

MTZ

MOTORTECHNISCHE ZEITSCHRIFT

12 Dezember 2010 | 71. Jahrgang

Sonderdruck/Offprint

aus/from MTZ 12|2010

Springer Automotive Media

Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

DAS BIOLIQ-VERFAHREN

KONZEPT, TECHNOLOGIE

UND STAND DER ENTWICKLUNG

THE BIOLIQ PROCESS

CONCEPT, TECHNOLOGY

AND STATE OF DEVELOPMENT



DAS BIOLIQ-VERFAHREN KONZEPT, TECHNOLOGIE UND STAND DER ENTWICKLUNG

Synthesekraftstoffe aus Restbiomasse können einen wesentlichen Beitrag zur Erzeugung von Flüssigkraftstoffen leisten. Hochwertige Benzin- und Dieselqualitäten sind auf diesem Weg zugänglich. Zur großtechnischen Nutzung von Biomasse sind jedoch logistische und technische Besonderheiten zu berücksichtigen, denen das Bioliq-Verfahren des KIT entspricht. Eine dezentrale Vorbehandlung der Biomasse zur energetischen Verdichtung durch Schnellpyrolyse erlaubt eine großräumige Versorgung zentraler wirtschaftlicher Großanlagen, wie sie zur Erzeugung von Synthesegas und dessen Weiterverarbeitung zu Kraftstoffen notwendig sind.



AUTOREN



PROF. DR. ECKHARD DINJUS
ist Institutsleiter am Institut für Technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).



PD DR. NICOLAUS DAHMEN
ist Projektleiter Bioliq am Institut für Technische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

AUSGANGSSITUATION

Fossile Energieträger, vor allem Erdöl, stellen die Basis der heutigen Versorgung mit Kraftstoffen dar. Wengleich sich die Prognosen über den Zeitraum ihrer Erschöpfung deutlich unterscheiden, so ist an ihrer langfristigen Verknappung nicht zu zweifeln. Der stark wechselnde und steigende Energiebedarf aufstrebender Staaten wie Indien und China beschleunigt diesen Effekt. Darüber hinaus spielen neben der Endlichkeit fossiler Ressourcen Probleme der Versorgungssicherheit, Kosten von Erschließung und Transport und die Forderung nach einem umweltschonenderen Umgang mit Ressourcen eine besondere Rolle. Wie die letzten Entwicklungen der Weltmarktpreise für Erdöl zeigen, reichen bereits kleine Störungen aus, um im globalen Maßstab massive Preisschwankungen mit entsprechenden Folgen für die Weltwirtschaft zu bewirken.

Die konsequente Nutzung erneuerbarer Energieträger stellt insbesondere in den industrialisierten Ländern eine Möglichkeit zur Reduzierung der Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen (Erdöl, Erdgas und Kohle) dar. Durch den Einsatz erneuerbarer Energieträger kann darüber hinaus ein nennenswerter Beitrag zur Reduktion der CO₂-Emission und folglich zur Minderung des anthropogenen Treibhauseffekts geleistet werden. Unter den erneuerbaren Energien ist Biomasse der einzige erneuerbare Kohlenstoffträger und sollte daher langfristig als Rohstoff für die Erzeugung kohlenstoffhaltiger Produkte und Energieträger dienen. Auch wenn der Anteil der Biomasse am Primärenergieverbrauch in Deutschland in 2009 die 10-%-Marke überschritten hat, so wird sie heute vorwiegend zur Wärme-

und Stromerzeugung genutzt (zusammen 80 %). Biokraftstoff, vor allem Biodiesel, machen 20 % der energetischen Nutzung von Biomasse aus. Gerade der Beitrag der Biomasse zur Mobilität wird in der Öffentlichkeit und Fachwelt kontrovers diskutiert. Ohne Zweifel werden flüssige Kraftstoffe mit ihren bislang unerreicht hohen Energiedichten aber noch lange Zeit einen wesentlichen Beitrag zum Personen- und Güterverkehr leisten. Bisher stehen mit Bioethanol und Biodiesel aus zuckerhaltigen Feldfrüchten oder Ölsaaten Biokraftstoffe der ersten Generation im Vordergrund, verbunden mit kritischen Fragen nach Auswirkungen auf den Nahrungsmittelmarkt und weltweit gültigen Anbaustandards.

Biokraftstoffe der zweiten Generation greifen auf Reststoffe und Koppelprodukte der Land- und Forstwirtschaft zurück, die in großen Mengen verfügbar sind. Zu diesen Synthesekraftstoffen werden vor allem Wasserstoff, Methan (SNG – Substitute Natural Gas), Ethanol aus Lignocellulose und der breite Bereich der aus Synthesegas erzeugten BTL-Kraftstoffe (Biomass to Liquid) gezählt. Letztere umfassen Methanol, Ethanol, Dimethylether sowie BTL-Diesel und -Benzin. Der Weg zur Herstellung solcher Kraftstoffe aus fossilen Rohstoffen, vornehmlich aus Kohle und Erdgas, ist im Prinzip seit langem bekannt. Kohle oder Erdgas werden durch Reaktion mit Wasserdampf und Sauerstoff zunächst in ein Syntheserohgas, einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, umgewandelt und nach einer Reinigung und Konditionierung katalytisch bei erhöhten Drücken und Temperaturen zum gewünschten Produkt umgesetzt. Vielfältig nutzbar sind die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese, bei der Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge entstehen, aus denen sich alle Arten von Benzin- und Dieselkraftstoffen herstellen lassen, ❶. Diese sind mit der heute vorhandenen Verteilungsinfrastruktur direkt nutzbar, erfordern keine neue Antriebstechnik und erlauben einen vergleichbaren Aktionsradius wie erdölstämmige Kraftstoffe. Abhängig vom jeweiligen Syntheseprozess können BTL-Kraftstoffe konventionellen Kraftstoffen sehr ähnlich oder im Hinblick auf das Verbrennungs- und Emissionsverhalten sogar besser sein. Die Technologien sind denen der bereits eingeführten Gas-to-Liquid(GTL)- oder Coal-to-Liquid(CTL)-Prozesse sehr ähnlich und erfolgen über die Erzeugung von Synthesegas als Zwischen-

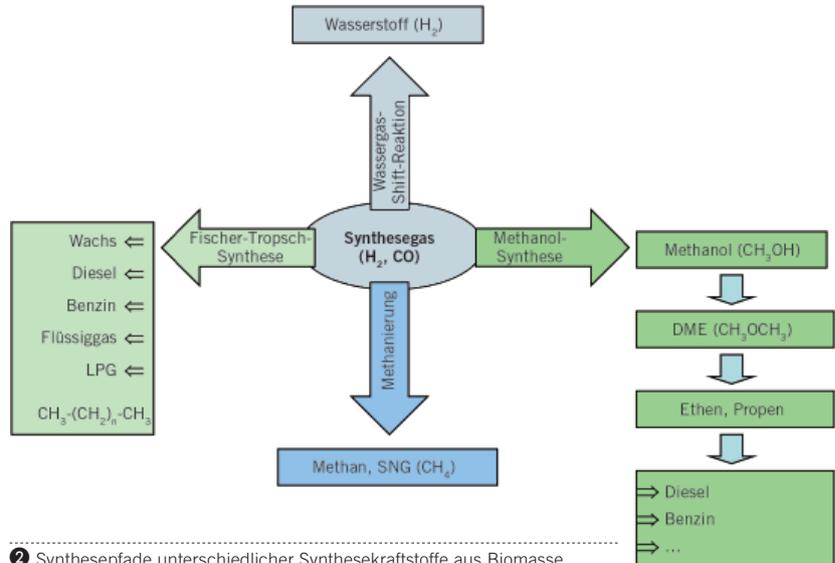
KOHLENWASSERSTOFFE	MTG	FT (CO-KAT.)	FT (FE-KAT.)
LEICHTGAS	1,4	5	8
ETHAN, ETHEN	5,5	0	4
PROPAN, PROPEN	0,2	3	13
ISOBUTAN	8,6	1	1
N-BUTAN	3,3	2	9
BUTENE	1,1	2	9
BEZINNSCHNITT (C ₅)	79,9	19	36
GASÖL, MITTELDESTILLAT	–	22	16
SCHWERÖL, WACHSE	–	46	5
OXYGENATE	k. A.	1	5

❶ Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung bei der MTG- und der Kobalt- und Eisen-katalysierten Fischer-Tropsch-Synthese

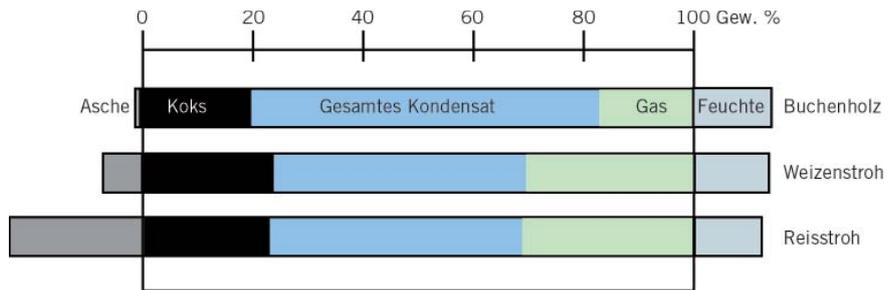
produkt. Das Rohsynthesegas wird von Partikeln, CO₂, HCl und Spurenstoffen befreit, die in der nachfolgenden Synthese stören. Verschiedene katalytische Prozesse führen vom Synthesegas entweder direkt zu Kohlenwasserstoffgemischen, die je nach gewünschtem Produktspektrum aufgetrennt werden müssen oder über das Methanol zu Dimethylether, weiter zu Olefinen (Methanol to Olefins – MTO), und schließlich zu Benzin (Methanol to Gasoline – MTG) oder Dieselmotorkraftstoffen (Methanol to Synfuel – MTS), 2. Auf diese Weise erzeugt beispielsweise die Firma Sasol mit zirka 6 Millionen Tonnen pro Jahr in den weltweit größten Fischer-Tropsch-Anlagen etwa ein Drittel des Kraftstoffs in Südafrika. Erdgas wird in Großanlagen in Mossel Bay, Südafrika und Bintulu, Malaysia, mit einer Jahreskapazität von etwa 2 Millionen (Südafrika) und 1 Million (Malaysia) Tonnen zu synthetischen Kraftstoffen verarbeitet. Neben Kraftstoffen lassen sich durch die Erzeugung und Weiterverarbeitung von Methanol auch zahlreiche wichtige Grundchemikalien herstellen. Reihenweise entstehen derzeit Methanol-Anlagen auf Erdgas- und Kohlebasis vor allem im mittleren Osten und in China, das schon heute größter Verbraucher und Produzent dieses Stoffs ist. Betrug die Weltjahresproduktion 2008 noch 45 Millionen Tonnen, so wird die Produktionskapazität 2010 auf 85 Millionen Tonnen geschätzt.

DAS BIOLIQ-VERFAHREN

Der Einsatz biogener Ausgangsstoffe stellt für die Erzeugung von Synthesegasprodukten eine besondere Herausforderung dar, für die eine adäquate Technologie erst noch zu entwickeln ist. Der Sammelbegriff Biomasse umfasst eine große Bandbreite unterschiedlichster Materialien, die meist eine geringe volumetrische Energiedichte besitzen und räumlich weit verteilt anfallen. Auf der anderen Seite erfordert die komplexe Technologie der Synthesekraftstoffherstellung für einen wirtschaftlichen Betrieb möglichst große Produktionsanlagen. Das Karlsruher Bioliq-Verfahren erlaubt eine dezentrale Vorbehandlung der Biomasse in regional verteilten Anlagen. Das energiereiche Zwischenprodukt, Biosyncrude, kann wirtschaftlich auch über große Strecken transportiert und in den erforderlichen Großanlagen weiterverarbeitet werden. Das Verfahren umfasst mehrere Prozessschritte, die derzeit im Karlsruher Institut für Technologie (KIT) in



2 Synthesepfade unterschiedlicher Synthesekraftstoffe aus Biomasse



3 Produktausbeuten der Schnellpyrolyse mit unterschiedlichen Einsatzstoffen

Form einer Pilotanlage errichtet werden:

Die Vorbehandlung der Biomasse erfolgt durch eine sogenannte Schnellpyrolyse. Der fein zerkleinerte Einsatzstoff wird unter Luftausschluss mit heißem Sand als Wärmeübertrager in einem Doppelschneckenreaktor innerhalb von Sekunden auf 500 °C aufgeheizt und dabei zu hoch porösem Koks und heißen Dämpfen zersetzt. Ein Großteil der Dämpfe lässt sich zu einem braunen, stark nach Räucheraromen riechenden Pyrolyseöl verflüssigen. Den Rest bildet ein brennbares Gas, das zur Wiederaufheizung des im Kreislauf geführten Sands eingesetzt werden kann. Die Produktanteile unterscheiden sich je nach eingesetzter Biomasse, 3. Neben zirka 20 % Koks entstehen auf wasser- und aschefreier Basis 50 bis 60 % Pyrolyseöl und 20 bis 30 % Gas, in dem zirka 10 % des Heizwerts der Biomasse enthalten sind. Koks und Pyrolyseöl werden zum Biosyncrude angemischt, der zirka 85 % der ursprünglich in der Biomasse enthaltenen Energie enthält, aber nur weniger als ein Zehntel des Ausgangsvolumens besitzt und dessen Energiedichte etwa mit

Braunkohle vergleichbar ist. Dieses Zwischenprodukt kann stabil gelagert und transportiert werden und ist ein gut geeigneter Brennstoff für den nächsten Verfahrensschritt. Bei der Flugstromvergasung wird der Biosyncrude mit Sauerstoff bei über 1200 °C zu einem teerfreien, methanarmen Synthesegas umgesetzt, wie es für die nachfolgenden chemischen Synthesen notwendig ist. Da diese Prozesse unter hohen Drücken zwischen 30 und 80 bar ablaufen, erfolgt im Bioliq-Prozess auch die Vergasung unter Druck, um eine aufwändige Kompression des Synthesegases zu vermeiden. Der Bioliq-Flugstromvergaser ist auf einen Betriebsdruck von 80 bar bei einer thermischen Brennstoffwärme von 5 MW ausgelegt. Den hohen Aschegehalten der einzusetzenden Biomassen Rechnung tragend, ist der Bioliq-Pilotvergaser mit einem mit Feuerfestmaterial bestampften Kühlschirm ausgestattet. Durch eine an die Schlackeschmelzeigenschaften der Biomasse optimierte Temperaturführung im Vergaser wird auf der Feuerfestbestampfung ein fest haftender Schlackepelz auf-



4 Prozessgebäude der Pyrolyse-Pilotanlage am KIT

getragen, der das Material vor Abtrag und den Reaktor vor Korrosion schützt. Die schmelzflüssig ablaufende Schlacke wird über eine Wasserquenche mit anschließender Schlackeschleuse ausgetragen. Neben der guten Verträglichkeit mit aschereichen Brennstoffen wird durch den Kühlschirm eine hohe Lebensdauer des Reaktors und im Hinblick auf einen sicheren Betrieb die Möglichkeit eines schnellen An- und Abfahrens erreicht. Das Rohsynthesegas wird von Partikeln, CO_2 , HCL und von Spurenstoffen befreit, die in der nachfolgenden Synthese stören. Das KIT setzt hier auf eine alternative Heißgasreinigung, die gegenüber den konventionellen, großtechnisch eingesetzten Verfahren eine bessere Energieeffizienz und geringere Investitionskosten vor allem bei kleineren Anlagengrößen verspricht. Hintergrund dabei ist, dass die Größenordnung etwa einer Mineralölraffinerie mit einer Produktionskapazität von 10 Millionen Tonnen pro Jahr mit Biomasse als Rohstoff nicht zu erreichen ist, sondern etwa um einen Faktor 10 niedriger liegt und damit a priori weniger wirtschaftlich wäre. Um diesen Skaleneffekt auszugleichen, hilft eine effizientere Technologie.

Die auf 80 bar ausgelegte Gasreinigung entnimmt einen Teilstrom von $700 \text{ Nm}^3/\text{h}$

(2 MW_{th}) und umfasst die Abscheidung von Partikeln mit keramischen Filterkerzen, die Entfernung von Sauerstoffkomponenten und Alkalien durch mineralische Sorbentien sowie die katalytische Konversion von NH_3 , HCN und organischen Komponenten in einer abschließenden Katalysatorstufe auf einem durchgehenden Temperaturniveau von zunächst $500 \text{ }^\circ\text{C}$, das später zur Optimierung des Wärmehaushalts des Prozesses variiert werden kann. In der Synthesestufe wird das vorgereinigte Synthesegas in einer konventionellen Lösemittelwäsche von CO_2 befreit und dann in einer einstufigen Synthese direkt zu DME umgewandelt. Bei den Vorarbeiten zu dem Verfahren hat sich gezeigt, dass eine Anpassung des Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnisses (etwa Eins bei Biomasse als Einsatzstoff, für die Methanol-Synthese müsste es auf 2 eingestellt werden) über eine separate Wasser-gasshift-Reaktion nicht erforderlich ist ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$). Im nächsten Schritt erfolgt eine Zeolith-katalysierte Dehydratisierung des DME unter Oligomerisierung und Isomerisierung der gebildeten Kohlenwasserstoffe. Während die Kraftstoffsynthese praktisch quantitativ verläuft, wird in der DME-Stufe nur etwa die Hälfte des Synthesegases umgesetzt, das im Kreislauf wieder in die DME-Synthese zurück gefahren wird.

AUSBAU DER ANLAGEN

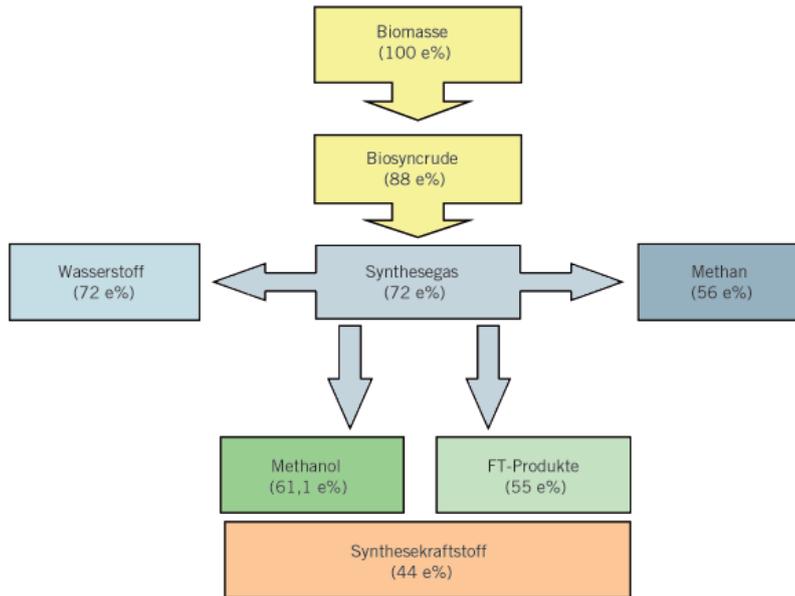
Die Pilotanlage des KIT wird den Prozessstufen entsprechend in mehreren Ausbaustufen errichtet. Beginnend in 2005 wurde zunächst die Pilotanlage zur Schnellpyrolyse aufgebaut und 2008 in Betrieb genommen, 4. Im gleichen Jahr wurde die Vergasungsstufe begonnen, die sich derzeit im Aufbau befindet. Beide Anlagen werden in Kooperation mit der Firma Lurgi, Frankfurt, errichtet und betrieben. 2009 wurde die Planung der Stufen zur Gasreinigung (MUT Advanced Heating, Jena) und Synthese (Chemieanlagenbau Chemnitz CAC, Chemnitz) aufge-

nommen. Der Anlagenbau erfolgt parallel zur Vergasungsstufe, so dass eine gleichzeitige Fertigstellung aller in der Errichtung befindlichen Anlagen Ende 2011 vorgesehen ist. Das Vorhaben zur Errichtung der Pilotanlage wird vom BMELV und seinem Projektträger FNR, Gülzow, gefördert.

In 5 sind einige Daten zu der Pilotanlage des KIT zusammen gestellt. Dabei ist zu beachten, dass die Durchsätze und Ausbeuten nicht relevant im Hinblick auf die Realisierung des Verfahrens im kommerziellen Maßstab sind. Dabei ist zu erwarten, dass zirka 40 % der ursprünglich in der Biomasse enthaltenen Energie im Kraftstoff wieder zu finden sind, 6. Je nach Verfahren entstehen weitere Produkte wie Flüssiggas oder Chemikalien. Wesentlich ist, dass Wärme und Strom als Nebenprodukte entstehen, mit denen ein Großteil des Prozessenergiebedarfs gedeckt werden kann. Hieraus resultiert das hohe CO_2 -Reduktionspotenzial von BTL-Kraftstoffen. 7 zeigt aber auch, dass die Erzeugung von reinen Kohlenwasserstoffen aus Biomasse zu niedrigen Energieeffizienzen führt (bezogen auf den Energiegehalt der Produkte im Vergleich zum Ausgangsstoff). Wasserstoff konserviert den höchsten Energieanteil, während die Weiterverarbeitung des Synthesegases durch exotherme Reaktionen zu einer Minderung führt. Weiter enthält Biomasse mit einer gemittelten Summenformel von $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$ einen hohen Sauerstoffanteil gegenüber fossilen Rohstoffen. Bei der Herstellung reiner Kohlenwasserstoffe wird der Sauerstoff in Form von Wasser und Kohlendioxid abgespalten. Dies bedeutet eine Wasserstoffsenke innerhalb des Prozesses sowie eine Verringerung der Kohlenstoffeffizienz, die im Hinblick auf die Nutzung des Kohlenstoffs aber unerwünscht ist. Günstiger für die Energie- und Kohlenstoffeffizienz ist die Herstellung von sauerstoffhaltigen Produkten, die es erlauben, einen Großteil des in der Biomasse enthaltenen Sauerstoffs im Produkt zu erhalten. Insofern bietet sich Biomasse kurzfristig insbesondere für die

	STUFE 1	STUFE 2	STUFE 3	STUFE 4	STUFE 5
PROZESS	Schnellpyrolyse	Flugstromvergasung	Gasreinigung	DME-Synthese	Benzin-Synthese
DRUCK [BAR]	–	80	80	55	50
TEMPERATUR [°C]	500	> 1200	500	250	300
DURCHSATZ	500 kg/h Biomasse (2 MW_{th})	1000 kg Biosyncrude (5 MW_{th})	700 Nm^3 (2 MW_{th})	50 kg/h	30 kg/h
PRODUKT	Biosyncrude	Rohsynthesegas	Reinsynthesegas	DME	Benzin

5 Kenndaten der Bioliq-Pilotanlage



Bereitstellung von synthetischen Oxygenaten (Klopffestigkeitsverbesserer) an, die in Blends mit Mineralölkraftstoffen sinnvoll Verwendung finden. Sauerstoffhaltige Reinkraftstoffe sind auch eine längerfristige Option, die keinerlei Einschränkung oder Nachteile im Fahrbetrieb und hinsichtlich des Verbrennungs- und Emissionsverhaltens bedeutet. Die geringere Energiedichte gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen führt bei gleichem Tankvolumen allerdings zu einer verringerten Reichweite. Aber auch synthetische Kohlenwasserstoffe können als hochwertige Kraftstoffe sinnvoll eingesetzt werden, wenn es gelingt, Qualitäten zu erzeugen, die den Anforderungen an neue motorische Verbrennungskonzepte genügen. Hierauf zielen die derzeitigen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten des KIT in der chemischen Katalyse, deren erfolgreiche Entwicklungskonzepte dann auch in der Bioliq-Pilotanlage erprobt und umgesetzt werden sollen.

6 Energieeffizienzen unterschiedlicher synthetischer Produkte aus Biomasse

Kontakt:

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
 Institut für Katalyseforschung und -technologie
 Hermann-von-Helmholtz-Platz 1
 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

bioliq® Projektleitung:
 Dr. Nicolaus Dahmen
 E-Mail: nicolaus.dahmen@kit.edu
 Tel: 0721 608-22596

bioliq® Marketing & PR:
 Christina Ceccarelli
 E-Mail: christina.ceccarelli@kit.edu
 Tel: 0721 608-22614



Gefördert durch:



Bundesministerium für
 Ernährung, Landwirtschaft
 und Verbraucherschutz



Investition in die Zukunft

gefördert durch die Europäische Union
 Europäischer Fonds für regionale Entwicklung
 und das Land Baden-Württemberg