

Die Schnellpyrolyse von Lignocellulosen im bioliq[®]-Verfahren

Christoph Kornmayer

**Karlsruhe Institute of Technology (KIT),
Forschungszentrum Karlsruhe (FZK)**

Statuskolloquium, Sustainable BioEconomy, 08.12.2008

I. Einleitung

Das Karlsruher Biomass-to-Liquid-Verfahren “bioliq[®]”

Erster Schritt: Schnellpyrolyse

Einflussparameter für hohe Kondensatausbeuten

II. Der Doppelschnecken-Mischreaktor

Prozessvarianten des Wärmeträgerkreislaufs

Ergebnisse aus der Technikumsanlage (20 kg/h)

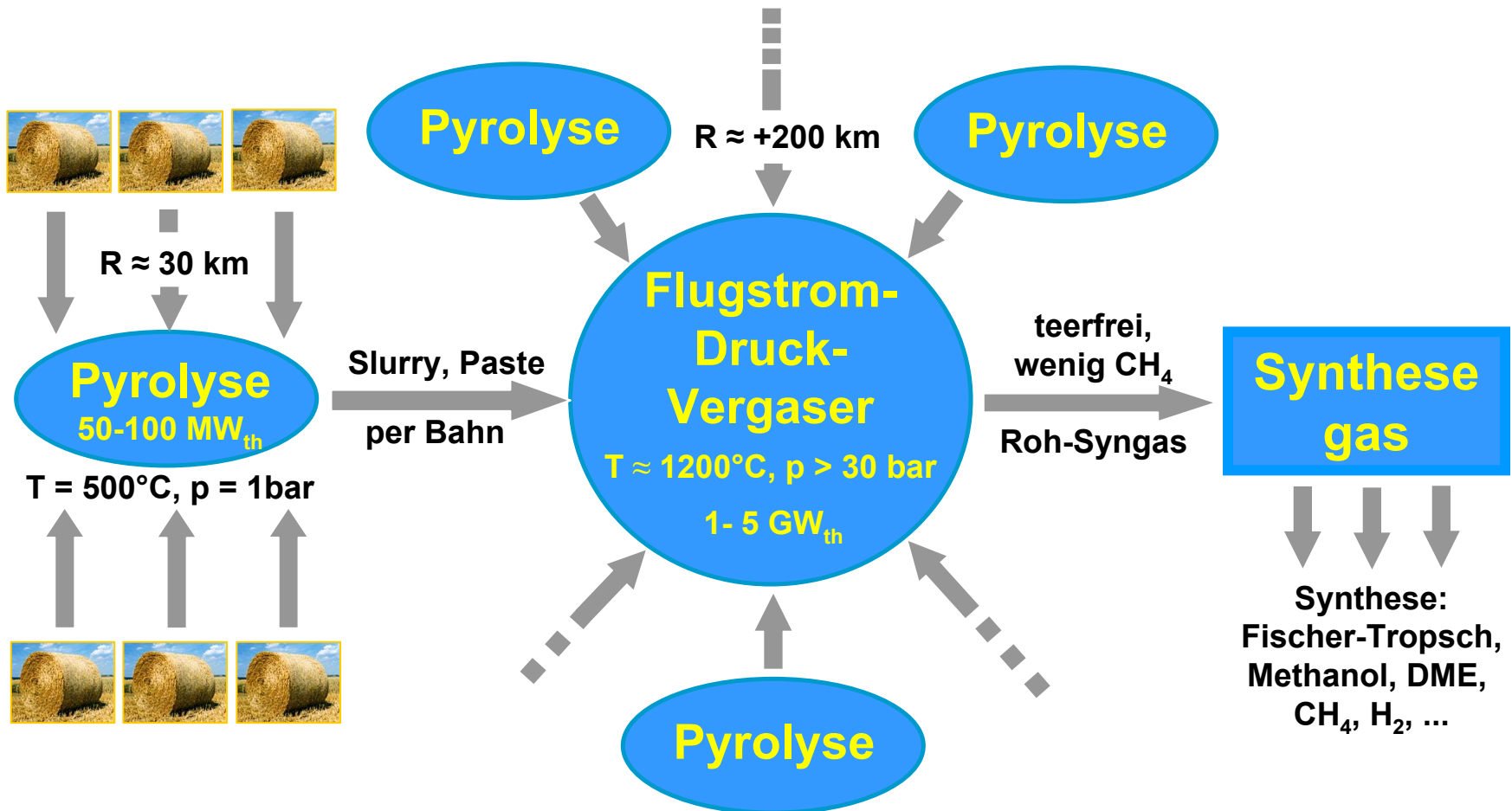
Massenbilanzen

Energiebilanzen

Spezifischer Wärmebedarf im Reaktor “heat for pyrolysis”

III. Zusammenfassung und Ausblick

Das Karlsruher BtL-Verfahren „bioliq[®]“



Schnellpyrolyse – Ein Vorbereitungsschritt

Definition „Pyrolyse“:

„Thermische Zersetzung unter Ausschluss von Luftsauerstoff ($\lambda=0$)“

Aufgabe:

Herstellung eines Koks/Teer-Gemischs (Paste/Slurry):

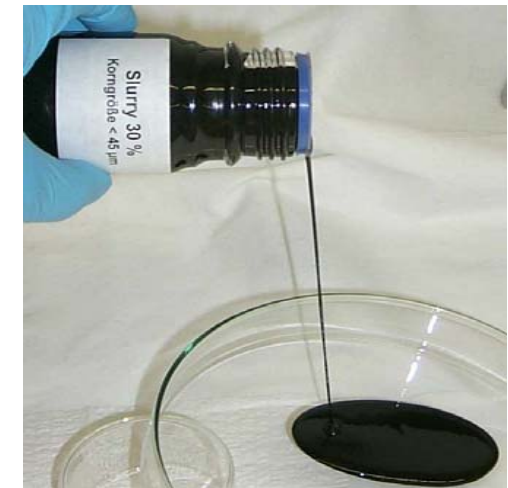
(1) Wirtschaftliche Lagerung / Transport:

- Hohe volumetrische Energiedichte
- Langzeitstabilität

(2) Passender Eingangsstrom für Hochdruckvergaser:

- Pumpfähig / gut zerstäubar

Slurry:



Pyrolyseprozesse:

Mittlere Biomasse Aufheizrate:

Langsam (Slow) < 10 K/min

Mittel (Intermediate) \approx 100 K/min

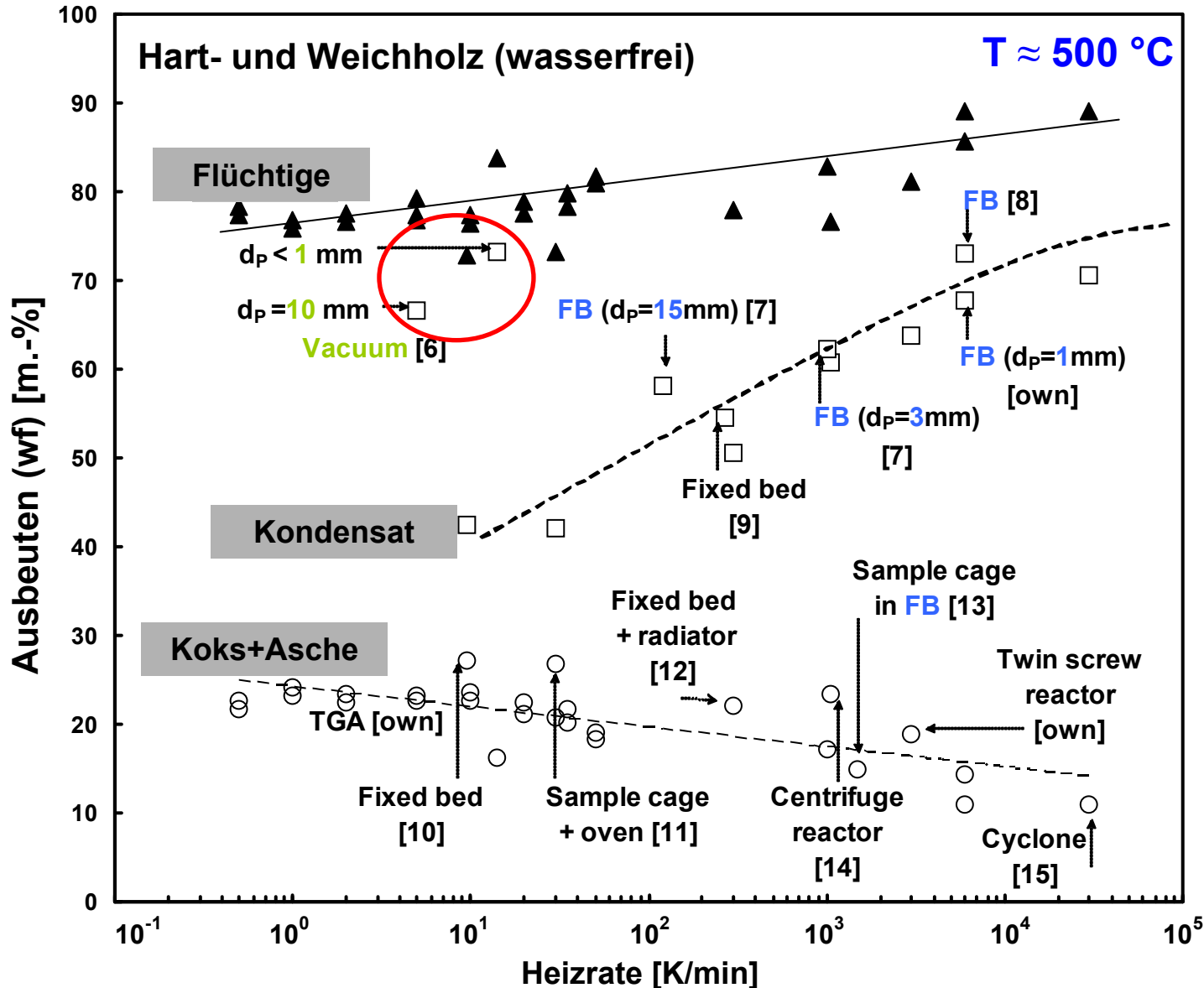
Schnell (Fast/Flash) > 1000 K/min

Zielprodukte:

Hohe **Feststoff**ausbeuten (Koks)

Hohe **Flüssigkeit**ausbeuten (Teer)

Schnellpyrolyse – Einflussparameter (1)



Vacuum Pyrolysis

[6] C. Roy (1985)

FB = Fluidized Bed

[7] X. Wang (2005)

[8] D.S. Scott (1984)

[13] C. Di Blasi (2003)

Weitere:

[9] E. Schröder (2004)

[10] E. Schröder (2004)

[11] J. L. Figueiredo (1989)

[12] C. Di Blasi (1999)

[14] N. Bech (2007)

[15] F. Broust (2002)

+ eigene Versuche:

Fluidized Bed

Twin Screw Mixer Reactor

TGA

Maximierung des Kondensatanteils:

Reaktorsystem:

- Reaktortemperaturen 450 - 550°C
- Verdünnung/Schnelle Abfuhr von Dämpfen aus der heißen Zone und schnelles Abkühlen / Quenchen

} Primäre Kondensate ↑
} Limitiert
} Sekundäres
} Cracking

Einsatzmaterial:

- Partikelgröße (< 3 mm)
- Hoher Ascheanteil ungünstig

Passendes Reaktorsystem für den bioliq[®]- Prozess:

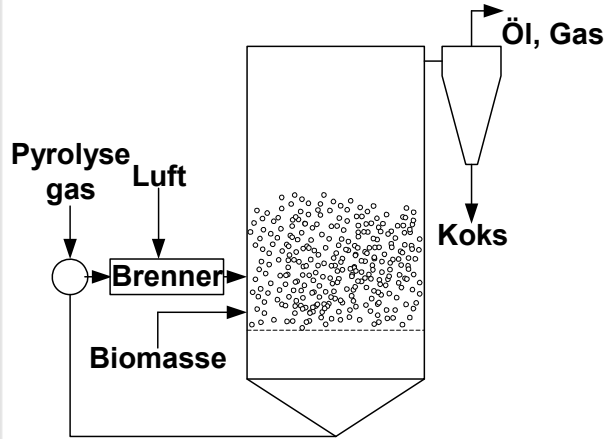
Jedes Pyrolysesystem mit **hohen Kondensatausbeuten** und mit guter **Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung** wie z.B.:

Wirbelschichtreaktoren, Rotierender Konus...

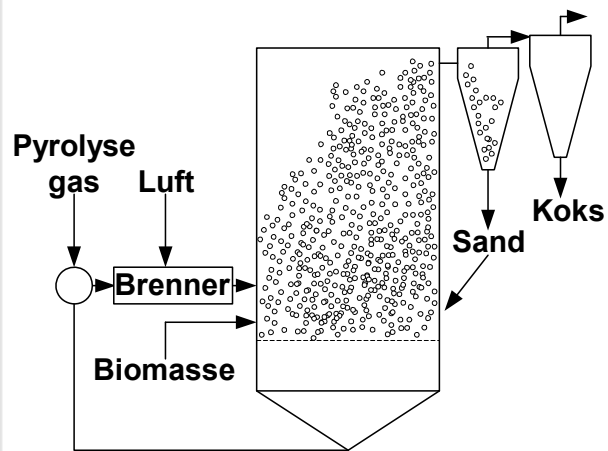
Reaktortypen für die Schnellpyrolyse

Gas fluidisiert

Wirbelschicht (stationär)

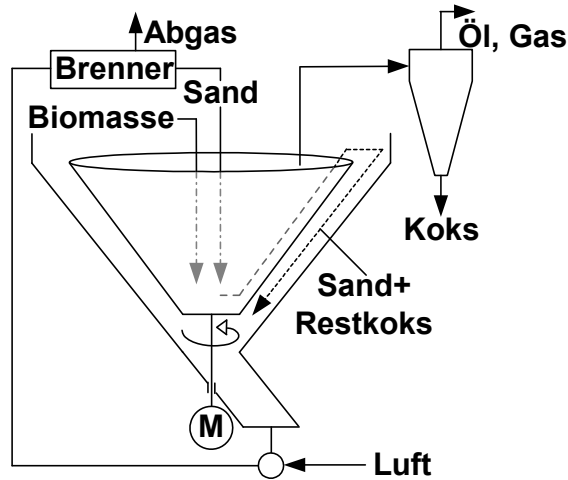


Wirbelschicht (zirkulierend)

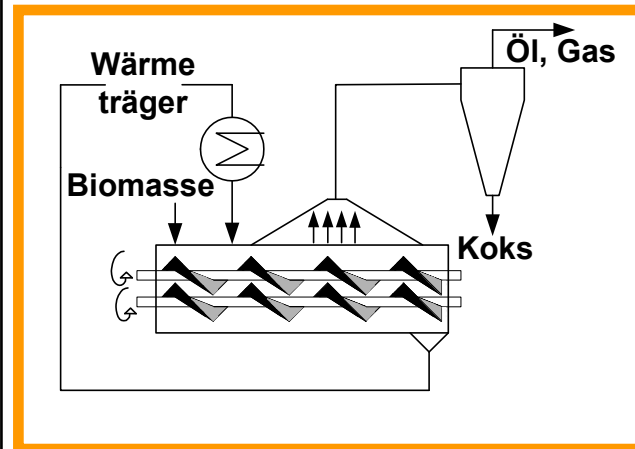


mechanisch fluidisiert

Drehkonus

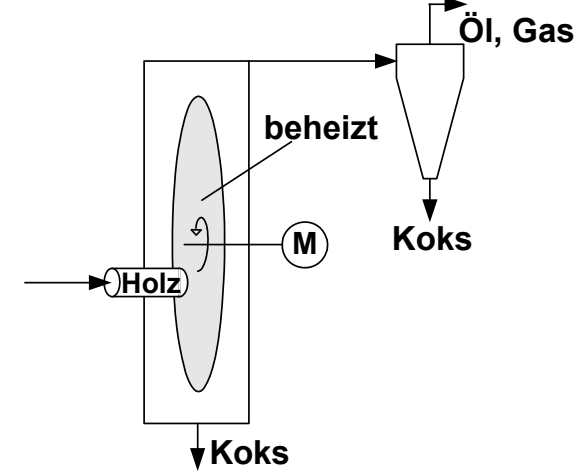


Doppelschnecke

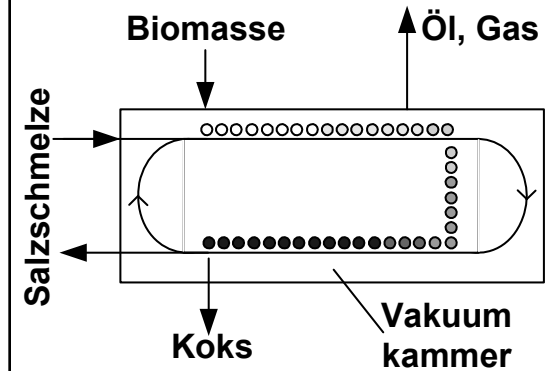


flächenbeheizt

Ablative Pyrolyse



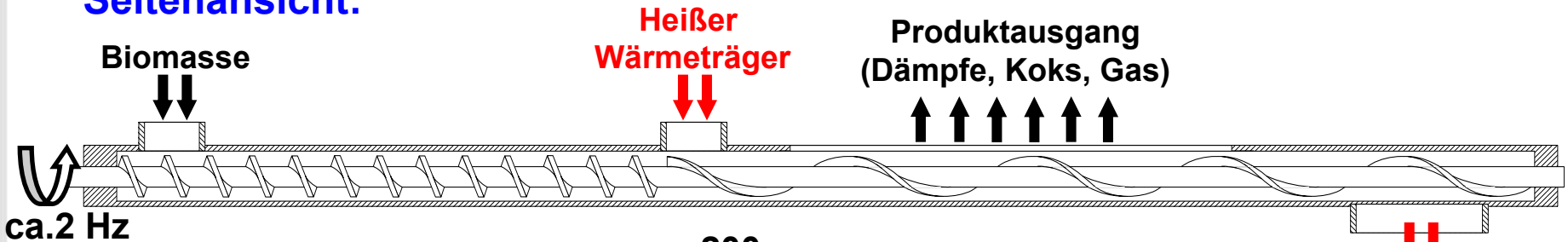
Vakuumpyrolyse



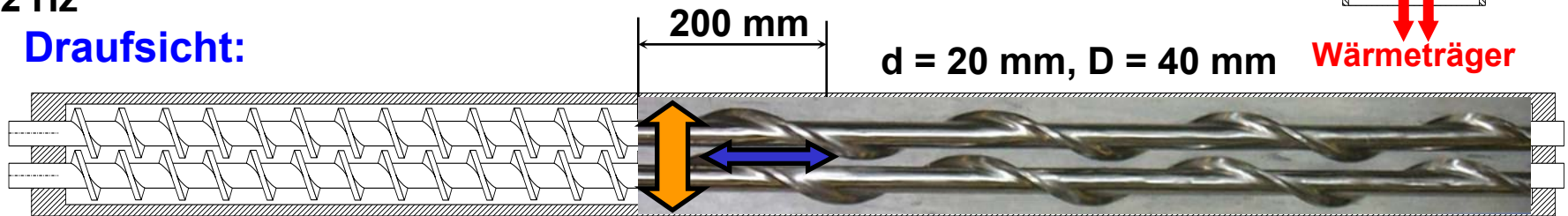
Doppelschnecken-Mischreaktor

Mischen von Biomasse im Überschuss mit Wärmeträger (500°C):

Seitenansicht:



Draufsicht:

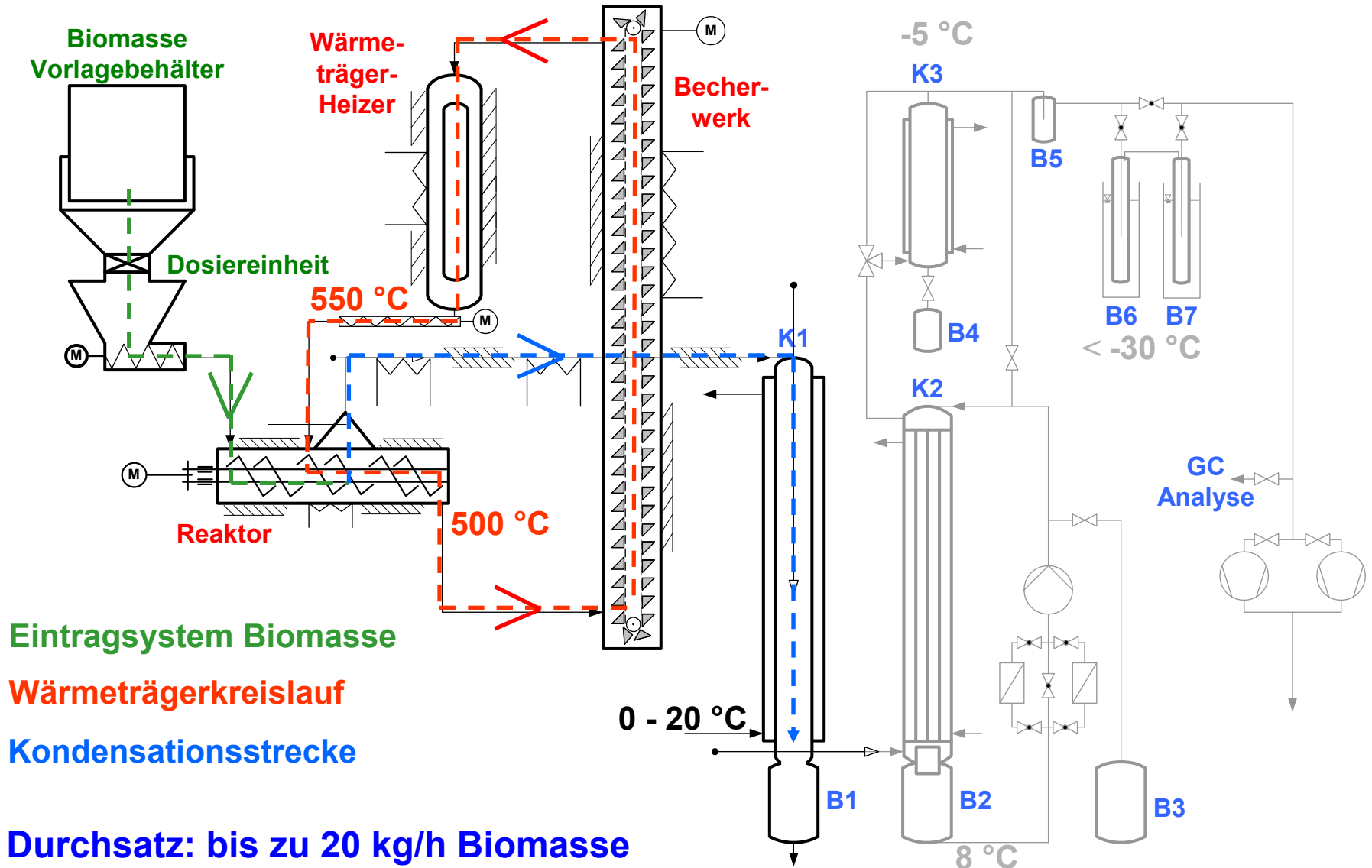


Gutes Radiales Mischen (+) / Moderate Rückvermischung (+)

Vorteile:

- **Industrielle Erfahrung** (mit Kohle / Ölschiefer /...) → Schnelleres Scale-up ?!
- **Flaches Wirbelbett** → Produktgasverweilzeit ↓, Kondensatausbeute ↑
- **Gute Wärmeübertragung** → Kompakter Reaktor, hohe Kapazitäten
- **Keine Verdünnung von Produktgas** → Kleinere Kondensationsstrecke
(+ geringerer Wärmeeintrag im Reaktor)

Schnellpyrolyse-Technikumsanlage (PDU)



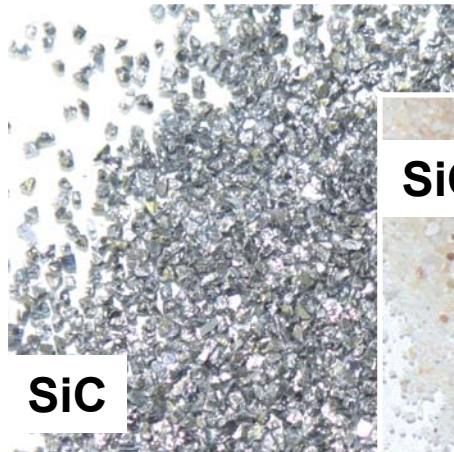
Eintragsystem Biomasse

Wärmeträgerkreislauf

Kondensationsstrecke

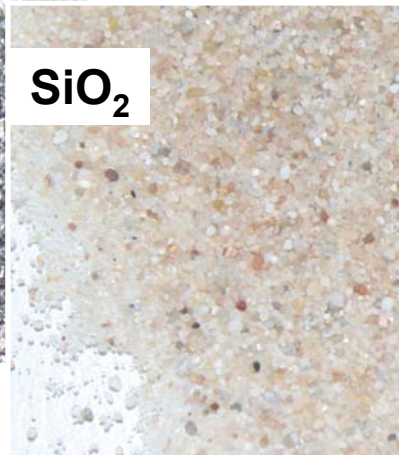
Durchsatz: bis zu 20 kg/h Biomasse

Eingesetzte / Getestete Wärmeträger



SiC

$d_p < 1.2 \text{ mm}$



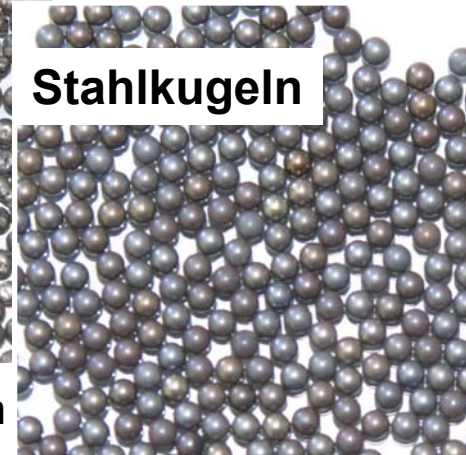
SiO₂

$d_p < 1.0 \text{ mm}$



Strahlmittel

$d_p = 1.4 - 2.2 \text{ mm}$



Stahlkugeln

$d_p = 1.5 \text{ mm}$

Eigenschaften der Wärmeträger um 500°C:

Material	ρ_{roh} kg/m ³	λ W/(m·K)	c_p kJ/(kg·K)	$\rho_{\text{Schütt}}$ [kg/m ³]	$\rho_{\text{roh}} \cdot c_p$ [kJ/(m ³ ·K)]
SiO ₂	2600	0.4	1.25	1600	≈ 3250
SiC	3200	18	1.2	1700	≈ 3840
Stahl	7700	25	0.7	4700	≈ 5390

Abrieb

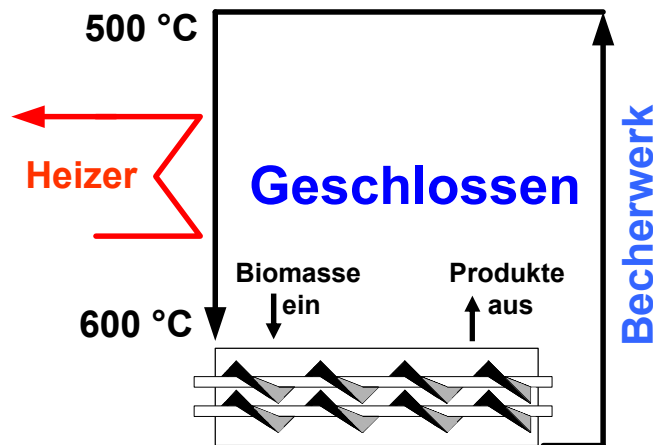
Form

**Volumetrische
Wärmekapazität**

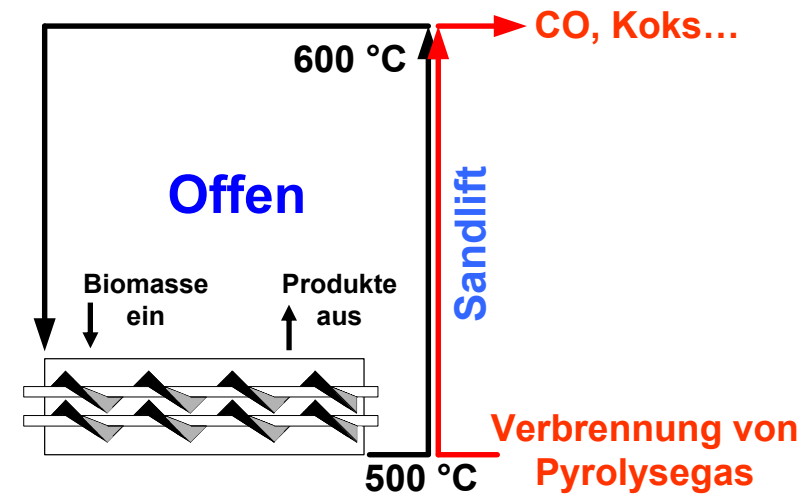
Kosten

Wärmeträgerkreislauf:

PDU Anlage (20 kg/h), FZK Version



Pilot-Anlage am FZK (500 kg/h), Lurgi Version



Becherwerk, indirekte Erwärmung:

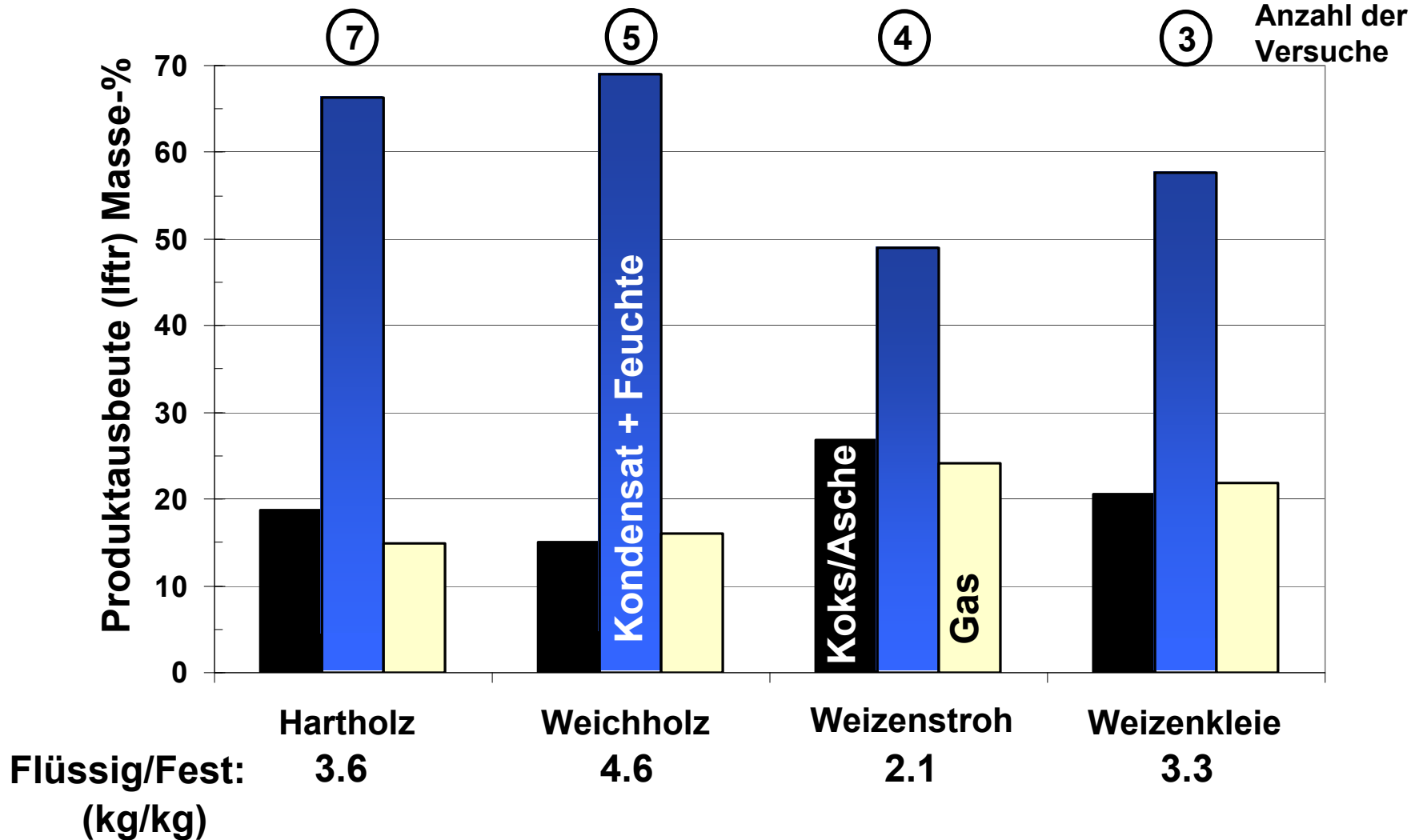
- + Keine Beschränkung des Wärmeträgermaterials (Dichte, Größe).
- Schlechter Wärmedurchgang durch Wärmeübertragerwand

Pneumatischer Lift, Direkte Erwärmung:

- + Guter Wärmeübergang und gleichzeitiger Transport
- Höherer Abrieb erwartet.
- Bildung von Schadstoffen (CO).

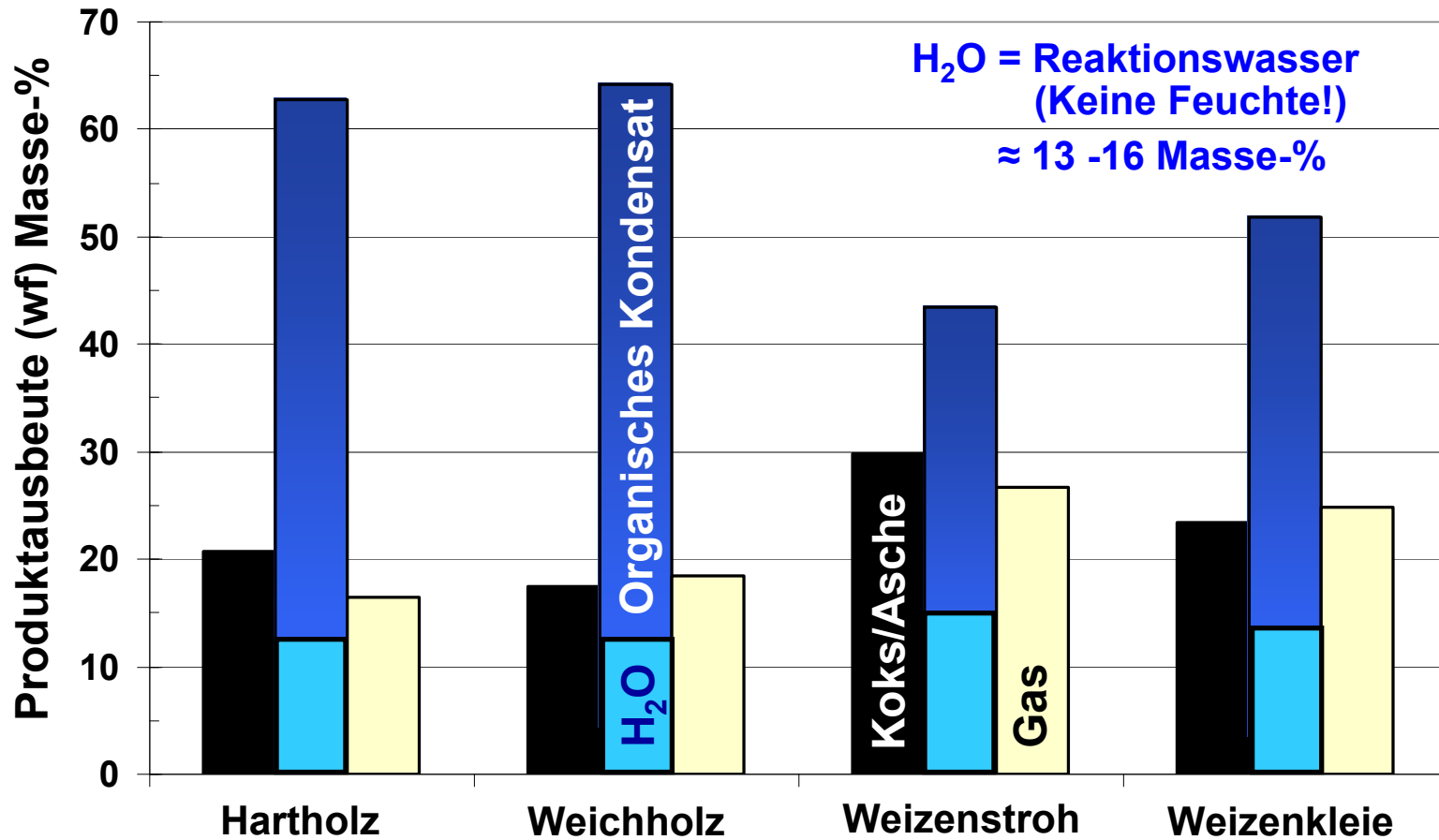
Masse und Stoffbilanzen (1)

Lufttrockene (lftr) Lignocellulose (9.5 - 13.5 Masse-% Feuchte):



Masse und Stoffbilanzen (2)

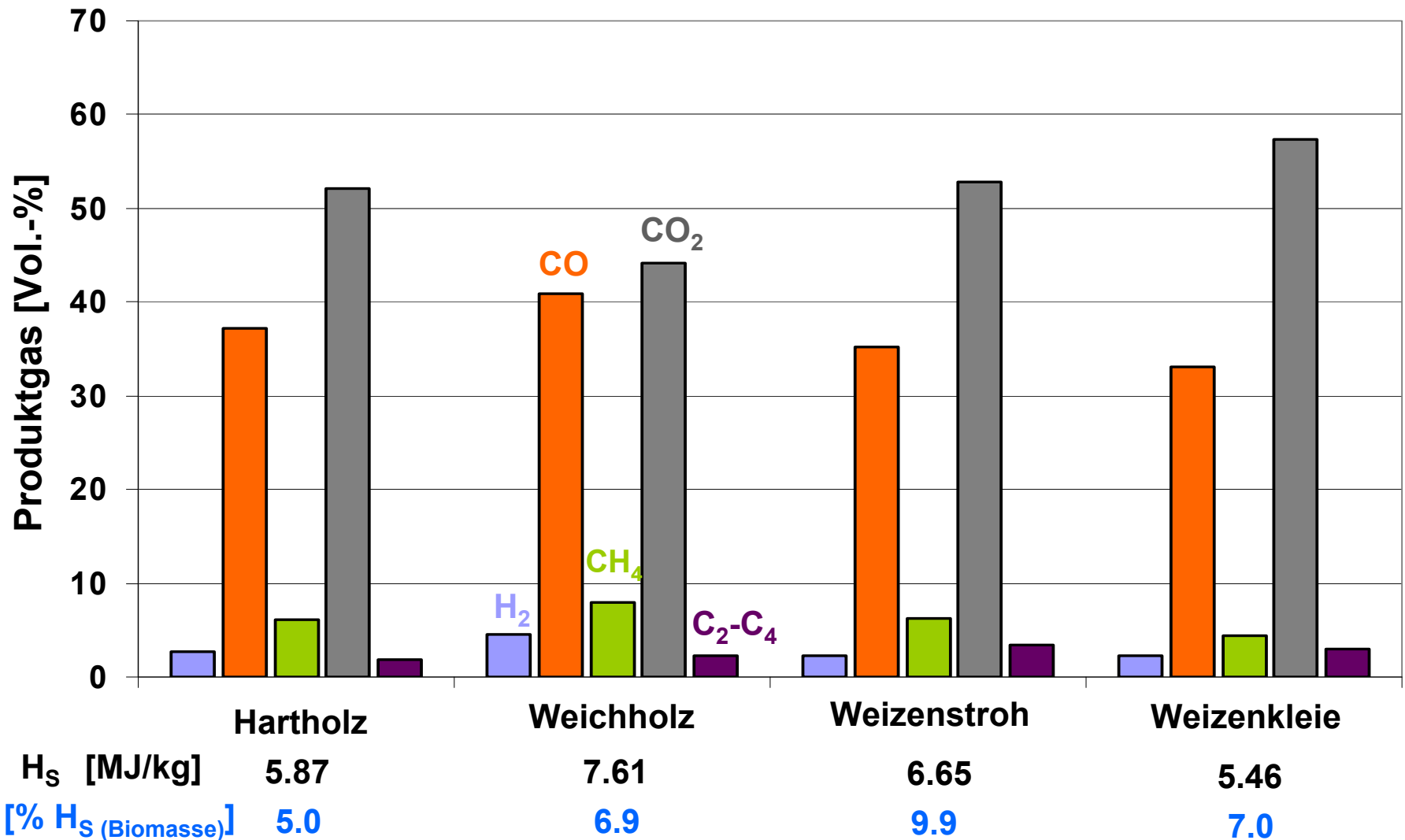
Wasserfreie (wf) Lignocellulose (≈ 0 Masse-% Feuchte):



Flüssig/Fest:	Hartholz	Weichholz	Weizenstroh	Weizenkleie	
(kg/kg)	3.6	4.6	2.1	3.3	(lftr)
	3.1	3.7	1.7	2.6	(wf)

Masse und Stoffbilanzen (3)

Produktgaszusammensetzung (in Vol.-%):



Definition „Heat for pyrolysis“:

“Wärmemenge die benötigt wird um **1 kg Biomasse** zu **pyrolysieren** und von **20 auf 500 °C** aufzuheizen“

20°C: Raumtemperatur, Option: Vorwärmung der Biomasse mit Abwärme

500°C: Typische Reaktortemperatur im Schnellpyrolyseprozess

Der Spezifische Wärmebedarf ist als komplexe Summe zu sehen:

- Latente and fühlbare Wärme
- Reaktionswärme von Zersetzungs-, Polymerisations- und Isomerisationsreaktionen

Der spezifische Wärmebedarf ist ein entscheidender Designparameter für den Wärmeträgerkreislauf!

Spezifischer Wärmebedarf im Reaktor (2)

Ergebnisse und Vergleich mit Literaturdaten:

Material	$H_S(\text{wf})$ [MJ/kg]	$\Delta h_{\text{Pyro}}(\text{lfr})$ [MJ/kg]	Feuchte [m%]	$\Delta h_{\text{Pyro}}(\text{wf})$ [MJ/kg]	% $H_{S,(\text{Biomasse})}$ [%]
Hartholz	≈ 19.5	1.52 ± 0.32	9.5	1.32 ± 0.36	6.8
Hartholz				1.46 ± 0.28 [16]	7.5
Weichholz	≈ 20.4	2.15 ± 0.36	13.5	1.96 ± 0.42	9.6
Weichholz				1.64 ± 0.33 [16]	8.0
Weizenstroh	≈ 18.0	1.45 ± 0.26	9.7	1.25 ± 0.30	6.9
Weizenkleie	≈ 19.3	1.53 ± 0.26	12.0	1.28 ± 0.30	6.6

Energiebedarf im Reaktor ca. 7-10% des Energieinhalts der Biomasse!

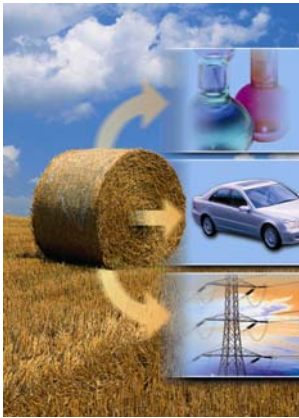
→ Deckung durch Verbrennung des Pyrolysegases möglich - sogar ohne Wärmerückgewinnungsmaßnahmen.

Slurry-Produktwirkungsgrad:

$$\eta = \frac{(x \cdot H_S)_{\text{Koks}} + (x \cdot H_S)_{\text{Öl/Teer}}}{(H_S)_{\text{Biomasse}}} \approx 90\%$$

[16] Daugaard, D.E.:(2003), Energy & Fuels, 17, 934-939

- Der **Doppelschneckenreaktor mit Wärmeträgerkreislauf** und externer Aufheizung des Wärmeträgers ist ein **geeignetes System** für hohe Biomasse Durchsätze im **industriellen Maßstab**.
- Die hohen Kondensatausbeuten erlauben eine **Slurry-Mischung** mit meist geringem oder **moderatem Aufwand**.
- Das **Pyrolysegas** hat einen **Energieinhalt von ca. 5-10%** der Biomasse.
- Der **Spezifische Wärmebedarf im Reaktor** liegt bei ca. **7-10%** des Brennwertes der Biomasse.
- **Durch Verbrennung des Pyrolysegases** kann somit ein **Großteil des Energiebedarfs im Reaktor** gedeckt werden.
- Nach einiger Erfahrung mit der Pilotanlage kann ein **Vergleich** zwischen **offenem** und **geschlossenem** Kreislauf gezogen werden.



Danke für Ihre Aufmerksamkeit.

Für die finanzielle Unterstützung danken wir:

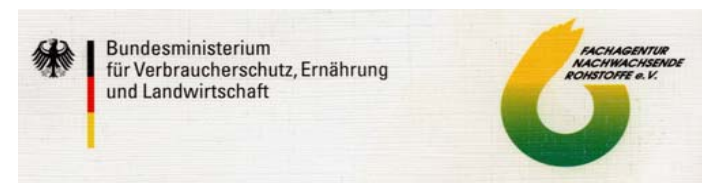
**Dem Ministerium für Ernährung und
Ländlichen Raum (MLR)
Baden-Württemberg**



**Der EU-Kommission im Rahmen des
RENEW-Projekts**

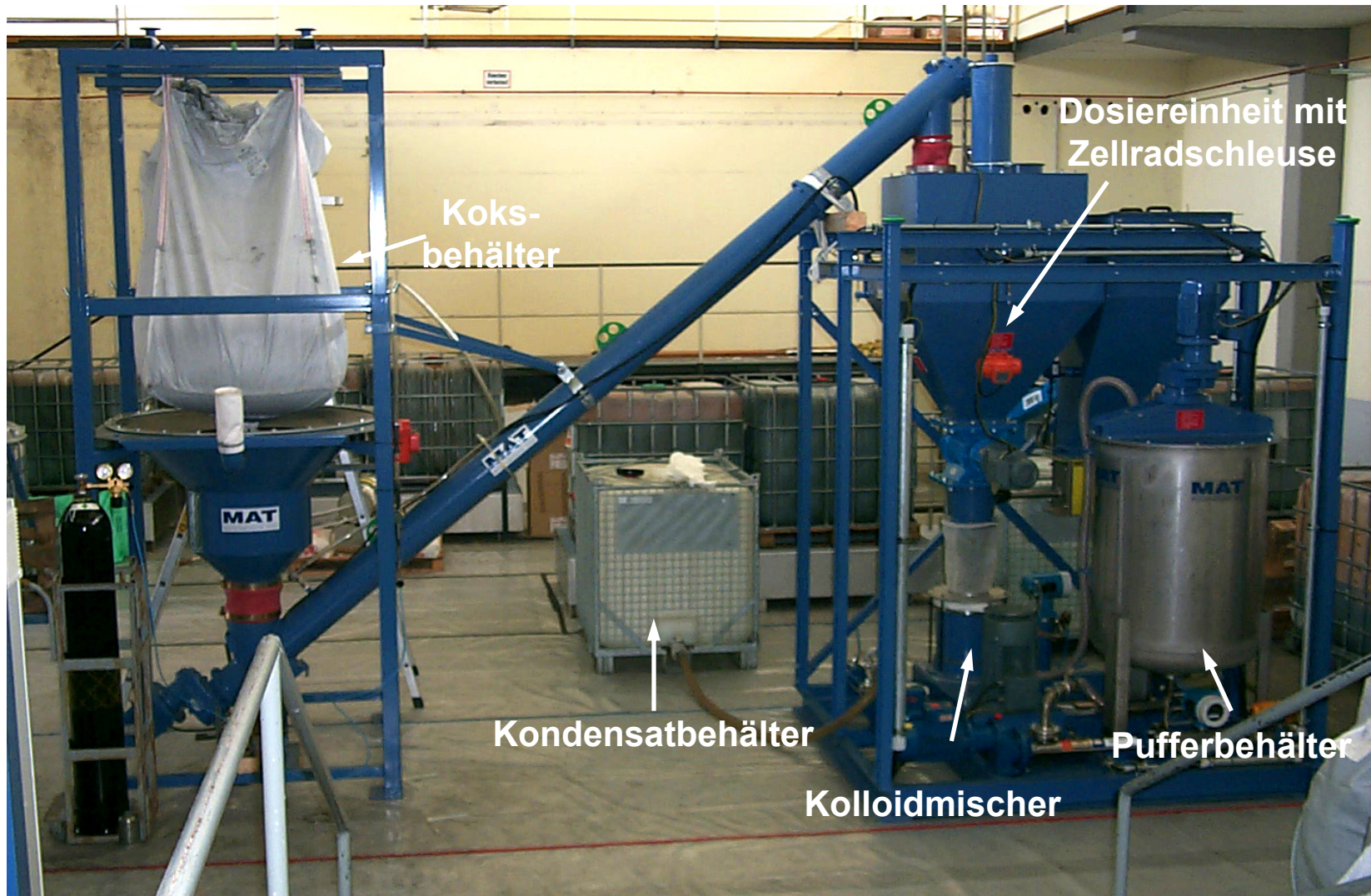


**Der Fachagentur für nachwachsende
Rohstoffe (FNR)**



Massenbilanzen der Schnellpyrolyse (2b)

Ergänzungsfolie: Slurry-Mischstation (1 t/h):



Spezifischer Wärmebedarf im Reaktor (2)

Spezifische Wärmemenge Δh_{Pyro} :

Quasi-stationär:

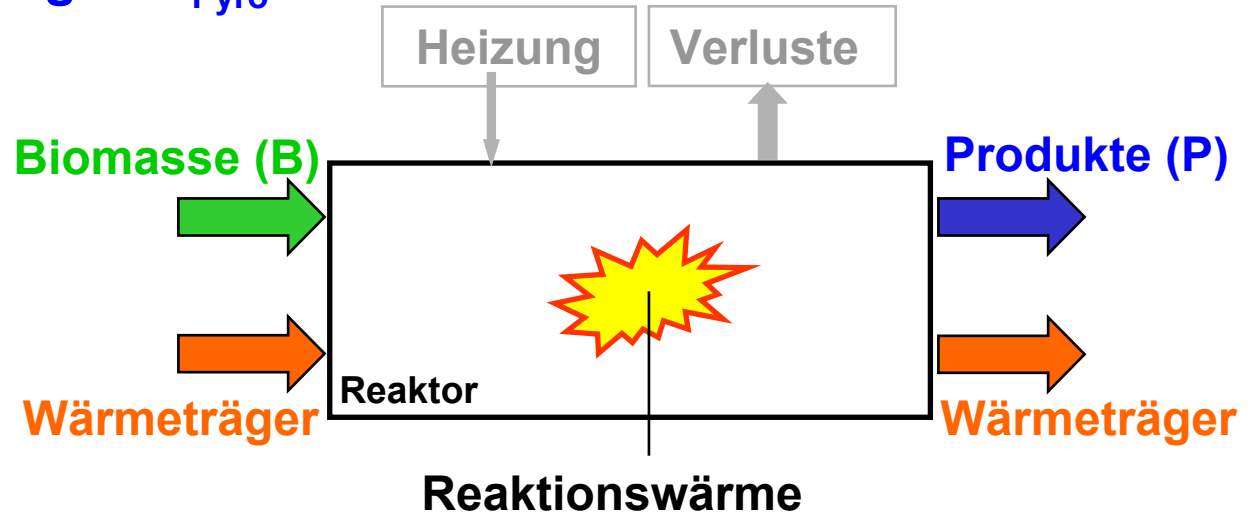
$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{\text{Reaktor}} \stackrel{!}{=} 0$$

Massenbilanz:

$$\dot{m}_B = \dot{m}_P$$

Enthalpiebilanz:

$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{\text{Reaktor}} = \dot{m} \cdot c \cdot (T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}}) - \dot{m}_B \cdot \Delta h_{\text{Pyro}} + \dot{Q}_{\text{Heizung}} - \dot{Q}_{\text{Verluste}} \stackrel{!}{=} 0$$



Umrechnung auf wasserfreien (wf) Einsatzstoff (Feuchteanteil x_M):

$$\frac{(\Delta h_{\text{Pyro}}(\text{Iftr}) - x_M \cdot \Delta h_{\text{H}_2\text{O}})}{(1 - x_M)} = \Delta h_{\text{Pyro}}(\text{wf})$$

Enthalpie für H₂O-Erhitzung:

$$(25^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}): \Delta h_{\text{H}_2\text{O}} = 3.38 \text{ MJ/kg}$$

Der Doppelschnecken-Mischreaktor (2)

