter Berücksichtigung zweier wichtiger Faktoren: erstens die NC-Attribute von Biokohle und die Zusammensetzung von kondensiertem Bioöl und zweitens die Ausbeuten der Hauptprodukte.

Im Modell erfolgt die Reaktion in zwei aufeinanderfolgenden Reaktorblöcken. Getrocknete NC-Biomasse geht in den ersten Reaktor, einen RYield-Reaktor ("PYROLYS"), um die karbonisierte, feste Kohle sowie wässriges Bioöl entsprechend der Massenausbeute der experimentellen Versuche zu bilden. Die nach der Massenbilanz nicht umgesetzten Edukte werden in ihre atomaren Bestandteile zerlegt. Der nächste Strom "CHARING" überträgt das Zwischenproduktgemisch in den zweiten Reaktor "STABIL", welcher ursprünglich ein RGibbs-Reaktor ist, der mit dem Ziel der Minimierung der freien Gibbs-Energie der Edukte arbeitet. Komponenten aus dem Zwischenproduktgemisch werden stabilisiert und bilden mögliche gasförmige Produkte entsprechend der Restmenge an Atomen und Reaktorbedingungen unter Berücksichtigung der thermodynamischen Begrenzung. Dieses Modell bildet die experimentellen Daten gut ab und kann als Reaktionsmodell verwendet werden.

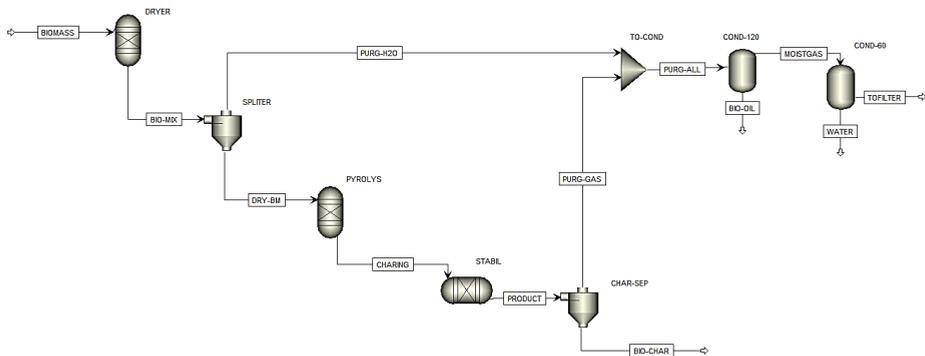


Abbildung 35: Prozessflussdiagramm des BSP-Reaktionsmodells in Aspen Plus

Danach werden gasförmige und feste Produkte getrennt und das feste Produkt über den Separator-Block "CHAR-SEP" ausgeschleust. Gasphasen-Nebenprodukte werden mit dem zuvor im Trockner abgetrennten Dampf (falls vorhanden) gemischt und treten in den Kondensator mit einer Betriebstemperatur von 120 °C ein. Bio-Öl-Nebenprodukte werden in

diesem Block kondensiert und abgetrennt, der verbleibende Rest wird zum zweiten Kondensator mit einer niedrigeren Betriebstemperatur von 60 °C geführt, um Wasserdampf und den Rest der leichtflüchtigen Stoffe zu kondensieren.

Dieses Modell enthält zwei Kalkulator-Blöcke für den Trocknungsprozess und die Karbonisierungsreaktion, die als FORTRAN-Subroutinen geschrieben sind. Tabelle 6 beschreibt die Funktion von Blöcken und Kalkulatoren, die im chemischen Reaktionsmodell verwendet werden.

Tabelle 6: Auflistung der verwendeten Blöcke und Kalkulatoren und deren Funktionen in Aspen Plus

Name	Model	Link	Funktion
DRYER	RYield	Fortran Sub-routine MOIST	Simuliert Biomassetrocknung und -aufheizen basierend auf dem Wassergehalt und der Immediatanalyse des Ausgangsmaterials
SPLITER	SSplit	--	Trennung von getrockneter Biomasse und Gasphase
PYROLYS	RYield	Fortran Sub-routine CHARPY	Simuliert Biomasse-Karbonisierung basierend auf experimentellen Ergebnissen
STABIL	RGibbs	--	Führt pyrolysetypische Gasphasenreaktionen durch, minimiert Energieniveau und stabilisiert Reaktanden
CHARSEP	SSplit	--	Trennung von Kohle und Nebenprodukten
TOCOND	Mixer	--	Vermischt Nebenprodukte und Dampf
COND-120	Flash2	--	Kondensiert Flüssigphase mit Taupunkt bis 120 °C
COND-60	Flash2	--	Kondensiert wässrige Flüssigphase mit Taupunkt bis 60 °C
MOIST	Calculator	DRYER	Berechnet die zu verdampfende Feuchtigkeitsmenge, basierend auf Eingangsstoff und Zielwert
CHARPY	Calculator	PYROLYS	Bestimmung der Ausbeute von Kohle und Öl, sowie restlichen zersetzten Rückstand

4.3.2 Ergebnisse und Validierung des chemischen Reaktionsmodells

Im experimentellen Teil wurden unterschiedliche Biomassen getestet. Unter anderem zeigen die zwei vorgestellten Hauptproben die verschiedenen Klassen der Biomasse in der BSP-Simulation. Weizenstroh repräsentiert Biomassen mit einem höheren Anteil an flüchtigen Bestandteilen und mäßigem Aschegehalt, während Holzpellets einen höheren Anteil an gebundenem Kohlenstoff und einen niedrigen Aschegehalt haben. Die Genauigkeit der Massenbilanz des Modells wird durch den Vergleich mit experimentellen Daten und einer getrennten Materialbilanzberechnung validiert. Der theoretische Relativfehler (Fehler zwischen Modell und theoretischer Materialbilanz) betrug in fast allen Fällen weniger als 3 %. Der experimentelle Relativfehler betrug in den meisten Fällen bis zu ± 5 %. Die Bildungsenthalpie von nicht-konventionellen Feststoffen wird mit (Gyul'maliev & Shpirt, 2008) validiert und stimmt gut überein. Für Stroh und Holzpellets wurden vergleichbare Verbrennungsenthalpien aus dem Modell und den Daten der Bombenkalorimetrie erhalten. Durch den Vergleich der Wärmekapazitäten aus dem in Aspen Plus implementierten Kirov-Modell mit Werten aus der Literatur wird geschlossen, dass der Kirov-Ansatz für Wärmekapazitäten für dieses Biomasse-Karbonisierungsmodell zufriedenstellende Ergebnisse liefert, obwohl sich das Modell primär auf die Schätzung der Wärmekapazität für verschiedene fossile Kohlen fokussiert (Müller-Hagedorn, Bockhorn, Krebs, & Müller, 2002; Reichert, et al., 2011).

4.3.2.1 Variation der anhaftenden Feuchte

Einer der wichtigsten Faktoren für die Ermittlung des Energiebedarfs für Biomasse-bezogene Prozesse ist der Feuchtigkeitsgehalt des Einsatzmaterials, wie in Abbildung 36 dargestellt ist. Dieser Energiebedarf enthält die erforderliche Energie, um den Einsatzstoff zu trocknen und auf die Reaktionstemperatur von 360 °C aufzuheizen. Die spezifische Wärmekapazität von trockenem Weizenstroh in dieser Simulation wird auf 1,74 kJ/(kg*K) geschätzt, was mit der Literatur sehr gut übereinstimmt (Ahn, Sauer, Richard, & Glanville, 2009).

Für Holzpellets ergibt die experimentelle Validierung gute Übereinstimmung. Die identische Wärmeleistung für beide Stoffe in dieser Simulation ist darauf zurückzuführen, dass der höhere Anteil an gebundenem Kohlenstoff und der geringe Aschegehalt von Holzpellets sich gegenseitig kompensieren. Bei Erhöhung des Feuchtegehalts vom Eingangsstoff von 50 % auf 90 % erhöht sich die für den Prozess erforderliche Wärme um mehr als das 1,8-fache.

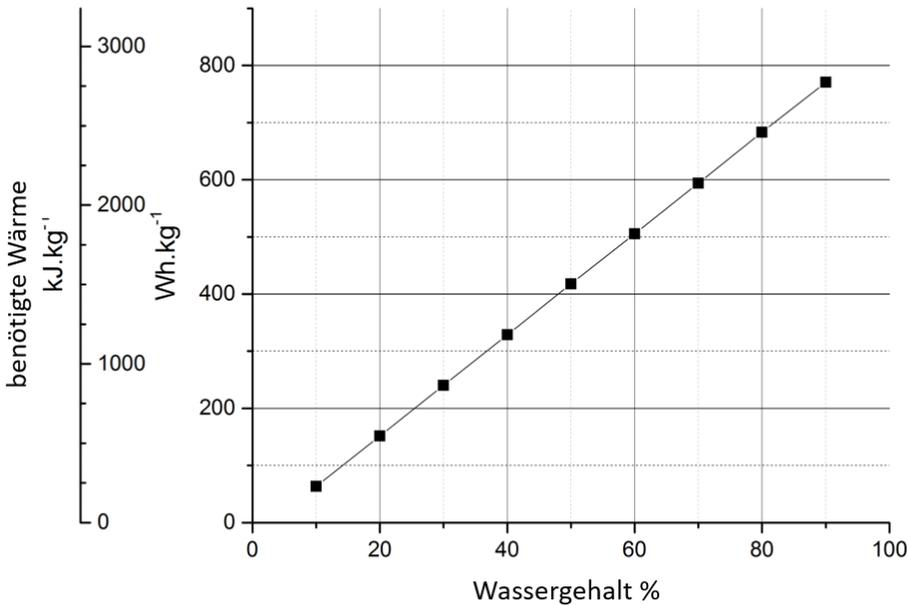


Abbildung 36: Einfluss des Feuchtegehalts auf die für den Prozess benötigte Wärme (Aufheizen auf 360 °C)

4.3.2.2 Reaktionsenthalpie

Aufgrund der hohen Feuchte vieler Biomassen kann der BSP-Gesamtprozess inklusive Trocknung als endotherm angesehen werden. Für die Reaktionsenthalpie des eigentlichen Karbonisierungsprozesses, also die Enthalpiedifferenz von Edukten zu Produkten, sind sowohl endotherme als auch exotherme Zustände möglich. Dies hängt hauptsächlich von der Ausbeute der Biomasseumwandlung ab, aber auch von der Biomassezusammensetzung. Die Biomasseumwandlung ist wiederum vor allem abhängig von der Reaktionstemperatur sowie auch der Reaktionszeit. Da es für solche thermochemischen Umwandlungen keinen Standardweg gibt und somit keine Kriterien für die Produktqualität, kann die Reaktionswärme in Abhängigkeit von Biomassentyp und Prozessbedingungen unterschiedlich sein. Beim BSP-Verfahren ist es das Ziel, das Festphasenprodukt zu maximieren. Es ist jedoch nicht möglich, ein einziges Ergebnis für die Karbonisierungsenthalpie in der klassischen Form anzugeben. Bei der Literaturrecherche zeigt sich eine große Streuung für die Reaktionsenthalpie der Pyrolyse. Eine Untersuchung von (Gyul'maliev & Shpirt, 2008) ergab, dass sie im Bereich von -2100 bis +2500 kJ/kg liegen kann. Der wichtigste thermische Abbaupfad für Biomasse war endotherm und es wird gefolgert, dass diese Endothermie

hauptsächlich einen latenten Wärmebedarf widerspiegelt (Milosavljevic, Oja, & Suuberg, 1996). Bei Biomasse mit einem hohen Anteil an volatilen Stoffen wird die Endothermie im Bereich von 300 – 600 kJ/kg (Haseli, Van Oijen, & De Goey, 2011) geschätzt. Milosavljevic et al. berichtet auch, dass die Pyrolyse während der Verkohlungsprozesse durch die Bildung von Syngas und Teeren in die exotherme Richtung getrieben werden könnte. Die Reaktion kann dann bis zu 2 MJ/kg exotherm sein. (Bilbao, Mastral, Ceamanos, & Aldea, 1996) berichteten von einer Endothermie von 274 kJ/kg bis zu einem Reaktionsfortschritt von 60 %, während die weitere Umwandlung der Biomasse exotherm (-353 kJ/kg) abläuft.

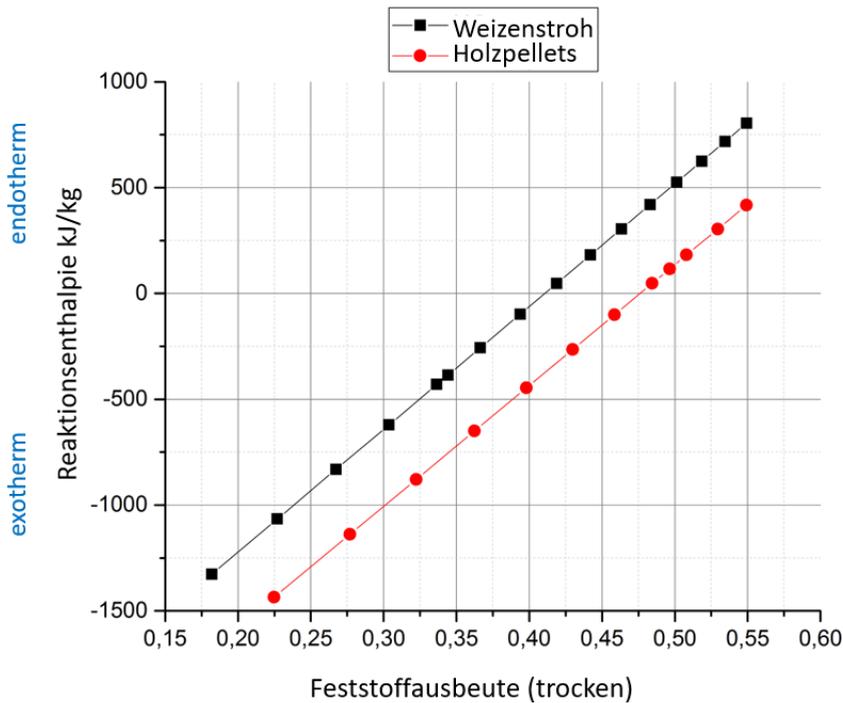


Abbildung 37: Einfluss der Feststoffausbeute (Reaktionskoordinate) auf die Reaktionsenthalpie der Karbonisierung, Reaktions-temperatur 360 °C

Abbildung 37 veranschaulicht den Effekt der Variation der Ausbeute an Biokohle auf die Reaktionswärme. Positive und negative Werte auf der Y-Achse stellen jeweils eine endotherme bzw. exotherme Reaktionsenthalpie dar. Die X-Achse zeigt die Reaktionskoordinate bei konstanter Temperatur. Die Biokohle in dieser Simulation wird entlang der unterschiedlichen Massenausbeuten mit einer konstanten Zusammensetzung angenommen.

Ihre angenommenen Eigenschaften stellen einen Durchschnitt experimenteller Daten aus verschiedenen Reaktionen mit konstanter Temperatur, aber unterschiedlichen Verweilzeiten dar (siehe Abschnitt 4.1.4). Über die verschiedenen experimentell erhaltenen Feststoffausbeuten zeigt sich eine hohe Übereinstimmung der Reaktionswärme mit Daten aus der Literatur. Unterschiede in der Steigung der Linien für die beiden Reaktionen können auf den unterschiedlichen Anteil an flüchtigen Substanzen der Ausgangsmaterialien zurückgeführt werden. Biokohle-Ausbeuten von circa 0,20 bis 0,50 können für die Abschätzung der Reaktionsenthalpie des BSP-Prozesses angenommen werden. Zusammenfassend kann man festhalten, dass die Reaktionswärme für die Karbonisierung aufgrund des hohen Feuchtigkeitsgehalts des Biomasse-Einsatzmaterials nur einen geringen Einfluss auf die insgesamt erforderliche Wärme für das Verfahren hat. Tabelle 7 schätzt die erforderliche Wärme des BSP-Prozesses für verschiedene Einsatzmaterialien und -feuchten ab.

Tabelle 7: Benötigte Wärme basierend auf experimentellen Ausbeuten, abhängig von der Einsatzstoff-Feuchte

Einsatzstoff, roh	Feuchte	Reaktions- temperatur	Ausbeute (trocken)		Benötigte Wärme (nass)
			Feststoff	Bioöl	
Weizenstroh (5.2 % Asche)	25 %	360 °C	Feststoff	0.42	0.14 kWh/kg
			Bioöl	0.22	
Weizenstroh (5.2 % Asche)	50 %	360 °C	Feststoff	0.42	0.34 kWh/kg
			Bioöl	0.22	
Weizenstroh (5.2 % Asche)	75 %	360 °C	Feststoff	0.42	0.54 kWh/kg
			Bioöl	0.22	
Holzpellets (1.0 % Asche)	50 %	360 °C	Feststoff	0.52	0.45 kWh/kg
			Bioöl	0.26	

4.3.3 Reaktor Design (und Wärmeübertragungsmodell)

Das Reaktor-Design ist einer der wichtigsten Meilensteine jedes Prozesses. Aufgrund vorhergehender Erfahrungen konzentrierten sich BSP-Experimente auf Schnecken-Reaktoren für den Karbonisierungsprozess. Der beschriebene Prozess wird durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst, wie zum Beispiel die Schneckenparameter (Drehzahl, Flügelabstand, -höhe, etc.) und Rohrparameter (Durchmesser, Länge, Neigungswinkel, etc.). Darüber hinaus werden die Betriebsparameter des Biomassendurchsatzes (Partikelgrößenverteilung, Dichte, spezifische Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit, etc.) aus der chemischen Reaktionssimulation übernommen. Das Reaktor-Design ist mit Aspen Plus modelliert. Zusätzliche Informationen wie Geometrie-Design und Konstruktionsdetails werden mit dem

Exchanger Design and Rating (EDR) Paket von AspenTech ermittelt. Um den Reaktor zu modellieren, müssen folgende Annahmen berücksichtigt werden:

- Der Prozess befindet sich im stationären Zustand
- Der Prozess arbeitet bei atmosphärischem Druck.
- Es wird davon ausgegangen, dass das Reaktorvolumen zu Beginn komplett gefüllt ist.
- Zur Vereinfachung des Modells befinden sich die Gas- und die Feststoffphase im thermischen Gleichgewicht, die Temperaturen von Gas und Feststoff sind also in jedem Prozessbereich gleich.

Als Berechnungsmethode der Eigenschaften dieses Modells wird die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung (RK-SOAVE) eingesetzt. Als Reaktormaterial zum Beispiel Hülle- oder Rohrmaterial im Modell wird TP-316 Edelstahl gewählt. Der Mantel- und Rohrwärmeübertrager (HeatX-Block) wurde zur Simulation des Reaktors aufgrund seiner Fokussierung auf Wärmeübertragungsprozesse eingesetzt. Der Nachteil dieses Blocks besteht darin, dass es nicht möglich ist, nicht-konventionelles Material im HeatX zu modellieren, so dass ein alternatives Modell statt nicht-konventioneller Biomasse betrachtet werden muss, welches auf konventionellem Material basiert. In diesem alternativen Modell werden Glukose als organische Fraktion und Calciumcarbonat als anorganische Fraktion betrachtet (siehe Tabelle 8). Kritische thermophysikalische Eigenschaften werden mit dem chemischen Reaktionsmodell verglichen und wenn notwendig ersetzt. Die Simulation von feuchter Biomasse wird also mit konventionellem Material durchgeführt, um so den Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten des Verfahrens zu berechnen.

Tabelle 8: Komponenten in AspenTech EDR

Komponenten ID	Typ	Komponenten-Name	Alias
C	Solid	CARBON-GRAPHITE	C
H ₂ O	Conventional	WATER	H ₂ O
N ₂	Conventional	NITROGEN	N ₂
CO ₂	Conventional	CARBON-DIOXID	CO ₂
GLUCOSE	Solid	DEXTROSE	C ₆ H ₁₂ O ₆
ASH	Solid	CALCIUM-CARBONATE-CALCITE	CaCO ₃
O ₂	Conventional	OXYGEN	O ₂

Reaktor mit Heizmantel

Abbildung 38 zeigt den schematischen Aufbau des Aspen-Reaktor-Modells und das Querschnittsbild dieses Modells.

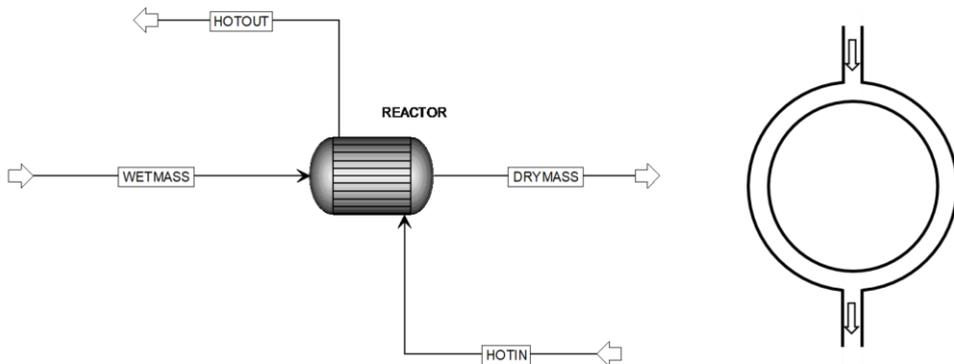


Abbildung 38: Links: schematischer Aufbau des Aspen-Reaktor-Modells; rechts: Querschnitt des Reaktors

Der WETMASS-Strom enthält konventionelles Einsatzmaterial (Glucose, Calciumkarbonat, Wasser) und tritt in den inneren Teil des Reaktors ein („tube“). HOTIN besteht aus überhitztem Wasserdampf bei Atmosphärendruck und fließt im Gegenstrom in die dünne Hülle. Der REACTOR dient als Vorwärmer, Trockner und Hauptreaktor und ist ein HeatX-Block.

Einer der Vorteile dieses Modells ist, dass es relativ einfach und mit niedrigeren Kosten als andere Modelle gebaut werden kann, jedoch ist der Wärmeverlust im Betrieb höher. Da das Verfahren das Volumen des Ausgangsmaterials während des Trocknens und der Karbonisierung beträchtlich verringert, kann sich der Wirkungsgrad entlang der Länge des Reaktors aufgrund der geringen Kontaktfläche des kalten Stroms mit dem heißen Rohr verringern. Darüber hinaus spielt der Durchmesser der Hülle in diesem Modell eine wichtige Rolle bei der Bestimmung des Gesamtwärmedurchgangskoeffizienten.

Tabelle 9: Spezifikationen des Reaktors mit externer Beheizung

Spezifikation	Reaktor
Ausrichtung	horizontal
Typ	one pass shell & tube
Innerer Durchmesser Hülle	0,330 m
Innerer Durchmesser Rohr	0,283 m
Anzahl der Rohre	1
Wandstärke	0,003 m
Übertragerfläche pro Länge	0,908 m ² /m

Dafür kann in Abhängigkeit von der für den Prozess erforderlichen Wärme die Durchflussrate des heißen Mediums und der entsprechende hydraulische Durchmesser der Hülle zuverlässig und effizient berechnet werden. Tabelle 9 listet die Spezifikation des Hauptreaktors in diesem Modell auf.

4.4 Realisierung der Pilotanlage

Aufbauend auf den in den Abschnitten 4.1 bis 4.3 beschriebenen Vorarbeiten wurde eine Pilotanlage konzipiert. In dem Konzept sind die in den Abschnitten 4.2 und 4.3 erarbeiteten Anforderungen hinsichtlich Reaktionszeiten und Wärmeübertragung umgesetzt. Die konstruktiven Details wurden in Zusammenarbeit mit den Lieferfirmen entwickelt.

Die Pilotanlage sollte einen großen Schritt in Richtung industrieller Umsetzung darstellen, weswegen die Skalierung ungefähr um den Faktor 100 bezogen auf das Reaktorvolumen vorgenommen werden sollte. Nach den vorwiegend positiven Erfahrungen mit der Förderschnecke des Technikumsreaktors und ersten Rücksprachen mit industriellen Partnern sollte Reaktortechnologie beibehalten werden. In Zusammenarbeit mit der Firma Ilchmann Fördertechnik GmbH wurde dann ein Konzept für die Anlage erstellt, welches Doppelschnecken zur Förderung einsetzt, um möglichen Verklebungen und Materialstaus zwischen den Flügeln vorzubeugen. Der Reaktor sollte wie im Falle des Technikumsreaktors elektrisch über die Reaktorwand geheizt werden, wozu nach der Finalisierung des Reaktorkonzepts maßgefertigte Heizmäntel in Auftrag gegeben wurden. Die Auslegungen von Pilotanlage und Beheizung basierten auf den bis dahin gemachten Erfahrungen mit trockenen Biomassen, wie Holzpellets und Stroh.

In den folgenden Unterkapiteln wird auf den detaillierten Aufbau der Anlage und ihre Einzelkomponenten eingegangen. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse während der Inbetriebnahmephase dargestellt, diskutiert und bewertet.

4.4.1 Aufbau

Die BSP-Pilotanlage basiert auf einem Doppelschneckenreaktor und kann in drei Hauptabschnitte unterteilt werden (siehe auch Abbildung 39).

In der Zuführung wird die Biomasse aus einem Vorratsbehälter (ca. 240 L) über einen Trog mittels gegenläufigen Doppelschnecken mit einem Durchmesser von 2x200 mm und einer Länge von 1309 mm in den Reaktorabschnitt transportiert. An der Schnittstelle zwischen Zuführung und Reaktor sorgt eine Prellplatte für eine Verdichtung des Förderguts und somit auch zu einem Abschluss gegenüber der Reaktoratmosphäre. Sofern genug Gegen- druck aufgebracht wird, fällt die Biomasse in den Reaktorbereich. Dieser besteht ebenfalls aus einem Trog mit zwei gegenläufigen Förderschnecken mit der Dimension 2x200 mm und einer Gesamtlänge von 2839 mm.

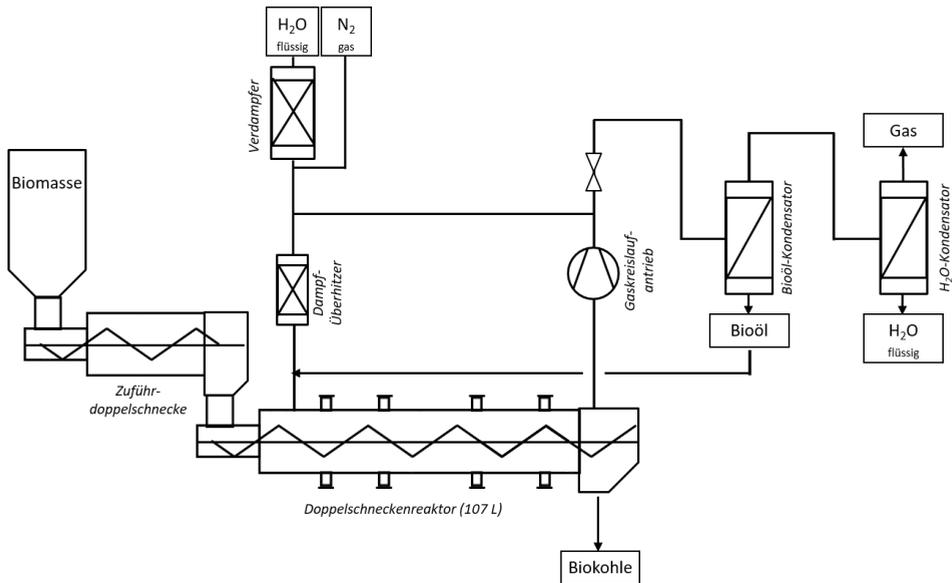


Abbildung 39: Schematischer Aufbau der BSP-Pilotanlage

Die eigentliche beheizte Reaktorzone ist 2000 mm lang und besitzt ein Innenvolumen ca. 107 L. Im ersten Bereich kann dem Reaktor definiert Inertgas und Dampf eines externen Dampferzeugers zugegeben werden, sollte der Prozess dies benötigen. Über die Reaktorlänge verteilt sind oben und unten jeweils vier Rohrstutzen angebracht, über die Proben entnommen werden können, sowie ein Wartungsstutzen am Ausgang des Reaktors. Wie auch bei der Zuführschnecke dichtet eine Prellplatte zum Aufstauen der Produktkohle den Reaktor zur Entnahme hin ab. Die Reaktorzone ist mit elektrischen Heizmänteln (eltherm, Deutschland) mit einer elektrischen Leistung von circa 9 kW umgeben, welche die benötigte Wärme zonal regelbar zur Verfügung stellen. In einem luftdicht angeflanschten Stahlbehälter wird die trockene Produktkohle gesammelt und kann bei Bedarf oder am Ende des Versuches entnommen werden. Die entstandene Reaktionsatmosphäre aus Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und verschiedenen organischen Substanzen, wird über den vierten Rohrstutzen ausgeleitet und zur Kondensatoreinheit geführt. Die Kondensatoreinheit besteht aus zwei Rohrbündelwärmeübertragern (Barth + Höpfinger GmbH) mit den Dimensionen DN150x1900 und DN350x1200 und kann insgesamt 21,6 kW thermisch abführen. Im ersten Wärmeübertrager sollen bei 105 °C bis 120 °C organische Bestandteile bei höheren Taupunkten als dem Wasserdampfgehalt der Gasphase entsprechend auskondensiert werden, um deren Einsatzmöglichkeiten zur Prozessoptimierung zu untersuchen. Der zweite Wärmeübertrager kondensiert den verbleibenden Wasserdampf und die nied-

rigsiedenden organischen Bestandteile aus. Die jeweiligen Kondensate werden aufgefangen und im Anschluss an die Versuche analysiert. Die nun gereinigte Gasatmosphäre wird über zwei Aktivkohlefilter in die Umgebung entlassen. Im Konzept ist auch eine Rückführung der Reaktionsatmosphäre vorgesehen, wie sie auch in der Technikumsanlage zum Einsatz kam.

4.4.1.1 Zuführbereich

Der Zuführbereich besteht aus einem Vorratsbehälter und einem Doppelschneckenförderer DTS 2x200 mit 1,309 mm Troglänge (Ilchmann Fördertechnik GmbH, Deutschland).

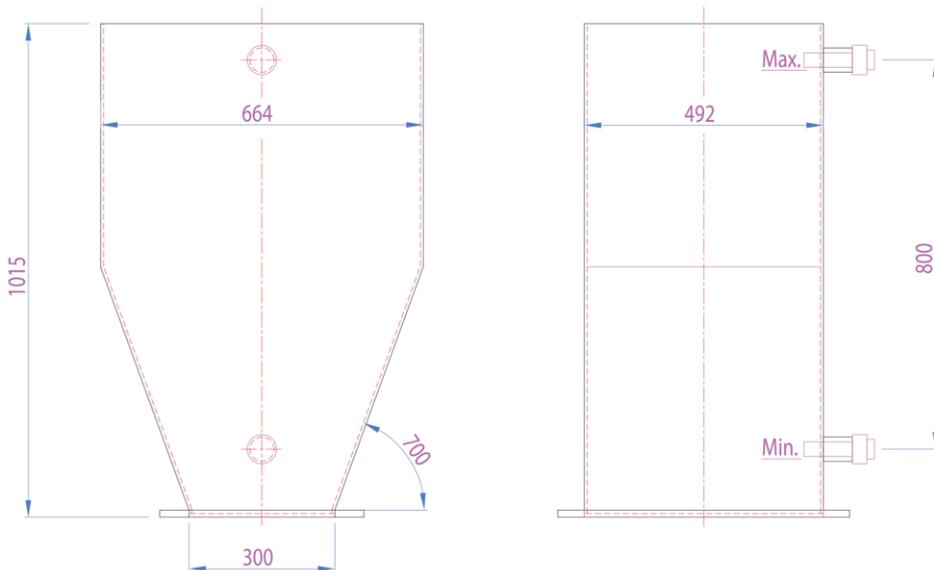


Abbildung 40: Detailskizze des Vorratsbehälters

Der Vorratsbehälter hat ein Volumen von circa 240 L und ist senkrecht auf dem Einlauf des Förderers montiert. Zum Schutz der Umgebung vor Reaktionsgasen und zur Vermeidung unnötigen Sauerstoffeintrags ist der Behälter mit einem Klappdeckel ausgerüstet und kann durch einen Ultraschallsensor (Sitrans Probe LU, Siemens, Deutschland) bezüglich des Füllstandes überwacht werden. Als Material wird, wie für die gesamte Anlage Edelstahl 1.4571 gewählt.

Der Doppelschneckenförderer besteht aus einem 1309 mm langem Trog, in dem zwei kämmend angeordnete, gegenläufige Förderschnecken das Fördergut vom Vorratsbehälter zum Reaktor transportieren. Der Trog und die Abdeckung sowie Anbauteile bestehen aus 3 mm dickem Edelstahl, das Flügelgewinde aus 10 mm dickem Edelstahl und die Rohrwellen mit

einem Durchmesser von 108 mm und einer Wandstärke von 8 mm ebenfalls aus 1.4571 Edelstahl. Angetrieben werden die Förderschnecken über einen Zahnradübertrieb (1:1) durch einen Kegelradgetriebemotor (SEW, Deutschland) mit vorgeschalteter Rutschkupplung (SecMatic-Kupplung, Mönninghoff, Deutschland). Der Motor wird über einen Frequenzumrichter in der Steuerelektronik (Siemens, Deutschland) angesteuert und geregelt. Die Schneckenwellen sind mittels Stopfbuchsen gelagert. Die Förderstrecke (Mitte Eintrag bis Mitte Austrag) beträgt 1203 mm, wobei im letzten Förderabschnitt kein Flügelgewinde aufgeschweißt wurde, um eine Verdichtung des Transportguts und damit ein Abschluss gegenüber der Reaktionsatmosphäre zu erreichen (siehe Abbildung 41)

Um diesen Effekt zu verstärken ist eine Prellplatte am Ende des Troges angebracht, welche mit Gewichten auf den gewünschten Gegendruck eingestellt werden kann. Sobald dieser überschritten wird, öffnet sich die Platte und das Fördergut fällt in den Reaktorbereich.

An der Oberseite des Troges zwischen Eintrag und Austrag ist ein Wartungszugang mit Flansch angebracht. Von der Unterseite kann der Förderer über zwei Wartungsklappen auf Höhe des Vorratsbehälters und des oberen Wartungszugangs schnell entleert und überprüft werden. Über ein Schauglas kann die Verbindung zwischen Zuführung und Reaktorbereich beobachtet werden, um einen möglichen Rückstau von Biomasse schnell zu erkennen und ein Verstopfen zu verhindern.

Zur Inertisierung der Förderer kann Stickstoff in den Vorratsbehälter gegeben werden, ebenso wie direkt in den Reaktorbereich. Der Stickstoff wird aus einer Gasflasche zur Verfügung gestellt und mittels Massendurchflussregler (Mass-Trak, Schwing Verfahrenstechnik GmbH, Deutschland) gesteuert. Für die Etablierung einer für das BSP-Verfahren erforderlichen Dampfatmosfera, kann Wasser in einem Dampferzeuger (M209/5, Reverberi, Italien) verdampft und anschließend mit Hilfe von Heizbändern (Horst GmbH, Deutschland) auf die gewünschte Prozesstemperatur überhitzt werden. Vor Eintritt in den Reaktor besteht die Möglichkeit, Stickstoff und Wasserdampf zu vermischen. Die Temperaturen des Dampfes nach dem Verdampfer und nach der Mischung werden von Thermoelementen Typ K (NiCr.Ni) gemessen und in der zentralen Steuerung aufgezeichnet.

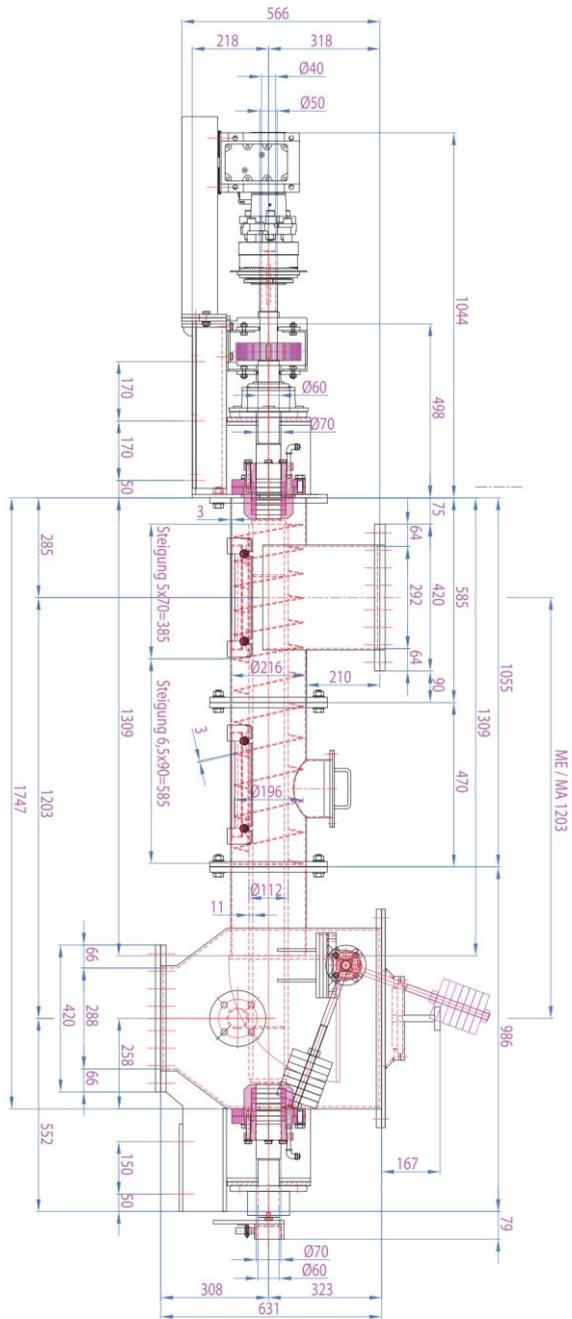


Abbildung 41: Detailskizze des Zuführförderers

4.4.1.2 Reaktorbereich

Der Reaktorbereich besteht aus einem 2839 mm langen Trog, in welchem zwei kämmend angeordnete, gegenläufige Förderschnecken das Fördergut durch die beheizte Reaktorzone transportieren. Der Trog und die Abdeckung, sowie Anbauteile bestehen aus 3 mm dickem Edelstahl, das Flügelgewinde aus 10 mm dickem Edelstahl und die Rohrwelle mit einem Durchmesser von 108 mm und einer Wandstärke von 8 mm ebenfalls aus 1.4571 Edelstahl.

Angetrieben werden die Förderschnecken über einen Zahnradübertrieb (1:1) durch einen Kegelradgetriebemotor (SEW, Deutschland) mit vorgeschalteter Rutschkupplung (SecMatic-Kupplung, Mönninghoff, Deutschland). Der Motor wird über einen Frequenzumrichter in der Steuerelektronik (Siemens, Deutschland) angesteuert und geregelt. Die Schneckenwellen sind mittels Stopfbuchsen gelagert. Die Förderstrecke (Mitte Eintrag bis Mitte Austrag) beträgt 2733 mm, wobei im letzten Förderabschnitt kein Flügelgewinde aufgeschweißt wurde, um eine Verdichtung des Transportguts und damit ein Abschluss gegenüber der Reaktionsatmosphäre zu erreichen (siehe Abbildung 42). Um diesen Effekt zu verstärken, ist eine Prellplatte am Ende des Troges angebracht, welche mit Gewichten auf den gewünschten Gegendruck eingestellt werden kann. Sobald dieser überschritten wird, öffnet sich die Platte und das Fördergut fällt in den Auffangbehälter. Über die Länge der Reaktorzone sind mehrere DN50 Rohrstutzen angeschweißt, um einen Zugang für die Analyse und Entnahme von Probenmaterial zu gewährleisten.

Ausgehend von der Mitte des Eintrags befinden sich diese nach 447 mm, 960 mm, 1620 mm und 1893 mm jeweils oben und unten mittig. Nach 2125 mm ist, wie beim Zuführtrog ein Wartungszugang angebracht. Über ein Sichtfenster im Austragsbereich kann der Füllstand des Produktauffangbehälters beobachtet werden.

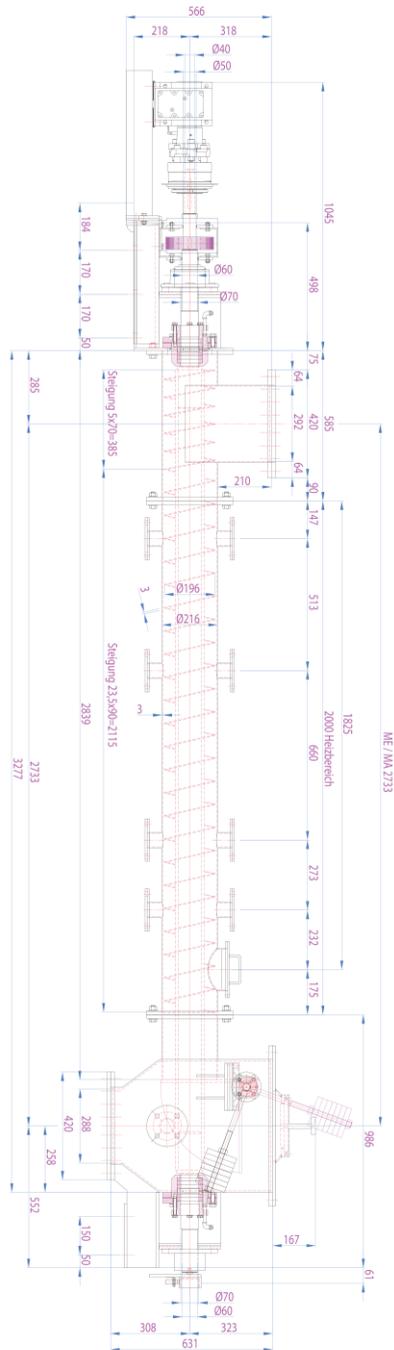


Abbildung 42: Detailskizze des Reaktorbereichs

Die Länge der eigentlichen Reaktorzone beträgt 2000 mm. Der Verbindungsschacht zum Zuführbereich ist zusätzlich mit einem mehrteiligen Heizmantel (2310 W, eltherm, Deutschland) umgeben. Auch die Reaktorzone wird elektrisch über nach außen mit Glasgewebefasern isolierte Heizmanschetten geheizt. Sie ist in fünf verschiedene Zonen eingeteilt. Im ersten Drittel der Reaktorzone befinden sich drei je 200 mm breite Heizmäntel mit einer Nennleistung von jeweils 556 W. Die vierte Zone ist 800 mm lang und hat eine Nennleistung von 2820 W, die fünfte Heizzone liefert 1940 W über 600 mm. Somit ergibt sich eine elektrische Nennleistung in der Heizzone von circa 6400 W und im gesamten Reaktorbereich von circa 8700 W. Die individuell regelbaren, elektrischen Heizmäntel laufen bei einer Betriebsspannung von 230 V und sind bis zu 450 °C ausgelegt. Die Temperaturaufnehmer der Manschetten zur Kontrolle des Ist-Zustandes sind Thermoelemente Typ K.

Die Zugänge über die Länge der Reaktorzone werden verschieden genutzt. Am ersten Rohrstützen befindet sich die Zuführung von Wasserdampf und Stickstoff. Über einen Thermosensor Typ K wird die Temperatur der einströmenden Reaktionsgase protokolliert. Ein weiterer Sensor misst die Temperatur im Gasraum über der eingetragenen Biomasse zwischen den beiden Förderschnecken. Außerdem besteht die Möglichkeit über ein Magnetventil (Fluid Concept GmbH, Deutschland) gesteuert Gasphasenproben zu entnehmen. Am zweiten und am dritten Stützen befinden sich ebenso ein Thermosensor und ein Abgang mit Magnetventil. Die Temperatursonden sind jeweils so angebracht, dass sie im oberen Totvolumen zwischen den beiden Förderschnecken messen. Am vierten Stützen ist der Reaktionsgasphasenaustritt montiert, welcher über Temperaturfühler und einen Gasabgang kontrolliert wird. Über einen Edelstahl-Wellschlauch DN50 (Schwer Fittings GmbH, Deutschland) wird das Reaktionsgas in Richtung Kondensatoreinheit geführt. Um das Auskondensieren von Nebenprodukten zu vermeiden, werden alle Rohr-/Wellschlauchverbindungen mittels Heizbändern temperiert. Am Wartungszugang sind wiederum ein Temperatursensor und ein Gasabgang mit Magnetventil. Alle freien Reaktorstellen (Flansche, Stützen, Übergänge) sind mit Glaswollematten gegen Wärmeverluste isoliert.

4.4.1.3 Gesamtaufstellung

Die beiden Fördertröge sind in ein Gerüst mit begehbarem Podest eingebaut (siehe Abbildung 43). Das verwendete Material ist Baustahl (1.0036). Der Reaktor steht auf circa 700 mm hohen Stützen, damit genug Platz für den Kohleauffangbehälter vorhanden ist und eine bessere Arbeitshöhe erreicht wird. Der Zuführförderer steht oberhalb des Reaktorförderers und wird zum einen durch den verbindenden Flansch, zum anderen durch einen circa 1300 mm hohen Fuß abgestützt.

Um den Vorratsbehälter zu erreichen und zu befüllen, ist eine Plattform über dem Zuführförderer installiert, welche über eine Treppe erreichbar ist. Parallel zu den Doppelschneckenförderern steht ein Gerüst aus Profilstangen, um periphere Infrastruktur zu befestigen.

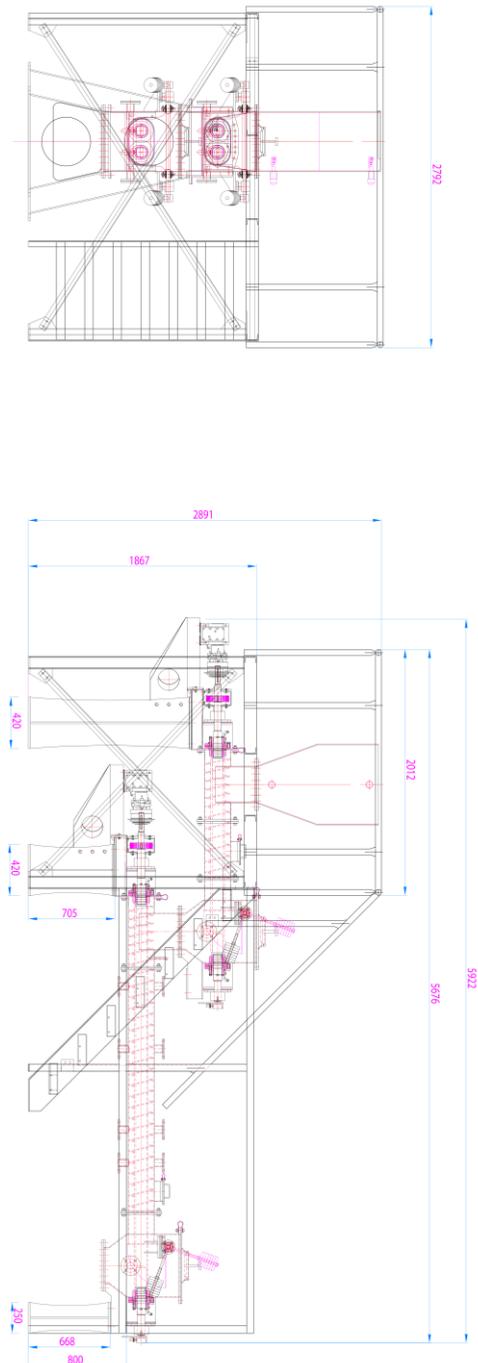


Abbildung 43: BSP-Pilotreaktor, Aufstellung mit Gestell

4.4.1.4 Kondensatorbereich

Der Kondensatorbereich besteht aus zwei Wärmeübertragern und zwei Aktivkohleabluftfiltern. Beide Wärmeübertrager sind aus nichtrostenden, austenitischen Stahl (1.4301/1.4541) hergestellt.

Der erste Kondensator (Barth & Höpfinger GmbH, Deutschland) ist ausgelegt auf die Kondensation der höhersiedenden, organischen Bestandteile des Reaktionsgases. Der Kondensator ist als Rohrbündelwärmeübertrager mit 9 inneren Rohren ausgeführt und auf 120 °C und 3 bar Betriebsdruck ausgelegt (siehe Abbildung 44). Das Volumen der kühlmittelführenden inneren Rohre beträgt 9 L, das Volumen für das umströmende Reaktionsgas 30,5 L. Durch ein Gefälle von 1,5° fließen die auskondensierten Nebenprodukte in einen selbstkonstruierten Auffangbehälter, dessen Füllstand über einen Ultraschallsensor (Sitrans Probe LU, Siemens, Deutschland) überwacht wird. Bei einem zu hohen Füllstand kann ein elektrischer Kugelhahn (Fluid Concept GmbH, Deutschland), manuell oder automatisch ausgelöst, geöffnet werden. Das verwendete Kühlmedium ist Wasser unter maximal 3 bar Druck, welches von einem Temperiergerät (teco cs140t, GWK GmbH, Deutschland) zur Verfügung gestellt wird und am Gerät selbst und der zentralen Steuerung regelbar ist. Der verwendete Temperaturbereich dieses Kühler beträgt vorzugsweise 101 °C bis 120 °C.

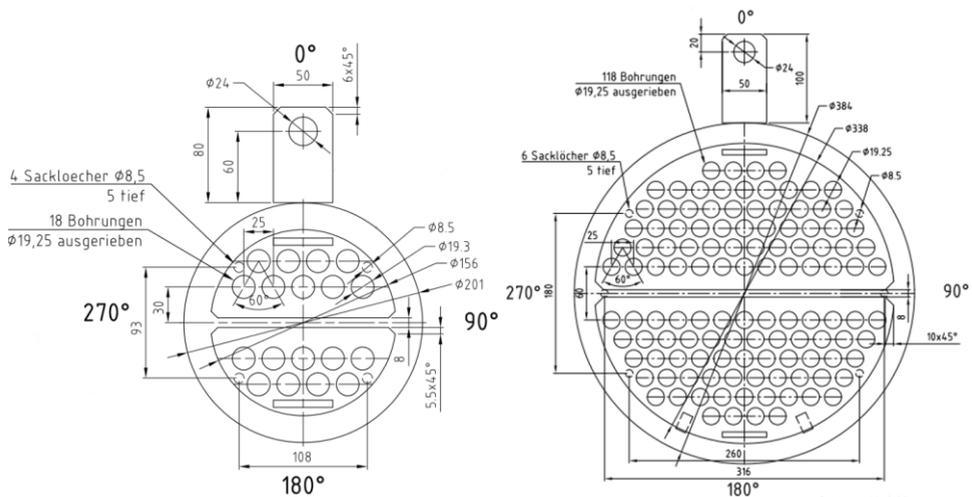


Abbildung 44: Detailansicht der Rohrböden des ersten (links) und zweiten (rechts) Wärmeübertragers

Im zweiten Wärmeübertrager (Barth & Höpfinger GmbH, Deutschland) werden alle übrigen Substanzen mit einem niedrigen Siedepunkt auskondensiert, vorzugsweise Wasser aus

der anhaftenden Feuchte des Einsatzstoffes, der erzeugten Dampfatmosphäre sowie Reaktionswasser. Dieser Kondensator ist ebenso als Rohrbündelwärmeübertrager ausgeführt, mit 59 inneren Rohren (siehe Abbildung 44). Der Betriebsdruck in den Rohren beträgt maximal 3 bar bei maximal 100 °C. Das Volumen der kühlmittelführenden inneren Rohre beträgt 45,3 L, das Volumen für das umströmende Reaktionsgas 96,7 L. Wie im ersten Kondensator beträgt das Gefälle 1,5°, wodurch die auskondensierten niedrigrisiedenden Komponenten zu einem überwachten Auffangbehälter mit Ultraschallsensor und Magnetventil fließen. Das verwendete Kühlmedium ist wiederum Wasser unter maximal 3 bar, welches von einem weiteren, extern überwachten und geregelten, Temperierer (teco cs90t9, GWK GmbH, Deutschland) zugeführt wird. Der verwendete Temperaturbereich dieses Kühler beträgt vorzugsweise 40 °C bis 60 °C.

Die beiden Temperierer speisen sich aus einer Kompaktkältemaschine (weco 24AZ, GWK GmbH, Deutschland), da am Standort keine Kühlwasseranschlüsse vorhanden sind.

Die restliche Gasphase aus vorwiegend Wasser, Stickstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid wird über ein Abluftsystem (AFW Lufttechnik GmbH, Deutschland) durch zwei Aktivkohlefilter geführt und über Dach ausgeleitet.

4.4.2 Ergebnisse

Die BSP-Pilotanlage wurde in einem sechstägigen Dauerversuch in Betrieb genommen. Dabei wurden Mischungen aus Klärschlamm, Holzpellets und Marktabfällen prozessiert. Des Weiteren wurden mehrere Kurzversuche über je circa 10 Stunden mit verschiedenen Einsatzstoffen, wie Marktabfällen, Holzpellets und Holzhackschnitzeln durchgeführt. Im Folgenden werden exemplarisch Ergebnisse dieser Versuche vorgestellt.

4.4.2.1 Dauerversuch

Während des Dauerversuchs wurden verschiedene Biomassen prozessiert. Bestandteile waren Holzpellets, abgepresster, ausgefauter Klärschlamm aus der Kläranlage Waldbronn (PLZ.: 76337) und Marktabfälle vom Großmarkt Karlsruhe (PLZ.: 76137). Es wurden neben reinem Klärschlamm vor allem 50:50 % Mischungen (Massenanteil) von Klärschlamm mit Holzpellets und Klärschlamm mit Marktabfällen verwendet. Dabei ist anzumerken, dass es sich bei den Einsatzstoffen Klärschlamm und Marktabfällen um sehr feuchte Biomasse handelt, wohingegen die BSP-Pilotanlage ursprünglich für trockene Biomassen ausgelegt wurde. Dadurch sinkt der Durchsatz der Anlage aufgrund des begrenzten Eintrages an Wärmeenergie auf das Fördergut.

Alle verwendeten Einsatzstoffe haben besondere, individuelle Herausforderungen, die beim Versuch und bei der Interpretation der Ergebnisse bedacht werden müssen. Abgepresster Klärschlamm besitzt eine hohe Feuchte von über 75 %, weswegen ein großer Anteil der Verweildauer im Reaktor zur thermischen Trocknung nötig ist. Des Weiteren sorgt der hohe Ascheanteil von bis zu 50 % in der Trockensubstanz für erhöhten Verschleiß, was bei der geringen Laufzeit der Anlage keine Rolle spielen sollte, und führt dazu, dass die verbleibende Trockensubstanz einen geringen Brennwert aufweist. Eine weitere Herausforderung bei der Trocknung stellt die sogenannte Leimphase dar, welche der Klärschlamm durchläuft und dafür sorgt, dass die Gesamtmasse zäh und hochviskos wird. Dadurch ist eine Förderung mittels Förderschnecke beeinträchtigt. Umgehen kann man dieses Problem durch schnelle Trocknung, was in diesem Verfahren nicht möglich ist, oder durch Beimischung von Fremdstoffen, wie zum Beispiel in diesem Fall Holzpellets und Marktabfällen.

Bei Marktabfällen ist vor allem der hohe Wassergehalt und die Heterogenität ein Problem. Im vorliegenden Fall betrug die Feuchte über 90 %, was eine vorherige mechanische Entwässerung empfehlenswert macht, welche aber nicht zu Einsatz kam. Somit muss die komplette anhaftende Feuchte im Reaktor thermisch verdampft werden, was nur unter hohem Energieaufwand möglich ist. Die verbleibende Trockensubstanz hingegen besitzt einen hohen Brennwert von 16,6 MJ/kg und eignet sich daher gut für das BSP-Verfahren. Durch die saisonal sehr unterschiedliche Zusammensetzung des Marktabfalls stellt die vorliegende Biomasse aber in Bezug auf den Wassergehalt die schlechteste dar, aufgrund des hohen Anteils an Salaten und Zitrusfrüchten. Eine mechanische Entwässerung würde in jedem Falle zur Homogenisierung des Stoffgemisches beitragen und den Prozess besser steuerbar machen.

Holzpellets sind im Vergleich die hochwertigste Biomasse mit sehr geringer Feuchte von unter 5 %, geringem Ascheanteil von unter 1 % und hohen Brennwerten von circa 18 MJ/kg. Aufgrund dieser Eigenschaften können Holzpellets jedoch nur eingeschränkt ökonomisch sinnvoll im BSP-Verfahren eingesetzt werden, stellen aber eine homogene und hochwertige Versuchsbiomasse dar.

Tabelle 10: Eigenschaften der während des Dauerversuches eingesetzten Biomassen

Biomasse roh	Feuchte [%]	Brennwert _{TS} [MJ/kg]	Gehalt _{TS} [%]			
			C	H	N	S
Klärschlamm	77,9	11,9	28,0	3,8	4,4	0,5
Marktabfälle	93,3	16,6	47,5	4,9	1,2	0,3
Holzpellets	3,0	17,8	46,8	6,3	0	0
Mischung KS+HP	40,4	-	43,3	5,8	0,8	0,1
Mischung KS+MA	85,6	-	32,6	4,0	3,6	0,4

Über den Verlauf des Dauerversuches wurde alle 2 h der Produktbehälter geleert, die enthaltene Kohle gewogen und eine Probe zur weiteren Analyse entnommen. Von der kondensierten Flüssigphase aus den Auffangbehältern der Wärmeübertrager wurden jeweils Proben entnommen, die Behälter entleert und die enthaltene Flüssigkeit gewogen. Daraus ergeben sich Daten von Mengen und Eigenschaften vom Feststoffprodukt und den flüssigen Nebenprodukten über einen Zeitverlauf und in Abhängigkeit der eingesetzten Biomasse.

Die Mischungen von Klärschlamm mit Holzpellets führt zu einer Anfeuchtung und zum Aufquellen der Holzpellets. Durch den geringen Trockensubstanzanteil vom Klärschlamm in der Mischung, ist die elementare Zusammensetzung des Einsatzstoffes der von Holzpellets ähnlich (vergleiche Tabelle 10). Bei der Mischung mit Marktabfällen hat die Trockensubstanz des Klärschlammes einen relativ betrachtet höheren Einfluss, da die Feuchte von frischen Marktabfällen deutlich über 90 % liegt (Abbildung 45). Somit ähnelt das resultierende Gemisch eher Klärschlamm. Durch die Beimischung von Marktabfällen kann jedoch die Entstehung der Leimphase des Klärschlammes verhindert werden, was zu einem deutlich verbesserten Fließverhalten der Biomasse und somit auch besseren Prozessablauf führt.



Abbildung 45: Rohmischung von Klärschlamm und Marktabfällen

Basierend auf den Versuchen an der Technikumsanlage und den ersten Erfahrungen an der Pilotanlage wurden die Prozesstemperatur auf 350 °C und die durch die Schneckendrehzahl vorgegebene Verweilzeit auf 120 min festgelegt. Durch die unterschiedlich hohen

Feuchten im Prozessverlauf, konnte die Zieltemperatur erst im hinteren Bereich des Reaktors erreicht werden. Dadurch verkürzt sich die reale Verweilzeit des Verfahrens, da während des Versuchs erst die anhaftende Feuchte verdampft werden muss. Anschließend startet der eigentliche Karbonisierungsprozess. Da die Fördergeschwindigkeit sehr langsam gewählt ist, kann es jedoch lokal schon früher zur Karbonisierung der Biomasse kommen. In Abbildung 46 und Abbildung 47 sind sowohl die während des gesamten Dauerversuchs gemessenen Temperaturen entlang des Reaktors als auch die an den Heizmatten anliegenden Temperaturen dargestellt. Die Temperatur T11 zeichnet die Reaktorwandtemperatur außen im Anfangsbereich auf, ebenso wie T13 im hinteren Bereich. T12 und T14 bis T17 sind über die Länge des Reaktors zur Messung der Temperatur der Gasphase über dem Fördergut installiert, wobei T12 in der ersten Zone und T17 in der letzten Zone des Reaktors misst. Die Heizmatten sind ebenso von H02 bis H15 eingeteilt. H02 bezeichnet die Heizmatte, welche um den Einfüllschacht angebracht ist. H11, H12 und H13 unterteilen das erste Drittel des Reaktors in drei gleichgroße Bereiche. H14 und H15 bilden die restlichen beiden Drittel des Reaktors. Sowohl die Gas- als auch die Heizmanteltemperaturen sind in den hinteren Zonen höher, das heißt, dass das Fördergut trockener und somit wärmer war und die Heizmäntel die vorgegebene Temperatur erreichen konnten.

Der Dauerversuch wurde mit reinem Klärschlamm als Einsatzstoff begonnen. Nach ungefähr 40 Stunden wurde mit der Beimischung von Holzpellets zum Klärschlamm begonnen, bis nach weiteren 10 Stunden eine 50:50 Mischung, bezogen auf die Rohmasse, vorlag. Mit dieser Biomasse wurde circa 42 Stunden gearbeitet, bevor der Reaktor komplett entleert wurde. Anschließend wurde eine 50:50 Mischung von Klärschlamm und Marktäbfällen eingetragen, welche dann weitere 43 Stunden prozessiert wurde. Abschließend wurde der Reaktor wieder komplett entleert und heruntergefahren.

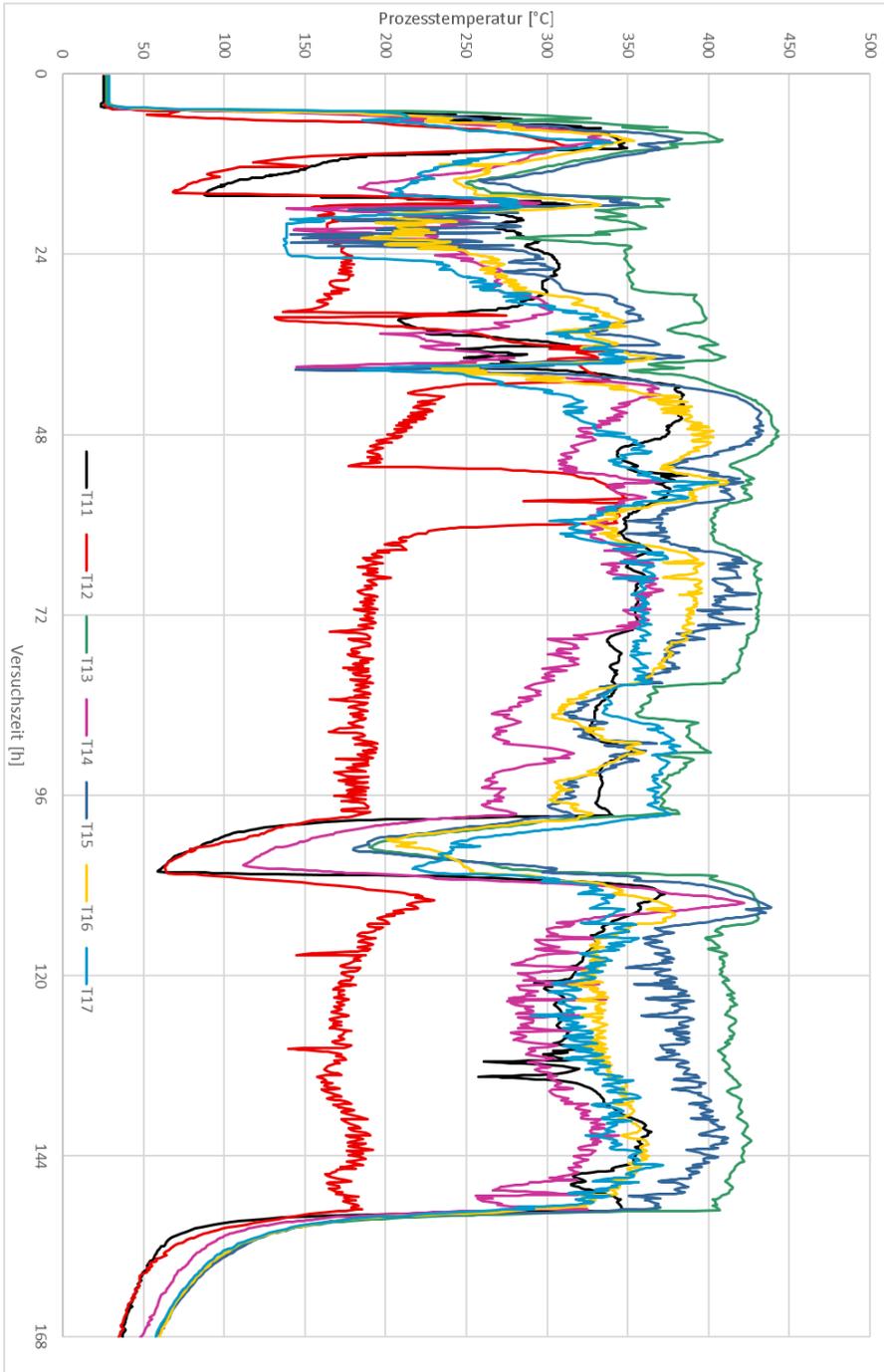


Abbildung 46: Temperaturverläufe während des Dauerversuchs (Wand: T11/13, innen: T12/14-17)

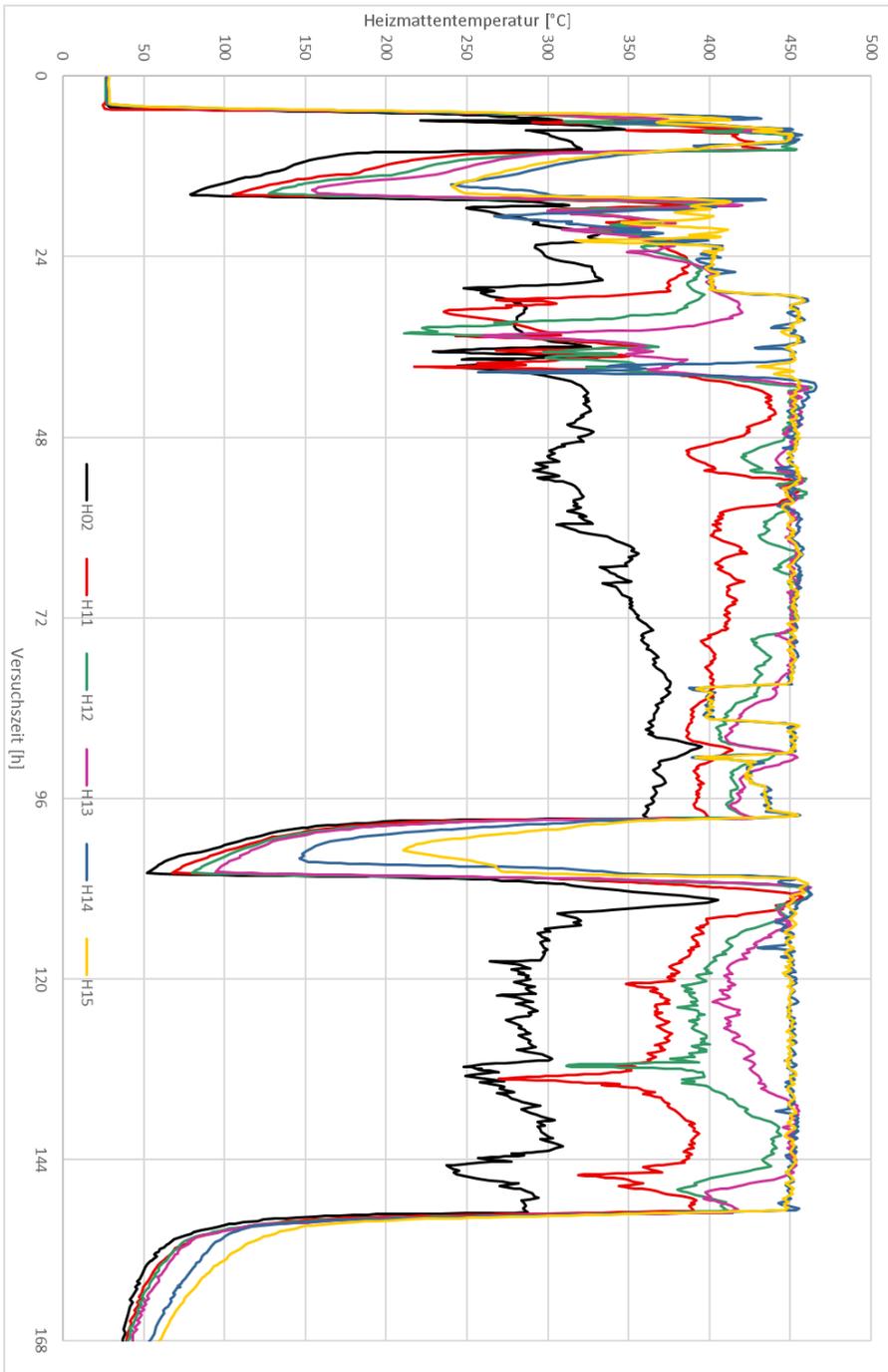


Abbildung 47: Heizmattentemperaturen während des Dauerversuchs

Dieser Wechsel in den Einsatzstoffen spiegelt sich auch in den experimentellen Ergebnissen wieder. Die Mischung von Klärschlamm und Holzpellets resultiert in einer hochwertigeren Kohle, bezogen auf den erhaltenen Brennwert, als die Mischung von Klärschlamm mit Marktabfällen oder reinem Klärschlamm. In Abbildung 48 ist dies verdeutlicht. Aufgetragen ist der Brennwert über die Versuchsdauer (Probennummern). Bei der Betrachtung der jeweiligen Eintragszeiträume erkennt man konstante Brennwerte für die resultierenden Kohlen. Während der Verwendung von Klärschlamm erhält man Produkte mit Brennwerten zwischen 11,5 und 13 MJ/kg.

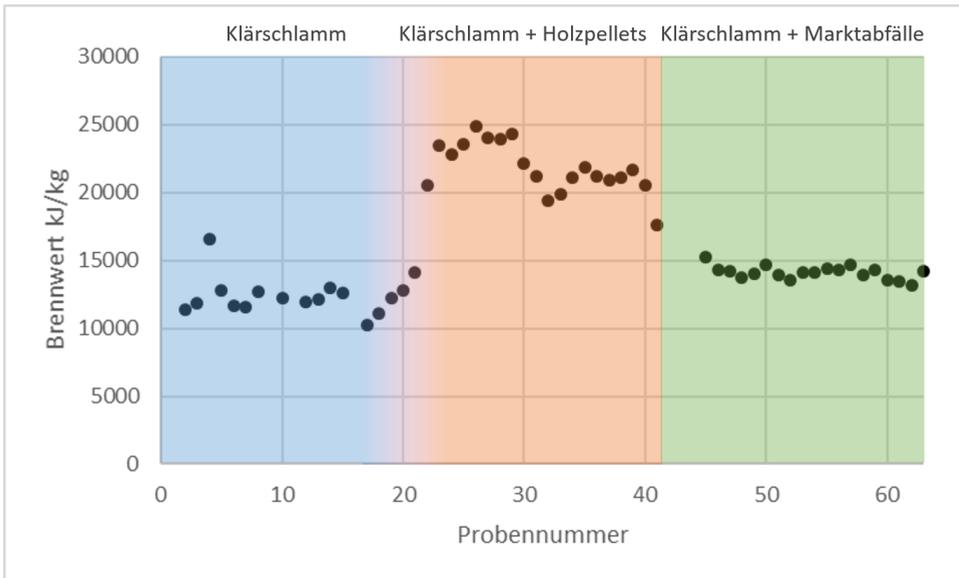


Abbildung 48: Brennwerte der resultierenden Produkte, aufgezeichnet über die gesamte Versuchsdauer

Anschließend steigen diese Werte mit der Beimischung von Holzpellets auf über 20 MJ/kg und erreichen nach Erreichen des Ziel-Verhältnisses bis zu 25 MJ/kg. Die Mischung von Klärschlamm mit Marktabfällen führt zu Produktkohlen mit 13 bis 15 MJ/kg über die restliche Versuchsdauer.

Wie auch bei den Versuchen an der Technikumsanlage wurden neben dem Brennwert des Feststoffprodukts auch die elementare Zusammensetzung ermittelt. In Tabelle 11 sind Eigenschaften und Zusammensetzungen einiger repräsentativer Proben gezeigt. Aufgrund der geringeren Feuchte in Verbindung mit dem hohen Anteil an organischen Komponenten der Holzpellets-Mischung wurden höhere Temperaturen erreicht. Somit konnten neben den temperaturabhängigen Abbaureaktionen der Zellulose auch die des Lignins stattfinden (vergleiche Kapitel 2.1.3), was zu Produkten mit höheren Brennwerten führt.

Tabelle 11: Eigenschaften und Zusammensetzung der beim Dauerversuch erzeugten Feststoffe

Nr.	Input	Restfeuchte [%]	Brennwert _{TS} [MJ/kg]	Gehalt _{TS} [%]			
				C	H	N	S
5	KS	11,3	12,8	26,7	4,3	3,9	0,9
8	KS	10,5	12,7	28,7	4,3	4,0	0,9
10	KS	11,7	12,2	28,5	4,3	4,1	0,80
31	KS+HP	3,0	21,2	52,6	5,1	1,0	0,2
35	KS+HP	3,4	21,8	54,4	4,6	1,3	0,2
39	KS+HP	3,4	21,7	53,5	5,2	0,8	0,2
47	KS+MA	4,7	14,2	37,0	3,9	3,2	0,6
51	KS+MA	8,0	13,9	32,1	4,1	3,8	0,7
56	KS+MA	8,2	14,3	33,8	4,1	4,3	0,7
62	KS+MA	8,2	13,1	31,0	3,9	4,2	0,8

KS: Klärschlamm, HP: Holzpellets, MA: Marktabfälle

Je höher der organische Anteil im Einsatzstoff ist, umso mehr Potential besteht hinsichtlich der Karbonisierung. Diese Tatsache spiegelt sich auch in der Zusammensetzung der flüssigen Phase wieder. Beim sehr feuchten und kohlenstoffarmen Klärschlamm hat die in den Wärmeübertragern auskondensiert flüssige Phase sehr geringe TOC-Werte (total organic carbon). Durchschnittlich befinden sich 2,6 g/L Kohlenstoff in der wässrigen Phase und 20,2 g/L in der öligen Phase. Damit ergibt sich in der Addition beider Phasen unter Berücksichtigung der Kondensatmengen ein Kohlenstofffluss von 11,7 g/h in die Flüssigphasen. Bei der Beimischung von Holzpellets steigen diese Werte stark an. Nachdem sich das Verhältnis von 1:1 Holzpellets zu Klärschlamm eingestellt hat, werden in der wässrigen Phase durchschnittlich 26,4 g/L und in der öligen Phase 122,1 g/L gemessen. Dies ergibt einen deutlich höheren Kohlenstofffluss von 103,7 g/h in die flüssigen Phasen, was nahezu das 9-fache des Klärschlammwertes ist. Der Grund für diese Steigerung ist der hohe Kohlenstoffgehalt und der geringe Wassergehalt der Holzpellets, was zu höheren Reaktortemperaturen führt und somit auch zu vermehrt ablaufenden Karbonisierungsreaktionen (vergleiche auch Abbildung 48 und Abbildung 50). Bei der Mischung von Klärschlamm mit Marktabfällen ergibt sich ein Wert, der differenzierter zu betrachten ist. Der durchschnittliche Kohlenstofffluss in die Flüssigphasen beträgt 14,9 g/h ($\emptyset(\text{TOC}_{\text{Wasser}}) = 4,8 \text{ g/L}$, $\emptyset(\text{TOC}_{\text{öi}}) = 22,9 \text{ g/L}$), was etwas höher als im Falle von reinem Klärschlamm ist, jedoch deutlich niedriger als mit Holzpellets. Dies ist mit der sehr hohen Feuchtigkeit von Marktabfällen zu erklären. Die Trockensubstanz des Klärschlammes dominiert diese Mischung und aufgrund dessen hohen Salzgehaltes kann die für sich gesehen gute Zusammensetzung des Marktabfalls nicht zu einem energetisch hochwertigen Produktspektrum führen.

Ein weiterer Grund für die geringe Bildung von Nebenprodukten ist die Tatsache, dass Einsatzstoffe hoher Feuchte über den Reaktorverlauf partiell nicht komplett trocknen und

dort somit auch keine Karbonisierungsreaktionen stattfinden können. Dies ist der geringen Durchmischung im Doppelschneckenreaktor und dem daraus resultierenden begrenzten Wärmeeintrag in die Biomasse geschuldet.



Abbildung 49: Produktbilder von Probenahme 5, 8, 10, 31, 35, 51, 56, 62 (von links oben nach rechts unten)

Für das Stoffgemisch aus Holzpellets und Klärschlamm sind die Massenbilanz der detektierbaren Produktströme und weitere Reaktionsparameter in Tabelle 12 aufgeführt. Dabei wurden die Massenströme und Kohlenstoff- und Wasseranteile über eine Reaktionsdauer von circa 25 Stunden gemittelt. Für die Reaktionstemperatur wurde der Durchschnitt der Werte aller Temperatursensoren über den selben Zeitraum verwendet.

Tabelle 12: Bilanzierung der Massenströme einer Klärschlamm-Holzpellet-Mischung über 25 h

	Biomasse	Kohle	Ölphase	Wasser
Massenfluss kg/h	6,16	3,01	0,32	2,46
C-Anteil	0,26	0,51	0,12	0,03
H ₂ O-Anteil	0,4	0,03	-	-
Temperatur °C	20	299	299	299
Druck bar	1	1	1	1

Für die Gasphase kann keine Aussage über Massenströme gemacht werden. Es wird angenommen, dass die ausgeführte Gasphase aus hauptsächlich CO₂ und Wasserdampf sowie CO besteht. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen von Holzpellets in der Technikumsanlage kann weiter angenommen werden, dass Kohlenstoffstrom in die Gasphase unter 2 % liegt und damit auch deren Gesamtmassenstrom vernachlässigbar gering ist.

Die Zusammensetzung der Einsatzstoffe unterliegt prinzipiell Schwankungen aufgrund der Inhomogenität der Biomassen, welche nicht immer berücksichtigt werden konnten. Für die Mischung mit Marktabfällen konnte aus diesem Grund keine vergleichbare Massen- und Stoffbilanz erstellt werden.

In Abbildung 50 sind der Kohlenstofffluss in die Flüssigphasen (Primärachse) und die TOC-Werte der beiden Flüssigphasen (Sekundärachse) dargestellt. Es zeigt sich, dass der Anteil der höhersiedenden, organischen Bestandteile mit der Beimischung von Holzpellets stark ansteigt und somit auch die über die Zeit gefundene Kohlenstoffmenge.

Die Ausbeuten von wässriger und öreicher Phase verändern sich über die Versuchsdauer weniger als die Kohlenstoffkonzentration in dieser. Durchschnittlich wurden 0,24 kg/h öreiche Phase und 3,07 kg/h wässrige Phase gefunden (siehe Abbildung 51). Während der Verwendung von reinem Klärschlamm ist die Ausbeute von wässriger Phase erhöht, was mit dem hohen Wassergehalt dieser zu erklären ist. Sobald Holzpellets hinzugemischt werden, sinkt die Ausbeute an wässriger Phase aufgrund der geringeren Input-Feuchte und die Ausbeute an öreicher Phase steigt aufgrund verstärkt ablaufender pyrolytischer Abbaureaktionen. Dies zeigt, dass während der Verwendung von trockenerem, holzreichen Input vermehrt Karbonisierungsreaktionen ablaufen.

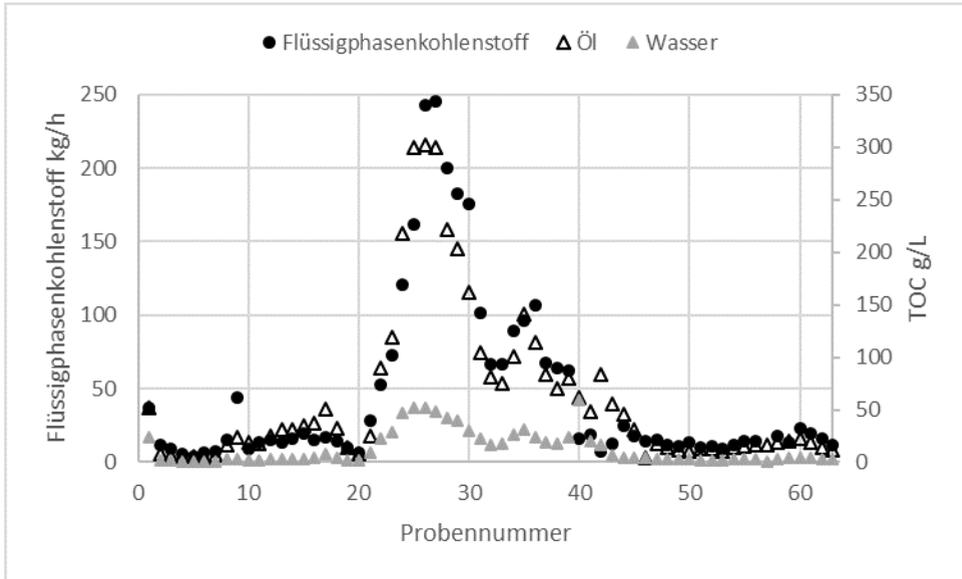


Abbildung 50: Kohlenstofffluss in Flüssigphasen (Primärachse) und entsprechende TOC-Werte (Sekundärachse)

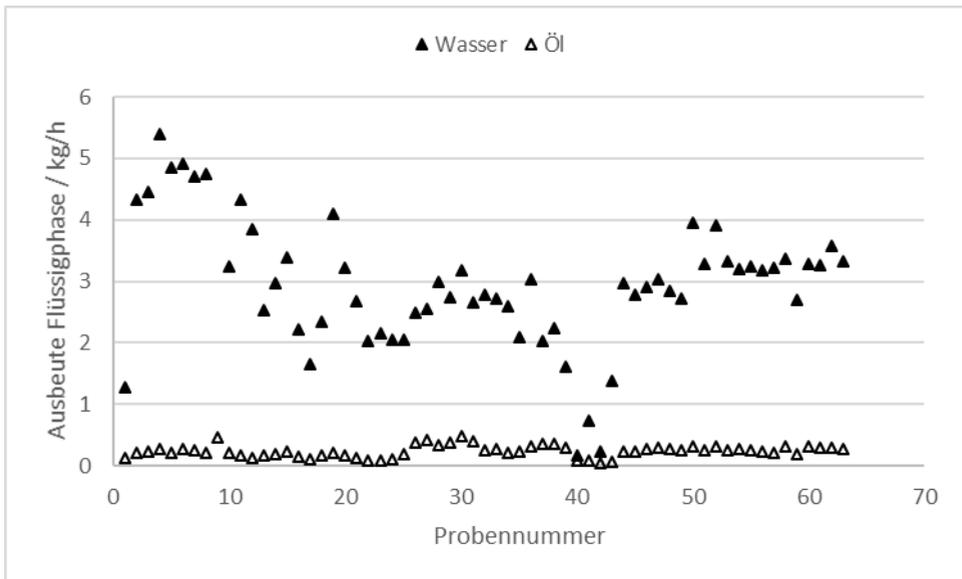


Abbildung 51: Ausbeute an Flüssigphase pro Stunde über die gesamte Versuchsdauer

Während des Dauerversuchs wurde zusätzlich die Gasatmosphäre nach der Kondensatreinheit insitu mittels nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie und Massenspektrometrie untersucht.

Das Spektrum mit den Konzentrationen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid über den Verlauf des Dauerversuchs ist in Abbildung 52 gezeigt. In der ersten Phase bis circa Stunde 50 wurde Klärschlamm prozessiert. Aufgrund der hohen anhaftenden Feuchte konnten nicht im gesamten Fördergut ausreichende Temperaturen für die Karbonisierung erreicht werden. In Kombination mit dem hohen Inertanteil in der Trockensubstanz führte dies dazu, dass nur geringe Reaktionsaktivitäten beobachtet werden konnten. Neben den Ergebnissen der Feststoff- und Flüssigphasen zeigt sich dies deutlich bei den Konzentrationen von CO und CO₂ im trockenen Abgas. Im Schnitt wurden nur 0,42 Vol.-% Kohlenmonoxid und 2,55 Vol.-% Kohlendioxid detektiert. Beim Umstieg auf die Klärschlamm-Holzpellets-Mischung steigen die Werte deutlich, da der Einsatzstoff nur eine geringe Feuchte aufweist und gleichzeitig niedrige Aschekonzentrationen vorliegen. Hierdurch konnten im Reaktor höhere Temperaturen erreicht werden, was zu einem höheren Anteil an Permanentgasen führt und so auch schon am Technikumsreaktor beobachtet wurde. Neben der Zellulose kann auch Lignin in diesem Temperaturbereich mit nennenswerten Reaktionsgeschwindigkeiten abgebaut werden (vergleiche hierzu Kapitel 2.1.3). Im Zeitverlauf von Stunde 60 bis 95 wurden folgerichtig durchschnittlich 4,00 Vol.-% CO und 11,63 Vol.-% CO₂ gefunden, was für ein deutliches Vorhandensein von Karbonisierungsreaktionen spricht. Dies deckt sich auch mit den gefundenen Daten in den anderen Phasen. Beim Übergang zur Mischung von Marktabfällen und Klärschlamm steigen die Konzentrationen von CO und CO₂ nochmals stark an. Dies wird damit erklärt, dass holzreiches Material in den Totvolumina bei höheren Reaktortemperaturen karbonisiert, da der frische Einsatzstoff noch nicht den gesamten Reaktor gefüllt hat. Dieser ist sehr feucht (>90 %) und verliert im beim Trocknen einen Großteil seines Volumens. Entsprechend lange dauert die komplette Füllung des Reaktorbereiches. Nach Einfüllen der Marktabfall-Mischung bis zum Ende des Dauerversuches werden durchschnittlich 1,72 Vol.-% Kohlenmonoxid und 4,47 Vol.-% Kohlendioxid gefunden, wobei die beschriebene erhöhte Permanentgasabgabe eingerechnet wurde.

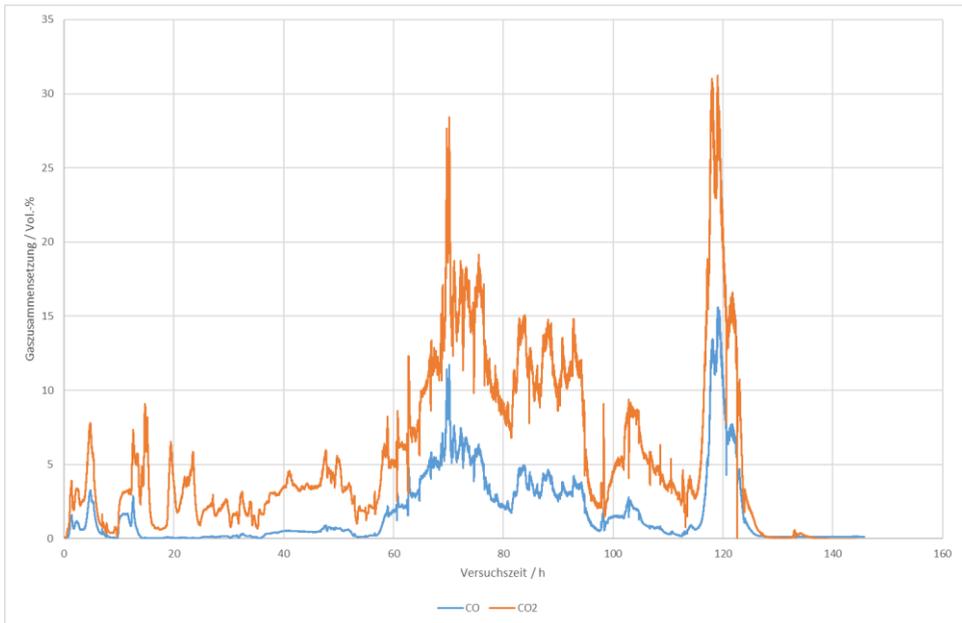


Abbildung 52: Messverlauf der CO- und CO₂-Konzentrationen über den Zeitraum des gesamten Dauerversuchs

Nach dieser Phase werden durchschnittlich nur noch minimale Mengen von 0,15 Vol.-% CO und 0,28 Vol.-% CO₂ gefunden. Dies ist sowohl auf die hohe Feuchte als auch auf den daraus resultierenden geringen Trockensubstanzanteil und den hohen Inertanteil in der Trockensubstanz zurückzuführen. Die Analyse der Feststoff- und Flüssigphase zeigt jedoch Karbonisierungsprodukte, sodass davon auszugehen ist, dass vor allem der hohe Volumenverlust und der daraus resultierende geringe Füllgrad im Reaktor für die geringen Permeantgaskonzentrationen verantwortlich sind.

Das Spektrum der Atommassen 1-50 u wurde minütlich aufgenommen und gespeichert. Abbildung 53 zeigt den Verlauf aller Massen über den gesamten Versuchsverlauf. Am auffälligsten sind die Massen 28 u, 32 u, 44 u und 14 u. Die Atommasse 14 u deutet auf Stickstoff hin, könnte aber auch von CH₂⁺-Fragmenten stammen. Der Verlauf spricht aber vor allem für Stickstoff, insbesondere wenn die Masse 28 u betrachtet wird, welche im mittleren Teil der Versuche ebenso eine geringere Intensität hat. Alternativ ist die Masse 28 u charakteristisch für Kohlenstoffmonoxid, aber auch Ethen. Beim Vergleich zur Masse 44 u, welche für Kohlendioxid steht und eine deutlich geringere Intensität aufweist, spricht vieles dafür, dass Kohlenmonoxid nur einen geringen Anteil am Kurvenverlauf von der Masse 28 u hat. Die Masse 32 u ist charakteristisch für Sauerstoff und auch Essigsäure, wobei Sauerstoff mit Sicherheit den größten Einfluss hat. Allgemein fällt auf, dass Stick-

stoff (28 u) während des Versuchsteils mit Klärschlamm und mit Klärschlamm und Markt-
abfällen eine höhere Intensität aufweist, als bei Verwendung von Klärschlamm mit
Holzpellets. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei der Prozessierung von Klär-
schlamm und auch Biotonne der Volumenverlust deutlich größer ist als bei Holzpellets,
welche im Anfangsbereich des Reaktors aufgrund der Feuchte des Klärschlamms aufquel-
len und so ihr Volumen vergrößern.

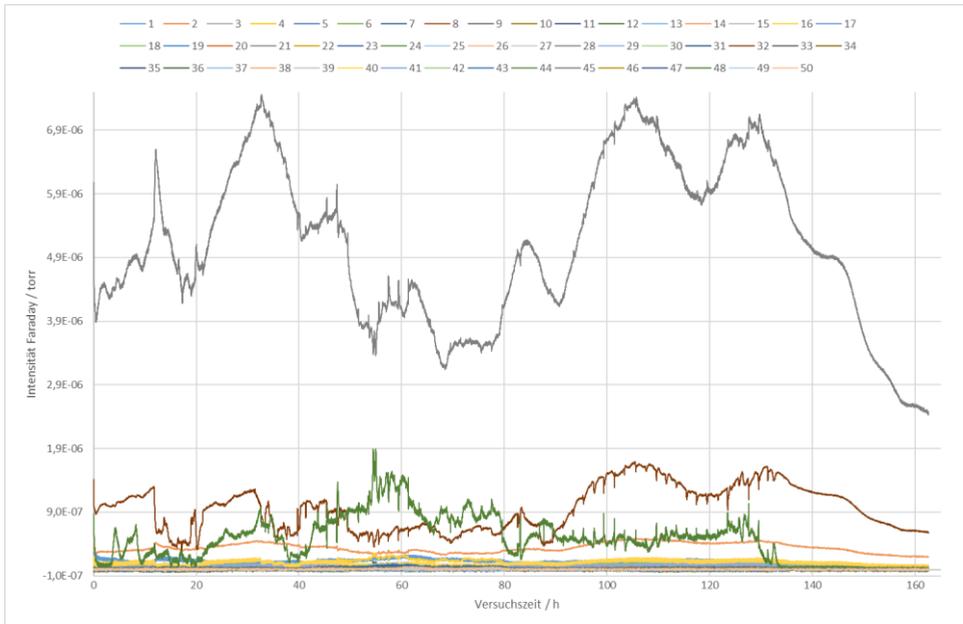


Abbildung 53: Messverlauf der Atommassen 1-50 u über den Zeitraum des gesamten Dauerversuchs

Durch den Volumenverlust ist die Wahrscheinlichkeit eines Eintrages von Umgebungsluft
deutlich erhöht, was dann im Abgas zu erhöhten Stickstoff-, aber auch Sauerstoffkonzent-
rationen (16 u, 32 u) führt. Auch der Sauerstoffverlauf spricht für diese These. Weitere
Informationen liefert der Verlauf des Kohlendioxids (44 u). Zu Beginn und zum Ende des
Dauerversuchs, also während der Verwendung von feuchten Biomassen, ist die Intensität
gering, während sie bei Holzpellets stark ansteigt. Dies spricht für das verstärkte Einsetzen
von Karbonisierungsreaktionen, worauf auch schon die anderen Produktparameter hinge-
deutet haben.

4.4.2.2 Weitere Versuche

Neben dem Dauerversuch wurden auch kürzere Versuche über circa 8 Stunden mit verschiedenen Biomassen durchgeführt. Diese Versuche wurden zumeist im Rahmen von vorbereitenden Funktionstests durchgeführt, weswegen im Vergleich zum Dauerversuch noch nicht das komplette Analysespektrum zur Verfügung stand, beziehungsweise genutzt wurde. Umfangreichere Daten wurde unter anderem bei Versuchen mit Sägerestholz aufgezeichnet. Da das Einsatzmaterial zu trocken war um eine Wasserdampfatosphäre zu gewährleisten, wurden die Versuche mit einer Zuführung von 5 kg/h überhitztem Wasserdampf durchgeführt. Die Verweilzeit betrug durchschnittlich 120 min. Als Reaktionstemperatur wurden 350 °C vorgesehen, wobei die Temperatur der Heizmäntel höher gewählt wurde. In den folgenden Abbildungen ist zu erkennen, dass die von den Temperatursensoren der Heizungen aufgenommenen Temperaturen (orange) um bis zu 100 °C über denen der in der Prozessatmosphäre (gelb) gemessenen liegt. Diese Differenz kann verringert werden, wenn die Temperatur des überhitzten Wasserdampfes (grün) höher gewählt wird. Durch diesen direkten Energieeintrag wird das Schüttgut, oder zumindest die umgebende Gasatmosphäre, schneller aufgeheizt.

Die erhaltenen Produkte besitzen einen erhöhten Kohlenstoffmassenanteil und deutlich verringerten Sauerstoffmassenanteil. Als Konsequenz steigt der Brennwert auf bis zu 24,5 MJ/kg (siehe Tabelle 13). Mit höheren Dampftemperaturen werden tendenziell höhere Temperaturen der Prozessgasatmosphäre erreicht und somit auch eine höherer Grad an Karbonisierung. Die Steigerung des Brennwertes im Vergleich zum Rohstoff erscheint nicht besonders hoch. Macht man sich jedoch bewusst, dass das Sägeholz einen durchschnittlichen Wasseranteil von 40 % hat, so ergibt sich ungefähr eine Verdoppelung des Brennwertes.

Für die unterschiedlichen Analyseergebnisse für die Produktkohlen von Versuch 1 bis 4 gibt es verschiedene Erklärungsansätze. Bei Versuchen 1 und 2 war die durchschnittliche Temperatur von Dampfatosphäre und Reaktoratosphäre geringer als bei Versuchen 3 und 4, was zu einer geringeren Karbonisierung führt. Bei Versuch 3 wurde bei der Kohle ein sehr hoher Aschegehalt festgestellt, was mit der natürlichen Inhomogenität der Biomasse erklärt werden kann. Aufgrund dieses Aschegehaltes besitzt die Kohle einen geringeren Brennwert und relativen Kohlenstoffgehalt als Versuchskohle 4, welche wie bei Versuch 3 mit einer höheren durchschnittlichen Temperatur bearbeitet wurde (siehe auch Abbildung 54).

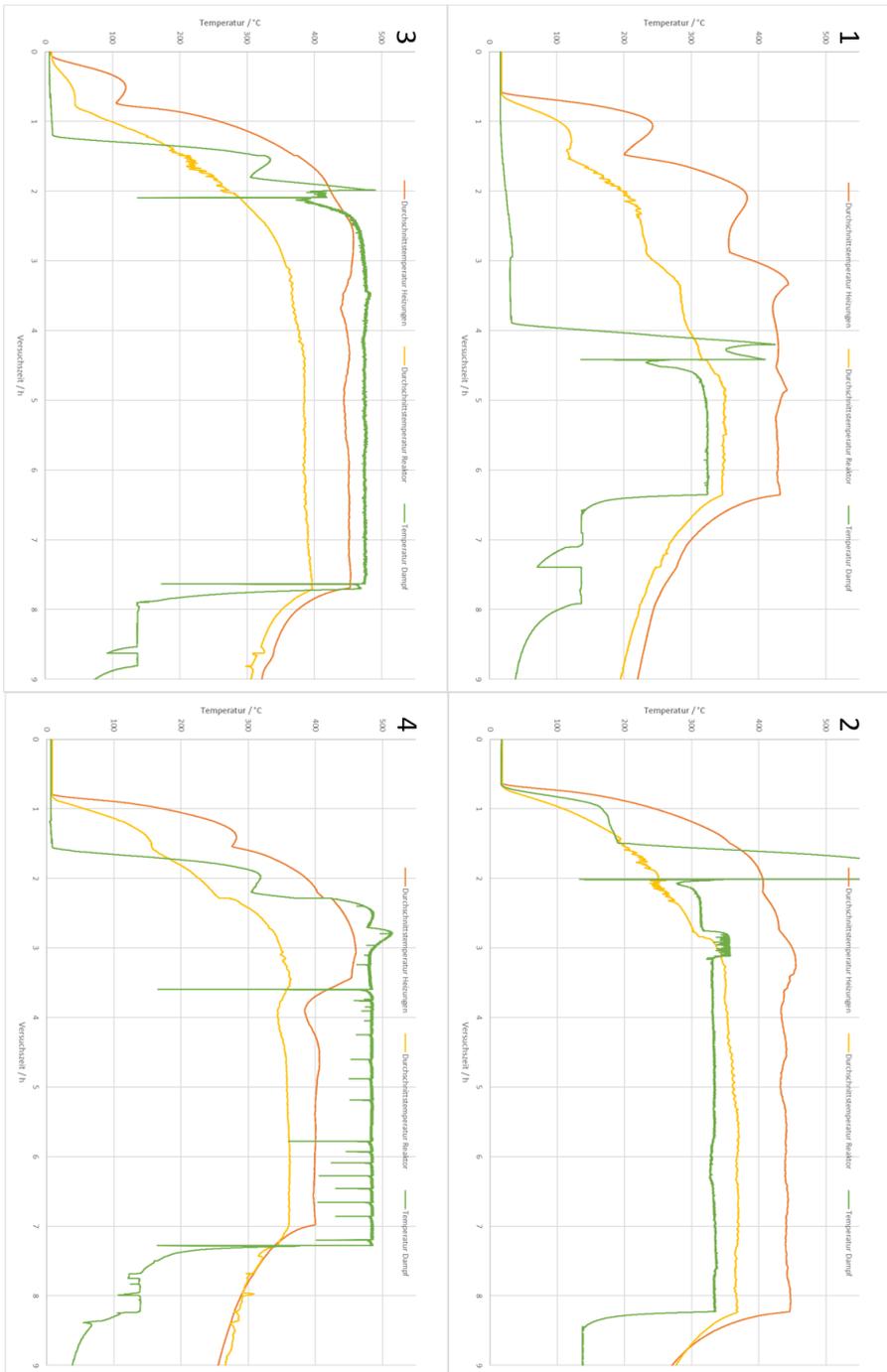


Abbildung 54: Temperaturverläufe von Heizung, Gasatmosphäre und überhitztem Wasserdampf

Tabelle 13: Eigenschaften von Sägerestholz roh und nach Karbonisierung bei ca. 350 °C und 120 min

Versuch	\emptyset (T_{Dampf} , T_{Reaktor}) [°C]	Brennwert _{TS} [MJ/kg]	Gehalt _{TS} [%]				
			C	H	N	O	Asche
roh	-	20,2	51,0	6,0	0,4	41,1	1,5
1	337	22,2	58,4	4,2	0,2	33,6	3,5
2	351	22,2	59,9	3,7	0,4	29,2	6,6
3	431	22,5	59,1	3,3	0,4	26,8	10,1
4	421	24,5	66,7	2,4	0,1	27,4	3,4



Abbildung 55: Sägerestholz und dessen Kohle

Das Fließverhalten des Sägerestholzes im Reaktor sowie in der Zuführung und im Vorratsbehälter stellte eine Herausforderung dar. Im Bereich des Vorratsbehälters kam es wiederholt zu Brückenbildungen innerhalb der Schüttung. Um dem entgegen zu wirken, wurde der Vorratsbehälter nicht vollständig gefüllt und die Schüttung regelmäßig mit Hilfe einer Schaufel umgewälzt. Im Bereich der Zuführung und des Reaktors bestand die Gefahr der Verklemmung der Förderschnecken durch eine Keilbildung zwischen Wand und Schneckenflügel. Um dieses Risiko zu minimieren und Schäden zu vermeiden wurden die Schneckenflügel verstärkt, die Antriebe mit Rutschkupplungen versehen und eine Umschaltung der Förderrichtung eingebaut. Somit kann verklemmte Biomasse einfach wieder frei gefahren werden.

5 Diskussion

5.1 Verfahren

Wie insbesondere im voranstehenden Kapitel gezeigt wurde, kann das BSP-Verfahren für eine große Bandbreite an biogenen, Lignozellulose-basierten Einsatzstoffen angewendet werden und so potentielle Reststoffströme in Produktströme umwandeln. Die erhaltenen festen Produkte sind in ihren Eigenschaften abhängig von der eingesetzten Biomasse sowie den angewendeten Verfahrensparametern Temperatur und Verweilzeit. Als wichtigster Parameter wurde die Reaktionstemperatur identifiziert, die Verweilzeit hingegen spielt nur in Temperaturbereichen eine Rolle, in denen größere Biomasseanteile mit langsamer Reaktionsgeschwindigkeit abgebaut werden, wie zum Beispiel im Bereich von 300 – 325 °C im Fall von Holzpellets (vergleiche Abschnitt 4.1.4.1.2). Sobald die Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Abbaureaktion schnell genug ist, spielt die Verweilzeit keine Rolle mehr. Ab einer rohstoffspezifischen Reaktionstemperatur findet keine messbare Verbesserung des Produktes mehr statt, da alle in diesem Temperaturbereich thermisch abbaubaren Bestandteile entfernt wurden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt dann nur noch zu einem Abbau der Grundstruktur der Biomasse, hauptsächlich des enthaltenen Lignins, unter verstärkter Bildung von flüssigen und vor allem gasförmigen Nebenprodukten, wie in Abschnitt 2.1.3.3 beschrieben ist. Die Feststoffausbeute wird somit gesenkt, ohne dass höhere Kohlenstoffmassenanteile beziehungsweise Brennwerte erreicht werden. Dieses Verhalten ist, wie zum Beispiel in Abschnitt 4.1.4.2.2 dargestellt, bei Stroh oberhalb von 300 °C zu beobachten. Bei Holzpellets mit einem im Vergleich höheren Ligningehalt liegt diese Temperatur oberhalb von 350 °C in einem hier noch nicht weiter betrachteten Bereich. Die Kurven für den Kohlenstoffgehalt, Brennwert und Carbon Recovery flachen sich jedoch schon sichtbar ab (Abschnitt 4.1.4.1.2 – 4.1.4.1.4), sodass davon ausgegangen werden kann, dass die effizienteste Karbonisierung unterhalb von 350 °C stattfindet.

Die Verbesserung des Feststoffes hinsichtlich seines Brennwertes, dem wichtigsten Marker für die Brennstoffeigenschaften, kann in allen Versuchen beobachtet werden. Im Fall von Stroh kann der Brennwert von 15,7 MJ/kg (trocken) auf 21,7 MJ/kg gesteigert werden, was einer Verbesserung von gut 38 % entspricht (siehe Abbildung 25). Dieser Wert wird schon bei 300 °C erreicht. Bei Holzpellets werden noch größere Änderungen gefunden. Im Vergleich zum Rohstoff mit 17,8 MJ/kg erhält man bei 350 °C eine Kohle mit 28,6 MJ/kg (Abbildung 15). Dies bedeutet eine Steigerung von über 60 %. Alle genannten Werte beziehen sich jedoch auf die Trockensubstanz der Biomasse. Im Fall von Stroh und Holzpellets spielt die geringe Feuchte bei der Betrachtung noch keine große Rolle. Bei feuchten

Biomassen muss diese jedoch mit in die Betrachtung einbezogen werden. Ein Beispiel sind hierbei pflanzliche Siedlungsabfälle. Diese wurden parallel zu dieser Arbeit an der Technikumsanlage untersucht. Eine selbst zusammengestellte Mischung aus Bananenschalen, Kaffeestresten und Gurken (ca. 40/30/30 %) hatte eine Feuchte von 81,4 % und Brennwert der Trockensubstanz von 22,0 MJ/kg. Daraus resultiert ein errechneter Brennwert der feuchten Biomasse von 4,1 MJ/kg. Die bei 325 °C erhaltene trockene Kohle hat einen Brennwert von 25,8 MJ/kg und weist somit eine Steigerung um fast 530 % auf. Gerade bei klassischen Abfallbiomassen, wie biogenen Reststoffen oder Klärschlamm, ist dies eine Größe, die bei der Prozessbewertung berücksichtigt werden muss. Demgegenüber stehen höhere mechanische und thermische Aufwendungen für die Entfernung der Feuchte, welche möglichst prozessgünstig recycelt werden müssen.

Auch die Menge und Zusammensetzung der Flüssigphase ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur (vergleiche Abbildung 18, Abbildung 28). Bei niedrigen Temperaturen bis 300 °C werden zuerst Hemizellulosen und anschließend Zellulose abgebaut, wie die Ausbeuten der Flüssigkomponenten zeigen. Glykolsäure und Essigsäure sowie Furfurale, also typische Abbauprodukte der Hemizellulose, treten schon bei 250 °C auf und nehmen nach Erreichen einer Temperatur um 325 °C wieder ab. Ähnliches ist für die Abbauprodukte der Zellulose zu beobachten, wie zum Beispiel Ameisensäure oder Hydroxymethylfurfural. Ab 300 °C werden dann Phenole und Phenolderivate aus der Struktur des Lignins gebildet. Dieser Vorgang findet über das gesamte Temperaturintervall statt. Das Abbauverhalten der Biomasse während des BSP-Verfahrens stimmt mit den in der Literatur beschriebenen Prozessen überein (siehe Abschnitt 2.1.3). Auch die Einsatzbiomasse spielt mit ihrer Zusammensetzung eine Rolle für das Produktspektrum. Beim Vergleich von Stroh und Holzpellets zeigt sich ein höherer Ligningehalt bei Holzpellets (30,0 % zu 15,7 %) auf Kosten der Hemizellulosen (24,3 % zu 39,3 %). Vergleicht man die Produktspektren über den Temperaturverlauf werden im Fall von Stroh schon bei 250 °C hohe Konzentrationen von Hemizellulosen-Abbauprodukten gefunden (bezogen auf deren Maximalkonzentration), wohingegen bei Holz bei dieser Temperatur nur geringe Konzentrationen auftreten. Dies kann auch mit der aus der Literatur bekannten Einlagerung der Hemizellulosen im stabileren Ligningerüst erklärt werden (Abschnitt 2.1.1), da bei weiterer Temperaturerhöhung auf 300 °C die Konzentration der Abbauprodukte sprunghaft ansteigt. Die Verweilzeit hat einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Produktzusammensetzung und einen leichten Einfluss auf die erhaltenen Ausbeuten, wobei sich diese mit steigender Reaktionszeit erhöhen. Als ein weiterer Einflussfaktor wurde die Recyclierung der Gasphase gefunden, wie in (Boll, 2012) und (Heyd, 2013) gezeigt wird. Dieses Phänomen wird auf die längere Verweilzeit der flüchtigen Bestandteile am Feststoff und in der Reaktionsatmosphäre allgemein zurückgeführt, wodurch sowohl die Feststoff- als auch die Permanentgasausbeuten ansteigen.

Auch bei der Gasphase lassen sich diese Beobachtungen machen. Primär mit steigender Temperatur und sekundär mit steigender Verweilzeit werden höhere Ausbeuten an Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erhalten, wobei der Anteil an Kohlenmonoxid bei circa 20 bis 40 % liegt. Zu höheren Temperaturen hin entsteht relativ gesehen mehr Kohlenmonoxid.

Über die Ausbeuten der einzelnen Phasen und deren Zusammensetzungen kann ein weiterer wichtiger Parameter errechnet werden, welcher für jedes thermische Verfahren wichtig ist: die Kohlenstoffausbeute und daraus resultierend der Carbon Recovery in der Feststoffphase. Hier findet man eine offensichtliche und leicht erklärbare Tendenz: mit steigender Reaktionstemperatur erhält man weniger Kohlenstoff im Feststoff, dafür vor allem mehr Kohlenstoff in der Flüssigphase (vergleiche Abbildung 20, Abbildung 30). Im Fall von Stroh verbleiben bei 250 °C 74 % des eingesetzten Kohlenstoffs in der Kohle. Bei Erhöhung der Temperatur sinkt dieser Wert auf 49 % bei 300 °C und 41 % bei 350 °C ab. Gleichzeitig steigt der Kohlenstoffmassenanteil in der Flüssigphase von 14 % auf 46 % und in der Gasphase von 3 % auf knapp 12 % über den Temperaturverlauf. Bei Holzpellets findet man einen etwas gleichmäßigeren Verlauf, der auf dem hohen Ligninanteil basiert, welches thermisch stabiler ist und über den gesamten Temperaturbereich abgebaut wird. Bei 250 °C werden 82 % des Kohlenstoffs in der Kohle gehalten, bei Temperaturerhöhung auf 300, 325 und 350 °C entsprechend 75 %, 55 % und 47 %. Der in der Flüssigkeit gefundene Kohlenstoffmassenanteil steigt dabei von 3 % auf 29 % und der in der Gasphase erhaltene von 0,3 % auf 4,5 %. Bei der Recyclierung der Gasphase kann man, je nach Versuchsparameter, zusätzlich circa 5 % des eingesetzten Kohlenstoffes in der Kohle wiedergewinnen, was mit dem längeren Oberflächenkontakt der flüchtigen, organischen Komponenten erklärt werden kann. Auf die Inbetriebnahme der technisch aufwendigen und wartungsintensiven Rückführung der Prozessgasatmosphäre wurde für die Pilotanlage verzichtet.

5.2 Verfahrensvergleiche

Im Vergleich zu anderen Verfahren zur Karbonisierung von Biomassen hat das BSP-Verfahren einige Vorteile. Wie bei der hydrothermalen Karbonisierung können feuchte Einsatzstoffe verarbeitet werden. Bei der HTC wird die Biomasse in einem Druckbehälter in flüssiges Wasser gegeben, welches einen sauren Katalysator enthält. Für das BSP-Verfahren empfiehlt es sich aus energetischer Sicht, die Biomasse soweit möglich mechanisch zu entwässern, da die Verdampfung der Feuchte im ersten Prozessschritt sehr energieintensiv ist und zur Etablierung der Prozessdampf Atmosphäre eine geringe Menge Feuchte im Produkt ausreicht. Bei der langsamen Pyrolyse unter Inertatmosphäre ist die Trocknung des Einsatzstoffes vor Prozessbeginn nötig, wodurch das Verfahren in seiner Einsatzstoffbandbreite begrenzt ist.

Als Prozessmedium fungiert bei der hydrothermalen Karbonisierung flüssiges Wasser. Da das Verfahren in einem geschlossenen System abläuft, etabliert sich ein dem Dampfdruck des Wassers bei Prozessatemperatur entsprechender Prozessdruck, welcher zwischen 10 bar bei 180 °C und 40 bar bei 250 °C liegt. Je nach Einsatzstoff und Zielprodukt werden auch deutlich höhere Temperaturen und Drücke gewählt. Dies führt zu großer Beanspruchung und hohem Aufwand bei der Prozesstechnik. Aufgrund der sauren Prozessatmosphäre sind insbesondere das Reaktormaterial und alle medienberührten Teile großem korrosiven Stress ausgesetzt, weswegen Spezialstähle und -legierungen auf den Oberflächen gewählt werden müssen, was zu höheren Investitions- und Wartungskosten führt. Auch muss hinsichtlich von Sicherheitsaspekten mehr Aufwand betrieben werden, was eine kompliziertere Prozesssteuerung und besser ausgebildetes Personal bedingt. Dadurch wiederum steigen sowohl Investitions- als auch Betriebskosten.

Bei der langsamen Pyrolyse wird eine extern zugeführte Inertgasatmosphäre verwendet, welche das Verfahren weitgehend sauerstofffrei hält. Aufgrund der moderaten Drücke kann die Prozesstechnik einfacher gewählt werden und definiert sich primär über die angewendete Prozessatemperatur von circa 300 – 500 °C.

Beim BSP-Verfahren wird die Wasserdampfatemosphäre bevorzugt durch das Verdampfen der anhaftenden Feuchte der Biomasse erzeugt, was eine externe Zuführung überflüssig macht. Dies ist eine vorteilhafte Eigenschaft des Verfahrens bezüglich Investitions- und Betriebskosten im Vergleich zu den genannten Prozessen. Da das Biomass Steam Processing ein offenes Verfahren ist, ergeben sich Prozessdrücke um 1 bar absolut. Die weniger anspruchsvollen Prozessatmosphären der Pyrolyse und des BSP-Verfahrens haben einen weiteren großen Vorteil gegenüber der hydrothermalen Karbonisierung in Druckwasser: die Prozessführung ist kontinuierlich möglich und findet im Regelfall auch Anwendung. Bei der HTC hingegen durchläuft der Prozess mehrere Schritte. Nach Zuführung der Biomasse und des Mediums muss das Reaktorgefäß verschlossen und aufgeheizt werden, wodurch sich der entsprechende Druck einstellt. Nach Prozessende wird das Produktgemisch abgekühlt und entspannt, und anschließend abgeführt. Aus diesem Produktgemisch muss das feste Produkt separiert und schließlich getrocknet werden, was einen hohen Energiebedarf in der Nachbereitung, aber auch hohe Kosten bei der Entsorgung des verbleibenden Prozesswassers zur Folge hat. Bei der Pyrolyse und BSP fällt hingegen eine trockene, sofort einsetz- oder lagerbare Kohle als Hauptprodukt an. Die flüchtige Phase kann zusätzlich thermisch verwertet werden, um den Energiebedarf des Prozesses zu decken. Ein weiterer Vorteil des BSP-Verfahrens gegenüber der Pyrolyse und der hydrothermalen Karbonisierung ist die benötigte Reaktionszeit. In beiden Fällen werden Verweilzeiten von mehreren Stunden, meist mehr als 8 h angegeben, was den Durchsatz limitiert oder ein größeres Reaktorvolumen benötigt, um einen BSP-entsprechenden Durchsatz zu erreichen. Die in den experimentellen Untersuchungen zum BSP-Verfahren gefundenen optimalen Verweilzeiten liegen mit maximal 2 h deutlich unter denen der vergleichbaren Prozesse. In

der folgenden Tabelle 14 werden die Reaktionsbedingungen der vorgestellten Verfahren vergleichend aufgeführt.

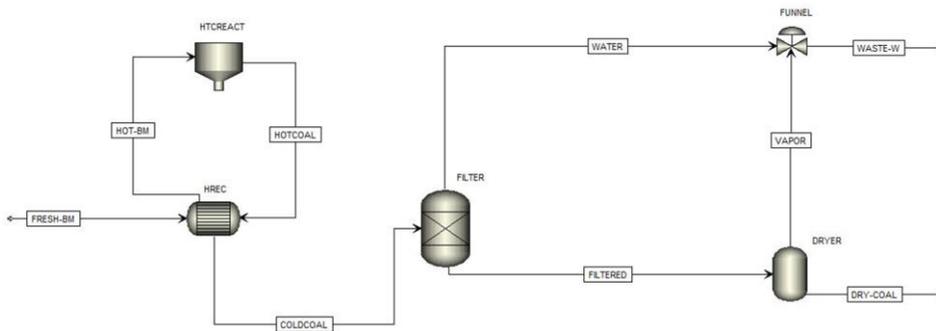
Tabelle 14: Verfahrensvergleich Biomasse-Karbonisierung

Parameter	Langsame Pyrolyse	Biomass Steam Processing	Hydrothermale Karbonisierung
Einsatzstoff	getrocknet (< 20 %)	feucht (< 90 %)	feucht (< 90 %)
Medium	Inertgas (z.B. N ₂)	überhitzter Dampf	heißes Druckwasser
Temperatur	300 – 500 °C	250 – 400 °C	180 – 250 °C
Zeit	lang (t > 8 h)	kurz (t < 2 h)	lang (t > 8 h)
Druck	erhöht (p > 1 bar)	atmosphärisch	hoch (p > 10 bar)
Verfahren	kontinuierlich	kontinuierlich	semi-kontinuierlich

In Abschnitt 4.3 werden die Prozessbetrachtung in der Simulationssoftware Aspen Plus vorgestellt und angewendet. Dies eignet sich auch zum Vergleich verschiedener Verfahren, indem Wärme- und Medienströme analysiert werden können. Bei feuchten Ausgangsstoffen wie typischen organischen Abfällen dominiert das im Prozess enthaltene Wasser die energetische Betrachtung. Je nach Verfahren muss das Wasser auf verschiedene Weise behandelt werden. In Abbildung 56 bis Abbildung 58 werden die jeweiligen Aspen Plus Fließbilder gezeigt, in Tabelle 15 die wichtigsten Parameter aufgelistet. Alle beispielhaft vorgestellten Simulationen verarbeiten 350 kg Biomasse mit einem Wassergehalt von 60 % und werden bei typischen Verfahrensparametern durchgeführt. Als trockene Feststoffausbeute werden 50 % der Trockensubstanz des Inputs angenommen, das heißt 70 kg Kohle. Die unterschiedlichen Reaktionspfade der Verfahren werden nicht betrachtet, da sie sich bei Annahme gleicher Endprodukte energetisch kaum unterscheiden und im Verhältnis zum Wasser einen geringen Einfluss auf die Gesamtbilanz haben. Des Weiteren werden keine Wärmeverluste betrachtet, welche zum Beispiel über die Reaktoraußenwand abgegeben werden.

Bei der Hydrothermalen Karbonisierung wird die anhaftende Feuchte mit zugesetztem Prozesswasser isochor erhitzt, wobei eine Druckerhöhung stattfindet. Nach Reaktionsende wird das Produktgemisch entspannt und abgekühlt sowie abschließend die Kohle getrocknet. Im ersten Schritt wird der Rohmasse Wasser zugefügt, wobei in der Literatur sehr unterschiedliche Verhältnisse von Wasser zu Biomasse untersucht werden (Uddin, Reza, Lynam, & Coronella, 2014; Lucian & Fiori, 2017). In der vorgestellten Aspen-Betrachtung beträgt das Wasser:Rohbiomasse-Verhältnis 5:1. Daraus resultiert eine Mischung aus 1960 kg Wasser und 140 kg/h Biomassetrockensubstanz. Diese wird isochor auf 225 °C

aufgeheizt, wobei der Druck auf circa 26 bar ansteigt (HTCREACT). Für diesen Prozessschritt müssen 561,6 kWh/h aufgewendet werden. Nach Reaktionsende wird das Produktgemische abgekühlt und entspannt. Dabei ist Nutzung der Wärme zum Wiederaufheizen des neuen Eingangsstoffs denkbar. Da zu dieser Recyclierung der Energie keine gesicherten Daten vorlagen, wurde in der Simulation das heiße Reaktionsgemisch (HOTCOAL) nach Reaktionsende über einen Wärmeübertrager geführt (HREC), um dabei die frische Biomasse (FRESH-BM) auf 100 °C aufzuheizen. Der resultierende aufgeheizte Strom (HOT-BM) wird zum Reaktor geführt und das abgekühlte Reaktionsgemisch (COLDCOAL) zum Filter. Dort wird das entstandene Feststoffprodukt abgefiltert und auf einen Trockensubstanzgehalt von 50 % abgepresst (FILTER, kein Energiebedarf eingerechnet). Abschließend wird der Feststoff thermisch auf TS0 getrocknet (DRYER), wobei 47,5 kW benötigt werden. Der entstehende Wasserdampf wird aufgrund des geringen Massenstroms und der niedrigen Temperatur nicht weiterverwendet.



	FRESH-BM	HOT-BM	HOTCOAL	COLDCOAL	FILTERED	DRY-COAL	WATER	WASTE-W	VAPOR
Massenfluss kg/h	2100	2100	2100	2100	140	70	1960	2030	70
H ₂ O-Anteil	0,93	0,93	0,93	0,93	0,5	0,0	0,98	0,98	1,0
Temperatur °C	25	100	225	157	100	120	100	100	120
Druck bar	1	1	26	26	1	1	1	1	1
	HREC	HTCREACT	FILTER	DRYER	FUNNEL				
Übertragene Wärme kWh	201,5	360,0	-150,7	47,5	-177,0				

Abbildung 56: Prozesswärmeflussbild für die Hydrothermale Karbonisierung

Bei der Pyrolyse muss der Einsatzstoff in einer vorgelagerten Einheit getrocknet werden und anschließend im Reaktor karbonisiert, wobei Feststoffprodukt und flüchtige Nebenprodukte entstehen. Die Nebenprodukte werden dabei teilweise zur Beheizung der Reaktoren verwendet. Im ersten Schritt findet die Trocknung im DRYER statt, welcher indirekt beheizt wird, wobei die Temperatur auf 100 °C ansteigt. Die nun vorgetrocknete Biomasse und aus der anhaftenden Feuchte resultierender Wasserdampf werden getrennt (DRYEND), der Wasserdampf aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus verworfen und die Biomasse zum REACTOR geführt. Dieser ist wiederum auf 370 °C indirekt geheizt, wodurch 70 kg/h Feststoffprodukt und 70 kg/h Nebenprodukt (plus 24 kg/h Restfeuchte) entstehen. Die flüchtigen Nebenprodukte und der Wasserdampf aus der Restfeuchte werden dann mit weiterem Brennstoff in einer Brennkammer (BURNER) thermisch umgesetzt.

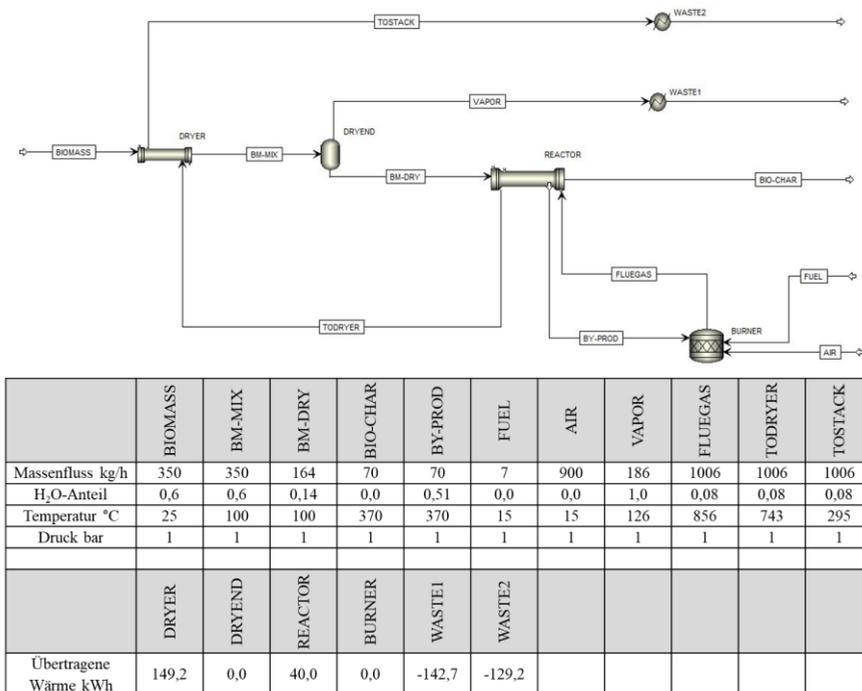
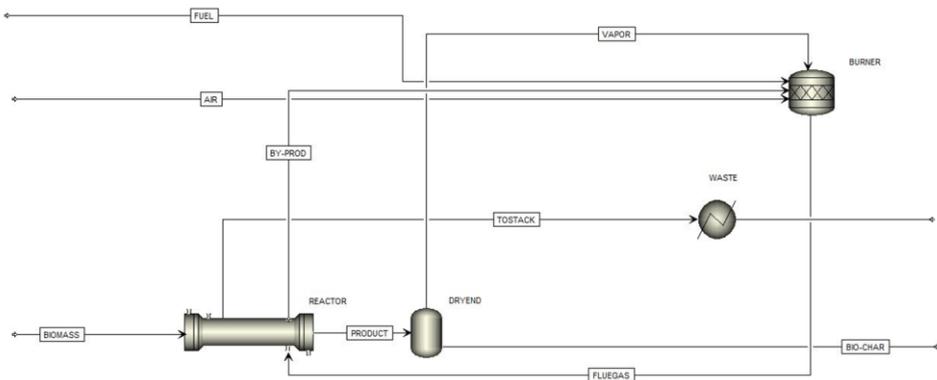


Abbildung 57: Prozesswärmeflussbild für die langsame Pyrolyse

Die resultierenden Rauchgase heizen sowohl den Trockner als auch den Reaktor. Am Ende des Prozesses beträgt die Temperatur des Rauchgases 295 °C bei einem Massenstrom von 1006 kg/h. Dieser Strom wäre unter Umständen noch in anderen Prozessen verwendbar,

sofern entsprechende Abnehmer existieren. Weiterhin wäre eine Verstromung, zum Beispiel via ORC (Organic Rankine Cycle) möglich, jedoch nur mit relativ geringen Effizienzen. In Abbildung 57 ist das Prozesswärmeflussbild mit Massenströmen und übertragenen Energien dargestellt.

Beim BSP-Verfahren wird der feuchte Einsatzstoff in einen einzelnen, indirekt geheizten Reaktor (REACTOR) gegeben und dort sowohl getrocknet als auch karbonisiert. Die erreichte Reaktionstemperatur beträgt 370 °C. Die flüchtigen Nebenprodukte (70 kg/h) und das verdampfte anhaftende Wasser wird ausgeschleust und in den Brenner (BURNER) geführt, wo sie unter Zusatz von Methan und Luft thermisch umgesetzt werden. Die heißen Rauchgase werden zur Beheizung des Reaktors im Gegenstrom zurückgeführt. Der Abgasstrom nach dem Reaktor TOSTACK hat eine Temperatur von 356 °C bei einem Massenstrom von 989 kg/h und würde sich zu weiteren Wärmenutzung oder Verstromung zur Deckung des Anlagenbedarfs eignen. Als Feststoffprodukt entstehen, wie in den anderen Betrachtungen auch, 70 kg/h Kohle, welche trocken anfällt.



	BIOMASS	PRODUCT	BIO-CHAR	BY-PROD	FUEL	AIR	VAPOR	FLUEGAS	TOSTACK
Massenfluss kg/h	350	280	70	70	9	700	210	989	989
H ₂ O-Anteil	0,6	0,5	0	0,44	0	0	1	0,27	0,27
Temperatur °C	25	370	370	370	15	15	370	903	356
Druck bar	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Übertragene Wärme kWh	216,3	0,0	0,0	-306,9					

Abbildung 58: Prozesswärmeflussbild für das BSP-Verfahren

In Tabelle 15 sind die wichtigsten Kennzahlen der vergleichenden Betrachtung der Verfahren in Aspen Plus zusammengefasst.

Der Aspen Plus-Vergleich zeigt große Unterschiede beim Energiebedarf der Verfahren und auch bei den Mengen und Energiegehalten der Abgase beziehungsweise des Abwassers. Der Bedarf zum Aufheizen der Eingangsstoffe und Prozessatmosphären ist im gezeigten Modell für das HTC-Verfahren fast doppelt so groß wie bei der Pyrolyse oder dem BSP-Verfahren.

Tabelle 15: Verwendete Parameter für Verfahrensvergleich in Aspen Plus

Parameter		HTC	BSP	Pyrolyse
Temperatur Input	°C	25		
Masse Input	kg/h	350		
Feuchte Input	%	60		
Reaktionsmedium extra	kg/h	1750 (H ₂ O)	-	-(N ₂)
Prozessdruck	bara	26	1	1
Temperatur Reaktion	°C	225	370	370
Masse Feststoffprodukt	kg/h	70		
Temperatur Abstrom	°C	100 / 120	356	126 / 295
Masse Abstrom	kg/h	2030	989	186 / 1006
Wärmebedarf Trocknung/Karbonisierung	kW	407,5	216,0	189,2
Abwärme Abstrom	kW	327,7	306,9	271,9

Dies liegt hauptsächlich daran, dass große Mengen Prozesswasser erwärmt werden müssen. Die niedrigere Prozesstemperatur kann dies nicht kompensieren. Der Energiebedarf der Pyrolyse und des BSP-Verfahren ähneln sich stark, da kein zusätzliches Prozessmedium aufgeheizt werden muss. Der etwas geringere Bedarf der Pyrolyse basiert auf der energieeffizienteren Vortrocknung bei niedrigeren Temperaturen. Da beim BSP-Verfahren der entstehende Wasserdampf als Reaktionsatmosphäre dient, wird auf eine thermische Vortrocknung des Einsatzstoffes verzichtet. Dies reduziert außerdem die Schnittstellen zwischen den einzelnen Anlagenkomponenten. In beiden Modellen ist eine thermische Nutzung der Prozessgase integriert, welche es erlaubt den externen Energieeintrag zu minimieren, indem die Rauchgase zur Beheizung der Reaktoren beziehungsweise Trockner verwendet werden. Bei der Hydrothermalen Karbonisierung wird das heiße Prozesswasser genutzt, um die frische Biomasse Mischung zu erwärmen. Die Abgase der Pyrolyse und des BSP-Verfahrens müssen nach Rückgewinnung der Wärme unter Umständen noch entstaubt werden, sind aber im Regelfall sauber, da sie nur CO₂, N₂, H₂O und Restsauerstoff

enthalten. Das Abwasser der HTC hingegen muss aufwendig von organischen Nebenprodukten gereinigt werden. Auch fallen nach der Entspannung beim Austrag der Kohle große Mengen heißen Abwassers ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) an, welche nur schlecht weitergenutzt werden können. Diese Problematik wurde erkannt und es werden verschiedene Ansätze zur Optimierung vorgeschlagen, wie zum Beispiel die direkte Recyclingung des Prozesswassers zur Reduktion des thermischen Eintrages und der Abwassermengen (Stemann, 2013). In der Pyrolysemodellierung fällt zum einen Dampf aus der Trocknung bei $126\text{ }^{\circ}\text{C}$ und zum anderen recycelte Rauchgase bei $295\text{ }^{\circ}\text{C}$ an. Die Rauchgase können unter Umständen weiter in anderen thermischen Prozessen genutzt werden. Beim BSP-Verfahren fällt nur Abgasstrom an, da die thermische Trocknung und Karbonisierung in einem Prozess stattfindet. Dadurch ist das Temperatur- und Abgasmassenniveau höher als bei der Pyrolyse, jedoch erhöht sich dadurch auch die Nutzbarkeit dieses Stroms bei Folgeprozessen.

Die vorgestellten Verfahren weisen also unterschiedliche Energiebilanzen auf, was besonders in der Nutzung verschiedener Reaktionsmedien begründet ist. Somit sind sie für die Prozessierung jeweils unterschiedlicher Biomassen nutzbar. Die Pyrolyse bevorzugt trockene und hochwertige Biomasse, wie zum Beispiel Holz und Stroh, um diese in ihren Brennstoffeigenschaften zu verbessern oder anwendungsspezifische Kohlen herzustellen, zum Beispiel Aktivkohle. Anwendung findet die Pyrolyse auch bei Erzeugung flüssiger Produkte und sogenannten „Biocrude“, welches eine Mischung aus kondensierbaren Produkten und Feststoff ist. Dieses soll dann in weiteren Prozessschritten zu flüssigen oder gasförmigen Energieträgern verarbeitet werden (Dahmen & Dinjus, 2010). Für feuchte Biomassen lohnt sich im Regelfall der energetische und technische Aufwand nicht. Die hydrothermale Karbonisierung sollte nur mit sehr feuchten Biomassen durchgeführt werden, da das Anfeuchten von trockener Biomasse wenig sinnvoll erscheint. Für die Herstellung eines einfachen Kohleproduktes stellt sich jedoch die Frage, ob der Prozess ökonomisch realisierbar ist. Denkbar ist die Erzeugung von Spezialstoffen und -chemikalien (Lävulin säure, Hydroxymethylfurfural), sofern die jeweils erreichten Ausbeuten und Konzentrationen hoch genug sind. Auch durchgeführt wird eine Umsetzung zu gasförmigen Energieträgern, zum Beispiel Wasserstoff, was aber deutlich schärfere Reaktionsbedingungen voraussetzt. Somit bleibt das Biomass Steam Processing als vorteilhaftes Verfahren für niedrigwertige, feuchte Biomassen. Der verfahrenstechnische Aufwand ist begrenzt und das Zielprodukt Kohle wird in ausreichenden Mengen erhalten. Gerade im Bereich der klassischen Abfallbiomassen, wie zum Beispiel Marktabfälle, Biotonne, Gärreste oder unter Umständen auch Klärschlamm, ist ein ökonomischer Einsatz der Technik denkbar. Einsatzstoffe mit vergleichsweise hohem ökonomischen Wert, wie Holz oder Stroh, können hingegen nur in wenigen Fällen sinnvoll verwertet werden. Eine wichtige Komponente bei allen vorgestellten Verfahren ist jedoch auch das Energiemanagement, um Wärme aus den abgehenden Prozessströmen zurückzugewinnen. Dies kann bei der Pyrolyse und BSP vor-

zugsweise eine thermische Nachverbrennung der flüchtigen Bestandteile sein. Das entstehende Rauchgas kann dann aufgrund seiner hohen Temperatur gut zum Aufheizen der Prozesskomponenten genutzt werden.

Mit Blick auf das chemische Verfahren selbst, kann man feststellen, dass das Biomass Steam Processing sowohl Verfahrensparameter der Pyrolyse als auch der hydrothermalen Karbonisierung anwendet. Dies geben auch die gefundenen Produkte in der flüssigen Phase wieder. Hier findet man sowohl Abbauprodukte der hydrothermalen Verfahren, als auch der Pyrolyse. Damit kann man das Biomass Steam Processing als vorteilhafte Kombination der beiden Verfahren bezeichnen. Es werden die katalytische Wirkung des H_2O bei der Hydrolyse von Zellulose und Hemizellulosen sowie die positiven Eigenschaften als guter Wärmeüberträger genutzt, ohne einen erhöhten verfahrenstechnischen Aufwand wie bei der HTC betreiben zu müssen. Gleichzeitig ermöglichen die atmosphärischen Bedingungen einen kontinuierlichen Betrieb und das Medium Wasserdampf verdrängt zusätzlich freien Sauerstoff, sodass eine externe Inertisierung nicht notwendig ist.

5.3 Skalierung und Optimierung

Bei der Entwicklung des BSP-Verfahrens wurde der Prozess in mehreren Skalierungsstufen untersucht und jeweils Erfahrungen für die nächstgrößere Anlage gesammelt. Begonnen wurde mit einer kleinen Laborapparatur, die aus einem beheizten Stahlzylinder mit Probezugängen und Flanschen bestand, welcher mit circa 5 g Biomasse befüllt werden konnte und welcher mit Dampf durchströmt wurde. Dabei wurde die Flüssigphase aufgefangen und die Gasphase hinsichtlich Kohlenmonoxid und Kohlendioxid überwacht. Der nach kurzer Zeit erhaltene karbonisierte Stoff ähnelte den Produkten der hydrothermalen Karbonisierung in Druckwasser, was zu dem Schluss führte, dass ein hoher Druck und flüssiges Reaktionsmedium nicht zwingend nötig sind. Mit dieser Erfahrung wurde der Technikumsreaktor aufgebaut und in mehreren Versuchskampagnen erweitert und weiterentwickelt. Dabei wurden vor allem verschiedene Biomassen auf ihre Eignung überprüft und optimale Prozessparameter gesucht. Die Bewertung der Parameter erfolgt auf Basis der Zusammensetzungen der drei erhaltenen Phasen. Eine weitere wichtige Entwicklung war die Integration einer Gasrückführung mittels Turboladern, um die Kontaktzeit von Reaktionsatmosphäre und Feststoff zu verlängern. Auch hier konnten positive Ergebnisse erzielt werden, aber auch die Erfahrung, dass eine zuverlässige Pumpe in dieser Baugröße für die Gasatmosphäre nicht erwerbbar ist und dass sowohl Kondensate, wie Teere und Öle, als auch Stäube im Gasführungsbereich zu Verstopfungen und hohem Verschleiß führen, weswegen die Beheizung und die ausreichende Dimensionierung der gasführenden Teile als wichtige Kriterien für die nächste Skalierung definiert wurden. Der Transport durch den Reaktor übernimmt im Technikumsreaktor eine Förderschnecke, welche über

ein Zahnrad von einem Elektromotor angetrieben wird. Über die Drehzahl der Förderschnecke kann die Verweilzeit eingestellt werden. Dieses funktionierende Förderkonzept wurde prinzipiell auch für die Pilotanlage übernommen, wobei aufgrund des höheren Durchsatzes und der größeren Stückigkeit eine Doppelschnecke gewählt wurde. Diese wird ebenso über einen Elektromotor angetrieben, welcher jedoch in der Grundkonstruktion direkt auf die Hauptwelle aufgesetzt wurde und seine Kraft über ein Getriebe und ein Stirnzahnrad gleichmäßig an beide Wellen verteilt. Nachdem das Blockieren der Förderschnecke durch Biomasse jedoch mehrfach nicht von der Antriebseinheit identifiziert werden konnte, was in der hohen Untersetzung des Getriebes begründet ist, und Schäden an der Hauptwelle auftraten, wurde eine modifizierte Antriebslösung eingebaut. Eine Rutschkupplung trennt in der finalen Version die Einheit aus Motor und Getriebe von der Hauptwelle. Die Antriebseinheit wurde sowohl am Zuführ- als auch Reaktorförderer getauscht und aus platztechnischen Gründen im Winkel von 90° montiert. Die Biomasse wird an der Technikumsanlage manuell direkt auf die Förderschnecke aufgegeben. Dies stellte sich als relativ unkomfortabel heraus, insbesondere da heiße Prozessgase direkt durch den Eingang entweichen konnten und so die Zugabe erschwerten. Aufgrund dieser Erfahrung wurde der Biomasseeintrag an der Pilotanlage optimiert konstruiert. Hier wird die Biomasse manuell in einen Vorratsbehälter gegeben, aus welchem eine Zufühdoppelschnecke Material ziehen kann und dieses zur Reaktorschnecke fördert. Durch eine Prellplatte wird die Zufühschnecke zusätzlich von der Reaktorzone getrennt. Durch diese Konstruktion gelangen nun keine Prozessgase mehr in den Bereich der manuellen Befüllung, dem Vorratsbehälter. Diese Modifikationen erhöhen die Sicherheit für die Anlagenbetreiber und führen zu einer gleichmäßigeren Beschickung des Reaktors. Eine weitere Prellplatte befindet sich am Ende der Reaktorzone, um einen Gasabschluss zum Kohleauffangbehälter zu erreichen. Mit diesem Einbau ist es nun möglich die Produktkohle während eines laufenden Versuches mittels eines Ersatzauffangbehälters zu entnehmen.

Die Möglichkeit, Proben der verschiedenen Phasen zu entnehmen, wurde durch mehrere Zugänge gewährleistet. Im Vergleich zur Technikumsanlage, mit nur einer Feststoffentnahme (Kohlebehälter), einer Flüssigphasenentnahme (Kondensationsbehälter) und einem Gaszugang nach dem Kondensator, können nun über vier zusätzliche Stutzen am Boden des Reaktors Feststoffproben bei verschiedenen Karbonisierungsgraden entnommen werden. Die Flüssigphase wird in zwei Auffangbehältern an den Wärmeübertragern gesammelt und kann regelmäßig beprobt werden. Die Gasphase kann über die Reaktorlänge an fünf verschiedenen Stellen überprüft werden, ebenso wie jeweils nach den beiden Wärmeübertragern.

Die Steuerung der Anlage ist in der Pilotanlage deutlich umfangreicher und automatisierter. Die Förderschnecken können unabhängig voneinander geregelt werden. Im Reaktor-

bereich befinden sich fünf (sechs) individuell steuerbare Heizzonen und im Peripheriebereich diverse weitere. Die Füllstände der Zuführung und der Auffangbehälter können direkt an der Anlagensteuerung überwacht und bei Bedarf die Behälter geleert werden.

Mit diesen Modifikationen konnten und können weiterhin Informationen und Erfahrungen für eine vergrößerte Anlage gesammelt werden. Auf konkrete Fragestellungen können ohne Zeitverlust Antworten gegeben werden, insbesondere in Bezug auf sich ändernde Einsatzstoffe und variierende Reaktionsparameter.

Festzustellen ist jedoch, dass die (Doppel-)Schneckentechnologie für die Verwertung von feuchten Einsatzstoffen nur begrenzt skalierbar ist. Grund dafür ist der Eintrag der für die Aufheizung und Verdampfung der Feuchtigkeit nötigen Energie, welcher im Pilotaufbau über die Außenwände geschieht. Durch die geringe Durchmischung des Feststoffes im Reaktor kann die Wärme nicht schnell genug eingetragen werden. Mögliche Optimierungen dafür wären zum einen die zusätzliche Beheizung der Schneckenwellen, was weitere Übertragerfläche und geringere zu überbrückende Distanzen bedeuten würde. Zum anderen kann die Beheizungstemperatur erhöht werden, um ein höheres ΔT zu erreichen, was jedoch lokal zu Temperaturen über der gewünschten Reaktionstemperatur führen kann und somit zu unerwünschten Nebenprodukten und verringerter Ausbeute. Des Weiteren wäre eine stärkere Durchmischung förderlich, um den Wärmeeintrag zu verbessern. Dies wäre durch spezielle Einbauten oder eine erhöhte Rotationsgeschwindigkeit der Wellen realisierbar, was den Reaktor aber anfälliger gegen Störstoffe machen würde oder sehr große Baugrößen erfordert. Die Verwertung von feuchten Biomassen, wie Biotonnen-Abfälle, findet meist in Anlagen (zum Beispiel Kompostierungsanlagen) mit einem Durchsatz von 10.000 bis 50.000 t/a statt. Für eine BSP-Anlage in dieser Größenordnung wäre es folglich erwägenswert eine andere Reaktorform zu wählen, in der die Biomasse besser durchmischt wird und welche weniger anfällig für Verklemmungen und Verstopfungen durch mechanische Störstoffe ist.

Für Verwertungsstrategien von biogenen Abfallstoffen gibt es ein großes Potential. Sowohl in Industriestaaten, als auch in Entwicklungs- und Schwellenländern gibt es einen steigenden Bedarf dafür. In Industriestaaten sind es vor allem die sich verschärfenden Rahmenbedingungen für die Entsorgung von Abfallstoffen, wie bei Klärschlamm, Biotonne und Kompost, die zu Handlungsdruck führt. In Schwellen- und Entwicklungsländern ist es vor allem die durch das Bevölkerungswachstum verursachte Steigerung des Müllaufkommens. In all diesen Fällen kann das BSP-Verfahren eine Option sein.

In Deutschland gibt es ein großes Interesse an Bioabfallverwertungsstrategien, da unter anderem die flächendeckende Einführung der Biotonne und die Einschränkung bei der Ausbringung von Klärschlamm in der Landwirtschaft die zu bearbeitenden Mengen stark erhöht hat. Abbildung 59 zeigt allein die Steigerung von biologisch abbaubaren Abfällen,

welche in Bioabfallbehandlungsanlagen in Deutschland anfallen. Für die kommenden Jahre ist ein weiterer starker Anstieg zu erwarten, da immer mehr Kommunen die getrennte Sammlung der Biotonne einführen müssen und werden.

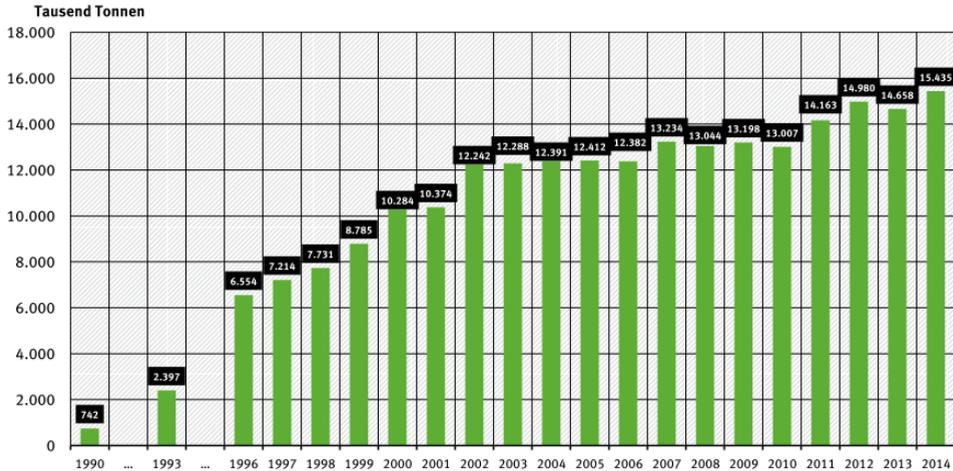


Abbildung 59: An Bioabfallbehandlungsanlagen angelieferte biologisch abbaubare Abfälle (Statistisches Bundesamt, 2016)

Da große Teile dieser Stoffströme in Kompostieranlagen verarbeitet werden, werden lokal Kapazitätsgrenzen erreicht. Auch sinkt aufgrund des großen Angebotes die Absetzbarkeit des Produkts Kompost. Bioabfälle und in Maßen auch Klärschlämme eignen sich gut für die Umsetzung im BSP-Verfahren, wie sowohl in dieser Arbeit und als auch in weiteren Studien gezeigt werden konnte. Insbesondere die Robustheit des Verfahrens und dessen moderate Prozessparameter ermöglichen den Aufbau direkt auf dem Gelände bestehender Bioabfallverwertungsanlagen und können so überschüssige Stoffströme bearbeiten. Je nach Einsatzstoff können die karbonisierten Produkte entweder lokal verwendete Stoffe substituieren, wie zum Beispiel Brennstoffe und auch Aktivkohlefilter, oder durch Zugabe verbessern, wie zum Beispiel als kohlenstoff- und mineralreicher Zuschlagsstoff zu Kompost. Das BSP-Verfahren liefert also interessante und vielfältig einsetzbare Produkte. Die große Stärke liegt jedoch in der energetischen und stofflichen Nutzbarmachung von Abfallstoffen. Dies ist in deutlich kürzeren Verarbeitungszeiten möglich als in anderen Verfahren und erfordert im Regelfall geringeren technischen Aufwand. Dadurch könnte das Potential von Bio- und Grünabfällen deutlich besser und umfassender als bisher ausgeschöpft werden.

Die Verwertung sehr feuchten Biomassen scheint jedoch mit der bisher verwendeten Reaktortechnik, dem Schnecken- bzw. Doppelschneckenförderer, nicht realisierbar zu sein,

wie die Ergebnisse an der Pilotanlage in Abschnitt 4.4.2.1 nahelegen. Aufgrund der geringen Durchmischung des Fördergutes und der begrenzten Wärmeübertragungsfläche und Wandtemperatur kann die zur Trocknung und Karbonisierung nötige Energie nicht in ausreichend kurzer Zeit eingebracht werden. Aus diesem Grund sollte bei der weiteren Skalierung ein Reaktorkonzept Anwendung finden, welches diese Probleme berücksichtigt. Mit einem Drehrohrreaktor kann dies erreicht werden, da durch die Rotation mit entsprechenden Einbauten eine gute Umwälzung des Fördergutes erreicht werden kann. Bei der indirekten Beheizung stehen zudem, abhängig vom Füllgrad, größere Oberflächen für die Wärmeübertragung zur Verfügung, welche durch die kurzen Kontaktzeiten vom Einsatzmaterial mit der Wand auch mit höheren Temperaturen beaufschlagt werden können. So kann die thermische Trocknungsphase und die Karbonisierung verkürzt werden.

Auf dem Weg, das BSP-Verfahren für diese Probleme wirtschaftlich zu nutzen, sind also noch einige Anstrengungen zu bewältigen. Ein weiterer Schritt in Richtung Industriemaßstab wird gegenwärtig mit der Planung einer Demonstrationsanlage mit 2000 t/a Durchsatz getan. Hierbei wird das Grundkonzept beibehalten, jedoch mit einigen effizienzsteigernden Modifikationen. Die thermische Trocknung und Karbonisierung wird wieder in einem Reaktor durchgeführt, auch wenn die Aufteilung in zwei separate Einheiten denkbar wäre, um bei niedrigeren Temperaturen energetisch optimal zu trocknen. Jedoch führt dies zu einem größeren Anlagenaufbau mit mehr Schnittstellen. Als Hauptreaktor wird ein Drehrohr eingesetzt, welches wie erläutert eine bessere Durchmischung erreicht und somit den Eintrag der Wärme in das Schüttgut verbessert. Außerdem werden Förderprobleme, wie das Verklemmen durch Störstoffe vermieden. Die flüchtige Phase wird anschließend nicht auskondensiert, sondern in einem Brenner thermisch nachverbrannt, um die enthaltene chemische Energie zu nutzen und den Abgasstrom zu inertisieren. Dieser inerte Rauchgasstrom heizt den Prozess wiederum auf, um möglichst viel Energie zu recyceln. Der Prozess selber soll durch geeignete Einsatzstoffvorbehandlung automatisiert ablaufen, so dass eine Aufstellung auch ohne kostenintensive fachliche Betreuung möglich ist. Sobald der Demonstrator erfolgreich in Betrieb genommen wurde, soll mit der Planung der finalen, regulären Anlagengröße begonnen werden. Abhängig von Einsatzstoffen und Infrastruktur kann das Verfahren dann skaliert und modifiziert werden. Um eine möglichst große Wertschöpfung zu erreichen, wird an der Veredelung des BSP-Kohleprodukts zu Aktivkohlematerial geforscht (Kaiser, 2016; Bott, 2016).

6 Literaturverzeichnis

- Adler, T. (1977). Lignin Chemistry - past, present and future. *Wood Science and Technology*, 11, S. 69-218.
- Agentur für Erneuerbare Energien. (2011). *Potentialatlas Bioenergie in den Bundesländern*. Berlin.
- Ahn, H. K., Sauer, T. J., Richard, T. L., & Glanville, T. D. (2009). Determination of thermal properties of composting bulking materials. *Bioresource Technology*, 100, S. 3974-3981.
- Anca-Couce, A. (2016). Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 53, S. 41-79.
- Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien. (2017). *Entwicklung der erneuerbaren energien in deutschland im ersten Quartal 2017*. Dessau-Roßlau.
- Asmadi, M., Kawamoto, H., & Saka, S. (2011). Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xylenols as lignin pyrolysis intermediates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 92, S. 76-87.
- Aspen Technology. (2008). *Guide to using AspenTech's software*. Burlington,, MA, USA.
- Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J. L., & Shafer, K. H. (2001). Cellulose pyrolysis: the kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57, S. 223-248.
- Banyasz, J. L., Li, S., Lyons-Hart, J., & Shafer, K. H. (2001). Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis. *Fuel*, 80, S. 1757-63.
- Behrendt, F. (2006). *Studie und Bewertung zum Thema Direktverflüssigung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Produktverteilung*. Berlin.
- Behrendt, F. (2016). *Direktverflüssigung von Biomasse - Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen*. Berlin.
- Bergius, F. (1928). *Naturwissenschaften* (Bd. 10).
- Bilbao, R., Mastral, J. F., Ceamanos, J., & Aldea, M. E. (1996). Modelling of the pyrolysis of wet wood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, S. 81-97.
- Boll, C. M. (2012). *Experimentelle Untersuchung zur Karbonisierung von Biomasse und Charakterisierung der Reaktionsprodukte des BSP-Verfahrens*. Karlsruhe.

- Bott, J. M. (2016). *Prozessoptimierung der Gewinnung von Aktivkohlen aus biogenen Abfallstoffen*. Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie.
- Boukis, B., Diem, V., Galla, U., & Dinjus, E. (2003). Wasserstoffherzeugung durch hydrothermale Vergasung. *Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven* (S. 165-75). Stuttgart: ForschungsVerbund Sonnenenergie.
- Brodzinski, I. (2006). *Methodenentwicklung zur Charakterisierung von Pyrolyseölen aus Biomasse*. Hamburg.
- Dahmen, N., & Dinjus, E. (2010). Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse. *Chemie Ingenieur Technik*, 82, S. 1147-52.
- Demirbas, A. (2009). *Biofuels*. Trabzon, Türkei: Springer.
- Deutsches Biomasseforschungszentrum. (2010). *Globale und regionale räumliche Verteilung von Biomassepotentialen. Status Quo und Möglichkeit der Präzisierung*. Leipzig.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2017). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, S. 1-22.
- Di Blasi, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34, S. 47-90.
- Dinjus, E., Kruse, A., & Tröger, N. (2011). Hydrothermal Carbonization - 1. Influence of Lignin in Lignocelluloses. *Chemical Engineering & Technology*, 34, S. 2037-43.
- Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (2016). *Leitfaden Biogas* (7. Auflage Ausg.). (F. N. e.V., Hrsg.) Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V.
- Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., & Ranzi, E. (2010). Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, 34, S. 290-301.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin: W. de Gruyter.
- Genova-Stoeva, B. (2008). *Experimentelle Studie zur katalysierten, hydrothermalen Karbonisierung von Biomasse*. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.
- Genova-Stoeva, B. (2017). *Experimentelle Untersuchungen hinsichtlich der technischen Durchführung zur Karbonisierung kohlenstoffbasierter Einsatzstoffe*. Karlsruhe, Deutschland.
- Gollakota, A. R., Kishore, N., & Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, S. 1378-1392.
- Goudriaan, F., van de Beld, B., Boerefijn, F. R., Naber, J. E., van der Wal, S., & Zeevalkink, J. A. (2000). Thermal efficiency of the HTU Process for Biomass

-
- Liquefaction. *Proceedings of the Conference "Progress in Thermochemical Biomass Conversion"*. Tyrol.
- Gyul'maliev, A. M., & Shpirt, M. Y. (2008). Calculation of the Enthalpy of Formation of Coal Organic Matter. *Solid Fuel Chemistry*, 42, S. 263-267.
- Haseli, Y., Van Oijen, J. A., & De Goey, L. P. (2011). Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, S. 140-154.
- Hawel, S. (2015). *Experimentelle und numerische Betrachtung des BSP-Verfahrens*. Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut - Bereich Verbrennungstechnik. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie.
- Heyd, T. (2013). *Experimentelle Untersuchung zur Karbonisierung von Biomassen und Charakterisierung der Reaktionsprodukte des BSP-Verfahrens an Technikums- und Pilotreaktor*. Karlsruhe.
- Jakab, E., Faix, O., Till, F., & Székely, T. (1995). Thermogravimetry/mass spectrometry study of six lignins within the scope of an international round robin test. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35, S. 167-79.
- Kaiser, B. (2016). *Untersuchung zur Weiterverarbeitung von BSP-Kohlen zu Aktivkohle*. Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie.
- Kaltschmitt, M., & Hartmann, H. (2009). *Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren*. Berlin: Springer Verlag.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, pp. 1126-1140.
- Khan, I. U., Othman, M. H., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Wan Azelee, I. (2017). Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, S. 277-294.
- Klein, M. T., & Virk, P. S. (2008). Modeling of Lignin Thermolysis. *Energy & Fuels*, 22, S. 2175-82.
- Kruse, A. (2008). Supercritical water gasification. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, S. 415-437.
- Kruse, A., & Dinjus, E. (2007). Hot compressed water as reaction medium and reactant 2. Degradation reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 41, S. 361-79.
- Kruse, A., Funke, A., & Titrici, M.-M. (2013). Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current Opinion in Chemical Biology*, 17, S. 515-21.
- Li, X., & Chen, X. (2008). Biodegradation of Polysaccharide Sourced from Virulence Factor or Plant and Pathogenic Cell Wall Constituent and its Application in

- Management of Phytopathogenic Disease. In B. Y. Wang, *Environmental Biodegradation Research Focus* (S. 1-47). New York: Nova Science Publisher, Inc.
- Lin, Y.-C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., & Huber, G. W. (2009). Kinetics and mechanism of cellulose pyrolysis. *Journal of Physical Chemistry C*, *113*, S. 20097-107.
- Liu, Q., Wang, S. R., Zheng, Y., Luo, Z. Y., & Cen, K. F. (2008). Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *82*, S. 170-177.
- Lucian, M., & Fiori, L. (2017). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis. (MDPI, Hrsg.) *Energies*, *10*(2), S. 211.
- Mahapatra, D. (2016). A Review on Steam Coal Analysis - Calorific Value. *American International Journal of Research in Science, Technology, Engineering & Mathematics*, S. 143-152.
- Milosavljevic, I., Oja, V., & Suuberg, E. M. (1996). Thermal Effects in Cellulose Pyrolysis: Relationship to Char Formation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *35*, S. 653-62.
- Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L., & Müller, U. (2002). Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass. *Proceedings of the Combustion Institute*, *29*, S. 399-406.
- Naber, J. E., Goudriaan, F., & Zeevalkink, J. A. (2001). Promising results from the ongoing development of the HTU-Process. *Proceedings of the 12th European Conference on Biomass of Energy, Industry and Climate Protection*. Amsterdam.
- Nowakowska, M., Herbinet, O., Dafour, A., & Glaude, P.-A. (2014). Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification. *Combustion and Flame*, *161*, S. 1474-88.
- Patwardhan, P. R., Brown, R. C., & Shanks, B. H. (2011). Product distribution from fast pyrolysis of hemicellulose. *ChemSusChem*, *4*, S. 636-43.
- Pinattil, D. G., & Soares, A. (2005). Biomass Refinery makes Biomass Energy Competitive with Fossil Fuel. *World renewable Energy Congress*. Aberdeen.
- Piskorz, J., Radlein, D. S., & Scott, D. S. (1989). Pretreatment of wood and cellulose for production of sugar by fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *16*, S. 127-142.
- Radlein, D., Piskorz, J., & Scott, D. S. (1991). Fast pyrolysis of polysaccharides as a potential industrial-process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *19*, S. 41-63.
- Reichert, D., Genova, B., Steinbrück, J., Rossbach, M., Walz, L., & Bockhorn, H. (2011). Biomass steam processing of barley straw towards biocoal - A carbonisation

-
- alternative. *19th European Biomass Conference & Exhibition*, (S. 2027-2031). Berlin.
- Roszbach, M. (2009). *Aufklärung der Prozessparameter der hydrothermalen Karbonisierung von Biomassen*. Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe.
- Sasaki, M., Fang, Z., Fakushima, Y., Adschiri, T., & Arai, K. (2000). Disolution and hydrolysis of cellulose in subcritical and supercritical water. *Industrial & Chemical Engineering Research*, 39, S. 2883-90.
- Scheffer, K. (2001). Energetische Nutzung von Biomasse auf Stilllegungsflächen - ein neues Konzept. In V.-B. 1620, *Biogas als regenerative Energie- Stand und perspektiven* (S. 159-70). Hannover: VDI-Gesellschaft Energietechnik.
- Schlegel, H. G. (1992). *Allgemeine Mikrobiologie*. Stuttgart: Georg Thieme Verlag.
- Scholz, R., Beckmann, M., & Schulenburg, F. (2001). *Abfallbehandlung in thermischen Verfahren: Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte*. Stuttgart: B.G. Teubner Verlag.
- Schumacher, J. P., Huntjens, F. J., & van Krevelen, D. W. (1960). *Fuel*, 39, S. 223-34.
- Scott, D. S., & Piskorz, J. (1982). The flash pyrolysis of Aspen-polar wood. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60, S. 666-74.
- Seidelt, S., Bockhorn, H., & Kolb, T. (2007). *Charakterisierung von Biomassen für die Vergasung im Hinblick auf Fischer-Tropsch (FT)-Synthese und Gaskonditionierung*. Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Bereich Verbrennungstechnik, Karlsruhe.
- Shafizadeh, F. (1982). Introduction to pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, S. 283-305.
- Shafizadeh, F., & Chin, P. P. (1977). Thermal Deterioration of Wood. *ACS Symposium Series American Chemical Society*, 43, S. 57-81.
- Statistisches Bundesamt. (2016). *Abfallentsorgung 2014*. Wiesbaden.
- Steinbrück, J. (2009). *Hydrothermale Karbonisierung von Biomassen - Aufbau und Inbetriebnahme einer BSP-Pilotanlage*. Karlsruhe.
- Stemann, J. (2013). *Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung*. Berlin: Technische Universität Berlin.
- Strezow, V., Evans, T. J., & Hayman, C. (2008). Thermal conversion of elephant grass to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresour Technol*, 99, S. 8394-8399.
- Tavakkol, S. (2016). *Investigation on Carbonization of Different Biomasses by Biomass Steam Processing (BSP)*. Masterarbeit, Universität Ulm, Chemieingenieurwesen, Ulm.
- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Hess, J. R., Wright, C. T., & Boardman, R. D. (2011). A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*, 7, S. 384-401.

- Uddin, M. N., Daud, W. M., & Abbas, H. F. (2014). Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review. *RSC Advances*, 4, S. 10467-90.
- Uddin, M. T., Reza, M. T., Lynam, J. G., & Coronella, C. J. (2014). Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine. (A. I. Engineers, Hrsg.) *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(4), S. 1309-1315.
- Walz, L., Bockhorn, H., Reichert, D., Steinbrück, J., Rossbach, M., & Eyler, D. (20. 04 2016). *Deutschland Patentnr. EP2390301B1*.
- Walz, L., Bott, J.-M., Bockhorn, H., & Steinbrück, J. (09. 12 2015). *Deutschland Patentnr. EP2952559A1*.
- Weiler, E., & Nover, L. (2008). *Allgemeine und molekulare Botanik*. Georg Thieme Verlag.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, S. 1781-1788.
- Zhou, S., Pecha, B., van Kuppevelt, M., McDonald, A. G., & Garcia-Perez, M. (2014). Slow and fast pyrolysis of Douglas-fir lignin: Importance of liquid-intermediate formation on the distribution of products. *Biomass and Bioenergy*, 66, S. 398-409.
- Zobel, N., & Anca-Couce, A. (2013). Slow pyrolysis of wood particles: Characterization of volatiles by Laser-Induced Fluorescence. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, S. 2355-62.