

Synthesegas aus Biomasse

E. Henrich, E. Dinjus, K. Raffelt, R. Stahl, F. Weirich, ITC

Einleitung

Eine sichere, ausreichende, umweltverträgliche und bezahlbare Energieversorgung ist Grundvoraussetzung für unseren Lebensstandard und eine friedliche Welt. Wenn fossile Brennstoffe weiterhin 3/4 zur Energieversorgung beitragen, wären die heute sicher bekannten und wirtschaftlich gewinnbaren Gas-, Öl- und Kohlereserven von etwa 1300 Gtoe (Gigatonne Öl-Äquivalent) [1] am Ende des Jahrhunderts nahezu erschöpft. Ein Ersatz der fossilen Brennstoffe durch erneuerbare Energiequellen ist daher langfristig unvermeidbar, aber kurzfristig wünschenswert, um die befürchtete globale Erwärmung durch fossiles CO₂ zu mindern. Entwicklung und weltweite Umstellung auf erneuerbare Energiequellen erfordern viel Zeit, Geld und innovative Ideen. Nur die reichen Industriestaaten haben das Wissen und die Mittel, um diese riesige Aufgabe rechtzeitig zu lösen. Biomasse ist eine gut bekannte, traditionelle Energiequelle. Sie kann als einzige erneuerbare C-Quelle relativ kurzfristig, speziell zur Minderung unserer Ölabhängigkeit beitragen.

Energiepotenzial von Biomasse

Vor 200 Jahren war Biomasse, meist Brennholz, noch unsere Hauptenergiequelle. Heute trägt sie zum Primärenergiemix weltweit 1 Gtoe/a bei, das ist ein 10% Anteil, in der EU-15 3 – 4%, in Deutschland nur 1,5%. Mit einer gut organisierten Land-, Forst- und Abfallwirtschaft und effizienter Technik könnte man für die

Energieerzeugung in Zukunft ohne Raubbau 3 – 4 mal mehr Biomasse nutzen als heute. Rund die Hälfte des Potenzials wäre Brennholz; die bisher kaum genutzte Restbiomasse aus der Landwirtschaft und organischer Abfall jedweder Art könnten je etwa 1/4 beitragen. Diese 3 bis 4 Gtoe/a Biomasse machen künftig bis zu 20% des globalen Primärenergiebedarfs aus; in Deutschland etwa 10% [2].

Verfahrenskonzeption zur Biomasseveredelung

Holz ohne Rinde ist ein relativ sauberer Brennstoff mit typischerweise 1% Asche. Im Gegensatz dazu enthält schnell wachsende Biomasse aus der Landwirtschaft wie z. B. Getreidestroh oder Heu, 5 – 10% Asche und jeweils ~ 1% Kalium und Chlor. Kalium erniedrigt den Ascheschmelzpunkt und erhöht so das Risiko einer Reaktorverschlackung. Flüchtige K- und Cl-Verbindungen verursachen Korrosion und erschweren die Abgasreinigung. Technologien zur Verwertung der aschereichen, schwierig beherrschbaren Biomasse, hier kurz als „Stroh“ bezeichnet, sind nicht gut entwickelt.

Eine Verwertung schwieriger Biobrennstoffe durch Umwandlung in Synthesegas ist flexibler, effizienter und vor allem umweltverträglicher möglich, als durch direkte Verbrennung. Aus Syngas können dann hochwertige Kraftstoffe und organische Chemikalien hergestellt werden. Dabei wird der einzigartige Wert der Biomasse

als erneuerbare Kohlenstoffquelle genutzt.

Am Zentrum wurde für diese Umwandlung ein zweistufiges Verfahren ausgearbeitet. Die Eignung für aschereiche Restbiomasse aus der Landwirtschaft wurde bereits bei der Konzeption berücksichtigt. Das Gesamtverfahren ist in Abb. 1 skizziert [4-6]. Zuerst wird Biomasse aus maximal 20 bis 30 km Entfernung in regionalen Schnellpyrolyse-Anlagen angeliefert und verflüssigt. Aus dem flüssigen Pyrolyseöl und dem Pyrolysekoks wird ein pumpfähiger und lagerbarer Slurry (Brei) hergestellt. Aus > 20 dieser Pyrolyseanlagen mit ~ 15 t/h Strohdurchsatz wird eine zentrale Großanlage z. B. per Bahn mit 5 – 10 kt/d Slurry beliefert. In Großanlagen erfolgt die Slurryvergasung und anschließende Syngasverwertung effizienter, umweltverträglicher und vor allem wirtschaftlicher als in vielen Kleinanlagen.

Die Synthese von hochreinem Kraftstoff nach Fischer-Tropsch (FT), von Methanol, Oxo-Alkoholen, H₂ u.a. durch Kohlevergasung war schon vor dem zweiten Weltkrieg Stand der Technik. Heute wird bevorzugt das wasserstoffreichere Erdgas und Erdöl für die Syngasherstellung benutzt. Zur wirtschaftlichen Syngas-Produktion aus Lignocellulose wie Holz oder Stroh, ist vor allem eine Anpassung der Anlageneingangsstufen notwendig. Allerdings kann via Syngas aus thermodynamischen Gründen nur gut die Hälfte der ursprünglichen Biomasseenergie in organische Syntheseprodukte umgewandelt werden. Die restliche En-

ergie fällt bei den Pyrolyse-, Vergasungs- und Synthesereaktionen als fühlbare Reaktionswärme an und lässt sich teilweise in Strom umwandeln. Eine effiziente Synthesegaschemie ist daher im-

mer mit einer Stromerzeugung gekoppelt.

Anlagen zur Synthesekraftstoff-Produktion konkurrieren mit Erdöl-Raffinerien, die heute typischer-

weise um 10 Mt/a Rohöl verarbeiten. Im Hinblick auf den deutschen Kraftstoffverbrauch von 65 Mt/a sind nur Anlagen mit einer Kraftstoff-Produktion ≥ 1 Mt/a wirtschaftlich sinnvoll:

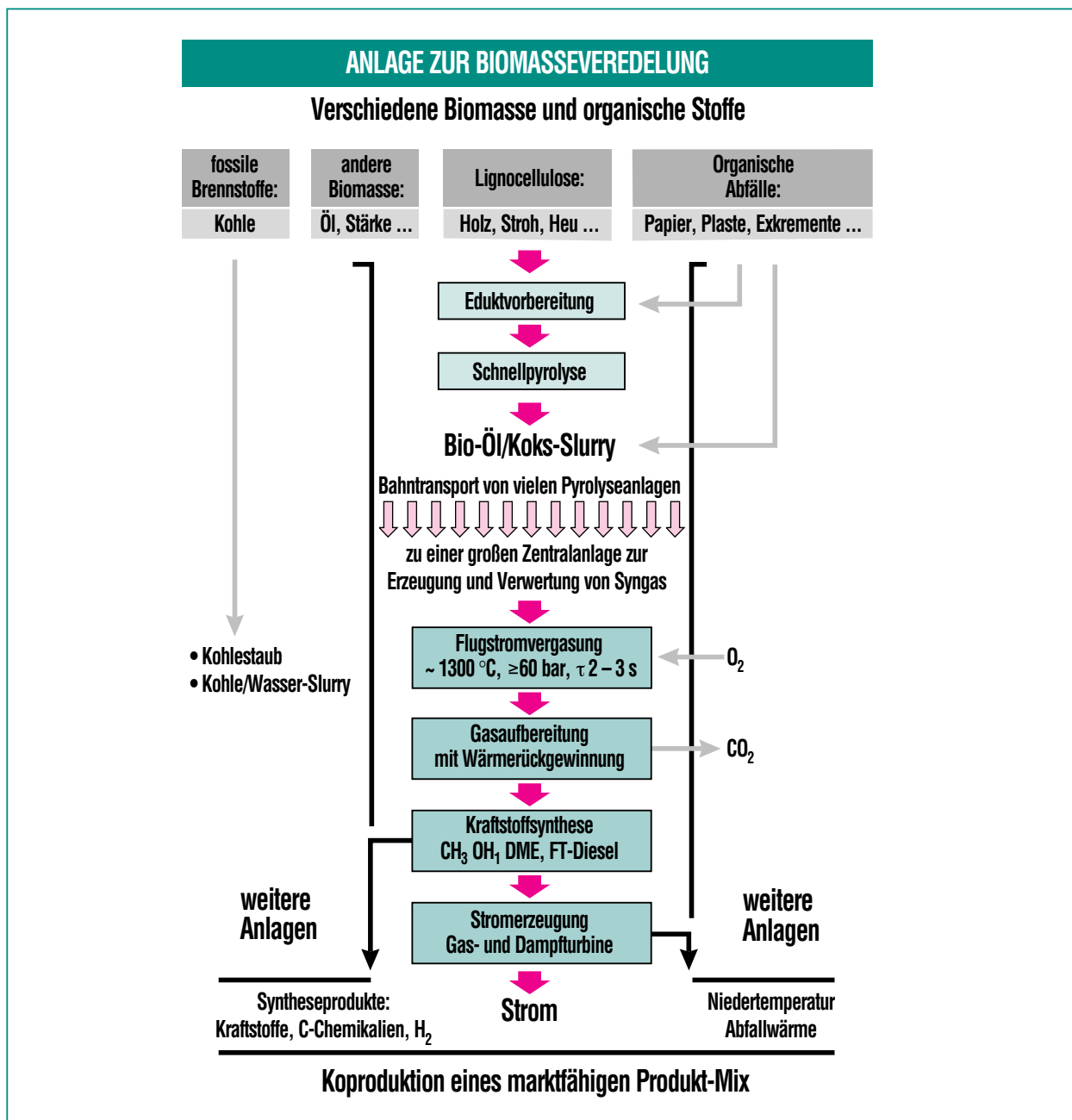


Abb. 1: Das Gesamtverfahren zur Biomasseveredelung ist zweistufig: Zuerst wird Biomasse in regionalen Schnellpyrolyse-Anlagen verflüssigt und dann als kompakter Slurry per Bahn in eine zentrale Großanlage transportiert, um Synthesegas effizient zu erzeugen und zu nutzen.

Eine Durchsatzsteigerung um eine Größenordnung halbiert die spezifischen Anlageninvestitionen! In Großanlagen zur Biomasse-Veredelung können auch fossile Brennstoffe und organische Abfälle verarbeitet werden – wie

in Abb. 1 angedeutet. Das verbessert Anlagenauslastung und Wirtschaftlichkeit. Massive wirtschaftliche Standortvorteile ergeben sich durch Integration in einen Anlagenverbund der Chemie.

Regionale Schnellpyrolyse bei Normaldruck

In ländlichen EU-Regionen kann die überschüssige Hälfte der Strohernte und andere Restbio-

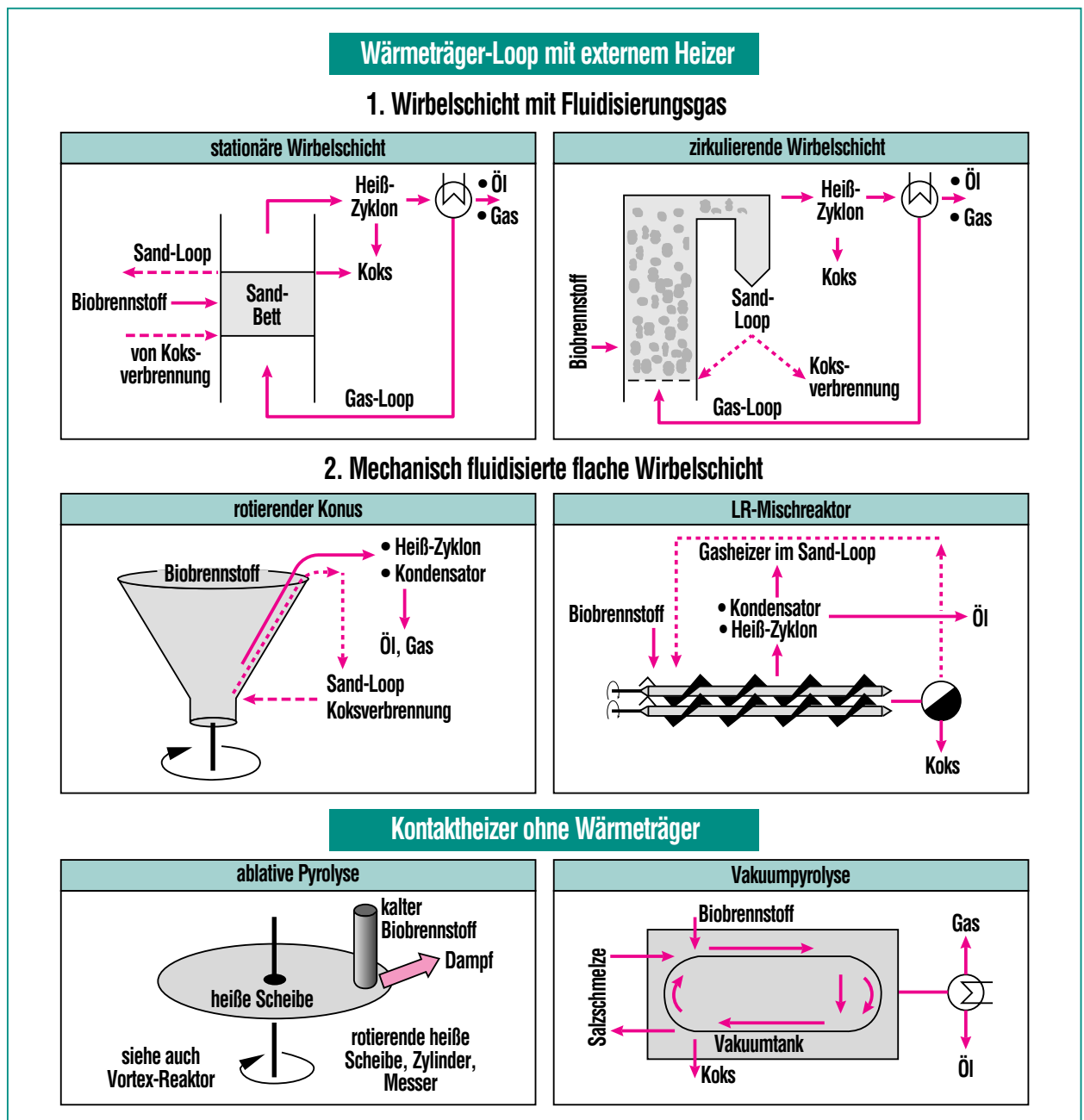


Abb. 2: Zusammenstellung der derzeit in Entwicklung befindlichen Reaktortypen für die Schnellpyrolyse.

masse aus etwa 25 km Umkreis problemlos angeliefert werden. Das ergibt einen Anlagendurchsatz von ~ 100 kt/a. Der feste Biobrennstoff wird durch Schnellpyrolyse bei Umgebungsdruck verflüssigt [7-9]. Dazu wird zerkleinerte, trockene Biomasse wie Stroh- oder Heuhäcksel, Sägemehl, Papier/Pappe-Schnipsel u.a. unter Luftausschluss mit einem etwa 10-fachen Überschuss an heißem Sand vermischt und so in etwa 1 Sekunde auf 500°C aufgeheizt und thermisch zersetzt. Wenn die unzersetzten Pyrolysedämpfe ebenso schnell kondensiert werden, erhält man ein dunkelbraunes, viskoses und rauchig riechendes Pyrolyseöl (= Rohteer) mit ≥ 50% Ausbeute und relativ wenig Pyrolysekoks und Pyrolysegas. Das Öl ist ein komplexes Gemisch aus einer Vielzahl von CHO-Verbindungen. Es ist mit Wasser aber nicht mit Heizöl mischbar. Beim Destillieren zersetzt es sich und die Hälfte bleibt als Koks zurück.

In Abb. 2 sind gängige Reaktortypen für die Schnellpyrolyse zusammengestellt [9]. Gemeinsames Merkmal ist eine Quenchkondensation der 500°C heißen Pyrolysedämpfe durch Einspritzen von gekühltem Pyrolyseöl. Dabei lässt sich nur wenig Wärme zurückgewinnen. Ein Wirbelgas vergrößert die Wärmeverluste zusätzlich. Deshalb bevorzugen wir mechanisch fluidisierte Wirbelschichten, wie beim Rotationskonus- oder dem Doppelschnecken-Reaktor. Der heiße Sand dient als Wärmeträger. Er wird im Kreis gefahren und durch Verbrennen von Pyrolysegas oder Koks aufgeheizt, wie in Abb. 3 skizziert.

Versuchsanlage zur Schnellpyrolyse:

Nach einer Analyse der Reaktortypen und Messungen zur Pyrolysekinetik in Sandwirbelschichten wurde der Doppelschnecken-Mischreaktor für weitere Untersuchungen ausgewählt. Dieser Typ wird als LR (Lurgi-Ruhrgas)- Mischreaktor seit Jahrzehnten erfolgreich zur technischen Schnellpyrolyse

verschiedener Erdölprodukte eingesetzt [10], ist aber für die Biomassepyrolyse bisher noch nicht erprobt. Bei Eignung sollte eine Maßstabsvergrößerung aufgrund der technischen Erfahrungen wenig Probleme machen.

Zur Erprobung des LR-Reaktors wurde im ITC-CPV eine kontinuierlich betreibbare Versuchsanlage für einen Durchsatz von

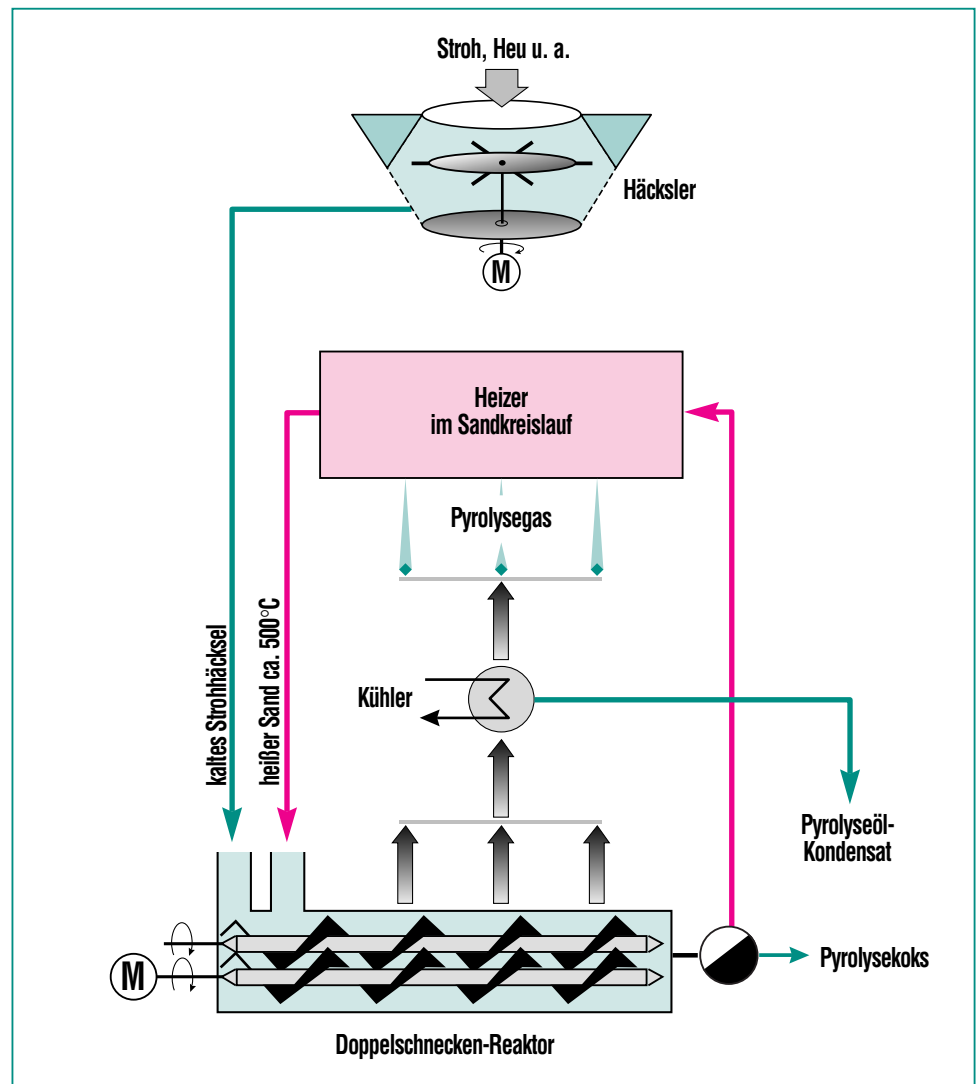


Abb. 3: Trockene, zerkleinerte Biomasse – wie Strohäcksel oder Sägemehl – wird zur Schnellpyrolyse in einem Doppelschnecken-Mischreaktor mit einem Überschuss von 500°C heißem Sand vermischt. Der Sand wird im Kreis über einen Sandheizer geführt.

~ 10 kg/h Strohhäcksel oder Sägemehl geplant und gebaut; sie wird derzeit in Betrieb genommen. Die selbstreinigenden Doppelschnecken im Pyrolyseaktor aus Werkstoff 1.4828 haben 0.04 m Durchmesser und 0.2 m Ganghöhe. Bei Drehzahlen um 1 Hz wird wegen der großen Ganghöhe ein schneller Axialtransport und eine gute Quervermischung der Sand/Brennstoffmischung erreicht.

Herstellung von Pyrolyseöl / Koks-Slurries

Das Pyrolyseöl und der vom Sandstrom abgetrennte Pyrolysekoks machen bis zu 90% der ursprünglichen Biomasseenergie aus. Der poröse, spröde Koks lässt sich leicht pulverisieren, neigt aber zur Selbstentzündung. Daher wird er bis zur Sedimentationsdichte von etwa 30+ Gew.%

im Pyrolyseöl aufgeschlämmt. Die Slurryviskosität ist mit Honig vergleichbar. Die Slurrydichte liegt um 1300 kg/m^3 ; die Energiedichte erreicht 60 – 65% derjenigen von Heizöl. Konzentrierte Slurries sind daher auch ohne Stabilisator sedimentationsstabil: sie lassen sich pumpen, in Tanks lagern und – anders als Strohballen mit nur 100 kg/m^3 Dichte – per Bahn preisgünstig über weite Strecken zu einer zentralen Anlage mit etwa 1 GW Vergaserleistung transportieren.

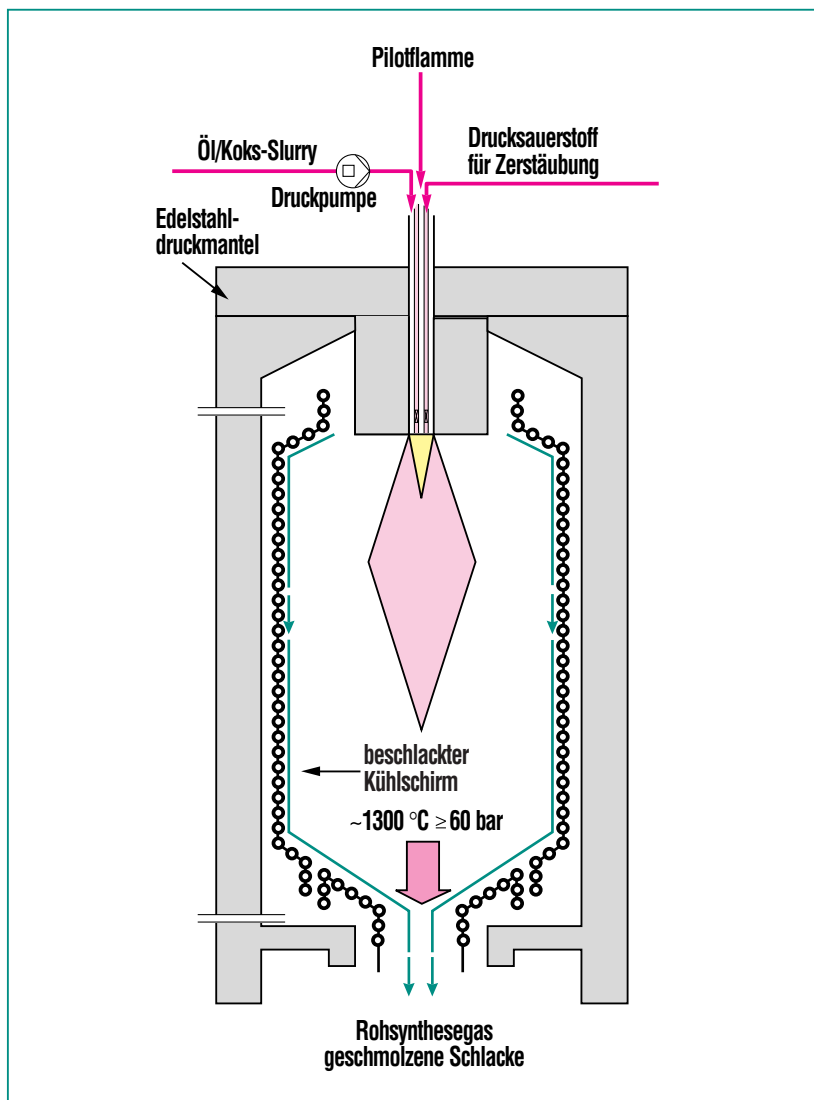


Abb. 4: Aufbau des Flugstrom-Druckvergasers vom GSP-Typ mit Kühlschild.

Zentrale Flugstrom-Druckvergasung der Slurries

Ein wesentliches Charakteristikum des neuen Verfahrens ist ein spezieller Flugstrom-Druckvergasers. Abb. 4 zeigt das Konstruktionsprinzip mit einem gekühlten Strahlungsschild in einem druckfesten Stahlmantel. Er wurde vor etwa 25 Jahren vom Deutschen Brennstoff Institut (DBI), Freiberg, für die mitteldeutsche Salzbraunkohle entwickelt, die ähnlich wie Stroh hohe Alkalichlorid- und Asche-Gehalte aufweist [11]. Als sog. GSP-Vergaser ist er seit etwa 15 Jahren mit 130 MW Leistung im SVZ Schwarze Pumpe mit verschiedenen Einsatzstoffen erfolgreich in Betrieb [12]. Der Vergasertyp verkräftet die für schnellwachsende Biomassearten typische starke Schwankung von Gehalt und Zusammensetzung der Asche.

Flüssigkeiten oder Slurries kann man mit einfachen Pumpen auf sehr hohe Drücke fördern. Die vorgewärmten Slurries werden

mit Schlamm pumpen in den Druckvergaser gefördert und dort mit einer unterstöchiometrischen Menge Sauerstoff in einer Spezialdüse pneumatisch zerstäubt. Der Brennstoff wird dabei in einer Vergaserflamme bei hoher Temperatur und hohem Druck praktisch vollständig zu einem CH_4 -armen und teerfreien Syngas umgesetzt. Die aus dem Koks freigesetzte Asche schmilzt bei der hohen Reaktionstemperatur zu einem viskosen Schlackenpelz, der die Innenwand des Strahlungsschirms vor Korrosion schützt. Der Vergaserdruck wird so hoch gewählt, dass die anschließende Syngasaufbereitung und Kraftstoff-Synthese ohne aufwendige Zwischenkompression erfolgen kann.

Erste Tests mit Bio-Slurries im Flugstrom-Druckvergaser:

Herstellung und Flugstrom-Druckvergasung von Pyrolyseöl/Koks-Slurries mit reinem Drucksauerstoff sind unerprobte, neue Verfahrensschritte. Ihre grundsätzliche technische Machbarkeit wurde vom FZK mit einer Testkampagne in den Pilotanlagen bei BBP Power Plants, Freiberg (früher Noell, heute Future Energy) im zuverlässigen 2-MW(th)-Maßstab bei 26 bar erstmals erfolgreich demonstriert [13].

Verwertung des Hochdruck-Synthesegases

Nach einer Aufbereitung des Rohsyngases kann das im wesentlichen aus CO und H_2 beste-

hende Reinsyngas an hochselektiven Katalysatoren bei 20 – 100 bar Druck und 200 – 350°C Temperatur zu Methanol, Oxo-Alkoholen oder durch FT-Synthese zu CH-Kraftstoffen umgesetzt werden (Ref. 3, S. 169-197). Diese Synthesen wurden schon vor dem zweiten Weltkrieg entwickelt und werden seither in großem Umfang technisch genutzt. Neuerdings gewinnt Dimethylether (DME) als umweltverträglicher Dieselkraftstoff und Chemierohstoff Interesse [14]. Synthesekraftstoffe sind gleichzeitig flexible Chemierohstoffe. Methanol oder DME können beispielsweise je nach Bedarf (1) direkt als Kraftstoff verwendet werden, (2) als H_2 -Speicher dienen oder (3) durch Zeolith-Katalysatoren in CH-Kraftstoffe oder organische Grundchemikalien wie Olefine oder Aromaten umgewandelt werden.

Im Gegensatz zu Methanol werden bei der DME- und der FT-Synthese schon mit einem Katalysatordurchgang hohe Syntheseausbeuten erreicht. Daher kann man auf eine technisch aufwendige Gasrückführung verzichten und das nicht umgesetzte Restgas z.B. direkt in einem GUD-System verstromen.

Synthese-Katalysatoren sind extrem giftempfindlich. Daher sind Synthesekraftstoffe von vornherein hochrein und frei von S, Cl, N, Aromaten, Schwermetallen und sonstigen Spurenverunreinigungen. Damit können die strengen EU-Abgasnormen einfacher und zuverlässiger eingehalten werden.

Weitere Entwicklung

Nachdem die technische Machbarkeit des entscheidenden Verfahrensschrittes durch die Versuchskampagne in Freiberg abgesichert ist, wird die Entwicklung mit Nachdruck fortgesetzt. Wesentliche chemische und verfahrenstechnische Aspekte des Verfahrens werden vom Labor bis in den Pilotmaßstab experimentell untersucht. Die technische Entwicklung der diversen Verfahrensschritte und Apparate zur Schnellpyrolyse, Slurryherstellung, Druckvergasung und Syngasnutzung wird vor allem von den Mitarbeitern des FZK-Arbeitskreises „Syngas aus Biomasse“ geleistet [15]. Die experimentellen Arbeiten werden durch Literaturstudien, Modellbildung und systematische Analysen von Technik und Marktsituation ergänzt.

Danksagung:

Wir danken dem Ministerium für Ernährung und Ländlichen Raum (MELR) Baden-Württemberg für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] „Der Fischer Weltalmanach 2003“, Mannheim 2003
- [2] L. Leible et al., 15. Kasseler Abfallforum, 8. - 10. April 2003, im Druck
- [3] Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Bd. 5, München, Wien 1981
- [4] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier, DGMK-Tagungsbericht 2002-2, S. 95
- [5] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier, F. Weirich; 12th EU Conf. on Biomass for Energy and Industry, Amsterdam, 17. - 22. June 2002, p. 628.
- [6] E. Henrich, E. Dinjus, Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass, Strasbourg, France, 30. Sept. - 1. Oct. 2002, in press
- [7] www.pyne.co.uk
- [8] A.V. Bridgwater et al., „Fast Pyrolysis of Biomass“, a Handbook, cpl-press, UK 1999
- [9] A.V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 4 (2000) 1-75
- [10] H. Weis, V. F. Pagel, Proc. 16th World Petroleum Congress, Calgary CA, 2000
- [11] J. Carl, P. Fritz (eds.), „Noell Konversionsverfahren zur Verwertung und Entsorgung von Abfällen“, EF-Verlag, Berlin 1993
- [12] W. Seifert, B. Buttke; DGMK-Tagungsbericht 2000-1, S. 169 - 197
- [13] FZK Pressemitteilung 20, 2002
- [14] www.aboutdme.org
- [15] FZK-Institute im Arbeitskreis „Synthesegas aus Biomasse“: PL Umwelt, ITC-CPV, ITC-TAB, ITC-ZTS, IKET, ITAS, IRS