

# Die Schnellpyrolyse von Lignocellulosen im bioliq<sup>®</sup>-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<sup>®</sup>”**

**Erster Schritt: Schnellpyrolyse**

**Einflussparameter für hohe Kondensatausbeuten**

## II. Der Doppelschnecken-Mischreaktor

**Prozessvarianten des Wärmeträgerkreislaufs**

**Ergebnisse aus der Technikumsanlage (20 kg/h)**

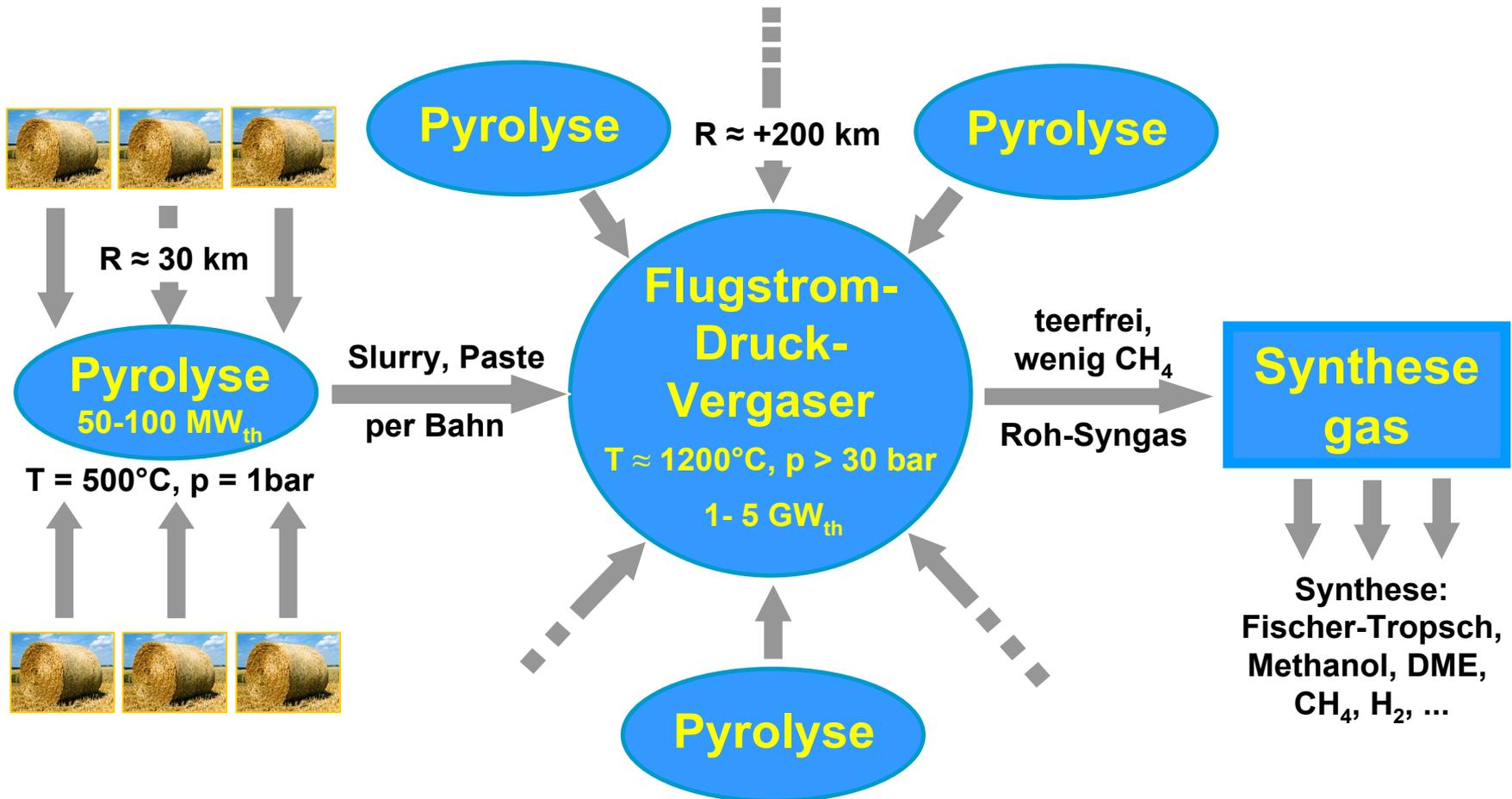
**Massenbilanzen**

**Energiebilanzen**

**Spezifischer Wärmebedarf im Reaktor “heat for pyrolysis”**

## III. Zusammenfassung und Ausblick

# Das Karlsruher BtL-Verfahren „bioliq<sup>®</sup>“



# Schnellpyrolyse – Ein Vorbereitungsschritt

## Definition „Pyrolyse“:

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

## Aufgabe:

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

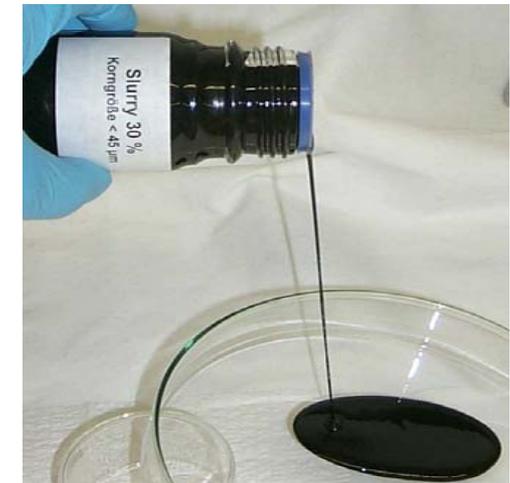
#### (1) Wirtschaftliche Lagerung / Transport:

- Hohe volumetrische Energiedichte
- Langzeitstabilität

#### (2) Passender Eingangsstrom für Hochdruckvergaser:

- Pumpfähig / gut zerstäubbar

## Slurry:



## Pyrolyseprozesse:

### Mittlere Biomasse Aufheizrate:

Langsam (Slow) < 10 K/min

Mittel (Intermediate)  $\approx$  100 K/min

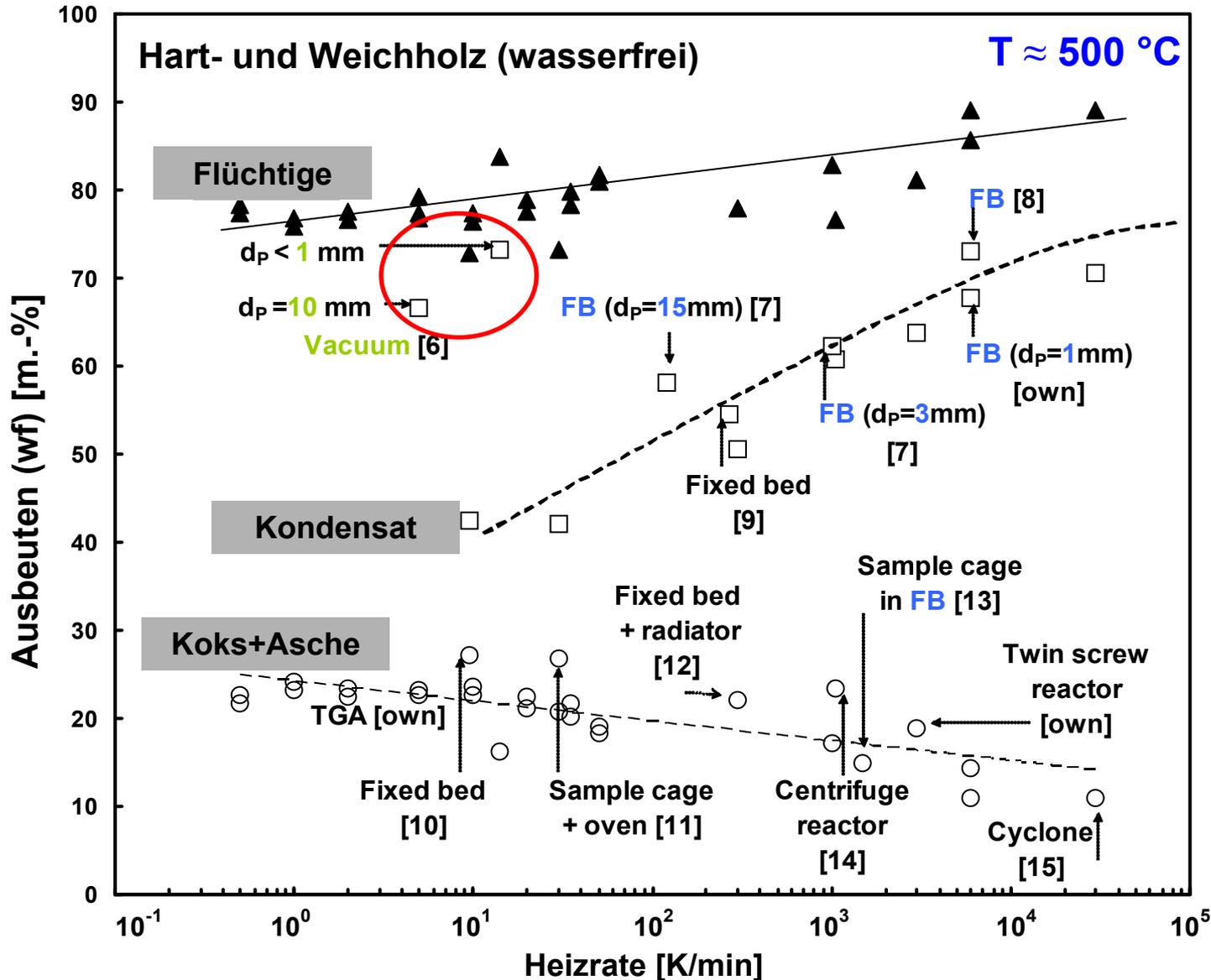
Schnell (Fast/Flash) > 1000 K/min

### Zielprodukte:

➔ Hohe **Feststoff**ausbeuten (Koks)

➔ Hohe **Flüssigkeits**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:

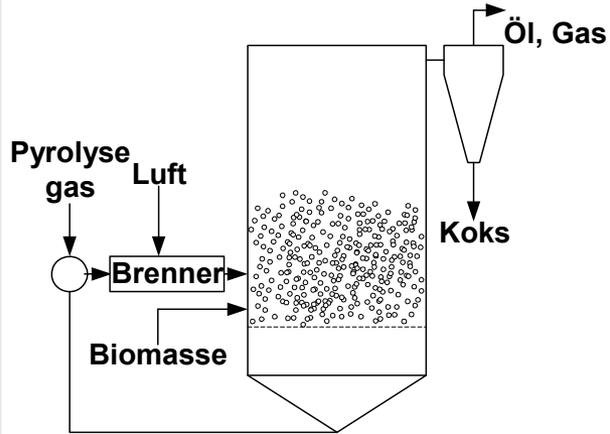
Jedes Pyrolysesystem mit **hohen Kondensatausbeuten** und mit guter **Möglichkeit zur Maßstabsvergrößerung** wie z.B.:

**Wirbelschichtreaktoren, Rotierender Konus...**

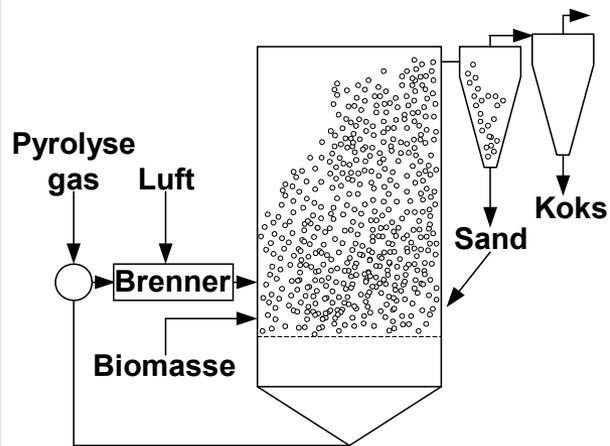
# Reaktortypen für die Schnellpyrolyse

## Gas fluidisiert

### Wirbelschicht (stationär)

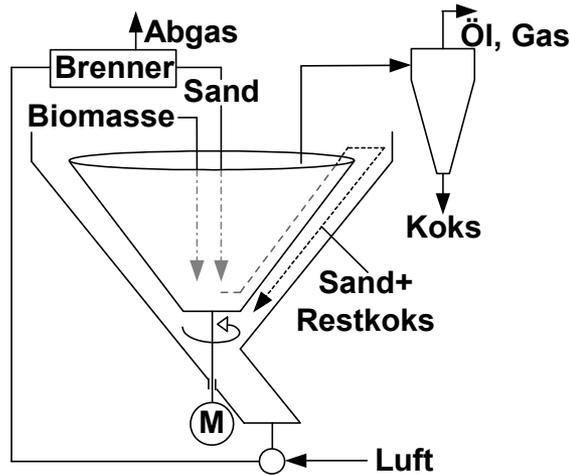


### Wirbelschicht (zirkulierend)

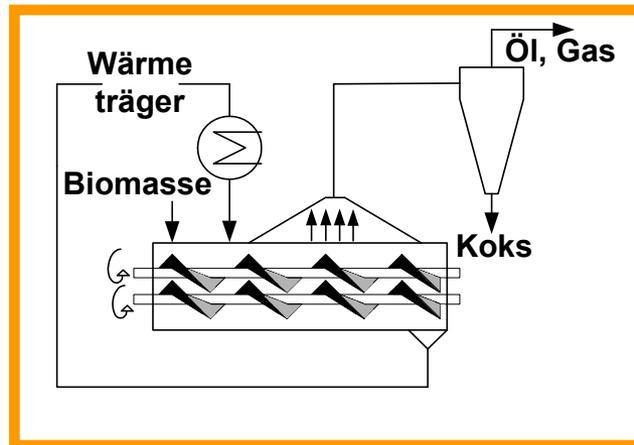


## mechanisch fluidisiert

### Drehkonus

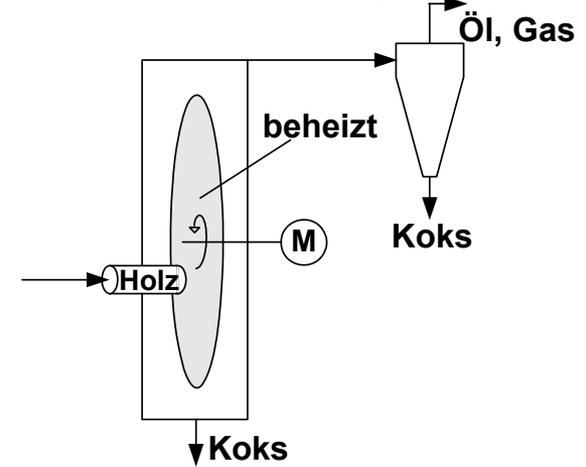


### Doppelschnecke

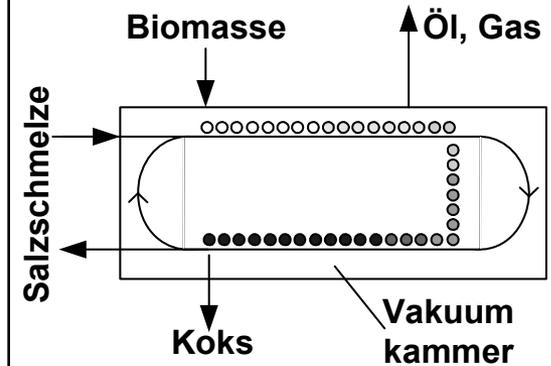


## flächenbeheizt

### Ablative Pyrolyse



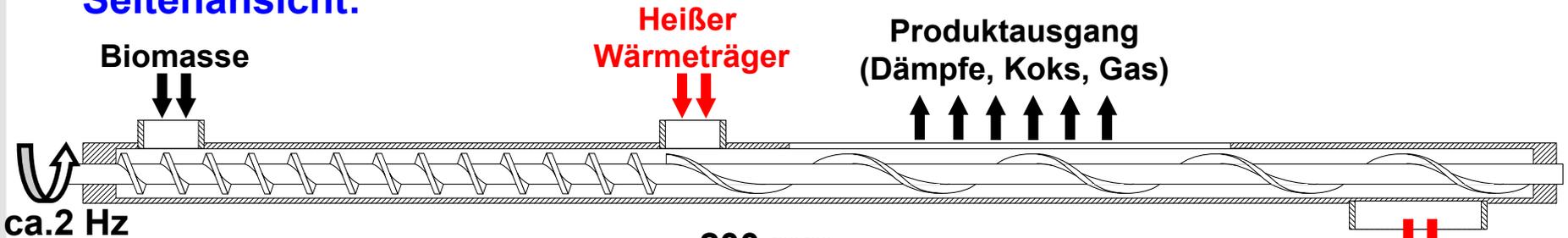
### Vakuumpyrolyse



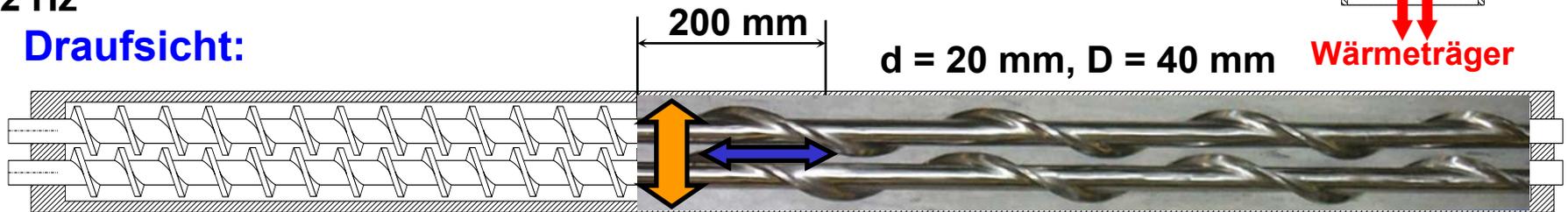
# Doppelschnecken-Mischreaktor

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

### Seitenansicht:



### Draufsicht:

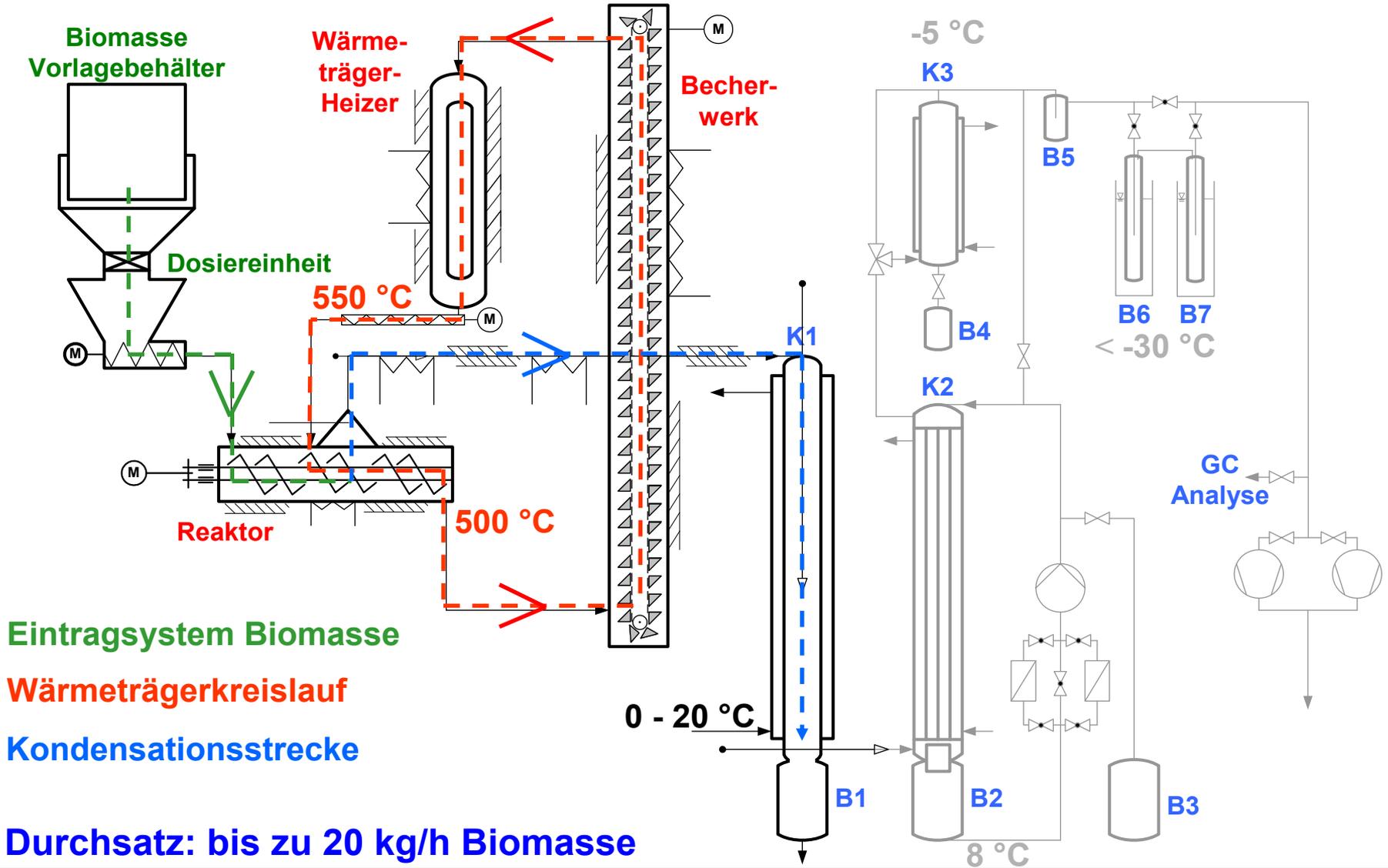


Gutes Radiales Mischen (+) / Moderate Rückvermischung (+)

### 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)



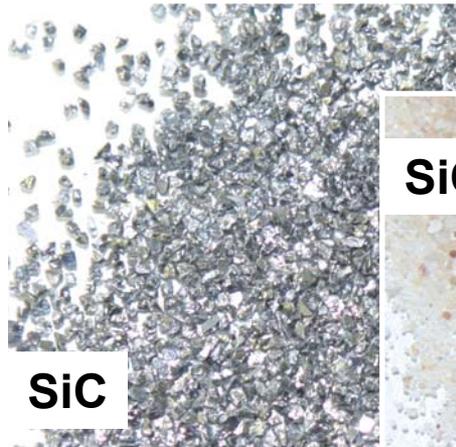
Eintragsystem Biomasse

Wärmeträgerkreislauf

Kondensationsstrecke

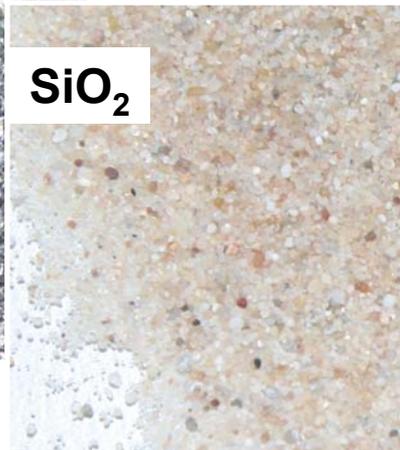
Durchsatz: bis zu 20 kg/h Biomasse

# Eingesetzte / Getestete Wärmeträger



**SiC**

$d_p < 1.2 \text{ mm}$



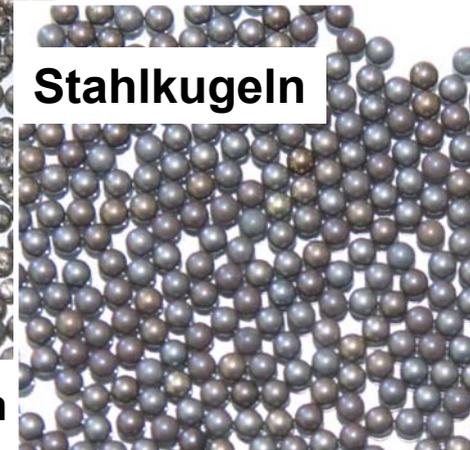
**SiO<sub>2</sub>**

$d_p < 1.0 \text{ mm}$



**Strahlmittel**

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



**Stahlkugeln**

$d_p = 1.5 \text{ mm}$

## Eigenschaften der Wärmeträger um 500°C:

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

**Abrieb**

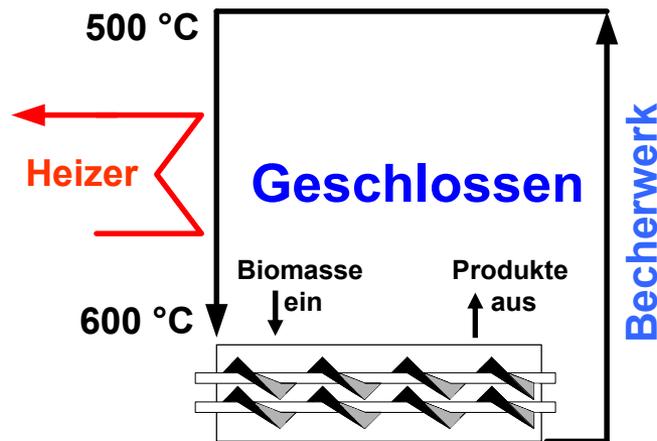
**Form**

**Volumetrische  
Wärmekapazität**

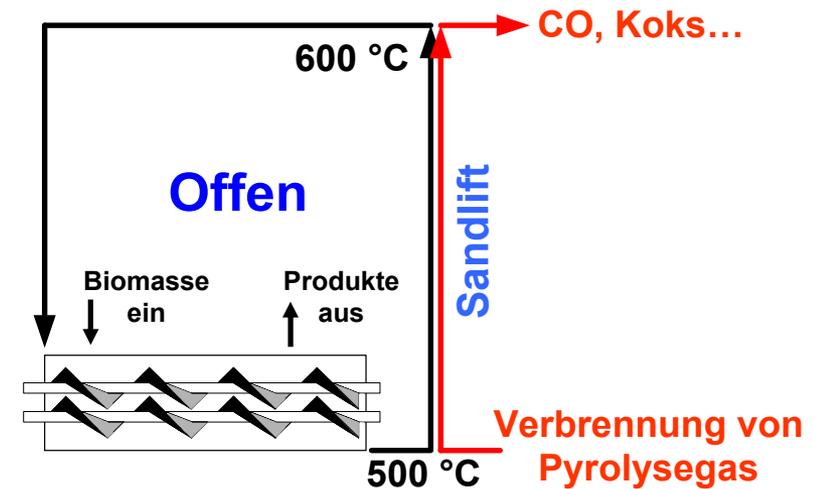
**Kosten**

## Wärmeträgerkreislauf:

### PDU Anlage (20 kg/h), FZK Version



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



### Becherwerk, indirekte Erwärmung:

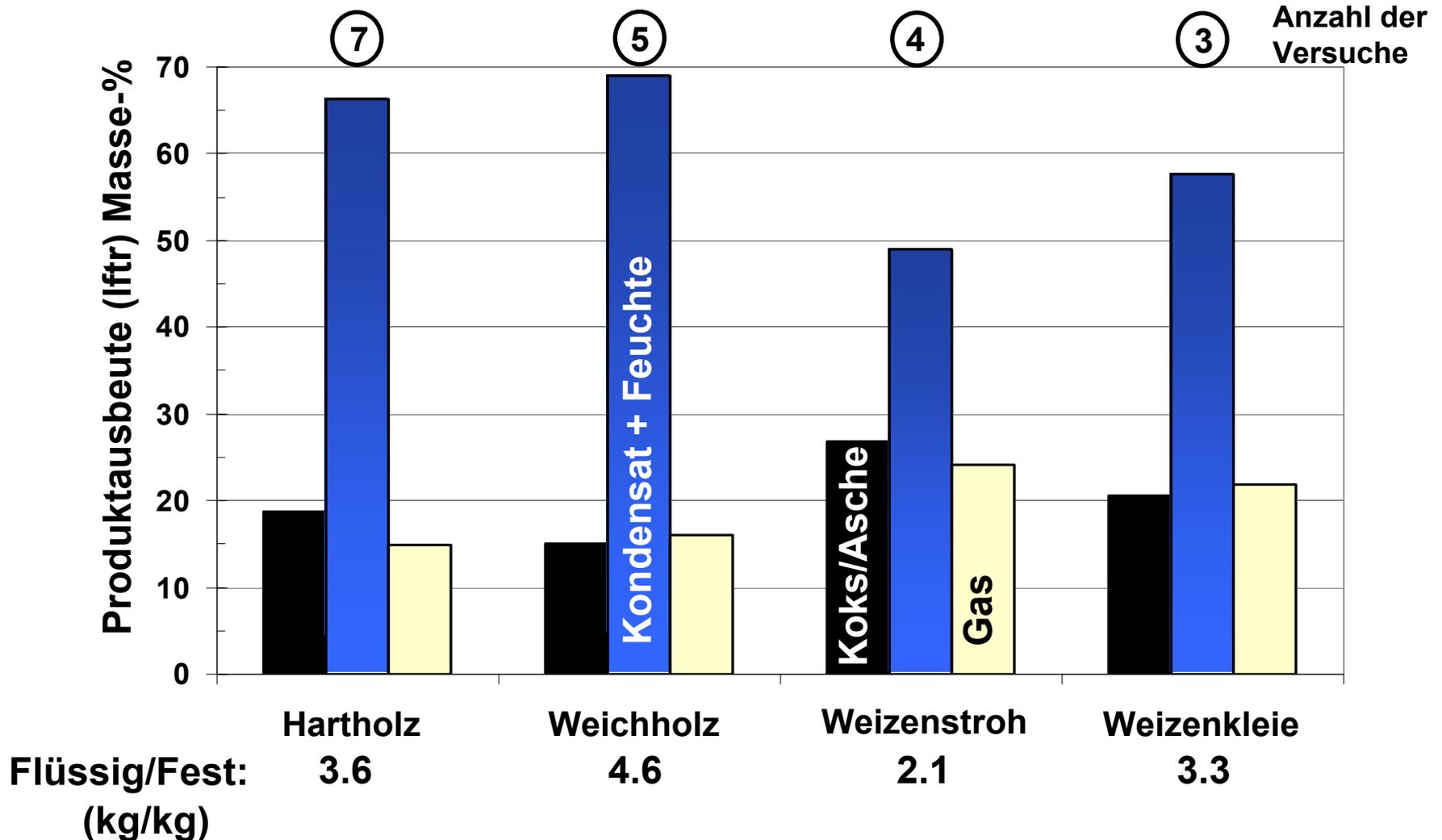
- + Keine Beschränkung des Wärmeträgermaterials (Dichte, Größe).
- Schlechter Wärmedurchgang durch Wärmeübertragerwand

### Pneumatischer Lift, Direkte Erwärmung:

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

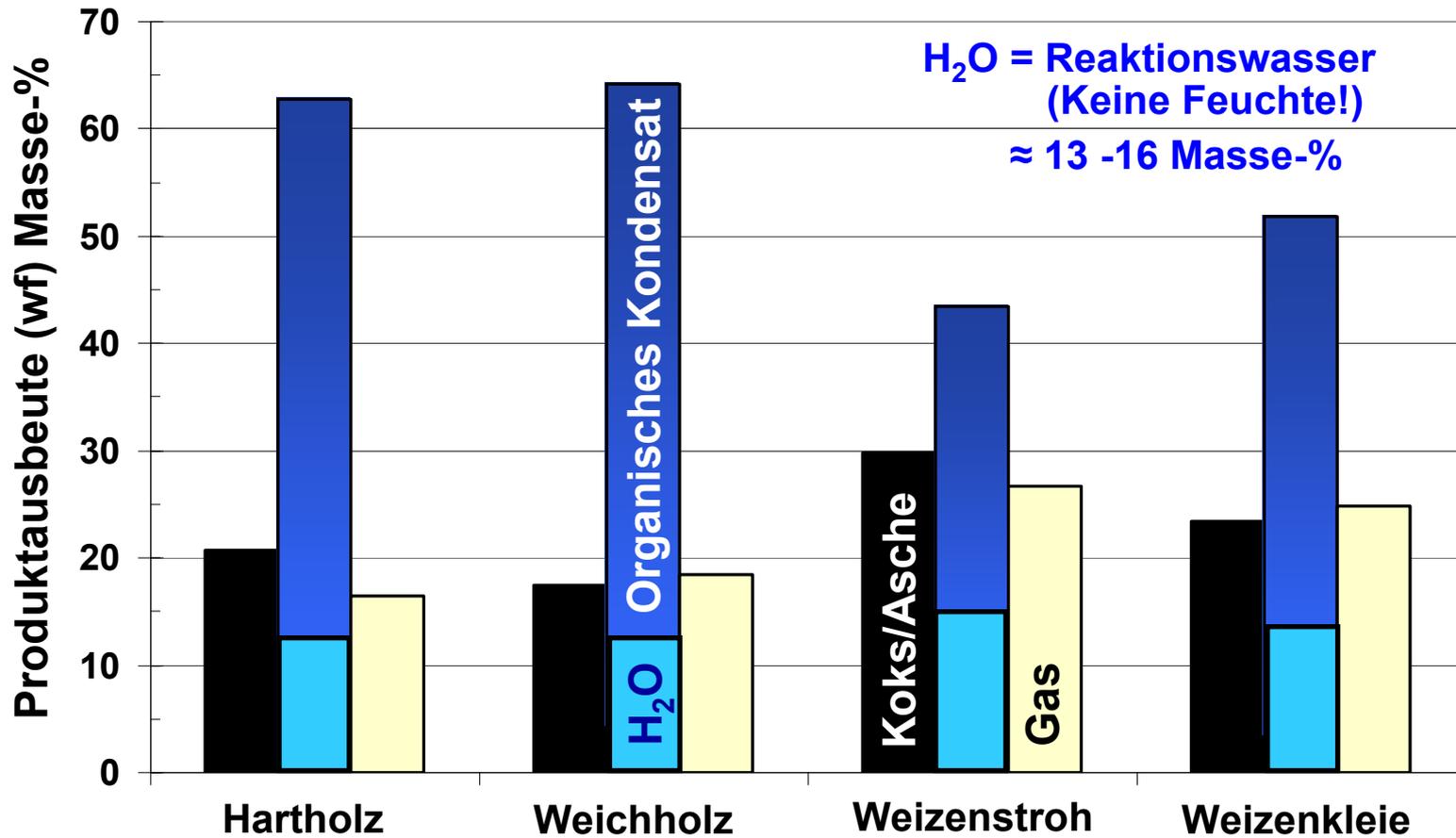
# Masse und Stoffbilanzen (1)

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



# Masse und Stoffbilanzen (2)

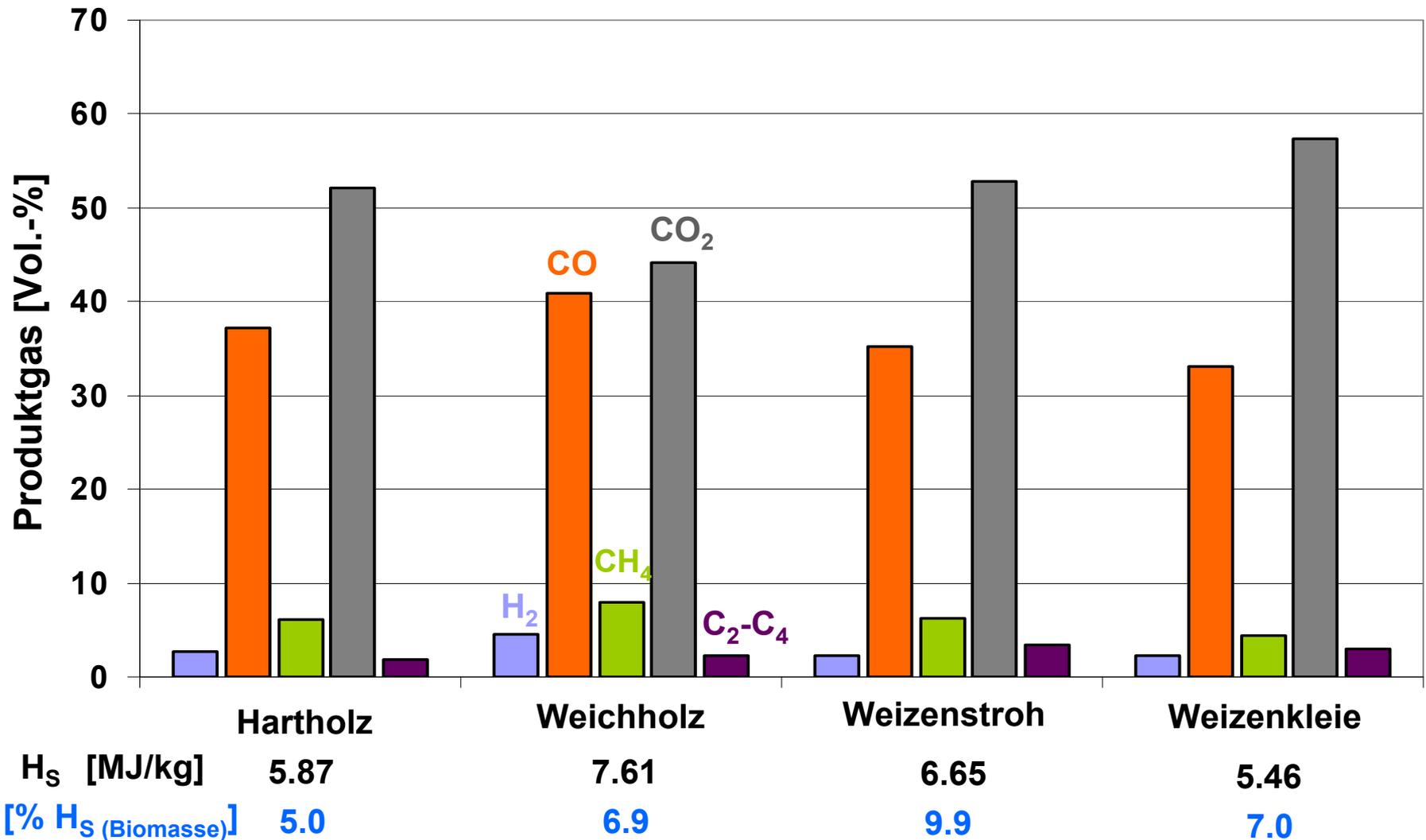
Wasserfreie (wf) Lignocellulose ( $\approx 0$  Masse-% Feuchte):



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]	$\Delta h_{\text{Pyro}}(\text{lftr})$ [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!

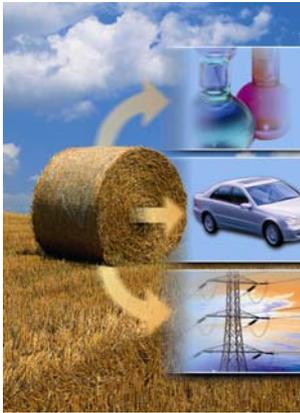
→ Deckung durch Verbrennung des Pyrolysegases möglich - sogar ohne Wärmerückgewinnungsmaßnahmen.

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.



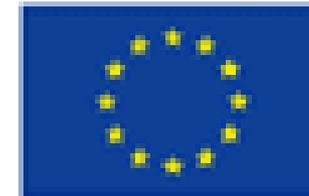
**Danke für Ihre Aufmerksamkeit.**

**Für die finanzielle Unterstützung danken wir:**

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



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

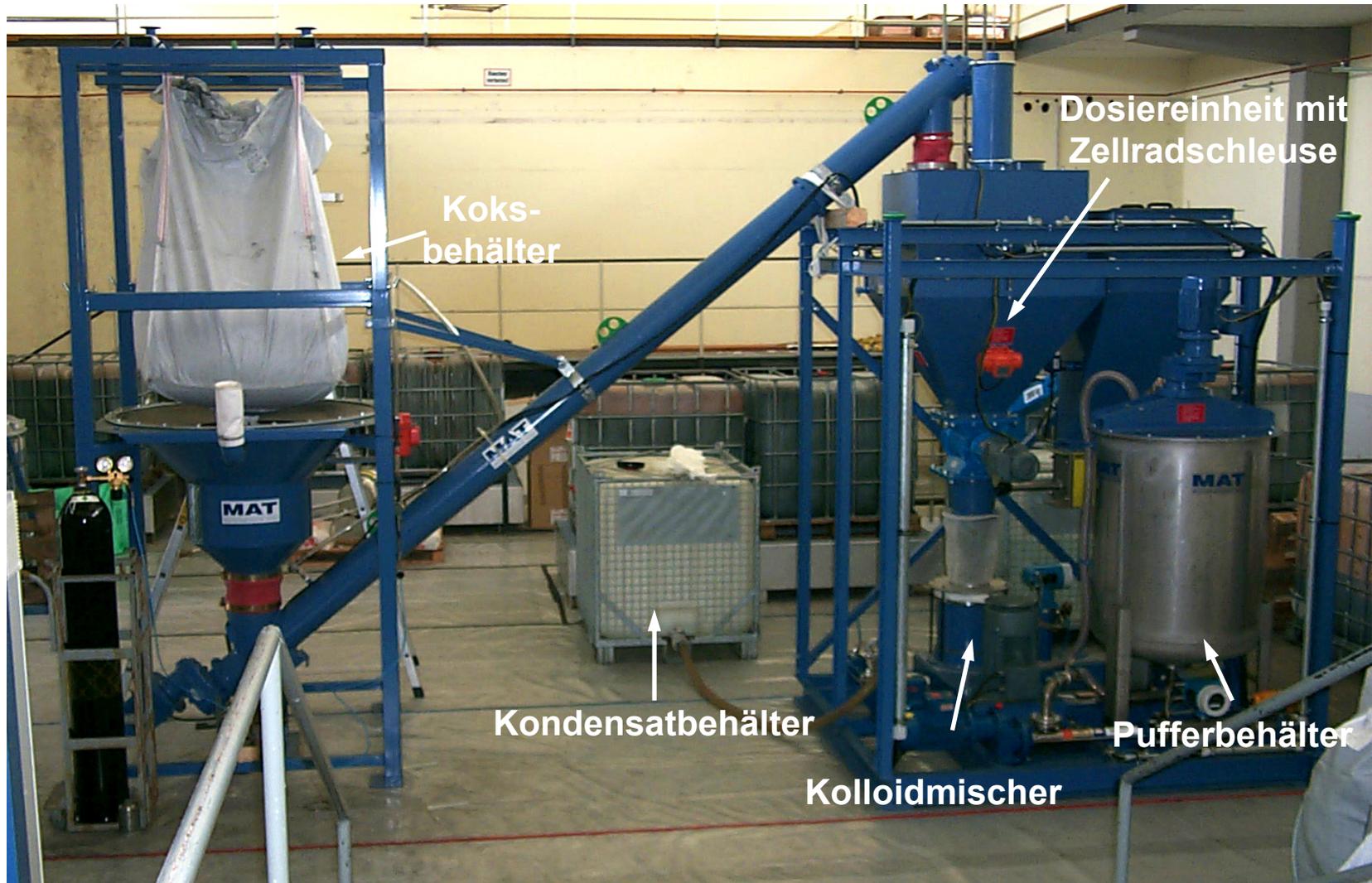


**Der Fachagentur für nachwachsende  
Rohstoffe (FNR)**



# Massenbilanzen der Schnellpyrolyse (2b)

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



# Spezifischer Wärmebedarf im Reaktor (2)

Spezifische Wärmemenge  $\Delta h_{\text{Pyro}}$ :

Quasi-stationär:

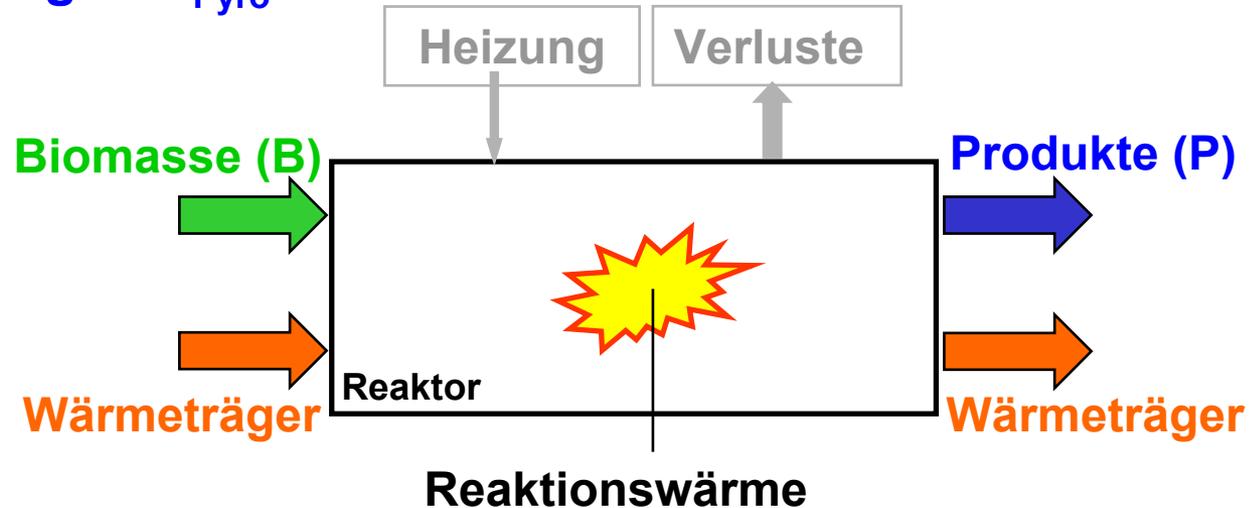
$$\left. \frac{dH}{dt} \right|_{\text{Reaktor}} \stackrel{!}{=} 0$$

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 H<sub>2</sub>O-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)

