

Das Karlsruher Verfahren bioliq®

Synthesekraftstoffe aus Biomasse

NICOLAUS DAHMEN | ECKHARD DINJUS | EDMUND HENRICH

Biokraftstoffe könnten schon kurzfristig einen Teil der fossilen Energieträger ersetzen. Hierfür muss aber weit verteilter Rohstoff einer großtechnischen, industriellen Nutzung für Kraftstoffe und Chemierohstoffe zugänglich gemacht werden. Das zweistufige Vergasungskonzept bioliq bietet eine Lösung.



Ein noch größeres CO₂-Reduktionspotenzial weisen die vollsynthetischen Biokraftstoffe der zweiten Generation auf, auch BTL-Kraftstoffe genannt (Biomass-To-Liquids). Sie lassen sich aus einer breiten Palette an möglichen Einsatzstoffen und unter Verwendung ganzer Pflanzen herstellen. Dies können land- und forstwirtschaftliche Reststoffe wie Stroh, Waldrestholz, aber auch alle anderen trockenen Biomassen, auch aus Energiepflanzen, sein. BTL-Kraftstoffe haben den Vorteil, dass sie reiner und umweltverträglicher als erdölstämmige Kraftstoffe sind. Außerdem lassen sie sich auf spezifische Anforderungen, beispielsweise seitens der Automobilhersteller und der strenger werdenden Abgasnormen, hin anpassen. Mit der heute vorhandenen Verteilungsinfrastruktur sind sie direkt nutzbar, erfordern keine neue Antriebstechnik und erlauben den gleichen Aktionsradius wie erdölstämmige Kraftstoffe.

Fossile Energieträger sind die Basis der heutigen Energieversorgung. Auch wenn die Prognosen über den Zeitraum ihrer vollständigen Ausbeutung deutlich voneinander abweichen, so ist an ihrer langfristigen Verknappung nicht zu zweifeln. Wie die aktuelle Entwicklung der Weltmarktpreise für Erdöl oder Gas zeigen, bewirken mitunter bereits kleine Ursachen im globalen Maßstab gravierende Preiserhöhungen mit entsprechenden Folgen für die Weltwirtschaft. Die konsequente Nutzung erneuerbarer Energieträger reduziert diese Unsicherheiten und leistet darüber hinaus einen Beitrag zur Reduktion der CO₂-Emissionen.

Während sich Wasserkraft, Geothermie, Solarenergie und Windkraft primär zur Erzeugung von Strom und Wärme eignen, kommt Biomasse als einzigem erneuerbaren Kohlenstoffträger eine besondere Bedeutung zur Herstellung von Kraft- und Brennstoffen sowie organischen Grundstoffen zu. Biomasse jeglicher Art muss deshalb effizient genutzt werden.

Biokraftstoffe könnten schon kurzfristig einen Teil der fossilen Energieträger ersetzen und somit auch einen Beitrag zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes leisten. Die genannten Aspekte zusammen mit bereits vorhandenen Vorgaben tragen dazu bei, dass die Suche nach Lösungen politisch und wirtschaftlich neue Impulse erhält. So fordert beispielsweise die EU in der Biokraftstoff-Richtlinie, den derzeitigen Anteil von Biokraftstoffen am Gesamtverbrauch von 2 % im Jahr 2005 auf 5,75 % im Jahr 2010 zu erhöhen. Die Zielvorgabe von 2005 konnte mit den Biokraftstoffen der ersten Generation, Biodiesel, Pflanzenöl und Bioethanol, sogar überschritten werden. Deren Rohstoffe, Pflanzenöl, Zucker oder Stärke, werden aus Raps, Weizen oder Zuckerrüben gewonnen.

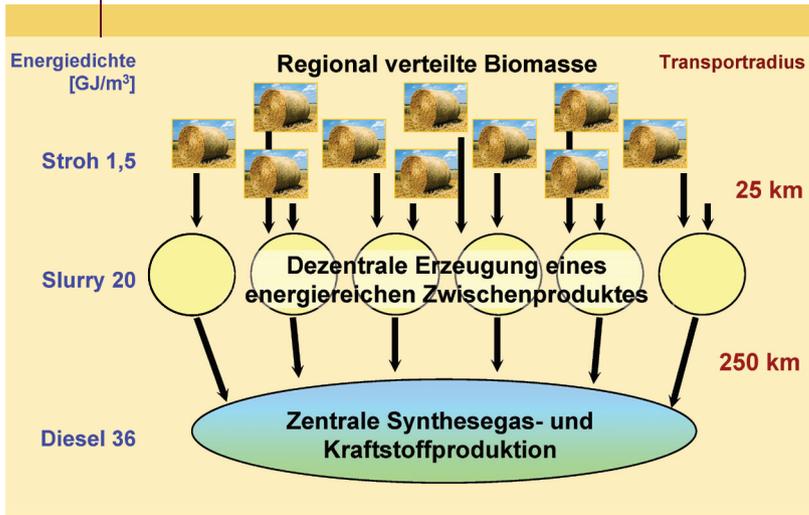
Hürden bei der Nutzung von Biomasse

Im Vergleich zum Einsatz fossiler Energieträger ist die Synthesegaserzeugung aus Biomasse komplexer und aufwändiger. Dabei ergeben sich für eine großtechnische Nutzung eine Reihe von Problemstellungen.

So fällt Biomasse regional verteilt an und muss deshalb großflächig eingesammelt und mitunter über weite Wege transportiert werden. Insbesondere weniger wertvolle Biomasse wie Stroh oder Waldrestholz weist eine niedrige volumetrische Energiedichte auf (Ballenstroh etwa 2 GJ/m³ im Vergleich zu 36 GJ/m³ von Dieselkraftstoff). Hier stellt sich die Frage nach wirtschaftlich vertretbaren Transportstrecken.

Zudem existiert eine große Vielfalt einsetzbarer Biomassen. Es ist zu gewährleisten, dass die eingesetzten Verfahren eine möglichst große Bandbreite von Einsatzstoffen verarbeiten können. Biomassen sind überdies heterogene Festbrennstoffe mit teilweise unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung; Festbrennstoffe erfordern prinzipiell einen größeren verfahrenstechnischen Aufwand.

ABB. 1 KONZEPT

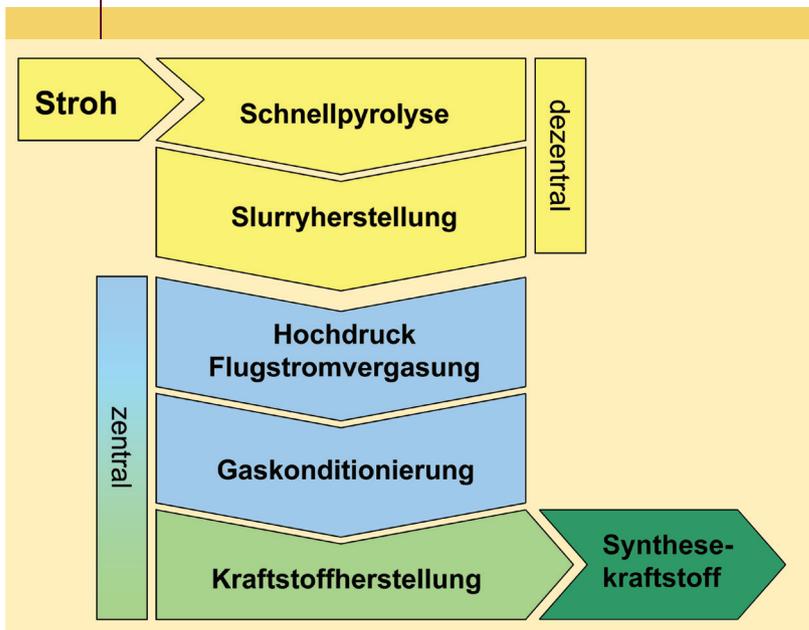


Das dezentral-zentral einsetzbare Bioslurry-Vergasungskonzept sieht die Erzeugung eines energiereichen, wirtschaftlich über größere Strecken transportierbaren Zwischenproduktes vor, das in großen Anlagen zu Synthesegas und -kraftstoff umgewandelt wird.

Die Anlehnung an bereits bekannte, etwa bei der Verarbeitung fossiler Rohstoffe bewährte Technologien hilft, Entwicklungszeiten zu verkürzen und Risiken zu mindern. Insbesondere die hohen Aschegehalte vieler Biomassen verursachen bei thermochemischen Prozessen Probleme, beispielsweise durch Korrosion oder Verklebungen und Verstopfungen. Unter dem Aschegehalt versteht man den Anteil von Salz- und Mineralstoffen.

Die Kraftstoffsynthesen erfordern ein teerfreies, methanarmes Synthesegas bei hohen Drücken von 30 bis 80 bar

ABB. 2 VERFAHRENSSCHRITTE



Die Verfahrensschritte des bioliq®-Verfahrens.

und eine aufwändige Reinigung von Spurenstoffen, die als Katalysatorgifte wirken. Auf der anderen Seite erleichtert oder ermöglicht dies erst die Einhaltung strengerer Abgasnormen beim Einsatz des Kraftstoffs.

Biomasse mit ihrer durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung $C_6H_9O_4$ führt bei einer Vergasung zu einem für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen ungenügenden C/H-Verhältnis um Eins. Dies erfordert einen zusätzlichen Arbeitsschritt, die Wassergas-Shift-Reaktion, bei der durch Zugabe von Wasser ein Teil des CO in Wasserstoff und CO_2 umgewandelt wird. Dies führt zu einer schlechten Kohlenstoffeffizienz. Langfristig ist es sinnvoll, den zusätzlichen Wasserstoffbedarf aus anderen regenerativen Energiequellen zu decken.

Die Biomasse wird der Biosphäre entnommen, was langfristig ökologisch verträglich geschehen muss. Darüber hinaus hat die Nutzung von Biomasse auch sozioökonomische Aspekte, da die Acker-, Grünland- und Forstwirtschaft in ihrer neuen Rolle als Lieferant oder Verarbeiter von Energie-Rohstoffen neue Logistik-, Einkommens- und Arbeitsstrukturen aufbauen muss.

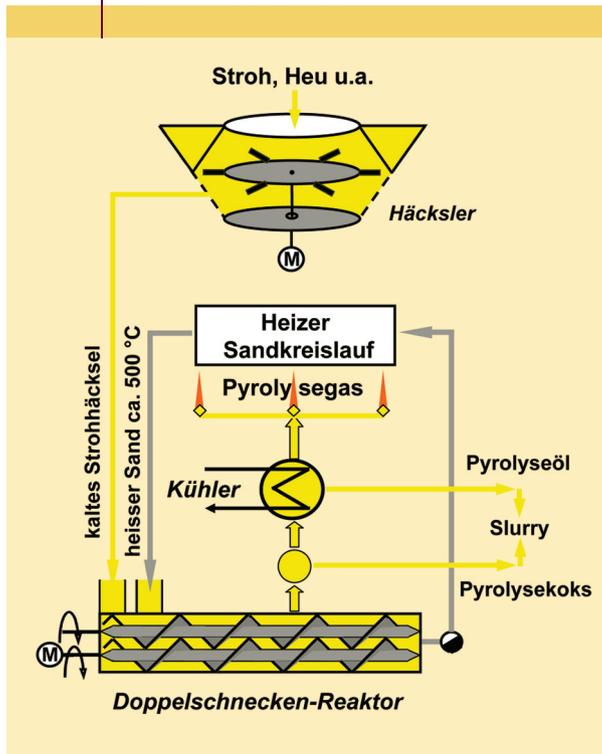
Das Karlsruher bioliq®-Verfahren

Am Forschungszentrum Karlsruher haben wir ein Biomass-to-Liquid-Verfahren entwickelt, um diese logistischen und technischen Hürden zu überwinden. Der Schwerpunkt liegt auf der Nutzung von relativ preisgünstiger, bisher weitgehend ungenutzter Restbiomasse. Der Karlsruher Synthesekraftstoff wird nach einem mehrstufigen Verfahren, dem bioliq®-Prozess hergestellt [4, 5] (Abbildung 1 und 2).

1. *Schnellpyrolyse*: In einem ersten Schritt wird aus der dezentral anfallenden Biomasse durch Schnellpyrolyse Pyrolyseöl und -koks erzeugt (siehe „Pyrolyse“, S. 62). Die lufttrockene Biomasse wird zerkleinert und zur Schnellpyrolyse bei Umgebungsdruck unter Luftausschluss in einem Doppelschnecken-Mischreaktor mit heißem Sand als Wärmeträger gemischt (Abbildung 3). Die Aufheizung, die eigentliche pyrolytische Umsetzung der Biomassepartikel bei rund $500\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Kondensation der Pyrolysedämpfe erfolgen innerhalb von Sekunden [6]. Dabei entsteht je nach Betriebsbedingungen und abhängig von der eingesetzten Biomasse zu 40-70 % ein organisches Kondensat (Pyrolyseöl) und zu 15-40 % Pyrolysekoks. Den Rest bildet ein nicht kondensierbares Pyrolysegas, dessen Verbrennungswärme zum Aufheizen des Sandes oder zur Trocknung und Vorheizung der Edukte verwendet werden kann. Der hier eingesetzte Mischreaktor wurde vor etwa 40 Jahren industriell als „Sand-Cracker“ zur Schnellpyrolyse verschiedener Raffinerieprodukte entwickelt [7].

2. *Slurryherstellung*: Der spröde und hoch poröse Pyrolysekoks wird mit dem Pyrolyseöl zu einer Suspension, dem Bioslurry, vermischt (Abbildung 4). Hierbei ist die Größenverteilung der Kokspartikel wichtig. Nur bei genügend kleiner Größe entsteht eine langzeitstabile Mischung, die in der dann folgenden Vergasung auch schnell umgesetzt werden kann. Die Energiedichte dieses Slurrys ist bezogen

ABB. 3 SCHNELLPYROLYSE



Schema der Schnellpyrolyse mit Doppelschnecken-Mischreaktor zur Erzeugung von Pyrolyseöl und -koks, den Vorstufen des Bioslurrys.

auf das Volumen über eine Größenordnung höher als der von trockenem Stroh und deshalb für Transporte von Vorteil. Die Schnellpyrolyse ist an dieser Stelle notwendig, um das für eine Bioslurryherstellung ideale Mischverhältnis von Pyrolysekondensaten zu Pyrolysekoks zu erhalten. Dies ist für eine vollständige Nutzung beider Komponenten nötig [8, 9].

3. Flugstromvergasung: Der Bioslurry wird in einem Flugstromvergaser mit heißem Sauerstoff zerstäubt und bei über 1200 °C zu einem teerfreien und methanarmen Rohsynthesegas umgesetzt [10-12]. Als Flugstromvergaser dient eine Apparatur, wie sie für die Vergasung der mitteldeutschen Salzbraunkohle entwickelt wurde. Sie eignet sich besonders für aschereiche Biomasse [13]. Möglich wird dies durch einen Kühlschild, an dem die Asche als flüssige Schlacke niederschlägt und aus dem Reaktor abläuft (Abbildung 5).

Die Eignung dieses Vergasertyps wurde in bisher vier Versuchskampagnen mit unterschiedlichen Bioslurrys und Betriebsparametern an dem 3-5 MW Pilotvergaser bei der Firma Future Energy, Freiberg, nachgewiesen. Dabei wurden Bioslurrys mit bis zu 33 Gew.% Koks eingesetzt, aus denen ein praktisch teerfreies, methanarmes (< 0,1 Vol.%) Synthesegas erzeugt wurde. Es besteht aus 43-50 Vol.% Kohlenmonoxid, 20-30 Vol.% Wasserstoff und 15-18 Vol.% CO₂. Die Vergasung erfolgt unter Drücken, die von der nachfolgenden Synthese bestimmt werden. Hierdurch vermeidet

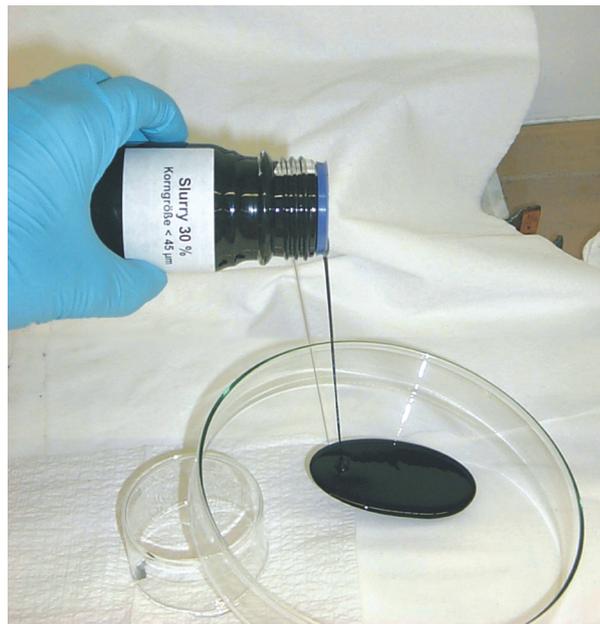


Abb. 4 Aus den Produkten der Biomasse-Pyrolyse wird ein energiereiches, fließfähiges Zwischenprodukt, der Bio-slurry erzeugt.

man eine aufwändige Kompression des Synthesegases. So erfordern Fischer-Tropsch-Synthesen Drücke bis zu 30 bar, die Methanol- oder Dimethylethersynthese solche bis zu 80 bar.

4. Gasreinigung und -konditionierung: Vor seiner Verwendung in einer chemischen Synthese muss das Rohsynthesegas den jeweiligen Anforderungen entsprechend von Partikeln, Alkalisalzen, H₂S, COS, CS₂, HCl, NH₃ und HCN gereinigt werden. Damit verhindert man eine Vergiftung der in der nachfolgenden Synthese eingesetzten Katalysatoren.

5. Synthese: Die Umwandlung von Synthesegas in Kraftstoffe im großen Maßstab ist Stand der Technik. So erzeugt beispielsweise die Firma Sasol über die Fischer-Tropsch-Synthese aus Steinkohle jährlich mehr als sechs Millionen Tonnen Kraftstoff [2]. Auf diese Weise können aus etwa sieben Tonnen lufttrockenem Stroh eine Tonne Synthesekraftstoff hergestellt werden. Dabei verbleiben knapp 50 % der ursprünglich in der Biomasse enthaltenen Energie im flüssigen Produkt. Als Nebenprodukte entstehen Wärme und Strom, mit denen sich der Energiebedarf des Gesamtprozesses vollständig decken lässt.

Auch die Methanolerzeugung ist in der Größenordnung vieler Millionen Tonnen pro Jahr ein eingeführtes Verfahren. Methanol ist einerseits eine Zwischenstufe für einen Methanol-to-Gasoline-Prozess [3]. Es ist aber auch direkt in der Kraftstoffwirtschaft einsetzbar. So findet es Verwendung bei der Synthese des Antiklopfmittels MTBE (Methyl-tert.-Butylether), zur Herstellung von Rapsmethylester und Biodiesel durch Veresterung von Rapsöl sowie als Direktkraftstoff beim Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen.

PYROLYSE

Unter Pyrolyse (von griechisch: *pyr*, Feuer, und *lysis*, Auflösung) versteht man die thermische Spaltung chemischer Verbindungen unter Sauerstoffausschluss. Dabei entstehen abhängig von der Temperatur und der Behandlungszeit Koks, flüssiges Kondensat (Pyrolyseöl) und ein brennbares Gas.

Bei der Schnellpyrolyse wird eine hohe Flüssigkeitsausbeute erzielt. Dazu sind durch kurze Reaktionszeiten von einigen Sekunden notwendig. Diese werden durch Verwendung eines Wärmeträgers wie heißem Sand, der in speziellen Reaktoren intensiv mit dem Pyrolysegut vermischt wird, erreicht.

Stand der Entwicklung

Die bisherigen Arbeiten in Karlsruhe zeigen, dass auch hoch mit Koks beladene Bioslurrys aus Biomasse-Pyrolyseprodukten mit reinem Sauerstoff in einem Flugstromvergaser bei hohen Drucken sicher und vollständig zu einem teerfreien Synthesegas umgesetzt werden können. Das Verfahren ist praktisch für alle Stoffe geeignet, die bei einer Schnellpyrolyse ein ausreichend stabiles Kondensat für die Suspension des Koksulvers liefern.

Nachdem die prinzipielle technische Machbarkeit des Prozesses durch Versuche an eigenen und industriellen Versuchsanlagen zur Pyrolyse und Vergasung abgesichert ist, wird jetzt das Gesamtverfahren mit Nachdruck weiter ent-

wickelt. Dazu errichten wir derzeit im Rahmen eines Fördervorhabens unter Industriebeteiligung im Forschungszentrum eine Pilotanlage mit einem Biomassedurchsatz von 500 kg/h. Sie dient der Demonstration und Weiterentwicklung des Prozesses, dem Nachweis der Praktikabilität der eingesetzten Verfahren, der Vorbereitung der weiteren Maßstabsvergrößerung in eine kommerziell relevante Größenordnung und der Erstellung einer verlässlichen Kostenschätzung. Der erste von drei Bauabschnitten, der die Biomassezerkleinerung, die Schnellpyrolyse und die kontinuierliche Bioslurrymischung umfasst, wurde 2005 bewilligt und begonnen. Die Pyrolyseanlage wird zusammen mit der Lurgi AG, Frankfurt, ab 2007 betrieben. Dann beginnt auch der Aufbau des Gaserzeugers und die Kraftstoffsynthese.

Kosten und Potenzial

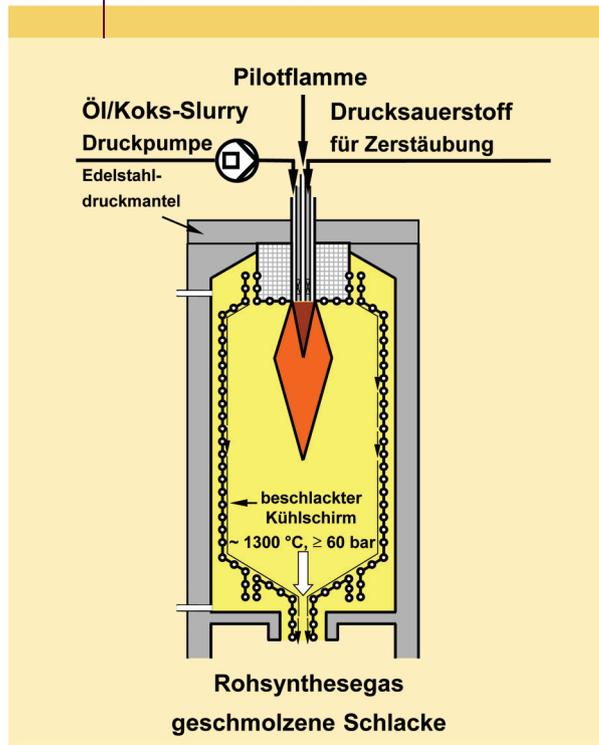
Das Karlsruher Biomass-to-Liquid-Verfahren wird insbesondere den Anforderungen des räumlich verteilten Biomasse-Aufkommens in der Landwirtschaft gerecht: Die Schnellpyrolyse und Bioslurryherstellung geschieht in einer größeren Zahl dezentral aufgestellter Anlagen. Sie übernehmen die für den Transport entscheidende Energiedichtung. Die Vergasung sowie die nachfolgende Gaskonditionierung und Synthese geschieht dann zentral in einer wirtschaftlich sinnvollen Großanlage, die per Bahn- oder Straßentransport mit dem Bioslurry versorgt wird.

In einem möglichen Szenario könnte aus etwa 40 Schnellpyrolyseanlagen mit einer Kapazität von je 200 tausend Tonnen pro Jahr Bioslurry für die Verarbeitung in einer zentralen Gaserzeugung und Kraftstoffherstellung mit einer Kapazität von einer Million Tonnen Kraftstoff hergestellt werden. Dann ergeben sich mit einem Preis von 70 Euro pro Tonne für das lufttrockene Einsatzgut Herstellungskosten von unter einem Euro je Kilogramm Kraftstoff. Durch Integration des Vergasers in einen Anlagenverbund der chemischen Industrie kann auch die Diversifikation der nutzbaren Produkte verbreitert werden. Neben der Option auf die langfristig notwendige Nutzung von Biomasse als Kohlenstoffquelle lassen sich so schon in absehbarer Zeit wirtschaftliche Verfahren realisieren.

Der Fokus bei der Verfahrensentwicklung liegt derzeit auf bisher wenig genutzter, minderwertiger Biomasse, wie überschüssigem Getreidestroh, Pflegeheu oder Restholz. Die Nutzung von Vollholz wird langfristig nicht als tragende Lösung angesehen. Auch wenn mit diesem weniger problematischen Einsatzstoff eine technische Umsetzung möglicherweise früher erreicht werden kann, ist aber ein steigender Verbrauch als Bauholz, für die Celluloseherstellung und als Einsatzstoff für dezentrale und häusliche Kraft- und Wärmeerzeugung zu erwarten.

Sinnvoller erscheint die Nutzung von Ganzpflanzen, etwa von Getreide oder speziell angebauten Energiepflanzen. Die systemanalytische Begleitforschung [1, 14] lässt allein durch die Nutzung von Waldrestholz und Überschussstroh mit zusammen etwa 30 Millionen Tonnen Trockensubstanz die Produktion von etwa 5 Millionen Synthesekraftstoff er-

ABB. 5 FLUGSTROMVERGASER



Schema des Hochdruck-Flugstromvergaseres, in dem der Bioslurry mit reinem Sauerstoff bei Temperaturen über 1200 °C zu Synthesegas umgesetzt wird.

warten. Dies entspricht rund 10 % des derzeitigen Verbrauchs an Otto- und Dieselmotorkraftstoff in Deutschland [15].

Nach Schätzungen der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, FNR, ist bis zum Jahr 2015 ein Anteil biogener Kraftstoffe von 25 % am Gesamtbedarf möglich. Kombiniert mit anderen biochemischen und physikalisch-chemischen Prozessen könnte eine noch höherwertige Nutzung von Biomasse im Sinne einer Biomasse-Raffinerie erreicht werden. Ähnlich den heutigen Mineralölraffinerien würde dann aus einem breiten Rohstoffspektrum unter Nutzung von Synergien wirtschaftlich eine Vielzahl von chemischen Grundprodukten und Feinchemikalien erzeugt werden, die eine deutliche Reduzierung des Verbrauchs fossiler Einsatzstoffe in der chemischen Industrie zur Folge hätte.

Danksagung

Für die Unterstützung und Förderung der Arbeiten danken wir dem Ministerium für Ernährung und ländlichen Raum Baden-Württemberg, MLR, dem Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, BMELV, der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, FNR, und der Europäischen Kommission durch Förderung des EU-Projekts Renew.

Literatur

- [1] L. Leible et al., FZK-Nachrichten **2004**, 36, 206.
- [2] R. L. Espinoza et al., Applied Catalysis A: General **1999**, 186, 13 und 41.
- [3] W. Liebner, M. Wagner, Erdöl Erdgas Kohle **2004**, 120, 323.
- [4] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier, DGGMK-Tagungsbericht **2002-2**, 95.
- [5] E. Henrich, E. Dinjus, Schriftenreihe "Nachwachsende Rohstoffe" **2004**, 24, 298.
- [6] C. Kornmayer et al., DGGMK Tagungsbericht **2006-2**, 185.
- [7] R.W. Rammler; Oil & Gas Journal, **1981**, Nov.9, 291.
- [8] K. Raffelt, E. Henrich, J. Steinhardt; DGGMK-Tagungsbericht **2004-1**, 333.
- [9] K. Raffelt et al., DGGMK Tagungsbericht **2006-2**, 121.
- [10] E. Henrich, E. Dinjus, D. Meier, DGGMK-Tagungsbericht **2004-1**, 105.
- [11] M. Schingnitz, D. Volkmann; DGGMK-Tagungsbericht **2004-1**, 29
- [12] M. Schingnitz; Chemie-Ingenieur-Technik **2002**, 74, 976.
- [13] M. Schingnitz et al., Fuel Processing Technology **1987**, 16, 289.
- [14] L. Leible et al., DGGMK Tagungsbericht **2006-2**, 23.
- [15] S. Lange, R. Reimert, L. Leible, DGGMK Tagungsbericht **2006-2**, 107.

Zusammenfassung

Synthesekraftstoffe aus Biomasse können einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigen Energieversorgung leisten. Das Karlsruher BTL-Konzept bioliq® will die dezentrale Erzeugung mit einer zentralen Verarbeitung im industriellen Maßstab in Einklang bringen. Dazu werden thermochemische Verfahren eingesetzt: die Schnellpyrolyse zur Erzeugung eines leicht transportierbaren, energiereichen Zwischenprodukts, die Flugstromvergasung zur Erzeugung von Synthesegas und dessen Weiterverarbeitung zu den gewünschten Kraftstoffen. Das bioliq-Verfahren wurde 2006 von der UN-Organisation UNIDO mit dem BlueSky-Award ausgezeichnet.

Die Autoren



Nicolaus Dahmen studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum, promovierte 1992 und wechselte im gleichen Jahr an das Forschungszentrum Karlsruhe. Dort befasst er sich heute mit der thermochemischen Umwandlung von Biomasse zu Wasserstoff und Synthesegas. Als Projektleiter ist er dort für die Errichtung der bioliq®-Pilotanlage verantwortlich.



Eckhard Dinjus begann 1963 das Chemiestudium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena und schloss dort 1973 mit der Promotion ab. In 1989 erfolgte die Habilitation, nach der er Leiter der Forschungsgruppe „CO₂-Chemie“ bei der Max-Planck-Gesellschaft war. Seit 1996 ist er Leiter des Instituts für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe und hat den gleichnamigen Lehrstuhl an der Universität Heidelberg inne.



Edmund Henrich absolvierte sein Chemiestudium an den Universitäten Mainz und Heidelberg. Dort erfolgten 1971 Promotion und 1993 Habilitation auf dem Gebiet der Radiochemie. Seit 1974 ist er am Forschungszentrum Karlsruhe und dort heute als Abteilungsleiter am Institut für Technische Chemie mit den F+E-Arbeiten zum Karlsruher BTL-Verfahren befasst. Seit 2005 ist er apl. Professor an der Universität Heidelberg.

Anschrift

Dr. Nicolaus Dahmen, Dr. Eckhardt Dinjus, Dr. Edmund Henrich, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe. Nicolaus.Dahmen@itc-cpv.fzk.de