

Studie und Bewertung zum Thema

**Direktverflüssigung von Biomasse –
Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen
114-50-10-0337/05-B**

durch

Prof. Dr. Frank Behrendt

unter Mitwirkung von

**Dipl.-Ing. York Neubauer, Dr. Karen Schulz-Tönnies,
Dipl.-Ing. Birgit Wilmes und Dipl.-Ing. Nico Zobel**

**Technische Universität Berlin
Institut für Energietechnik
Fachgebiet Energieverfahrenstechnik und
Umwandlungstechniken regenerativer Energien**

für die

Bundesanstalt für Landwirtschaft und Ernährung

Berlin, 08. Juni 2006

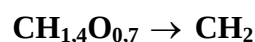


ZUSAMMENFASSUNG

Die Begrenztheit der Reserven fossiler Primärenergieträger - und damit der daraus hergestellten flüssigen Sekundärenergieträger besonders für mobile Anwendungen - ist eine entscheidende Triebfeder für die Suche nach möglichen Alternativen. Zwei grundsätzliche Strategien für eine zumindest teilweise Substitution sind denkbar. Zum einen besteht die Möglichkeit zur Nutzung von Pflanzenteilen (z. B. Rapssamen für die Herstellung von Bio-Diesel oder Getreidekörnern für Bio-Ethanol), zum anderen gibt es die langfristig wohl sinnvollere Variante der Nutzung ganzer Pflanzen. Hierbei sind zu unterscheiden der zweistufige Prozess einer Vergasung zu Synthese-Gas (CO/H₂) mit anschließender Fischer-Tropsch- oder Methanol-Synthese zur Gewinnung flüssiger Kohlenwasserwasserstoffe und die so genannte Direktverflüssigung von Biomasse, die zumindest prinzipiell in einem Einschnitt-Verfahren ohne den Umweg über Synthese-Gas zu solchen Kraftstoffen führen soll. Die Bewertung dieses letztgenannten Verfahrens ist Gegenstand dieser Studie.

Ausgehend von einer Zusammenstellung der historischen Arbeiten zur Direktverflüssigung von Kohle und Biomasse werden in der vorliegenden Studie kurz theoretisch denkbare Reaktionspfade beschrieben. Einen breiten Raum nimmt eine Übersicht zu den in der Literatur beschriebenen experimentellen Untersuchungen zahlreicher Teilaspekte der Direktverflüssigung von Biomasse ein. Es schließt sich eine Übersicht zu den in Deutschland derzeit bekannten Verfahren zur Direktverflüssigung an. Obwohl die Flash-Pyrolyse streng genommen nicht zu den Direktverflüssigungs-Verfahren dieser Studie gehört, werden die zugehörigen Verfahren auch vorgestellt. Basierend auf diesen Unterlagen wird eine Handlungsempfehlung formuliert. Der Studie beigelegt ist ein umfangreiches Literaturverzeichnis.

Direktverflüssigung von Biomasse zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe geht methodisch auf ein fast hundert Jahre altes und gut bekanntes Verfahren zur Verflüssigung von Kohle unter erhöhtem Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre zurück. Die unverzichtbare Rolle des Wasserstoffs wird klar, wenn man die Überführung von Biomasse in flüssige Kohlenwasserstoffe chemisch betrachtet. Getrocknetes Holz kann durch die Summenformel CH_{1,4}O_{0,7}, flüssiger Kraftstoff durch CH₂ beschrieben werden, so dass die chemische Basis und gleichzeitig technische Herausforderung des Prozesses durch die summarische Reaktionsgleichung



wiedergegeben wird. Die Anwesenheit von Wasserstoff dient somit formal einerseits der Anpassung des C/H-Verhältnisses des Holzes an das des flüssigen Kohlenwasserstoffs, andererseits dem Entfernen des Sauerstoffs als Wasser. Das eigentliche chemische Geschehen ist von erheblicher Komplexität, die durch solche Summenformeln nicht einmal ansatzweise wiedergegeben wird.

Schon während der ersten Ölkrise Mitte der 70er Jahre wurden verschiedene Ansätze zur Direktverflüssigung von Biomasse in umfangreichen Vergleichsstudien untersucht, aber letztendlich nicht weiter verfolgt. Dieses war nicht nur den, verglichen mit dem damaligen Ölpreis, zu hohen Verfahrenskosten geschuldet, sondern wurde letztendlich mit ungelösten verfahrenstechnischen Problemen begründet. Ein Kernpunkt der Kritik war das fehlende wissenschaftliche Verständnis des zugrunde liegenden Prozesses, das letztendlich zum Scheitern der früh gebauten großen Demonstrationsanlagen führte.

In der Zwischenzeit sind international zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, die zumindest Teilaspekte des Reaktionsgeschehens und ihre Abhängigkeit von Betriebsparametern erklären helfen. Einige der gegenwärtig verfolgten Ansätze zur Direktverflüssigung von Biomasse in Deutschland beziehen sich direkt auf die Arbeiten zur Kohleverflüssigung und verwenden auch ähnliche Reaktionsbedingungen. Andere Verfahrensanbieter glauben durch eine geeignete Wahl von Reaktionsbedingungen und/oder spezieller Katalysatoren den Prozess auch bei Normaldruck ohne Wasserstoff durchführen zu können.

Die Mehrheit der gegenwärtig in Deutschland betriebenen Verfahrensentwicklungen zur Direktverflüssigung von Biomasse treten in die Fußstapfen ihrer gescheiterten Vorgänger. Es werden

zum Teil abenteuerliche Annahmen zum Reaktionsgeschehen getroffen, die einer chemisch fundierten Überprüfung nicht standhalten. Die oben angegebene summarische Reaktionsgleichung wird z. T. unreflektiert als Grundlage der Verfahrensentwicklung übernommen. Ein weiteres Versäumnis bei den gegenwärtigen Verfahren in Deutschland ist die fehlende systematische wissenschaftliche Untersuchung der postulierten Verfahrensschritte sowie einer realistischen Produktanalyse im Hinblick auf eine vollständige Erfüllung der einschlägigen Kraftstoffnormen.

Eine weitere Gruppe von Verfahrensanbietern konzentriert sich auf die thermische Umwandlung von Altkunststoffen in flüssige Kohlenwasserstoffe. Diese Ansätze haben kein sehr hohes Innovationsniveau, bieten aber eine vergleichsweise hohe Realisierungswahrscheinlichkeit. Die Verfahrens- bzw. Produktkosten bedürfen aufgrund der Erfahrung mit solchen Ansätzen in der Vergangenheit einer sorgfältigen Betrachtung.

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG	I
1 ARBEITSGRUNDLAGEN.....	1
2 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	2
3 GRUNDLAGEN	4
3.1 HISTORISCHE VERFAHREN ZUR KOHLEVERFLÜSSIGUNG	4
3.1.1 <i>Bergius und Pier</i>	5
3.1.2 <i>Verflüssigung zur Zeit der Ölkrisen</i>	6
3.2 BIOMASSE	8
3.2.1 <i>Aufbau von Biomasse</i>	8
3.2.2 <i>Molekularer Aufbau der Zellwand</i>	10
3.2.3 <i>Chemische Zusammensetzung</i>	11
3.2.3.1 Cellulose.....	11
3.2.3.2 Hemicellulose (Polyosen).....	11
3.2.3.3 Lignin	12
3.3 ANFORDERUNGEN AN KRAFTSTOFFE	14
3.4 REAKTIONSBEDINGUNGEN, ABGRENZUNG ZU PYROLYSE & VERGASUNG	15
4 THEORETISCH DENKBARE REAKTIONSWEGE.....	16
5 EXPERIMENTELL ERMITTELTE REAKTIONSWEGE	18
5.1 ÜBERBLICK – ALLGEMEINE AUSSAGEN	18
5.1.1 <i>Hydrolyse im sauren Medium</i>	20
5.1.1.1 Reaktionspfade Cellulose	20
5.1.1.2 Reaktionspfade Hemicellulose	20
5.1.1.3 Reaktionspfade Lignin.....	20
5.1.2 <i>Hydrolyse im alkalischen Medium</i>	20
5.1.2.1 Reaktionspfade Cellulose / Hemicellulose	20
5.1.2.2 Reaktionspfade Lignin.....	20
5.1.3 <i>Organisches Medium</i>	21
5.1.4 <i>Upgrading</i>	21
5.2 UNTERSUCHUNGEN AN MODELLSUBSTANZEN	21
5.2.1 <i>Lignin</i>	21
5.2.2 <i>Cellulose / Glukose</i>	24
5.2.3 <i>Zusammenfassung – Untersuchung von Modellschubstanzen</i>	26
5.3 AUSBEUTE BEEINFLUSSENDE PARAMETER.....	27
5.3.1 <i>Einfluss eingesetzter Verfahrens- und Aufbereitungsschritte</i>	27
5.3.1.1 Definition der Ausbeute	27
5.3.1.2 Art des Reaktors	28
5.3.1.3 Druckmessung.....	28
5.3.1.4 Produktaufbereitung	29
5.3.1.5 Fazit zu den Verfahrens- und Aufbereitungsschritten	33
5.3.2 <i>Einfluss chemischer Parameter</i>	33
5.3.2.1 Zusammensetzung der Biomasse.....	33
5.3.2.2 Lösemittel.....	34
5.3.2.3 Katalysator	35
5.3.2.4 Atmosphäre	39
5.3.3 <i>Einfluss physikalischer Parameter</i>	40
5.3.3.1 Temperatur	40
5.3.3.2 Druck.....	41
5.3.3.3 Mischungsverhältnis Lösemittel : Biomasse	41
5.3.3.4 Homogenität der Mischung	42
5.3.3.5 Konzentration des Katalysators	42
5.3.3.6 Verweilzeit	43
5.3.4 <i>Zusammenfassung – Ausbeute beeinflussende Parameter</i>	44
5.4 ZUSAMMENSETZUNG DES PRODUKTÖLS	45
5.5 DAS BLTF-Projekt.....	45

6	DERZEITIGE VERFAHREN ZUR VERFLÜSSIGUNG	47
6.1	EINLEITUNG UND ÜBERBLICK	47
6.2	VERFAHREN IN DER EINZELBETRACHTUNG	51
6.2.1	<i>Flash-Pyrolyse</i>	51
6.2.1.1	Pneumatische Fluidisierung (Wirbelschichttechnologie)	53
6.2.1.2	Rotierender Reaktor	53
6.2.1.3	Das bioliq-Verfahren	53
6.2.1.4	Kontakt mit heisser Oberfläche (ablativer Reaktor, Vakuumreaktor)	54
6.3	HISTORISCHE VERFAHREN ZUR DIREKTVERFLÜSSIGUNG	56
6.3.1	<i>Pittsburgh Energy Research Center (PERC)</i>	56
6.3.2	<i>Lawrence Berkeley Laboratory (LBL)</i>	56
6.4	AKTUELLE VERFAHREN ZUR DIREKTVERFLÜSSIGUNG	57
6.4.1	<i>Hydrolytische Verfahren - HTU-Verfahren (Shell)</i>	57
6.4.2	<i>Direkte Katalytische Druckverflüssigung – BFH-Verfahren</i>	59
6.4.3	<i>Katalytische Drucklose Verölung (KDV-Verfahren)</i>	60
6.4.3.1	Variante nach Koch	60
6.4.3.2	Variante nach Willner	62
6.4.4	<i>Druckhydrierungs-Verfahren / DoS</i>	66
6.4.5	<i>Zusammenfassung – KDV- und DoS-Verfahren</i>	69
6.4.6	<i>Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen zu KDV- und DoS-Verfahren</i>	69
6.4.7	<i>B/M-Verfahren: Mueborit</i>	71
6.4.8	<i>Niedertemperaturkonvertierung (NTK) organischer Reststoffe</i>	73
6.4.9	<i>Ozmoenergy (AUS)/Envosmart (NL)</i>	77
6.4.10	<i>Kunststoff-Recycling-Technologie (Gossler)</i>	79
6.4.11	<i>Clyvia CL500, Depolymerisationsanlage</i>	79
6.5	ZUSAMMENFASSUNG - VERFAHRENSÜBERSICHT	83
7	HANDLUNGSEMPFEHLUNG	84
8	LITERATURVERZEICHNIS	86

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2-1: INKOHLUNGSDIAGRAMM	2
ABBILDUNG 3-1: ELEMENTARANALYSEN VON ROHSTOFFEN UND PRODUKTEN DER HYDRIERUNG BEZOGEN AUF 100 TEILE KOHLENSTOFF, NACH [PIER39]; ERGÄNZT UM HOLZ	6
ABBILDUNG 3-2: KOHLEVERÖLUNGSANLAGE BOTTROP (QUELLE: WWW.GVST.DE/DOKUMENTE/FAKTEN/ARGUMENTE18_KOHLEOEL.PDF)	7
ABBILDUNG 3-3: AUFBAU DES HOLZES [MEIER06A]	9
ABBILDUNG 3-4: ZELLWANDAUFBAU VON NADELHOLZ-TRACHEIDEN (P - PRIMÄRWAND, S1 - SEKUNDÄRWAND, S2 - SEKUNDÄRWAND, T - TERTIÄRWAND, W - WARZENSCHICHT AUF DER LUMENSEITE, ML – MITTELLAMELLE [FENGEL84])	10
ABBILDUNG 3-5: CELLUBIOSE ALS GRUNDBAUSTEIN DER CELLULOSE [KÖGEL02]	11
ABBILDUNG 3-6: MOLEKÜLSTRUKTUR VON POLYOSE [KÖGEL02]	11
ABBILDUNG 3-7: ENTSTEHUNG DER LIGNINVORLÄUFER SINAPYL-, CONIFERYL- UND CUMARYLALKOHOL [NIMZ03]	12
ABBILDUNG 3-8: MODELL VON FICHTENLIGNIN [ADLER77]	13
ABBILDUNG 4-1: ZUCKERABBAU-REAKTION IM SAUREN MEDIUM [KRUSE03]	17
ABBILDUNG 4-2: EINZELREAKTIONEN BEIM SCHWEFELSAUREN ABBAU VON LIGNIN	17
ABBILDUNG 5-1: HAUPTBINDUNGSTYPEN DES LIGNINS [KÖGEL02]	19
ABBILDUNG 5-2: PRODUKTSPEKTRUM BEI DER SÄURE-KATALYSIERTEN SPALTUNG VON GUAIACYLGLYCEROL-β- GUAIACYLETER (LIGNIN-MODELLSUBSTANZ) IN PHENOL [LIN01b]	22
ABBILDUNG 5-3: HYDROCRACKING VON ETHYL-GUAIACOL ÜBER METHYL-SAUERSTOFF (PFAD 1) UND RING- SAUERSTOFF-SPALTUNG (PFAD 2) [CONNERS80]	23
ABBILDUNG 5-4: METHOXYPHENOL-HDO-REAKTIONSPFAD [PETROCELLI85]	23
ABBILDUNG 5-5: PRODUKTSPEKTRUM BEI DER VERFLÜSSIGUNG VON CELLULOSE IN WÄSSRIGEM MEDIUM [FANG04]	24
ABBILDUNG 5-6: HYDROLYSE VON GLUKOSE [KABYEMELA99]	25
ABBILDUNG 5-7: REAKTIONSPFADE FÜR DIE PRODUKTION VON FLÜSSIGEN ALKANEN AUS GLUKOSE [HUBER05]	26
ABBILDUNG 5-8: DRUCKVERLAUF WÄHREND DER VERFLÜSSIGUNG IN EINEM AUTOKLAVEN [CONNORS80]	28
ABBILDUNG 5-9: DRUCKVERLAUF WÄHREND DER VERFLÜSSIGUNG IN EINEM AUTOKLAVEN [MINOWA97]	28
ABBILDUNG 5-10: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [CONNORS80]	29
ABBILDUNG 5-11: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [ARAYA86]	30
ABBILDUNG 5-12: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [BOUVIER88b]	30
ABBILDUNG 5-13: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [DOTE96]	31
ABBILDUNG 5-14: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [EL-GAYAR97]	31
ABBILDUNG 5-15: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [MINOWA97]	32
ABBILDUNG 5-16: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [KARAGÖZ04]	32
ABBILDUNG 5-17: AUFBEREITUNG DES PRODUKTGEMISCHES [YILGIN04]	33
ABBILDUNG 5-18: EINFLUSS DES LIGNINGEHALTS DER BIOMASSE AUF DIE ÖL-AUSBEUTE [DEMIRBAS00]	34
ABBILDUNG 5-19: EINFLUSS DES LIGNINGEHALTS DER BIOMASSE AUF DIE ÖL-AUSBEUTE [MINOWA98]	34
ABBILDUNG 5-20: ANTEILE DES FESTEN RÜCKSTANDES IM PRODUKTGEMISCH BEI EINSATZ VERSCHIEDENER LÖSEMittel [MUN04b]	35
ABBILDUNG 5-21: ÖL-AUSBEUTEN BEI EINSATZ DREIER VERSCHIEDENER POLYALKOHOLE ALS LÖSEMittel [KRZAN05]	35
ABBILDUNG 5-22: AUSBEUTEN BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER METALLISCHER KATALYSATOREN [ARAYA86]	36
ABBILDUNG 5-23: AUSBEUTEN BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER NICKEL-HALTIGER KATALYSATOREN [EL- GAYAR97]	36
ABBILDUNG 5-24: ÖL-AUSBEUTEN BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER HOMOGENER KATALYSATOREN [FUNAZUKURI90]	37
ABBILDUNG 5-25: ANTEILE DES FESTEN RÜCKSTANDES AM PRODUKTGEMISCH BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER SÄUREN ALS KATALYSATOREN [MUN04a]	37
ABBILDUNG 5-26 : ANTEILE DES FESTEN RÜCKSTANDES AM PRODUKTGEMISCH BEI VERWENDUNG VERSCHIEDENER SALZE ALS KATALYSATOREN [ALMA98]	38
ABBILDUNG 5-27: AUSBEUTEN UNTER VERSCHIEDENEN ATMOSPHÄREN [ARAYA86, VUORI88a, EL-GAYAR97] (VON OBEN NACH UNTEN)	39
ABBILDUNG 5-28: ÖL-AUSBEUTE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR	40
ABBILDUNG 5-29: GAS-AUSBEUTE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR	40
ABBILDUNG 5-30: ÖL-AUSBEUTE ALS FUNKTION DES DRUCKES	41
ABBILDUNG 5-31: ANTEIL DES FESTEN RÜCKSTANDS IM PRODUKTGEMISCH ALS FUNKTION DES MASSENVERHÄLTNISSSES LÖSEMittel/BIOMASSE	41

ABBILDUNG 5-32: ÖL- UND GAS AUSBEUTEN IN ABHÄNGIGKEIT DES MASSENVERHÄLTNISSES LÖSEMittel/Biomasse [Boocock85]	42
ABBILDUNG 5-33: ÖL- UND GAS AUSBEUTEN BEI RUHENDEN UND GESCHÜTTELTEM REAKTIONSBEHÄLTER [Boocock85]	42
ABBILDUNG 5-34: EINFLUSS DER KATALYSATORKONZENTRATION AUF DEN MASSENANTEIL DES FESTEN RÜCKSTANDES IM PRODUKTGEMISCH [Maldas96b]	43
ABBILDUNG 5-35: EINFLUSS DER KATALYSATORKONZENTRATION AUF DIE ÖL-AUSBEUTE [Ogi85]	43
ABBILDUNG 5-36: EINFLUSS DER VERWEILZEIT AUF DIE AUSBEUTE [Yilgin04]	44
ABBILDUNG 5-37: ERGEBNISSE DER ELEMENTARANALYSE VON PRODUKTÖLEN VERSCHIEDENER ARBEITSGRUPPEN	45
ABBILDUNG 6-1: Einteilung der Verflüssigungsverfahren - Reaktionsbedingungen	48
ABBILDUNG 6-2: Einteilung der Verflüssigungsverfahren - Arbeitsgruppen	48
ABBILDUNG 6-2: Schema der Flash-Pyrolyse [Meier06a]	51
ABBILDUNG 6-4: REAKTOREN FÜR DIE FLASH-PYROLYSE VON BIOMASSE: A) REAKTOR MIT STATIONÄRER WIRBELSCHICHT, B) - MIT ZIRKULIERENDER WIRBELSCHICHT; C, D, E) MIT ABLATIVER WIRKUNG, F) REAKTOR UNTER VAKUUM, NACH [Kaltschmitt01]	52
ABBILDUNG 6-5: DER LURGI-RUHRGAS-REAKTOR DES BIOLIQ-VERFAHRENS [Meier06b]	53
ABBILDUNG 6-6: DAS BIOLIQ-KONZEPT DES FZ KARLSRUHE UND DER FA. FUTURE ENERGY [Meier06b]	54
ABBILDUNG 6-7: SCHEMATISCHER AUFBAU DER ABLATIVEN FLASH-PYROLYSEANLAGE DER FIRMA PYTEC ZUR HOLZVERFLÜSSIGUNG [Meier06a, Pytec05]	55
ABBILDUNG 6-8: EINFLUSS DER REAKTIONSTEMPERATUR AUF DIE AUSBEUTE UND PROZENTUALE VERTEILUNG DER ENERGIEGEHALTE AUF DIE PRODUKTE BEI DER FLASH-PYROLYSE [Meier06a, Pytec05]	55
ABBILDUNG 6-9: DIREKTE KATALYTISCHE DRUCK-VERFLÜSSIGUNG VON BIOMASSE (PERC-PROZESS) [Meier06a]	56
ABBILDUNG 6-10: DIREKTE KATALYTISCHE DRUCK-VERFLÜSSIGUNG VON BIOMASSE (LBL-PROZESS) [Meier06a]	57
ABBILDUNG 6-11: VERFAHRENSSCHEMA HTU-UPGRADING [Naber04]	58
ABBILDUNG 6-12: VERFAHRENSSCHEMA HDO-UPGRADING [Naber04]	58
ABBILDUNG 6-13: LINKS: DIREKTE KATALYTISCHE DRUCK-VERFLÜSSIGUNG VON BIOMASSE; RECHTS: MASSENBILANZ [Meier06a]	59
ABBILDUNG 6-14: LINKS: 3-D ANLAGENSCHHEMA ZUR DRUCKLOSEN KATALYTISCHEN VERÖLUNG BEI 1 ATM NACH ALPHAKAT, AUS: HTTP://WWW.FUXFAX.DE/ONLINEPARTNER/EVK/ ; RECHTS: ALPHAKAT-VERFAHREN [Autobild, September 2005]	61
ABBILDUNG 6-15: FLIEßBILD DER KDV500 MONTERREY / MEXIKO (ERSTE AUSFÜHRUNG), ALPHAKAT [Koch06]	62
ABBILDUNG 6-16: VERFAHRENSFLIEßBILD ZUM SUMPFFHASEN-CRACKPROZESS NACH DEM KATALYTISCHEN ATMOSPHÄRENDRUCK-VERFAHREN FÜR DIE HALBKONTINUIERLICHE LABORANLAGE MIT EINEM DURCHSATZ VON 1 KG/H BEI 1 ATM, HAW HAMBURG [Willner06a]	63
ABBILDUNG 6-17: LINKS: PRODUKTÖL AUS HOLZ (INTERNER STANDARD FLUORANTHEN) [Willner06]; RECHTS: DIESELKRAFTSTOFF [Willner06a]	64
ABBILDUNG 6-18: SIEDEVERLAUF DES KDV-PRODUKTÖLES AUS KLÄRSCHLAMM VERGlichen MIT KONVENTIONELLEM DIESEL [Willner06]; RECHTS: GC/MS-ANALYSE DES KDV-PRODUKTÖLS AUS KLÄRSCHLAMM [Willner06a]	64
ABBILDUNG 6-19: KRAFTSTOFFEIGENSCHAFTEN VON KDV-PRODUKTÖLEN AUS HOLZ (LINKS) UND KLÄRSCHLAMM (RECHTS) [Willner06a]	64
ABBILDUNG 6-20: KONZEPT EINER KONTINUIERLICHEN TECHNischen ANLAGE ZUR KATALYTISCHEN DIREKTVERFLÜSSIGUNG VON ORGANISCHEN ROH- UND RESTSTOFFEN MIT EINEM DURCHSATZ VON 5 KG/H [Willner05a]	65
ABBILDUNG 6-21: VERFAHRENSFLIEßBILD (LINKS) ZUR HYDRIERENDEN DRUCKBEHANDLUNG NACH DEM DoS- VERFAHREN, 80 BAR, HAW HAMBURG [Willner06b]	66
ABBILDUNG 6-22: LABORREAKTOR: SPÜLGASSTRÖMUNG DURCH HOLZFESTBETT, DoS BEI 80 BAR [Willner06b]	67
ABBILDUNG 6-23: HYDRIERENDE DRUCKBEHANDLUNG NACH DEM DoS-VERFAHREN, 80 BAR, HAW HAMBURG [Willner06a]	67
ABBILDUNG 6-24: LABORREAKTOR: PRODUKTÖL NACH DEM DoS-VERFAHREN IM VERGLEICH ZUM ERDÖL [Willner06b]	68
ABBILDUNG 6-25: GEPLANTE ANLAGE NACH DEM DoS-VERFAHREN (80 BAR) DURCH VANSELOW IBH [Willner06b]	68
ABBILDUNG 6-26: BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG: VERFAHRENSVERGLEICH [Willner05b]	70
ABBILDUNG 6-27: BIOMASSEVERFLÜSSIGUNG: VERFAHRENSVERGLEICH [Willner05]	71
ABBILDUNG 6-28: B/M- VERFAHREN -- SOLVOLYSE VON LIGNOCELLULOSEN, [Müller06]	72

ABBILDUNG 6-29: SCHEMA EINER APPARATUR ZUR KONTINUIERLICHEN NIEDERTEMPERATUR-KONVERTIERUNG (NTK) VON KLÄRSCHLAMM, PROF. BAYER – TÜBINGEN; AUS: E. BAYER, KUTUBUDDIN, M. KORR. ABW., 29, 6, 1982	73
ABBILDUNG 6-30: NTK-VERWERTUNGSKONZEPT	74
ABBILDUNG 6-31: VERFAHRENSSCHEMA DES KONDENSATIONS- UND ABSCHIEDESYSTEMS MIT RÖHRENKONDENSATOR UND SCHWERKRAFTABSCHIEDER [STADLBAUER06]	75
ABBILDUNG 6-32: ¹ H-NMR VON NTK-ÖL AUS KLÄRSCHLAMM/PILOTANLAGE; GEFUNDEN WERDEN ÜBERWIEGEND ALIPHATEN, WENIGE AROMATEN [STADLBAUER06]	75
ABBILDUNG 6-33: MASSENBALANZEN VERSCHIEDENER KLÄRSCHLÄMME (BEZOGEN AUF TR) BEI 400°C [STADLBAUER06]	76
ABBILDUNG 6-34: ANALYSEPARAMETER DER FESTEN RÜCKSTÄNDE AUS DER KONVERTIERUNG VERSCHIEDENER SUBSTRATE [STADLBAUER06]	76
ABBILDUNG 6-35: ANALYSENERGEBNISSE DER NTK-ÖLE AUS KLÄRSCHLAMM UND TIERFETT [STADLBAUER06]	77
ABBILDUNG 6-36: ERGEBNISSE AUS DER VERFEUERUNG VON NTK-ÖLEN [STADLBAUER06]	77
ABBILDUNG 6-37: VERFAHRENSSCHEMA OZMOENERGY, HTTP://WWW.OZMOENERGY.DE/TECHNOLOGIE , STAND: 21.04.2006	78
ABBILDUNG 6-38: PE/PP- KATALYTISCHE SPALTUNG ZUR HERSTELLUNG VON SYNTHETISCHEN KRAFTSTOFFEN [GUT06]	79
ABBILDUNG 6-39: BLOCKSCHALTBILD CLYVIA [STÖLZER06]	80
ABBILDUNG 6-40: VERFAHRENSBILD CLYVIA [STÖLZER06A]	80
ABBILDUNG 6-41: SCRABBER-SYSTEM DES REAKTORS, CLYVIA TECHNOLOGY GMBH [STÖLZER06A]	81

Tabellenverzeichnis

TABELLE 3-1: ENTWICKLUNGEN DER DIREKTEN KOHLEVERFLÜSSIGUNGSVERFAHREN AB CA. 1980 [DTI99].....	8
TABELLE 3-2: ANTEILE VON CELLULOSE, HEMICELLULOSE, LIGNIN UND EXTRAKTSTOFFEN BZW. ASCHE AN VERSCHIEDENEN BIOMASSEN (PROZENTUALER MASSENANTEIL) [KALTSCHMITT01]	9
TABELLE 3-3: ENTWICKLUNG DER NORMEN FÜR OTTO-KRAFTSTOFFE	14
TABELLE 3-4: ENTWICKLUNG DER NORMEN FÜR DIESEL-KRAFTSTOFFE.....	14
TABELLE 3-5: REAKTIONSBEDINGUNGEN FÜR DIE THERMISCHE BIOMASSENUTZUNG	15
TABELLE 5-1: ÜBERSICHT DER IM BLTF-PROJEKT EINGESETZTEN VERFLÜSSIGUNGSVERFAHREN [BECKMANN85]	46
TABELLE 6-1: VERFAHRENSANBIETER ZUR VERFLÜSSIGUNG VON PFLANZLICHER, TIERISCHER BIOMASSE, KUNSTSTOFFEN, ALTÖLEN	49
TABELLE 6-2: ÜBERSICHT ÜBER DIE ANBIETER / ENTWICKLER VON VERFLÜSSIGUNGSVERFAHREN IN DEUTSCHLAND	50
TABELLE 6-3: TYPISCHE EIGENSCHAFTEN VON PYROLYSE-ÖLEN [PYTEC06]	51
TABELLE 6-4: EINSATZSTOFFE UND REAKTIONSBEDINGUNGEN BEIM OZMOENERGY-VERFAHREN	78
TABELLE 6-5: ANALYSE DES PRODUKTÖLS EINER CLYVIA CL500-ANLAGE MIT BILGENÖL ALS EINSATZSTOFF [STÖLZER06B].....	82

1 ARBEITSGRUNDLAGEN

Diese Studie zur Direktverflüssigung von Biomasse basiert auf öffentlich zugänglichen Informationen. Der Vertraulichkeit unterliegende Firmendokumente standen nicht zur Verfügung bzw. fanden nicht Eingang in dieses Dokument. Darüber hinaus fanden auch keine als vertraulich und nicht zur Weiterverbreitung geeignet bezeichnete mündlich gegebene Informationen Verwendung.

Die Verwendung von Bezeichnungen für Prozesse und Materialien erfolgt ohne Angabe, ob es sich hierbei um wie auch immer geschützte Bezeichnungen handelt. Hieraus darf nicht geschlossen werden, dass derartige Schutzrechte nicht existieren bzw. nicht beachtet werden müssen.

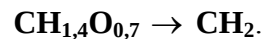
Am 09.03.06 wurde durch die Fördergesellschaft Erneuerbare Energien (FEE) e. V. ein nicht-öffentlicher Workshop zum Thema „Direkte Verflüssigung von Kohlenstoffverbindungen“ in Berlin veranstaltet. An diesem Workshop nahmen Bearbeiter der vorliegenden Studie teil. Alle Vortragenden waren davon unterrichtet und damit einverstanden, dass Information aus den Vorträgen Eingang in die in Bearbeitung befindliche Studie finden könnten.

2 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Erzeugung von technisch nutzbaren, d. h. normgerechten Kraftstoffen kann auf verschiedenen Pfaden erfolgen:

- Vollständige Zerlegung des Moleküls in die Elemente bzw. kleine Moleküle mittels Pyrolyse oder Vergasung und anschließende Totalsynthese neuer Verbindungen. Dieser Ansatz wird z. B. bei der Fischer-Tropsch-Synthese verfolgt.
- Teilweise Zersetzung durch Pyrolyse unter Verwerfung aller nicht tauglicher Reaktionsprodukte
- Direktverflüssigung unter reduzierenden Bedingungen (d. h. Hydrierung). Dieser Ansatz geht auf die Arbeiten von Bergius zur Verflüssigung von Kohle zurück.

Die Herausforderung, der sich jegliches Verfahren zur Direktverflüssigung stellen muss, kann durch die folgende Bruttoreaktionsgleichung beschrieben werden:



Diese pauschale Beschreibung der Wandlung trockenen Holzes in flüssige Kohlenwasserstoffe ist ein Weg, den die Natur so nicht gegangen ist. Nach heutigem Wissensstand waren große Mengen maritimer Kleinstlebewesen, vor allem Algen, (und eben nicht Holz bzw. Pflanzen) Ausgangsmaterial zur Bildung von Erdöl. Diese lebten überwiegend frei schwebend als Plankton im Meerwasser; nach ihrem Absterben sanken sie zu Boden und verwesten, sofern genügend Sauerstoff vorhanden war. Fehlte der Sauerstoff, blieb jedoch die organische Substanz erhalten und bildete zusammen mit feinsten Gesteinsresten einen Faulschlamm. Hieraus entstand dann unter dem Einfluss verschiedener Faktoren (vor allem Druck) das so genannte Muttergestein. Über einen Zeitraum von 100 bis 400 Millionen Jahren bildeten sich hierin Erdöl und Erdgas. Voraussetzung waren höhere Temperaturen (optimal 65°C bis 120°C), die in tieferen Erdschichten als natürliche Wärme anzutreffen sind [Aral].

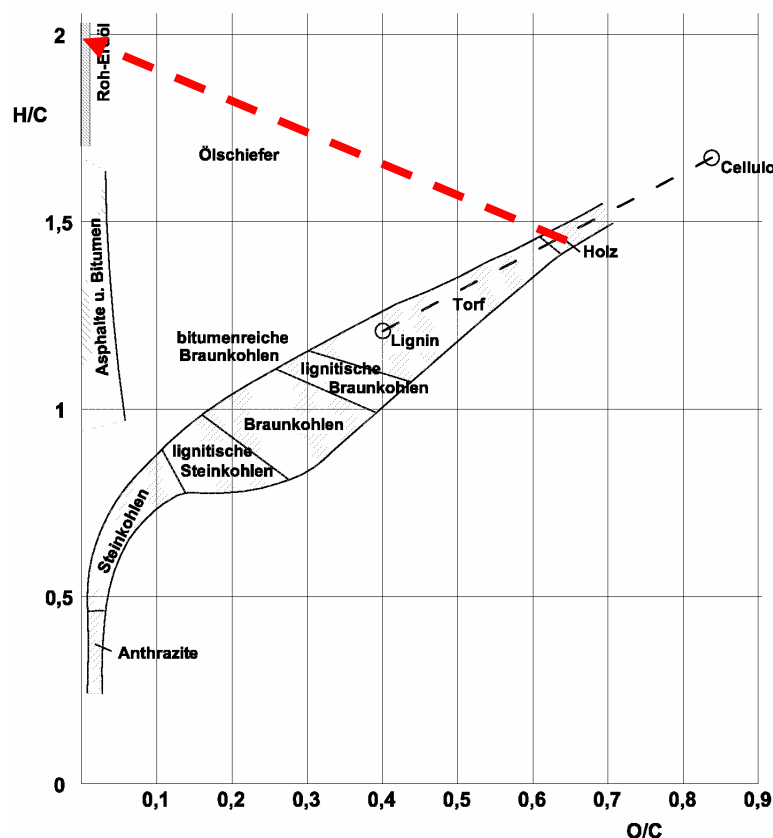


Abbildung 2-1: Inkohlungsdiagramm

Ausgehend von Holz und anderem pflanzlichen Material hingegen wurde ein Bildungspfad verfolgt, der durch das so genannte Inkohlungsdiagramm beschrieben wird (Abbildung 2-1). Der natürliche Entwicklungspfad des Holzes führt über Torf, verschiedene Formen der Braunkohle schließlich zu den Steinkohlen und im Grenzfall zum Graphit.

Der bei der Direktverflüssigung von Biomasse (wie auch von Kohle) beschrittene und durch die oben angeführte Gleichung formal beschriebene Weg wird in Abbildung 2-1 durch die gestrichelte rote Linie wieder gegeben.

Die komplexe Zusammensetzung pflanzlicher Biomasse und die notwendigen Wandlungsschritte zu den vergleichsweise einfach strukturierten flüssigen Kohlenwasserstoffen lassen die Erfolgsaussichten einfacher „Ein-Topf“-Reaktionen mehr als gering erscheinen. Dieses wird in dieser Studie mittels eines umfangreichen Literaturüberblicks klar unterlegt.

3 GRUNDLAGEN

3.1 HISTORISCHE VERFAHREN ZUR KOHLEVERFLÜSSIGUNG

„Wie schön wäre es nun, wenn man aus den festen Brennmaterialien durch einen passenden Reduktionsprozess auf ökonomische Weise flüssige Brennstoffe herstellen könnte! Mir scheint hier ein fundamentales Problem der Heizstoffindustrie vorzuliegen, zu dessen Lösung alle Hilfsmittel der modernen Wissenschaft in Bewegung gesetzt und alle Möglichkeiten durchprobiert werden sollten, Emil Fischer (1852-1919) bei der Eröffnung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr am 29. Juli 1912 [Osteroth85].

Die ersten beschriebenen Versuche zur Verflüssigung führte Berthelot um 1865 in Frankreich durch. Er ließ gesättigte Iodwasserstoffsäure bei Temperaturen von 280°C für 24 Stunden auf organische Substanzen und auch Kohle einwirken. Holz wurde so nahezu vollständig in flüssige Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Der benötigte Wasserstoff wurde von der Säure geliefert. Berthelot gab einen Bedarf an Wasserstoff von etwas mehr als acht Massenanteilen bezogen auf die Holzmasse an. Er untersuchte die Zusammensetzung des eingesetzten Holzes als auch der Reaktionsprodukte und stellte Massenbilanzen auf [Berthelot 01].

Das Verfahren zur katalytischen Druckverflüssigung nach Bergius-Pier (auch: I.G.-Farben-Verfahren) steht in engem Zusammenhang zu weiteren Hochdruckverfahren, die in den Jahren zuvor entwickelt und großtechnisch umgesetzt wurden. Das ist zum einen die Ammoniaksynthese nach Haber und Bosch, bei der Stickstoff bei Drücken um 200 bar und Temperaturen um 500°C an Eisenmischkatalysatoren mit Wasserstoff zu Ammoniak umgesetzt wird. Etwa zehn Jahre später wurde die Methanolsynthese von Pier erfolgreich durchgeführt, bei der Kohlenmonoxid mit Wasserstoff an Chromoxid/Zinkoxidkatalysatoren bei 300 bar und 350-400°C hydriert wird. Bis dahin wurde Methanol durch die Verkohlung von Holz aus dem anfallenden „Holzgeist“ gewonnen. Aufbauend auf den Erfahrungen der Hochdruckchemie wurde wenige Jahre später auch die Hydrierung von Teeren, Schieferölen und Kohlen großtechnisch realisiert. Die folgende Tabelle gibt einen zeitlichen Überblick der Entwicklungen.

1869	Berthelot entdeckt, dass Kohle durch chemische Reduktion zu Öl umgewandelt werden kann
1908-1913	Entwicklung der Ammoniaksynthese zur technischen Reife durch Carl Bosch (Haber-Bosch-Verfahren, BASF)
1910-1914	Arbeiten zur Kohleverflüssigung von Bergius in Hannover, 1913 patentiert
1912	Gründung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr
1921	Entdeckung des Wirbelschichtprinzips durch Fritz Winkler (BASF)
1923	Methanolsynthese durch Mathias Pier (BASF)
1925	Entdeckung des Prinzips der Bildung aliphatischer Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung von Kohlenmonoxid an geeigneten Katalysatoren durch Franz Fischer und Hans Tropsch Übernahme der EVAG AG (Inhaberin der Patente von Bergius) durch die BASF
1924/1927	Erste Versuchsanlage zur Kohlehydrierung in Oppau (nahe Ludwigshafen)/ Inbetriebnahme der ersten Großanlage nach dem I.G. Verfahren (auch Bergius-Pier-Verfahren) in Leuna
1931	Nobelpreis für Chemie für Friedrich Bergius und Carl Bosch für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der Hochdruckchemie

1935	Pott-Broche-Verfahren (Verflüssigung in wasserstoffspendendem Lösemittel)
1943/44	Zwölf Anlagen zur Verflüssigung von Braunkohle, Steinkohle und Teer mit einer Jahreskapazität von ca. 4 Mill. Tonnen flüssigen Treibstoffen im Betrieb Neun Anlagen zur Fischer-Tropsch-Synthese mit einer Jahresproduktion von 570.000 t Benzin in Deutschland
1945	Anlagen zerstört oder außer Betrieb gesetzt (danach Verbot durch die Alliierten bis etwa 1950)
seit 1955	Sasol betreibt Fischer-Tropsch-Anlagen in Südafrika

Die letzten Anlagen zur Kohlehydrierung wurden nach Ende des Verbots der Alliierten in den Jahren 1949 bis 1951 zum Teil wieder in Betrieb genommen. Einige Anlagen wurden noch eine Zeit lang zur Hydrierung von Schwerölen genutzt. Mit dem starken Aufkommen von Erdöl spätestens ab 1950 war die Hydrierung von Kohle nicht mehr wirtschaftlich durchführbar. Lediglich in Südafrika wurde überwiegend aus politischen Gründen die Kohlehydrierung auf- und später auch ausgebaut.

3.1.1 BERGIUS UND PIER

Friedrich Bergius (1884-1965) arbeitete nach seiner Promotion 1909 bei Fritz Haber (1868-1934) in Berlin. Hier bekam er den entscheidenden Anstoß zu seinen Arbeiten mit Hochdruckreaktionen. Erste Entwicklungsarbeiten führte er zwischen 1910 und 1914 in seinem Privatlabor in Hannover durch, und setzte diese später bei der Th. Goldschmidt AG Essen in deren Mannheimer Werk fort. Im Jahr 1931 erhielt Bergius zusammen mit Carl Bosch (1874-1940) den Nobelpreis für Chemie. In seiner Nobelpreisrede geht er unter anderem auch auf Untersuchungen zur Inkohlung ein, in denen Holz in Wasser unter Druck- und Temperatureinfluss in eine kohleartige Substanz umgewandelt wurde [Bergius32]. Nach seinen Arbeiten zur Kohleumwandlung wandte er sich Holzaufschlussverfahren zu, mit denen aus Lignocellulosen Stärke zur Futtermittelherstellung gewonnen werden konnte (Willstätter-Bergius-Verfahren) [Bergius28, Martin49].

Bergius hatte den prinzipiellen Weg der Hochdruckhydrierung aufgezeigt und erste Schritte zur technischen Umsetzung unternommen. Die finanziellen Mittel für eine großtechnische Realisierung konnte nur ein Großkonzern aufbringen. Im Jahr 1925 wurden die Bergius-Patente von der BASF (im Verbund der I.G. Farben) unter der Leitung von Carl Bosch übernommen. Die Firma besaß zu dem Zeitpunkt bereits reichhaltige Erfahrungen in katalytischen Hochdruckprozessen aus der Synthese von Ammoniak und Methanol.

Die weitere Entwicklung und technische Realisierung des Hydrierverfahrens erfolgte unter der Leitung von Mathias Pier (1882-1965). Im Gegensatz zu Bergius, der den hydrierenden Kohleabbau auf thermischem Wege erreichen wollte, setzte Pier Katalysatoren ein, um den Ablauf der Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken. Nach der erfolgreichen Hydrierung von Braunkohlenschwelteeren zu flüssigen Produkten im Jahr 1925 begannen die eigentlichen Arbeiten zur Kohlehydrierung. Pier erkannte, dass es unzweckmäßig ist, Kohle in einem Schritt bis zum Benzin zu hydrieren. Eine Zerteilung des Prozesses in eine Sumpffphase mit fein verteiltem Katalysator und eine Gasphase mit im Reaktionsraum fest angeordnetem Katalysator wurde realisiert [Osteroth89]. Problemlösungen zur Zugabe, Verteilung, Konzentrationseinstellung und Erneuerung der Katalysatoren in der Sumpffphase wurden erarbeitet. In der Gasphase ging die Entwicklung von vielseitigen und „robusten“ zu spezifischen und empfindlicheren Katalysatoren [Höring66]. Die Katalysatorsysteme wurden so abgestimmt, dass aus den verschiedenen Rohstoffen Treibstoffe und Mineralölprodukte von bester Qualität und mit hoher Ausbeute erhalten wurden. Mit steigenden Kraftstoffanforderungen wurden systematisch neue Arbeitsweisen und Katalysatoren für das Aromatisieren, Dehydrieren und Isomerisieren entwickelt [Höring66]. Sehr umfangreiche Ausführungen zur apparativen Ausgestaltung sowie zu Verfahrensvarianten des Bergius-Pier-Verfahrens finden sich in [Krönig50].

„Die Kohle-Hydrierung ist soviel komplizierter als die Methanol-Synthese wie ein modernes Flugzeug gegenüber einem Segelflugzeug.“ Mathias Pier [Höring66]

Heutige Entwicklungsbemühungen sollten die Erkenntnisse früherer Arbeiten berücksichtigen und auf diesen aufbauen. Die schon bei der Kohle, die im Falle der Steinkohle verglichen mit Holz eine recht überschaubare Zusammensetzung aufweist (siehe Abbildung 3-1), erreichte und durch die obige Aussage Piers deutlich dokumentierte Erkenntnis, dass Einschrittreaktionen nicht zu einem definierten und gut nutzbaren Produkt führen, ist im Zusammenhang mit der Direktverflüssigung von Holz nicht außer Acht zu lassen.

Rohstoffe	O, N, S	H
Holz	87,0	12,7
Braunkohle	33,5	8,5
" Generator-Teer	9,7	11,0
" Schwelleteer	7,9	12,5
Steinkohle	15,0	6,5
" Hochtemp.-Teer	7,4	7,6
" Urteer	11,5	9,0
Schieferöl, H-arm	9,5	11,7
" H-reich	2,3	14,3
Erdöl, H-arm	5,0	12,7
" H-reich	2,0	14,5
" Heizöl	3,8	12,4
Fertigprodukte		
Schmieröl	15,2	
Gasöl	15,7	
Leuchtöl	16,3	
Benzin	16,7	
Paraffin	17,3	
Butan	20,8	
Methan	33,0	

Abbildung 3-1: Elementaranalysen von Rohstoffen und Produkten der Hydrierung bezogen auf 100 Teile Kohlenstoff, nach [Pier39]; ergänzt um Holz

Um den Bedarf an Wasserstoff für die Hydrierung grob abschätzen zu können, stellte Pier das in Abbildung 3-1 dargestellte Schema vor [Pier39]. Hierin sind die Massenanteile von Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff jeweils bezogen auf 100 Teile Kohlenstoff dargestellt. Deutlich wird, dass Erdöle, Schwelprodukte und Teere von ihrer Zusammensetzung bereits nah an den Zielprodukten liegen. Die Bildung von Methan im Prozess sollte so weit wie möglich unterdrückt werden. Die ursprüngliche Darstellung wurde um Holz ergänzt. Bei dieser Darstellung wird das für die Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe ungünstige Verhältnis von Sauerstoff zum Wasserstoff im Holz besonders deutlich.

3.1.2 VERFLÜSSIGUNG ZUR ZEIT DER ÖLKRISEN

Die Ölkrise der 70er Jahre des 20. Jahrhunderts führten zeitweilig zu einem größeren Interesse an Technologien mit denen Öl durch andere Energieträger substituiert werden konnte. Vor allem in Ländern wie den USA, Großbritannien, Deutschland und Japan wurde an Lösungen für die Nutzung von Kohle zur Erzeugung von Treibstoffen und auch SNG (substitute natural gas) geforscht. Ziele der Weiterentwicklung der Verflüssigungsverfahren waren die Senkung des Systemdrucks und die Minimierung des Wasserstoffverbrauchs.

In den USA legte das Department of Energy (DoE) ein Forschungsprogramm auf, in dessen Verlauf mehrere große Anlagen zur Kohleverflüssigung errichtet wurden. Auch in Großbritannien und Japan wurden Prozesse erprobt. In Deutschland wurde 1981 in Bottrop eine Kohleverölungsanlage (Kohleölprozess, neues I. G.-Farben-Verfahren) mit einer Kapazität von 200 t/d in Betrieb genommen (Abbildung 3-2). In dieser gemeinsam von der Ruhrkohle AG und der VEBA AG betriebenen Anlage wurde Anfangs Kohle, danach bis 1987 Schweröl hydriert. Von 1993 bis zur Schließung der Anlage 1999 wurden Kunststoffabfälle des dualen Systems (DSD) in Öle umgewandelt. Dafür wurde die Anlagenkapazität 1995 von 40.000 auf 80.000 t/a verdoppelt [Müll00]. Da die Anlage zum damaligen Zeitpunkt nicht wirtschaftlich betrieben werden konnte, wurde sie stillgelegt und im Februar 2000 beim Online-Auktionshaus ebay in Einzelteilen zum Verkauf angeboten. Dieser – erfolglose – Versuch gilt mit 250 Mill. DM als bisher teuerstes eingestelltes Objekt [Müll00]. Es folgte der Abriss der Anlage.

Die letzte deutsche Anlage dieser Art im Technikumsmaßstab (DMT - Deutsche Montan Technologie GmbH) wurde 2004 nach China verkauft. Bei einem Durchsatz von 0,2 t/d konnte damit Kohle zu fast 60% in Benzin und Diesel überführt werden [EEK04].



Abbildung 3-2: Kohleverölungsanlage Bottrop
(Quelle: www.gvst.de/dokumente/fakten/Argumente18_kohleoel.pdf)

Der chinesische Energiekonzern Shenhua plant auch mit Hilfe deutscher Experten (DMT) im mongolischen Majata den Bau einer Kohleverflüssigungsanlage, die jährlich aus rund 9,7 Mio t Kohle rund 5 Mio t Benzin, Kerosin, Diesel u. a. herstellen soll. Die Anlage wäre aufgrund der günstigen Rahmenbedingungen bei einem Rohölpreis von rund 20 US-\$/Barrel wirtschaftlich. Sie befindet sich noch im Stadium der Auftragsvergabe, soll aber bereits in 2007 den Betrieb aufnehmen und weitere Anlagen nach sich ziehen. Die chinesische Regierung hält diese weltweit erste Industrieanlage zur direkten Kohlehydrierung mit einem Investitionsvolumen von ca. 2,45 Mrd. € für bedeutsam im Rahmen der inländischen Energiestruktur.

Ein Report des britischen Ministeriums für Handel und Technologie gibt eine Übersicht der großen untersuchten Verfahren zur Kohleverflüssigung aus dieser Zeit (etwa 1980 bis 1999). Hierin wird zwischen einstufigen und mehrstufigen Verfahren unterschieden. Da diese manchmal auch in Verbindung mit Biomasse erwähnt werden, sind sie an dieser Stelle in Tabelle 3-1 aufgeführt [dti99].

Die meisten der Einschnittverfahren wurden nicht weiter verfolgt mit Ausnahme des Kohleölprozesses und des NEEDOL-Verfahrens, die zur technischen Reife geführt und von den Herstellern für eine Markteinführung vorbereitet wurden. Von den Zweischritt-Verfahren wurden in den späten 80er Jahren nur noch CTSL, LSE and BCL weiterentwickelt (siehe Tabelle 3-1).

Eine sehr ausführliche Übersicht über die Entwicklung der Verflüssigungsverfahren bis heute ist in [Kaneko01] zu finden. Weitere Informationen zu den Prozessen sind in [Schmieder00, dti99, DoE01a, DoE01b] aufgeführt.

Interessant ist das Fazit in einem Abschlussbericht des DoE zu den Verflüssigungsaktivitäten. Unter der Rubrik „Lessons Learned“ wird festgestellt, dass rückblickend die Technologieentwicklung im Bereich der Direktverflüssigung von Kohle während der 70er und frühen 80er Jahre durch regierungsinduzierte wie auch industrielle Forschungsprogramme nicht angemessen betrieben wurde. Größere Demonstrationsanlagen wurden geplant, bevor man die zugrunde liegende Technik verstanden hatte. Hinzu kam eine Fehleinschätzung des Einflusses hoher Rohölpreise auf die Weiterentwicklung von Such- und Fördertechniken.

Ein weiterer Grund für die mangelnde Reife der Demonstrationsprogramme war das Fehlen geeigneter laufender Langzeit-Forschungsprogramme beim Einsetzen der ersten Ölkrise. Das überhastete Auflegen großer und komplexer Forschungsprogramme gerade unter dem Eindruck einer Krise ist ineffektiv und kostenträchtig. Hieraus folgt, dass eine kontinuierliche Bereitstellung von F&E-Mitteln über eine längere Periode geeignet ist, die Gesamtkosten zu senken, einzelne zu entwickelnde Prozesse aufeinander abzustimmen und insgesamt eine bessere Lösung zu erreichen [nach DoE01b].

Tabelle 3-1: Entwicklungen der direkten Kohleverflüssigungsverfahren ab ca. 1980 [dti99]

Einstufige Verfahren	Mehrstufige Verfahren
• Kohleoel (Ruhrkohle, BR Deutschland) • NEDOL (NEDO, Japan) • H-Coal (HRI, USA) • Exxon Donor Solvent (EDS) (Exxon, USA) • SRC-I and II (Gulf Oil, USA) • Imhausen high-pressure (BR Deutschland) • Conoco zinc chloride (Conoco, USA)	• Catalytic Two-Stage Liquefaction (CTSL) (USDOE and HRI, jetzt HTI, USA) • Liquid Solvent Extraction (LSE) (British Coal Corporation, UK) • Brown Coal Liquefaction (BCL) (NEDO, Japan) • Consol Synthetic Fuel (CSF) (Consolidation Coal Co, USA) • Lummus ITSL (Lummus Crest, USA) • Chevron Coal Liquefaction (CCLP) (Chevron, USA) • Kerr-McGee ITSL (Kerr-McGee, USA) • Mitsubishi Solvolysis (Mitsubishi Heavy Industries, Japan) • Pyrosol (Saarbergwerke, BR Deutschland) • Amoco CC-TSL (Amoco, USA) • Supercritical Gas Extraction (SGE) (British Coal Corporation, UK).

3.2 BIOMASSE

3.2.1 AUFBAU VON BIOMASSE

Pflanzliche Biomasse besteht im Wesentlichen aus den drei Biopolymeren Cellulose, Hemicellulose (auch als Polyose bezeichnet) und Lignin. Ihr Anteil macht bei Hölzern der gemäßigten Zonen in der Regel 97-99 % der Holzsubstanz aus. Davon entfallen 30-35 % auf Cellulose, 15-35 % auf Hemicellulose und 20-35 % auf Lignin. Wesentlich geringere Anteile weisen Extraktstoffe mit 1-3 % sowie anorganische Bestandteile (Asche) 0,1-0,5 % auf. Im Allgemeinen ist der Ligninanteil in Nadelhölzern höher als in Laubhölzern, in Laubhölzern ist der Hemicellulose-Anteil etwas höher [Fengel84]. Die unterschiedlichen Gehalte der Hauptkomponenten von Biomassen sind in

Tabelle 3-2 dargestellt. Neben den Hölzern werden einjährige Pflanzen aufgeführt, zu denen auch die „halmgutartigen“ Pflanzen (z. B. Gräser) gehören.

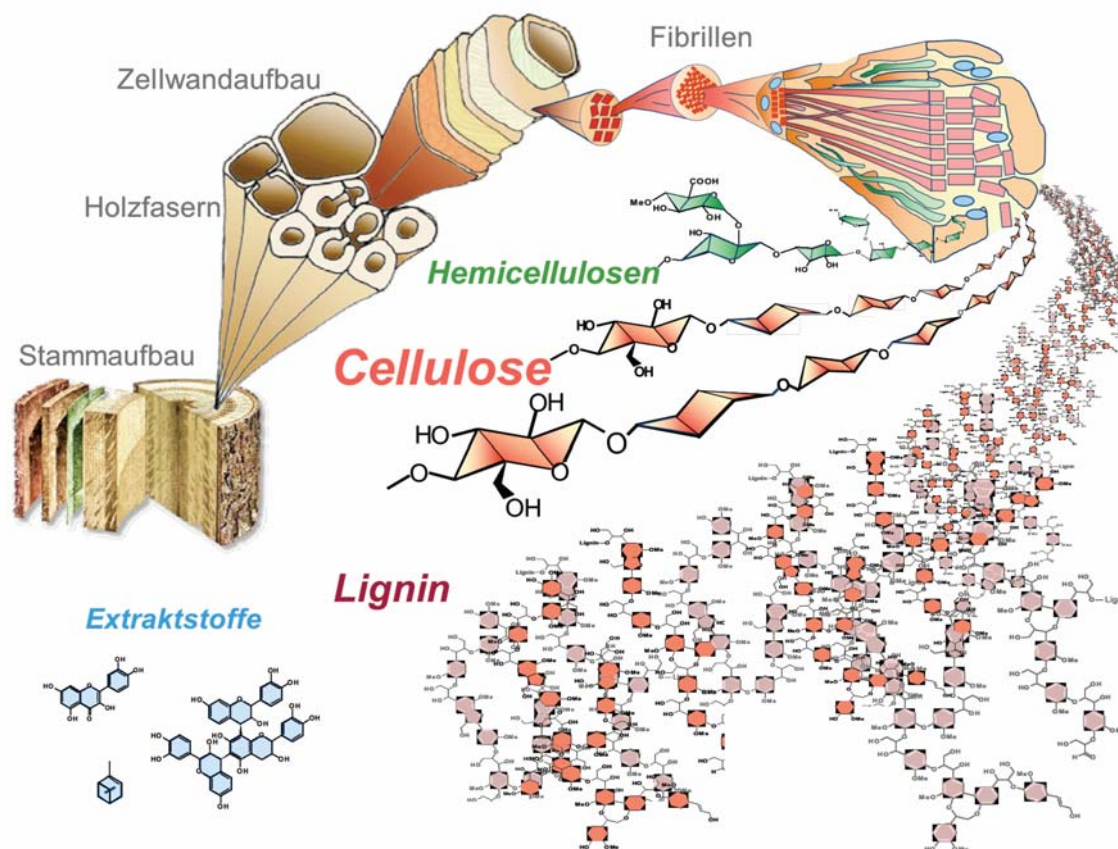


Abbildung 3-3: Aufbau des Holzes [Meier06a]

Tabelle 3-2: Anteile von Cellulose, Hemicellulose, Lignin und Extraktstoffen bzw. Asche an verschiedenen Biomassen (prozentualer Massenanteil) [Kaltschmitt01]

	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Extraktstoffe/Asche
Laubholz	40-42	30-35	20-22	2-3
Nadelholz	40-43	21-23	27-28	3-5
Einjährige Pflanzen	38-42	25-30	15-21	5-10

Für thermochemische Konversionsprozesse, in denen die Biomasse in einzelne Moleküle oder bis in ihre elementaren Elemente zerlegt wird, ist aber nicht nur der grundlegende molekulare Aufbau, sondern auch der gesamte Aufbau der Pflanze von Belang. Dieser hat Auswirkungen auf vorgelagerte Prozessschritte wie Zerkleinerung und Zufuhr, sowie auf die Möglichkeiten des chemischen oder thermischen Aufschlusses.

Die energetisch verwertbaren Pflanzenteile (Sprossachsen, Äste, Zweige, Schalen, im weiteren Sinne Stroh usw.) sind aus Fasern aufgebaut, die ihrerseits aus Pflanzengewebezellen bestehen. Abbildung 3-3 zeigt schematisch den Aufbau von Holz vom Stamm über die Fasern zu den Zellwänden mit ihren Fibrillen und letztendlich den darin enthaltenen Makromolekülen. Darüber hinaus sind noch einige Extraktsubstanzen dargestellt, die z. B. bei Hölzern für typische Färbung und Geruch verantwortlich sind.

3.2.2 MOLEKULARER AUFBAU DER ZELLWAND

Die Hauptbestandteile der Biomasse sind in den Zellen der Zellwände enthalten. Diese sind aus verschiedenen Schichten aufgebaut. Die Wandschichten unterscheiden sich im Anteil der chemischen Komponenten, vor allem aber in der Orientierung der Cellulose.

Abbildung 3-4 zeigt schematisch den Aufbau von Nadelholz-Tracheiden (Teile des Leitgewebes). Als Klebschicht befindet sich zwischen den Zellen die sehr dünne Mittellamelle, die meist nicht als individuelle Schicht zu erkennen ist. Sie wird daher mit den beiden angrenzenden Primärwänden benachbarter Zellen als Mittelschicht (M) zusammengefasst. Die Primärwand (P) besteht hauptsächlich aus Polyosen (Hemicellulosen) und Lignin. Darin eingelagert sind dünne, unregelmäßig kreuzweise Lagen von Cellulosefibrillen. Auf die Primärwand folgt die Sekundärwand 1 (S1) mit flach geschraubten, parallel verlaufenden Cellulosefibrillen. Innerhalb der S1 finden sich mehrere Lagen mit gegenläufiger Schraubung. Sind die einzelnen Lagen sehr dünn, wie z. B. bei Buchenholzfasern, ist die gegenläufige Schraubung der Fibrillen als gekreuztes System sichtbar. Die dickste Wandschicht bildet die Sekundärwand 2 (S2). In ihr verlaufen die Cellulosefibrillen in sehr spitzem Winkel zur Faserachse, oft fast parallel dazu. Bei Parenchymzellen (Gewebegrundzellen) wird eine weitere Sekundärwandschicht (S3) angelegt. Der Steigungswinkel der Fibrillen in dieser Schicht liegt zwischen dem in der S1 und dem in der S2. Vielschichtige Sekundärwände sind in den Fasern von Monokotyledonen (einkeimblättrige Pflanzen; z.B. Bambus) zu finden. Die Sekundärschichten dienen vorwiegend der Stabilisierung und Festigung der Zellwand. Die steil verlaufenden Fibrillen der S2 sind verantwortlich für die Zugfestigkeit, die flach geschraubten Fibrillen der S1 verhindern bei Druckbeanspruchung in Zusammenarbeit mit dem Lignin ein Ausbrechen der inneren Wandschichten. Den Abschluss zum Lumen hin bildet die Tertiärwand. In ihr sind die Cellulosefibrillen nicht streng parallel geordnet und verlaufen flach geschraubt. Bei verschiedenen Holzarten ist auf die Tertiärwand lumenseitig (zum Leitkanal hin) noch eine warzentragende Schicht aufgelagert.

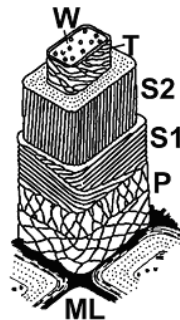


Abbildung 3-4: Zellwandaufbau von Nadelholz-Tracheiden (P - Primärwand, S1 - Sekundärwand, S2 - Sekundärwand, T - Tertiärwand, W - Warzenschicht auf der Lumenseite, ML – Mittellamelle [Fengel84])

Der beschriebene Aufbau der Zellwand ist während des Wachstums Veränderungen unterworfen. Insbesondere die Einlagerung von Lignin (Lignifizierung) ändert Aufbau und Zusammensetzung und damit die Eigenschaften der Zellwand erheblich. Laub- und Nadelholz bestehen knapp zur Hälfte aus Cellulose, die vornehmlich in der S2-Schicht lokalisiert ist. Polyosen machen ungefähr ein Fünftel der Gesamtmenge aus, Lignin etwa ein Viertel. Bei der Lignifizierung wird also die Grundsubstanz keineswegs aus der Zellwand entfernt, sondern lediglich entquollen und zusammengedrückt. Immerhin weisen jene Wandschichten, die ursprünglich durch einen hohen Gehalt an Grundsubstanz ausgezeichnet waren (Kittlamelle, Primärwand, S1-Schicht), nach beendeter Verholzung den höchsten Ligningehalt auf; er kann in der Mittellamelle 90 % erreichen. Hier beginnt auch der Lignifizierungsprozess, der erst später die jüngeren Wandlagen erfasst. Grundsätzlich kann aber Lignin nur in schon bestehende Wandschichten eingelagert werden (typische Inkrustation). Die Eigenschaften des Lignins, vor allem seine Fähigkeit, starre isotrop-amorphe Massen zu bilden, sind in seinem Molekülbau begründet. Die großen Makromoleküle sind stark verzweigt und können bei ihrer Bildung das Wandgerüst nach allen Richtungen durchwachsen [Sitte65].

3.2.3 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

3.2.3.1 CELLULOSE

Cellulose ist Grundbestandteil der pflanzlichen Substanz und ihre Produktion übersteigt die aller anderen Naturstoffe. Etwa die Hälfte der photosynthetisch erzeugten Biomasse besteht aus Cellulose. Dieses Kohlenhydrat nimmt daher im natürlichen Kohlenstoff-Kreislauf neben CO_2 eine zentrale Rolle ein [Schlegel92].

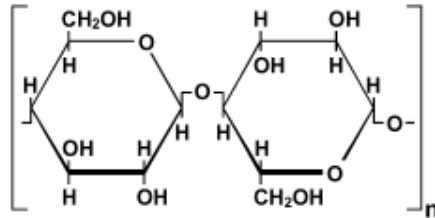


Abbildung 3-5: Cellubiose als Grundbaustein der Cellulose [Kögel02]

Cellulose besteht aus Ketten von 1-4-glykosidisch miteinander verknüpften β-D-Glykopyranose - Einheiten mit einem Polymerisationsgrad (Glukoseeinheiten pro Cellulosemolekül) von maximal 14.000 für Pflanzen. Als strukturbezogene Elementareinheit ist nicht die Glukose, sondern das Disaccharid Cellobiose anzusehen, welches in Abbildung 3-5 dargestellt ist.

Die hohe mechanische Festigkeit sowie die Unlöslichkeit der Cellulose wird auf molekularer Ebene durch die Ausbildung inter- und intramolekularer H-Brückenbindungen erreicht. Erstere verbinden die Einzelketten miteinander, die Einzelketten selbst werden durch intramolekulare H-Brückenbindungen (pro Glukoseeinheit sind es zwei) stabilisiert. Es ergibt sich ein zweidimensionales Netzwerk von H-Brücken. Der feste Zusammenhalt der einzelnen Netzebenen beruht auf van-der-Waals-Kräften. Daraus ergibt sich ein dreidimensionales H-Brückennetzwerk [Schlegel92].

3.2.3.2 HEMICELLULOSE (POLYOSEN)

Nach der Cellulose sind Hemicellulosen (in der Literatur auch: Polyosen, Hemisubstanzen oder Xylane) die mengenmäßig am weitesten verbreiteten Kohlenhydrate in der Natur. Sie sind mit Cellulose weder bausteinmäßig noch strukturmäßig verwandt, und mindestens zum Teil wasser- oder alkalilöslich. Die Hemicellulosen bestehen aus Pentosen (Xylose, Arabinose) oder Hexosen (Glukose, Mannose, Galactose) sowie Uronsäuren. In der Pflanze haben sie die Funktion von Reserve- oder Stützsubstanzen. Ihr Polymerisationsgrad ist erheblich geringer (30-100) als der der Cellulose, und ist außerdem stark verzweigt. [Schlegel92].

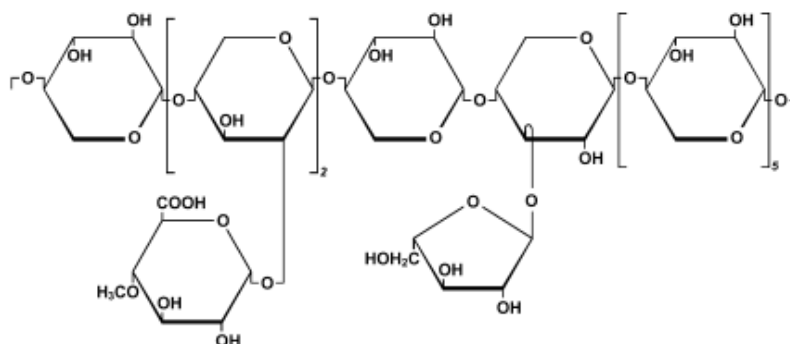


Abbildung 3-6: Molekülstruktur von Polyose [Kögel02]

3.2.3.3 LIGNIN

Lignin ist nach der Cellulose neben den Hemicellulosen der dritte mengenmäßig bedeutende Bestandteil der Pflanzen. Das Lignin ist im Pflanzengewebe inkrustiert; es liegt in den Sekundärlamellen der Zellwand vor. Den aus Lignin und Cellulose bestehenden Komplex bezeichnet man auch als Lignocellulose. Lignin ist dasjenige pflanzliche Massenprodukt, welches biologisch am langsamsten abgebaut wird. Es ist damit die Hauptquelle der sich nur langsam zersetzenden organischen Substanzen des Bodens, insbesondere der Huminsäuren [Schlegel92].

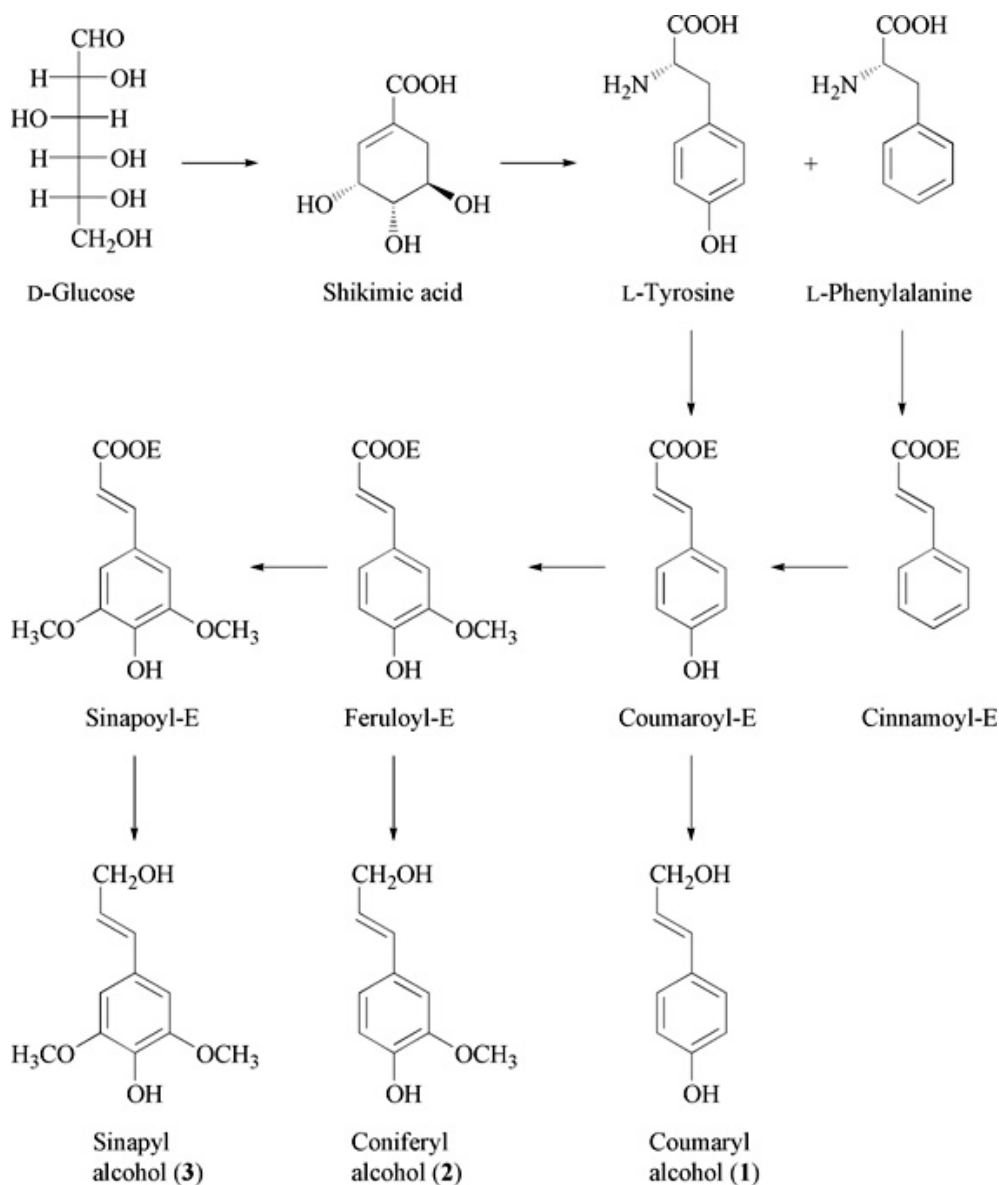


Abbildung 3-7: Entstehung der Ligninvorläufer Sinapyl-, Coniferyl- und Cumarylalkohol [Nimz03]

Das Ligninmolekül hat einen sehr komplexen Aufbau, der sich jedoch auf wenige monomere Grundmoleküle zurückführen lässt. Die Grundbausteine sind durchweg Phenylpropan-Abkömmlinge, überwiegend Coniferylalkohol. Die Komplexität beruht auf der großen Zahl verschiedenartiger Bindungen, die durch die monomeren Bausteine miteinander verknüpft sein können. Dieser unregelmäßige Aufbau des Lignins steht mit der Vorstellung im Einklang, dass sich der enzymatische Prozess der Ligninsynthese auf die Bildung von Coniferylalkohol-Radikalen beschränkt. Diese Radikale gehen dann spontan Bindungen ein, deren Art und Möglichkeiten sich aus den isomeren Zuständen des Radikals ergeben. Als Zwischenprodukte der Ligninsynthese ließ sich eine Reihe von Dimeren und Oligomeren des Coniferylalkohols isolieren.

Während Fichtenlignin vorwiegend aus Coniferylalkohol besteht, enthält das Laubholzlignin Coniferyl- und Sinpylalkohol und das Gramineenlignin (Gramineen - Süßgräser) außerdem noch Cumarylalkohol. Den Entstehungsmechanismus dieser drei Grundbausteine zeigt Abbildung 3-7. Die Unterschiede in der Zusammensetzung kommen insbesondere im Gehalt an Methoxygruppen zum Ausdruck: Laubholzlignin 20,5 - 21 %, Fichtenholzlignin 15 - 16 % und Gramineenlignin 14-15 % vom Ligningehalt. Im Lignin sind die Phenylpropan-Bausteine durch Ether- und C-C-Bindungen in vielfältiger Form miteinander vernetzt. Die möglichen Verbindungen im Ligninmolekül wurden von verschiedenen Autoren untersucht. Exemplarisch hierfür ist das Modell von Adler in Abbildung 3-8 gezeigt. Diese Bindungen sind gegenüber dem enzymatischen Angriff außerordentlich resistent. In der Pflanze ist Lignin ein inertes Endprodukt des Stoffwechsels, das nicht wieder in den Stoffwechsel einbezogen wird und nur mechanische Funktionen erfüllt [Schlegel92].

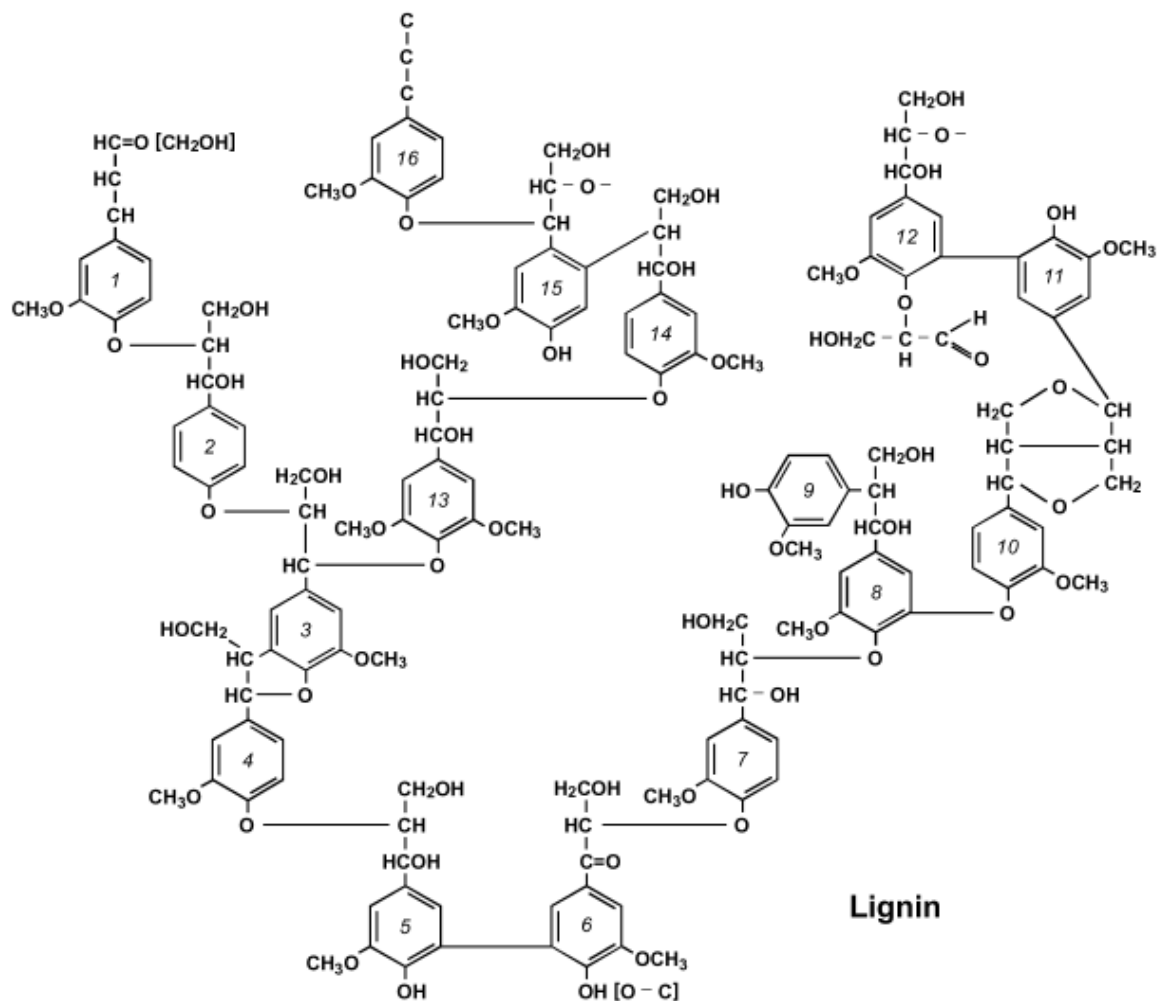


Abbildung 3-8: Modell von Fichtenlignin [Adler77]

3.3 ANFORDERUNGEN AN KRAFTSTOFFE

Im Bundesgesetzblatt wurde am 24.06.04 die Zehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (10. BImSchV) veröffentlicht. Diese Verordnung über die Beschaffenheit und die Auszeichnung der Qualitäten von Kraftstoffen nimmt für Ottokraftstoffe Bezug auf die DIN EN 228 und für Dieselkraftstoffe auf die DIN EN 590 (jeweils in der Fassung vom März 2004). Jegliche Produkte aus der Direktverflüssigung von Biomasse müssen sich diesen Normen im vollen Umfang stellen, wenn sie als Kraftstoffe Verwendung finden sollen. Die Erfüllung von Teilaspekten ist hierbei nicht ausreichend.

Tabelle 3-3 Tabelle 3-3 für Otto- und Tabelle 3-4 für Diesel-Kraftstoffe geben eine Übersicht über die zeitliche Entwicklung wichtiger Parameter aus diesen Normungsdokumenten.

Tabelle 3-3: Entwicklung der Normen für Otto-Kraftstoffe

Parameter	Basis 1995	Komm. Juni 1996	OK 2000 98/70/EG	OK 2005 98/70/EG	UBA 1995	RFG II	World-Wide Fuel Charta	
							Kat. 3	Kat. 4
Benzol v/v% max.	2,4	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Aromaten v/v% max.	40	45	42	35	30	25	35	35
Schwefel ppm max.	240	200	150	50	100	40	30	5-10
T 90 °C max.	160	186	186	186	150	150	175	175
RVP kPa max.	67	60	60	60	60	60	60	60
Olefine v% max.	10	18	18	18		6	10	10
Sauerstoffgehalt m% max.	0,6	2,3	2,7	2,7		2,3	2,7	2,7

Tabelle 3-4: Entwicklung der Normen für Diesel-Kraftstoffe

Parameter	Basis 1995	Komm. Juni 96	DK 2000 98/70/EG	DK 2005 98/70/EG	UBA 1995	schwed. EC 1	World-Wide Fuel Charta	
							Kat. 3	Kat. 4
Cetanzahl min.	51	51	51	51	54	54	55	55
Polyaromaten %m/m max.	9	11	11	11	1,0	0,1	2,0	2,0
Schwefel ppm max.	450	350	350	50	50	10	30	5-10
T 95 °C max.	355	360	360	360	310	285	340	340
Dichte g/l min./max.	843	845	845	845	825	810	820/840	820/840

3.4 REAKTIONSBEDINGUNGEN, ABGRENZUNG ZU PYROLYSE & VERGASUNG

Im Bereich der Direktverflüssigung wie auch der Pyrolyse und Vergasung von Biomasse findet sich in der Literatur eine große Vielfalt an Reaktionsbedingungen und –medien. Die Tabelle 3-5 gibt einen Überblick über die gefundenen Parameterbereiche und dient gleichzeitig der Abgrenzung der Direktverflüssigung von den beiden anderen Verfahren.

Tabelle 3-5: Reaktionsbedingungen für die thermische Biomassenutzung

Verfahren	Lösemittel	Druck	Temperatur	Produkt
Direkt-Verflüssigung	ja	< 1 - 240 bar	150 - 420°C	Organische Flüssigkeit
Flash-Pyrolyse	nein	< 1 - 5 bar	max. 500°C	Organische Flüssigkeit
Pyrolyse/Vergasung	nein	< 1 - 20 bar	700 - 900°C	Feste, flüssige und gasförmige Produkte

Auch bei der Direktverflüssigung selbst finden wiederum zahlreiche Reaktionsverfahren und unterschiedlichste Reaktionsbedingungen Anwendung. Die folgende Unterteilung folgt der Klassifizierung von [Chornet85]:

- Solvolyse
- Wässriges Medium
 - Saure Hydrolyse
 - Basische Hydrolyse
 - Neutrale Hydrolyse
- Organisches Medium
- Thermische Zersetzung unter reduzierender Atmosphäre.

In den folgenden Kapiteln bzw. Abschnitten werden diese verschiedenen Ansätze und die damit verbundenen Vor- und Nachteile im Detail vorgestellt und diskutiert.

4 THEORETISCH DENKBARE REAKTIONSWEGE

Die Umwandlung holzartiger Biomasse (wie auch von Torf, Braunkohle oder Steinkohle) in nutzbare flüssige Kohlenwasserstoffe umfasst die folgenden prinzipiellen Schritte [Chornet85]:

- Aufbereitung des Rohmaterials bzgl. Feuchtegehalt und Partikelgröße
- Einbringen des Rohmaterials in eine flüssige Phase (Wasser – neutral, basisch oder sauer -, organische Lösemittel oder nicht-reaktive Wärmeüberträgeröle)
- Erwärmung dieser Aufschlemmung
- Anwendung einer reduzierenden Atmosphäre (z. B. Wasserstoff) bei erhöhtem Druck
- Durchführung der Spaltungs- und Reduktionsreaktionen
- Abtrennung der festen Rückstandsphase und des Lösemittels vom flüssigen Produkt
- Destillative Auftrennung der flüssigen Phase und Rückgewinnung des Lösemittels.

Der Aufschlemmung der Biomasse können je nach Verfahren Katalysatoren verschiedenster Funktionalität zugegeben werden. Aus chemischer Sicht entsprechen den gerade genannten verfahrenstechnischen Schritten die folgenden Schritte:

- Solvolyse der pflanzlichen Zellen
- Depolymerisation der drei Hauptkomponenten Cellulose, Hemicellulose und Lignin sowie chemische Umwandlung der Monomeren bzw. kleinerer Bruchstücke durch Wechselwirkung mit dem Lösemittel unter gleichzeitiger molekularer Umstrukturierung (z. B. Bindungsbrüche, Abspaltung von Wasser oder Kohlendioxid); darüber hinaus auch thermische Bindungsspaltung
- Abbau sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in Gegenwart von Wasserstoff (entweder in Form einer Wasserstoffatmosphäre unter erhöhtem Druck oder durch ein Wasserstoff übertragendes Lösemittel wie z. B. Tetralin (1,2,3,4-Tetrahydro-Naphthalin)).

Zu den einzelnen genannten chemischen Vorgängen gibt es stark unterschiedliche Detailkenntnisse bzgl. der ablaufenden Reaktionen.

Verhältnismäßig gut bekannt ist der Abbau der Cellulosen bzw. Hemicellulose in wässrigem Medium. Da es sich hierbei um Poly-Zucker (Pentosen und Hexosen) handelt, kann man auf das breite Wissen aus der Papierindustrie bzw. der Zuckerchemie zurückgreifen. Im wässrigen Milieu unter Säurezugabe erfolgt in Abhängigkeit von Substrat und Temperatur (Hemicellulosen zwischen 120 und 180°C, Cellulose ab 240°C) die Depolymerisierung und daran anschließend die Ringspaltung bzw. -umlagerung der monomeren Zucker.

Abbildung 4-1 zeigt exemplarisch eine Reihe von Schritten und Zwischenprodukten, die man beim Abbau solcher Zucker-Monomere in einem sauren wässrigen Medium beobachten kann. Klar erkennbar ist die große Zahl verschiedener Abbauprodukte, die wiederum durch eine Vielzahl sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen gekennzeichnet sind. Weiterhin ist an diesen Molekülen zu sehen, dass eine einfache Abspaltung von Kohlendioxid und auf diesem Wege eine Reduktion des Sauerstoffgehalts nicht zu erwarten ist. Nur eine sehr geringe Anzahl der sichtbaren funktionellen Gruppen ist zu einem derartigen direkten chemischen Abbau in der Lage. Hieraus ergibt sich, welche hohe Bedeutung Wasserstoff für den Abbau funktioneller Gruppen und damit einer Verhinderung der Repolymerisation der Abbauprodukte zukommt. Eine solche Repolymerisation kann z. B. durch eine Ester-Bildung aus einer Säuregruppe (-COOH, „acid“ in Abbildung 4-1) und einer alkoholischen Gruppe (-OH z. B. in Glukose) erfolgen. Weisen Abbaumoleküle mehrere derartiger funktioneller Gruppen auf, so kann es zu einer dreidimensionalen Vernetzung und letztendlich zur Bildung fester Rückstände führen.

Auch das Lignin unterliegt in den angewandten Lösemitteln einer umfassenden Spaltung. Hierbei entsteht eine große Anzahl verschieden substituierter Phenole. Hier soll ein Beispiel aus dem Bereich der Papierindustrie dienen – der schwefelsaure Aufschluss des Holzes (Abbildung 4-2).

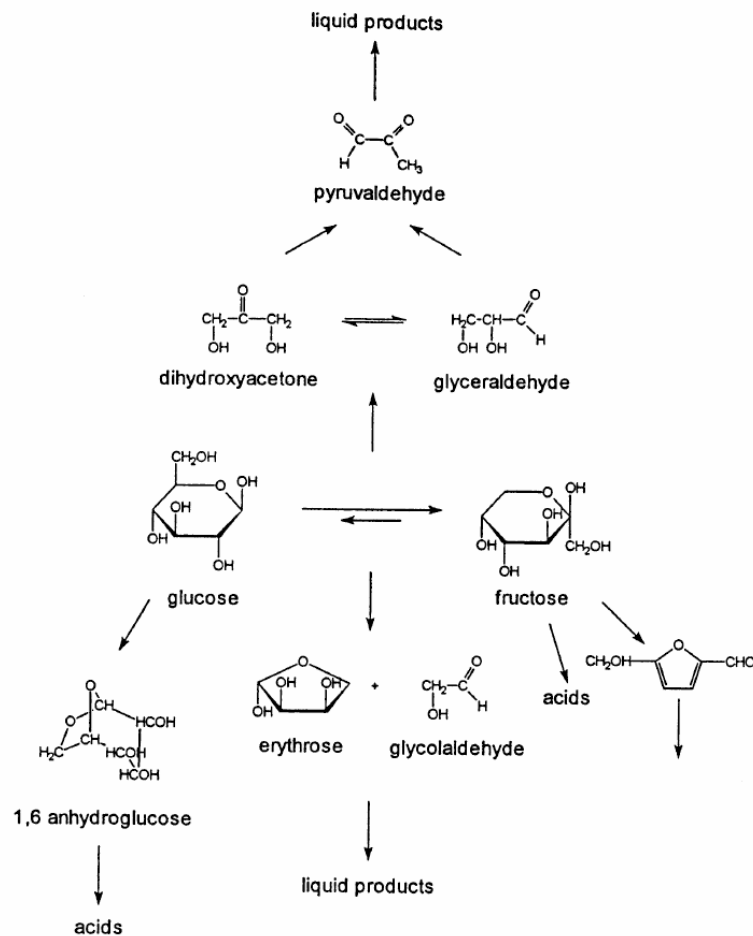


Abbildung 4-1: Zuckerabbau-Reaktion im sauren Medium [Kruse03]

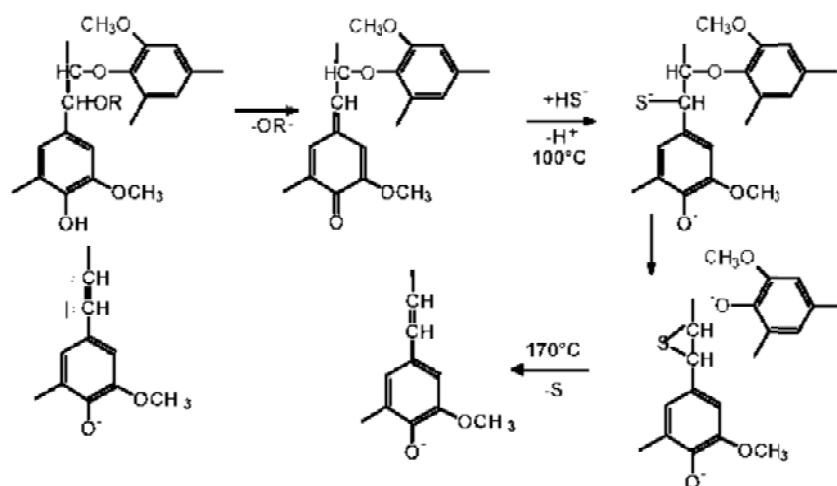


Abbildung 4-2: Einzelreaktionen beim schwefelsauren Abbau von Lignin

Auch hier würde die große Zahl funktioneller Gruppen an den Phenol-Molekülen ohne einen entsprechenden Abbau durch Wasserstoff sehr schnell zu einer Repolymerisation durch Reaktionen analog zum auf der vorherigen Seite beschriebenen Abbau der Glukose führen.

5 EXPERIMENTELL ERMITTELTE REAKTIONSWEGE

Eine geringe Anzahl an Arbeiten zur Direktverflüssigung beschäftigt sich mit der Analyse von Zwischen- und Endprodukten und der Erarbeitung von Reaktionspfaden.

In den Übersichtsartikeln [Chornet85, Bouvier88b] erhält man hauptsächlich Informationen über die Depolymerisierung der Makromoleküle (Lignin, Cellulose und Hemicellulose) in Abhängigkeit des verwendeten Mediums. Eine weiterführende Darstellung aller weiteren möglichen Reaktionswege ist nicht ohne Beschränkung auf bestimmte Spezialfälle möglich.

Weitergehende Reaktionsschritte sind in Arbeiten, die sich speziell mit einem Verflüssigungsverfahren bei bestimmten Bedingungen beschäftigen [Fang04, Kruse03, Huber04, Huber05, Kabyemela99, Lin97b, Lin01b], dargestellt. Diese beschränken sich im Wesentlichen auf vier verschiedene Arten von Verfahren

- Verflüssigung von Cellobiose sowie Ligninmodellkomponenten in Phenol [Lin97b, Lin01b, Lin04]
- Verflüssigung von Cellulose in unterkritischem Wasser [Appell71, Fang04, Kruse03]
- Verflüssigung von Kraft-Lignin (Modellkomponenten) in Tetralin [Connors80, Vuori88a, Vuori88b]
- Hydrodeoxygenierung (HDO) von Lignin-Modellkomponenten unter Einsatz von H_2 [Petrocelli85]

Die Untersuchungen zu Reaktionsmechanismen und kinetischen Betrachtungen sind ausschließlich auf Modellschubstanzen bezogen, die sich in homogener Phase befinden. Bereits die Analyse der Reaktionsschritte von Kraft-Lignin wird als zu komplex eingeschätzt [Connors80, Petrocelli85]. Experimente mit Modellkomponenten lassen sich nicht so einfach auf Reaktionsnetzwerke realer Biomasse übertragen [Kruse03], da die Biomasse selbst verschiedene Salze enthält, die die Reaktionspfade maßgeblich beeinflussen. Darüber hinaus werden die während der Verflüssigung von Biomasse in großer Zahl entstehenden organischen Moleküle mit verschiedenartigen funktionellen Gruppen (z. B. Alkohole, Aldehyde, Säuren, Ether usw.) vielfältige Reaktionen miteinander eingehen. Es konnten keine Arbeiten gefunden werden, die die Reaktionspfade dieser gegenseitigen Einflussnahme berücksichtigen.

Für die oben genannten Verfahren werden im Folgenden die Reaktionsschritte genauer beleuchtet.

Als Sonderfall sind die Arbeiten von Huber et al. [Huber04, Huber05] einzustufen, da diese sich nicht im eigentlichen Sinne mit der Direktverflüssigung beschäftigen, sondern die Verflüssigung von Cellulose unter Verwendung von vielen Zwischenstufen durchführen.

5.1 ÜBERBLICK – ALLGEMEINE AUSSAGEN

[Chornet85, Bouvier88b, Fengel84] liefern allgemeine Informationen zu den ablaufenden Reaktionen bei der Verflüssigung der Hauptkomponenten. Hier wird jeweils unterschieden nach dem Medium, in dem die Verflüssigung stattfindet. So kann die Verflüssigung im sauren, alkalischen und neutralem Medium ablaufen.

Wie bereits in Abschnitt 3.2 gezeigt, weisen die drei Hauptkomponenten jeweils eine charakteristische Struktur auf, die für die folgende Betrachtung eine wichtige Rolle spielt.

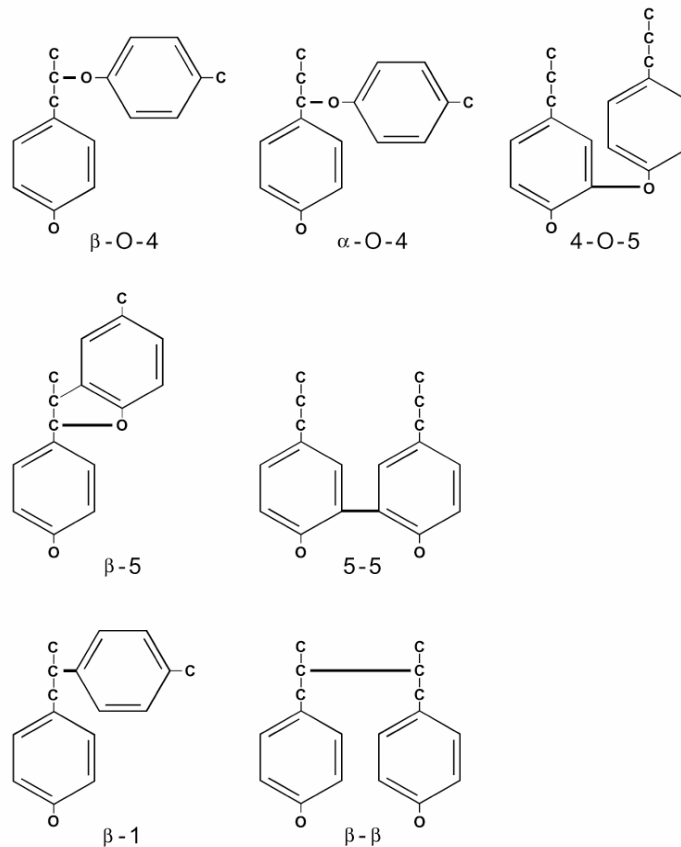


Abbildung 5-1: Hauptbindungstypen des Lignins [Kögel02]

Ganz allgemein kann folgendes Ziel formuliert werden [Chornet85, Bouvier88b]:

- Solvolyse in mizellenähnliche Substrukturen,
- Aufbrechen der Makromoleküle von Holz,
- Stabilisieren der reaktiven Spezies,
- Sauerstoffgehalt reduzieren und
- H/C-Verhältnis erhöhen.

Zwei Wege, die die Depolymerisierung darstellen, sind möglich:

- sequentielles Lösen der Makromoleküle über die Ausnutzung der physiko-chemischen Eigenschaften (Papierherstellung) und
- integrales Lösen, womit das parallele (gleichzeitige) Lösen der Makromoleküle gemeint ist.

Im Folgenden wird nur der integrale Weg untersucht; dabei wird davon ausgegangen, dass dieser beschreibbar ist über die Betrachtung der Reaktionspfade der einzelnen Makromoleküle während der Verflüssigung. Interaktionen zwischen den Makromolekülen und deren Zwischenprodukten werden dabei vernachlässigt. Im Allgemeinen laufen die Hydrolysereaktionen der Kohlenhydrate und Polysaccharide im basischen Medium langsamer ab als in einem sauren.

Im Abschnitt 5.1.4 werden zwei Verfahren zum so genannten Upgrading eines aromatischen, sauerstoffreichen „Bio-Öls“ vorgestellt.

5.1.1 HYDROLYSE IM SAUREN MEDIUM

Die Spaltungsgeschwindigkeit der Polysaccharide ist abhängig von dem verwendeten sauren Medium und den Eigenschaften des eingesetzten Slurry. So verhalten sich mit Wasser mischbare Lösemittel (z. B. Ethanol oder Dioxan) nicht unbedingt gleich. Im Gegensatz zu Dioxan agiert Ethanol bei sonst gleichen Bedingungen auch als Reaktionspartner [Fengel84].

5.1.1.1 REAKTIONSPFADE CELLULOSE

Die glykosidischen Bindungen der Cellulose werden erst bei höheren Temperaturen (200-220°C) allerdings auch bei geringen Säurekonzentrationen aufgebrochen. Die Depolymerisierung führt hauptsächlich zur Bildung von Glukoseeinheiten [Bouvier88b]. Diese degradieren weiter zu Hydroxymethyl-Furfural [Chornet85].

Unkontrollierte saure Hydrolyse bei höheren Temperaturen führt zu einer komplexen Mischung von Aldehyden und Säuren, die danach bei höheren Temperaturen in pyrolytischen Zersetzungssequenzen (und Hydrogenolyse, wenn H_2 und Katalysator anwesend sind) weiterreagieren.

5.1.1.2 REAKTIONSPFADE HEMICELLULOSE

Depolymerisierung von Hemicellulose findet bereits bei Temperaturen $< 120^\circ\text{C}$ statt [Bouvier88b]. Dabei werden die Hemicellulose-Moleküle in Monosaccharide gespalten [Chornet85]. Die Selektivität der Hemicellulosedepolymerisierung ist vom verwendeten Lösemittel und vom pH-Wert abhängig. Die entstandenen Monosaccharide werden weiterhin zu Furfural und Säurederivaten hydrolysiert. Weitere Umwandlungen erfolgen durch thermische Zersetzungssequenzen.

5.1.1.3 REAKTIONSPFADE LIGNIN

α -OH und α -O-Gruppen werden zu Benzylum-Ionen gespalten [Chornet85]. Bei $160\text{--}180^\circ\text{C}$ im schwachen Säuremedium (Sulfitsalze) werden α -Ether-Gruppen gespalten [Chornet85, Bouvier88b].

Es treten zwei konkurrierende Pfade für das Benzylum-Ion während des Aufschlusses auf:

- Sulfonierung
- Kondensation durch die so genannte „Carbonium Ion Nucleophilic Site Interaction“.

In wässrigem saurem Medium wird von ähnlichen Abläufen ausgegangen, wobei die Sulfonierung durch die Addition vom konjugierten Basepaar der Säure ersetzt wird.

5.1.2 HYDROLYSE IM ALKALISCHEN MEDIUM

5.1.2.1 REAKTIONSPFADE CELLULOSE / HEMICELLULOSE

Die Spaltung der glykosidischen Bindungen beginnt bei $T > 140^\circ\text{C}$ [Bouvier88b]. Die Zersetzungsprodukte von Cellulose / Hemicellulose bei der basischen Hydrolyse sind organische Säuren: Metasaccharinsäure, 2-C-Methylglycerinsäure, 3-Deoxy-2-C-Hydroxymethylpentansäure (Gluco-Isosaccharinsäure), Milchsäure, 2,5-Dihydroxypentansäure, Xylo-Isosaccharinsäure und 2-Hydroxybutansäure. Während des alkalischen Kochens gehen bis zu 30 % der Gesamtmenge an Kohlenhydraten verloren.

Weitere Abbaureaktionen finden bei höheren Temperaturen statt, wenn kristalline Cellulose von den Alkalien angegriffen wird.

5.1.2.2 REAKTIONSPFADE LIGNIN

OH-Gruppen begünstigen die Delignifizierung durch die Spaltung der Ether-Bindungen. α -Ether-Bindungen (wie z.B. in Phenylcoumaran) führen zu Stilben-Strukturen. Methoxylgruppen bleiben zurück als Methanol in der Anwesenheit von Hydroxylanionen (OH^-).

Kondensationsreaktionen treten auch auf und führen zu Diarylmethan-Strukturen und letztendlich werden chromophorische Gruppen (ungesättigte Strukturen wie beispielsweise Chinone) durch Oxidation gebildet.

5.1.3 ORGANISCHES MEDIUM

Die ablaufenden Reaktionen sind stark von den Lösemittel-Substrat-Wechselwirkungen abhängig. Das Lösemittel sollte so gewählt werden, dass es mit Cellulose stark wechselwirkt. Außerdem sollte es bestenfalls gleichzeitig auch Produkt der Verflüssigung sein. Beispiele: Phenole, phenolische Derivate, einfache Alkohole und Polyalkohole. Die homolytische Spaltung der C-O und C-C-Bindungen führt zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Der Ablauf kann in Richtung der Deoxygenisierung beeinflusst werden, indem reduzierende Gase (H_2 , CO, H_2/CO) zugeführt werden.

5.1.4 UPGRADING

Ausgehend von einem aromatischen, sauerstoffreichen „Bio-Öl“ stehen verschiedene Upgrading-Verfahren zur Verfügung, um dieses hochviskose, thermisch instabile und korrosive Öl weiter zu bearbeiten. Upgrading beinhaltet dabei hauptsächlich die Reduktion des Sauerstoffgehalts.

Zwei Verfahren sollen hier kurz angedeutet werden. Eines basiert auf Zeolithen als Katalysatoren. Hier wird kein reduzierendes Gas zugeführt und der Sauerstoff wird als CO_2 und H_2O freigesetzt. Das Produkt weist weiterhin aromatischen Charakter und nur geringe Kohlenwasserstoff-Anteile auf. Großer Nachteil dieses Verfahrens ist die Deaktivierung des Katalysators durch Verkokung. Das zweite ist die Hydrodeoxygenierung (HDO), die sich aus zwei Schritten zusammensetzt. Der erste stabilisierende Schritt findet bei niedrigen Temperaturen statt und verhindert die Polymerisierung von sauerstoffhaltenden Komponenten und die Verkokung des Katalysators. Der zweite Schritt beinhaltet die Sauerstoffabgabe unter Wasserstoffverbrauch bei höheren Temperaturen. Eine detaillierte Darstellung der beteiligten Prozesse und ihrer verfahrenstechnischen Umsetzung findet sich in Abschnitt 6.4.1.

5.2 UNTERSUCHUNGEN AN MODELLSUBSTANZEN

Die aktuell in der Literatur zu findenden Reaktionspfade sollen im Folgenden aufgezeigt werden. Es werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen an Lignin-Modellsubstanzen und danach an Cellulose vorgestellt.

5.2.1 LIGNIN

Eine Serie von Veröffentlichungen ist über in Phenol gelöste Biomasse zu finden [Lin97a, Lin97b, Lin01a, Lin01b, Lin04]. Dabei wurden nicht nur Cellobiose, sondern auch Lignin-Modellsubstanzen im Detail betrachtet. Es wird unterschieden zwischen säure-katalysierter Verflüssigung und Verflüssigung ohne Verwendung eines Katalysators.

Zunächst soll hier die Komplexität der Reaktionsschritte während der Verflüssigung von Biomasse hervorgehoben werden. Eine große Bandbreite an Zwischen- und Endprodukten wird während der Verflüssigung gebildet, die wiederum abhängig von sehr vielen Einflussgrößen ist. Ein Beispiel soll dies veranschaulichen. In Abbildung 5-2 [Lin01b] werden die Zwischen- und Endprodukte bei der säurekatalysierten Solvolyse einer Modellsubstanz für Lignin (Guaiacylglycerol- β -guaiacylether) in Phenol mit Schwefelsäure sehr ausführlich analysiert und die korrespondierenden Reaktionspfade dargestellt.

Hintergrund ist die Produktion von polymerischen Materialien. Im Falle von Lignin entstehen 28 Produkte und beim Einsatz von Cellobiose acht Produkte. Aufgrund der Wahl des Lösemittels Phenol ist hier nicht mehr zu unterscheiden, worauf der aromatische Charakter der Reaktanden zurückzuführen ist. Deutlich wird hier in jedem Fall, dass die Produktpalette einen signifikanten Sauerstoff-Anteil enthält.

Nicht so umfangreiche Studien bezüglich der Reaktionspfade wurden zur Verflüssigung von Lignin-Modellsubstanzen in denen Tetralin als Lösemittel und H_2 -Spender eingesetzt wurde, durchgeführt. [Connors80] beschreibt Untersuchungen zum Hydrocracking von p-Ethylguaiacol und Dehydrodihydro-diisoeugenol. Da die Produktpalette von Kraft-Lignin zu komplex erscheint, wird die Untersuchung von Einzelschritten dafür als nicht machbar eingestuft. Für die Modellkomponente Ethyl-Guaiacol hingegen konnten zwei Pfade (siehe Abbildung 5-3) für die Sauerstoff-Spaltung ausgemacht werden (Methyl-O-Spaltung und Ring-O-Spaltung) während für Dehydrodihydro-diisoeugenol drei Wege konstatiert wurden ($1-\alpha$ Spaltung, $\alpha-\beta$ Spaltung und $\beta-5'$ Spaltung). Der weitere Verlauf wird hier nicht untersucht.

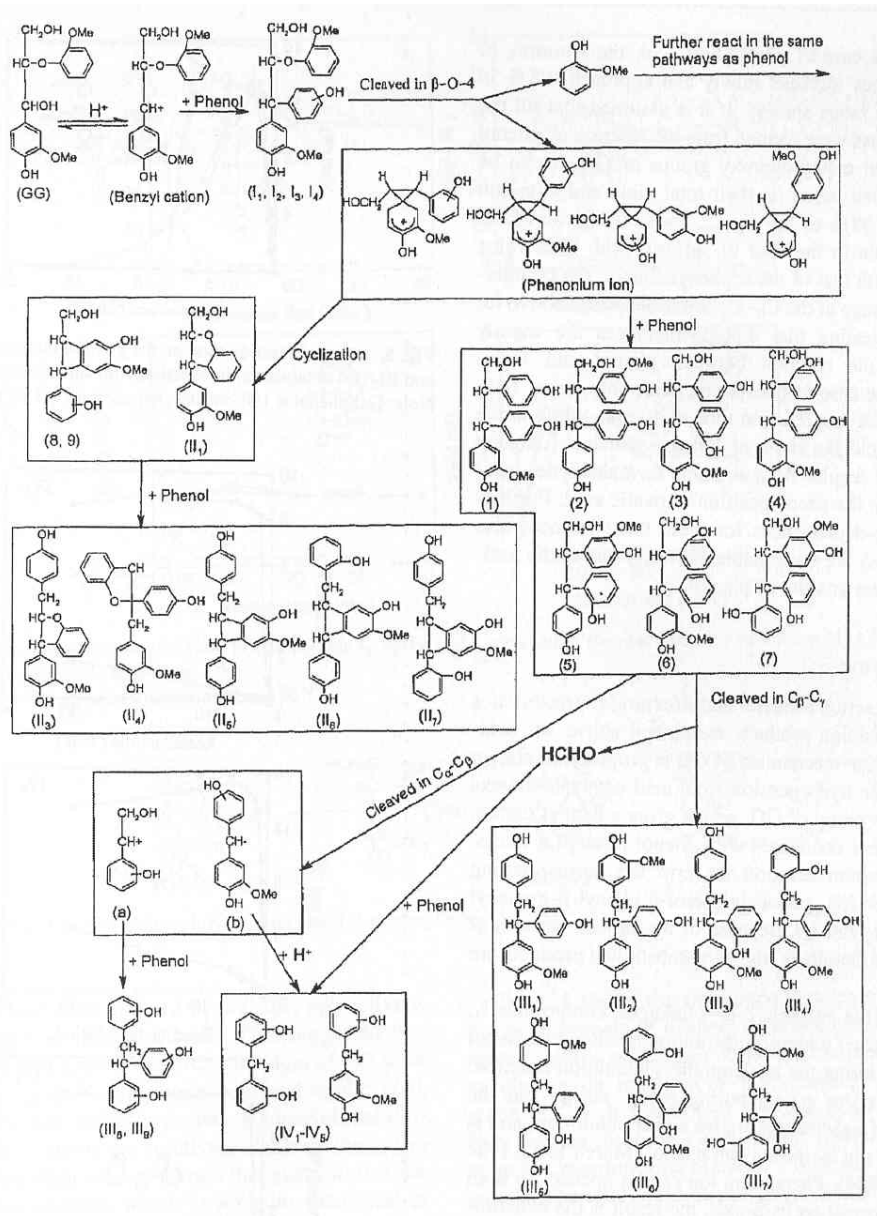


Abbildung 5-2: Produktspektrum bei der säure-katalysierten Spaltung von Guaiacylglycerol- β -guaiacylether (Lignin-Modellsubstanz) in Phenol [Lin01b]

Ein weiterer interessanter Aspekt hinsichtlich der Reaktionspfade wurde von Petrocelli und Klein [Petrocelli85] untersucht. Die Hydrodeoxygenierung wird üblicherweise als nachgeschaltetes Upgrading-Verfahren im Rahmen der Verflüssigung von Biomasse eingesetzt (siehe Abschnitt 6.4.1). In dieser Arbeit geht es aber um die Untersuchung der Auswirkung einer Hydrodeoxygenierung von Lignin-Modellsubstanzen direkt unter Verflüssigungsbedingungen und nicht als Aufbereitungsschritt.

Sie stellten fest, dass der Sauerstoff-Anteil im Lignin die thermische Konversion von Lignin zu kurzkettigen Produkten verhindert und somit große Anteile an repolymerisierten langkettigen Komponenten entstehen. Deshalb untersuchen sie die Hydrodeoxygenierung, um den Sauerstoff-Anteil zu reduzieren. n-Hexadekan wurde als Lösemittel eingesetzt und als Katalysator $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, der mit H_2S und H_2 vorbehandelt wurde. Es wurde ein Druck von 34,5 bar mit Hilfe von H_2 aufgeprägt. Unter diesen Reaktionsbedingungen gelingt es, die Ausbeute an Benzol und Cyclohexan gegenüber der an Phenolen deutlich zu erhöhen. Dies ergibt sich aus der Sauerstoffabgabe und den sekundären Reaktionen der Phenole zu Kohlenwasserstoffen über die katalytische Dehydroxylierung.

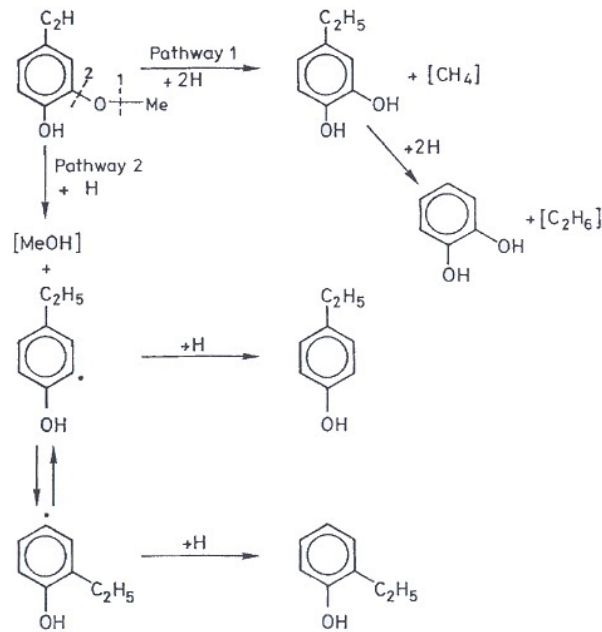


Abbildung 5-3: Hydrocracking von Ethyl-Guaiacol über Methyl-Sauerstoff (Pfad 1) und Ring-Sauerstoff-Spaltung (Pfad 2) [Connors80]

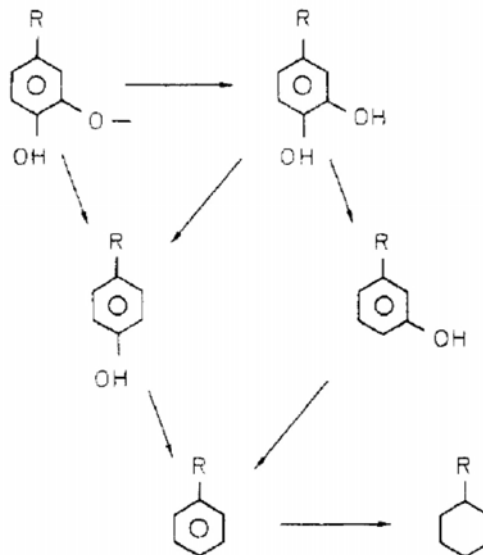


Abbildung 5-4: Methoxyphenol-HDO-Reaktionspfad [Petrocelli85]

Es wurden 4-Methylguaiacol, 4-Methylcatechol, Eugenol und Vanillin untersucht, deren Reaktionspfade sind in Abbildung 5-4 dargestellt. Diese Reaktanden verhalten sich sehr ähnlich; sie demethylieren zunächst die aromatischen Methoxyl-Gruppen und dann folgt die Dehydroxylierung zu Monohydroxyl-substituierten Zwischenprodukten, die dann weiter zu Kohlenwasserstoffen dehydroxyliert werden.

Als Ergebnis dieser Arbeit kann festgehalten werden, dass die eingesetzten substituierten Guaiacole (4-Methylguaiacol, Eugenol) und Katechole (4-Methylcatechol, Vanillin) hauptsächlich zu alkylierten Phenolen und Einzel-Ring-Kohlenwasserstoffen reagieren und die Repolymerisierung reduziert werden kann. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass bei Einsatz von o,o'-Biphenol, o-Hydroxydiphenylmethan und Phenylether eine katalytische Aktivität in Richtung des Hydrocracking der Ringbindungen zwischen den Aromaten erreicht werden konnte. Darüber hinaus wurde auch hier die Abgabe von Sauerstoff festgestellt.

5.2.2 CELLULOSE / GLUKOSE

Die ersten Arbeiten zu den Reaktionsschritten von Cellulose in unterkritischem Wasser in Gegenwart von Soda (Na_2CO_3) wurden von [Appell71] durchgeführt. Darauf aufbauend gibt es weitere Arbeiten, die sich mit der gleichen Problematik beschäftigen [Kabyemela99, Kruse03, Fang04].

Über die Reaktionsschritte von Cellulose in unterkritischem Wasser (Abbildung 5-5) ist man sich im Großen und Ganzen einig [Kabyemela99, Kruse03, Fang04]. Hier ist nur der grau schraffierte Kasten mit der Überschrift „Homogeneous Phase“ bei hohen Aufheizgeschwindigkeiten für die Verflüssigung von Interesse.

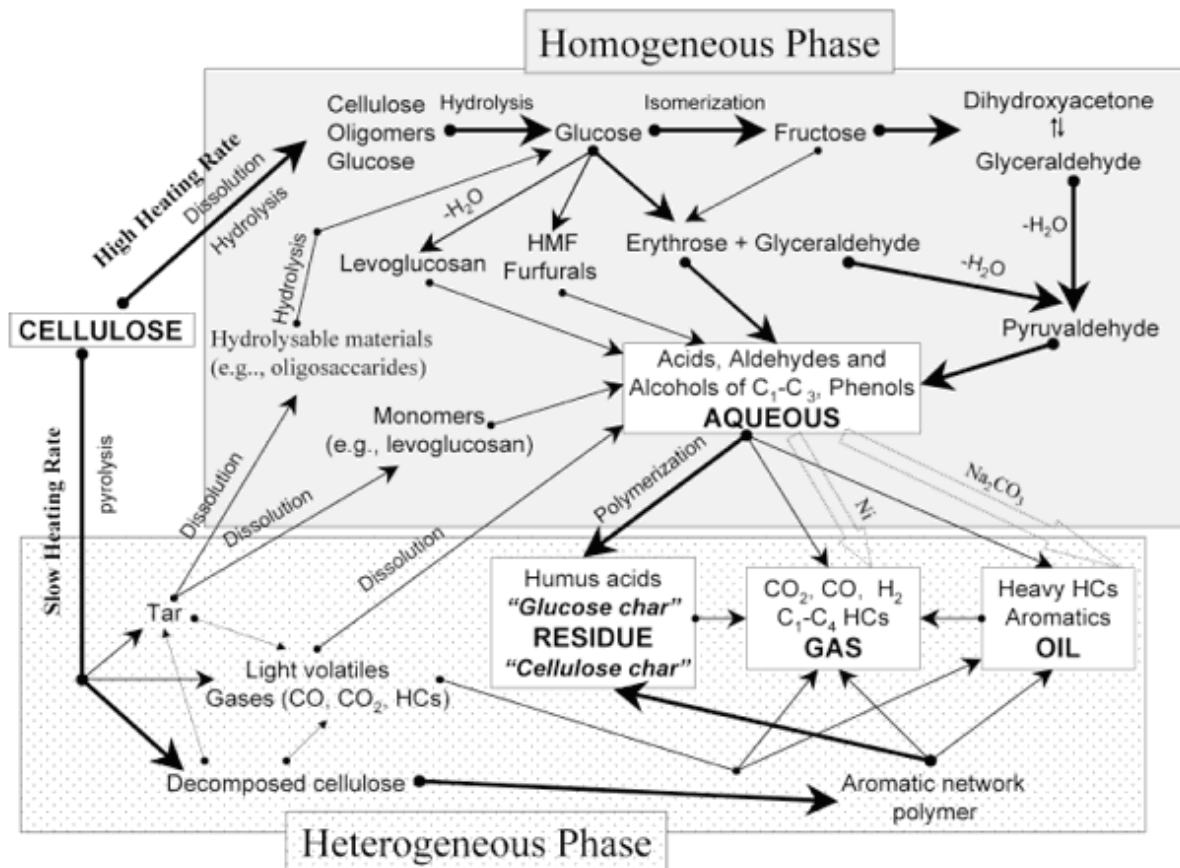


Abbildung 5-5: Produktspektrum bei der Verflüssigung von Cellulose in wässrigem Medium [Fang04]

Bei der Spaltung von Glukose in wässrigem Medium sind die Reaktionspfade überschaubar (Abbildung 5-6). Bei der Aldol-Spaltung von Glukose oder Fruktose entstehen Dihydroxyaceton und Glyceraldehyd, welche sich über eine tautomerische Isomerisierung im Gleichgewicht befinden. Diese beiden Komponenten können leicht Wasser abspalten und es entsteht Pyruvaldehyd, welches zu flüssigen Produkten reagiert. Weiterhin entsteht über eine Aldol-Spaltung aus Glukose und Fruktose Erythrose und Glycolaldehyd, die dann weiter zu nicht flüssigen Komponenten reagieren.

Die „flüssigen Produkte“ setzen sich u. a. aus organischen Säuren (Levulinsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure), Aldehyden (Acetaldehyd, Formaldehyd) und Alkoholen zusammen, die alle einen nicht unerheblichen Anteil an Sauerstoff beinhalten.

[Fang04] beobachteten, dass sich ohne Verwendung eines Katalysators aus diesen flüssigen Komponenten ein hoher Anteil eines so genannten Glukose-Kokes bildet, während in Gegenwart von Soda (Na_2CO_3) überwiegend ölige und in Gegenwart von Ni hohe Anteile an gasförmigen Produkten entstehen.

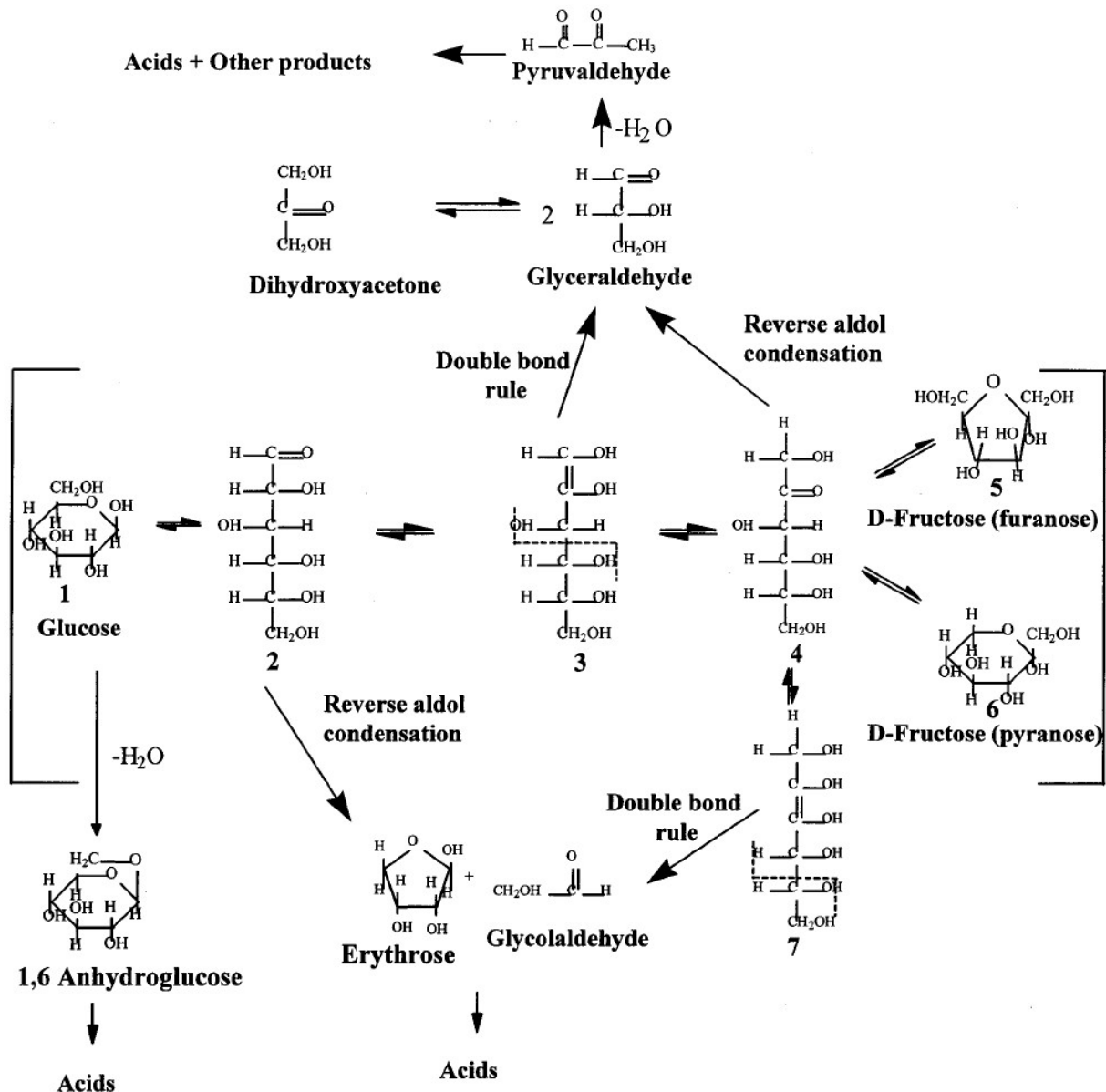


Abbildung 5-6: Hydrolyse von Glukose [Kabyemela99]

In aktuellen Arbeiten von [Huber04, Huber05] werden Reaktionspfade vorgestellt, in deren Produktspektrum Alkane auftauchen.

In [Huber05] sind die Schritte der Verflüssigung von Kohlenhydraten, die aus Biomasse erzeugt wurden, dargestellt. Das Ziel ist die Produktion von flüssigen Alkanen (C_7 bis C_{15}). Die eingesetzten Edukte (Furoin, Furfural + Aceton, HMF + Aceton, HMF + Aceton + Furfural) werden zunächst über die Aldol-Kondensation bei Raumtemperatur mit Hilfe von Mg-Al-Oxid und NaOH-Katalysatoren kondensiert. Dann werden diese in einem Autoklaven mit Pd/ Al_2O_3 Katalysator mit Methanol oder Wasser oder Methanol / Wasser hydrogenisiert.

Bei dem eigentlichen Reaktor-System handelt es sich um ein 4-Phasen-Reaktor-System, das sich wie folgt zusammensetzt:

- ein wässriger Zustrom, bestehend aus wasserlöslichen organischen Reaktanden,
- ein Hexadekan-Zustrom,
- ein H_2 -Zustrom und
- ein fester Katalysator.

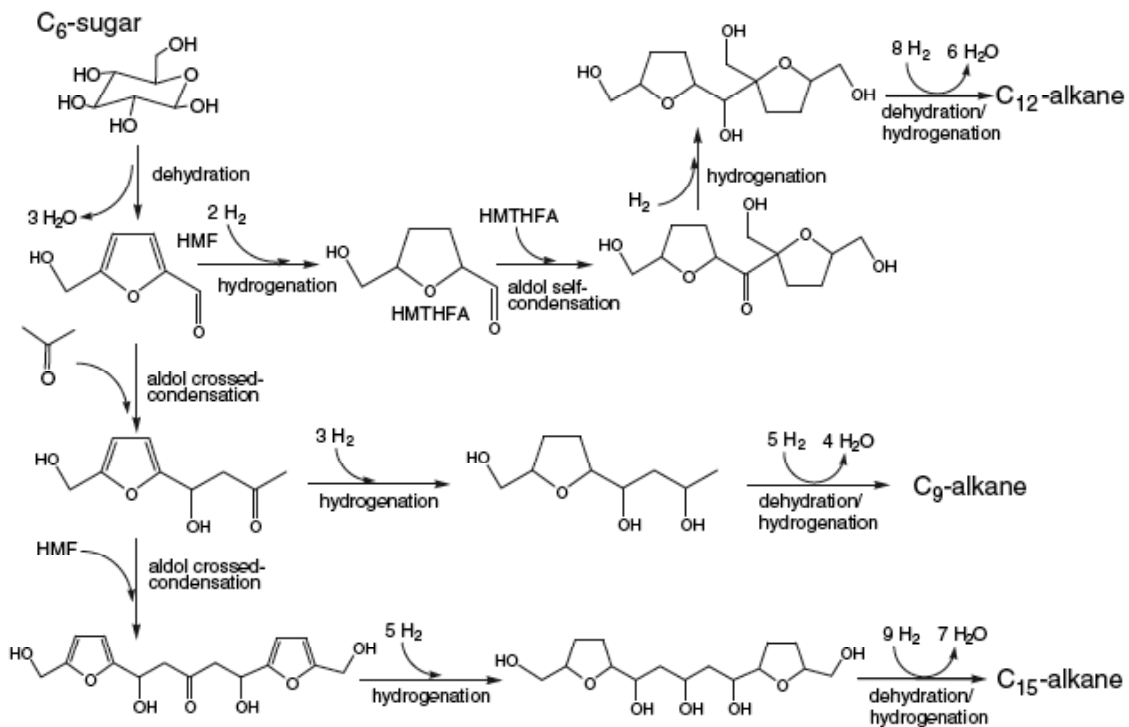


Abbildung 5-7: Reaktionspfade für die Produktion von flüssigen Alkanen aus Glukose [Huber05]

Die ablaufenden Reaktionen sind Dehydratisierungs- und Hydrogenisierungsreaktionen. Während dieser Reaktion wird der wässrige organische Reaktand mehr und mehr hydrophob. Diese hydrophoben Spezies werden mit Hilfe des Hexadekans vom Katalysator entfernt, so dass diese Spezies nicht weiter zu Koks reagieren können. Neben diesen Reaktionen finden darüberhinaus basisch katalysierte Aldol-Kondensationsreaktionen statt, um große organische Komponenten zu bilden. Diese Moleküle werden dann über Dehydratisierungs- und Hydrogenisierungsreaktionen an bifunktionalen Katalysatoren in flüssige Alkane überführt.

Das in [Huber05] vorgestellte Verfahren wurde hier detailliert präsentiert, weil es auf der einen Seite der einzige Reaktionspfad ist, der tatsächlich zu flüssigen Alkanen als Produkte führt und auf der anderen Seite die Komplexität eines solchen Verfahrens zur Produktion von Diesel widerspiegelt. Eine Vorbearbeitung der Edukte ist notwendig und darüber hinaus kommt das Verfahren nicht ohne die Zugabe von H_2 aus.

5.2.3 ZUSAMMENFASSUNG – UNTERSUCHUNG VON MODELLSUBSTANZEN

In der Literatur gefundene Experimente zur Ermittlung von Reaktionspfaden bei der Verflüssigung von Biomasse beschränken sich im Regelfall auf Untersuchungen einzelner Modellspezies. Die Zwischen- und Endprodukte der Verflüssigung werden von einigen Arbeitsgruppen im Detail bestimmt und die korrespondierenden Reaktionspfade aufgezeigt. Die vorgestellten detaillierten Schritte lassen eine Verallgemeinerung auf Biomasse nicht unmittelbar zu.

Wird Wasserstoff bei der Verflüssigung eingesetzt, um reaktive Zwischenprodukte abzusättigen (z. B. zur Beseitigung sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen) und wird darüber hinaus eine größere Zahl weiterer Verfahrens- und Aufbereitungsschritte durchgeführt, so gelingt es, zielgerichtet Alkane bestimmter Größenverteilungen zu produzieren. Dieses ist eine wichtige Voraussetzung zur Herstellung normgerechter flüssiger Kraftstoffe.

Wird kein Wasserstoff eingesetzt, so weisen die Zwischen- und Endprodukte hohe Anteile an ringförmigen Komponenten auf. Um von dort auf geradkettige Kohlenwasserstoffe zu kommen, müssen noch weitere Schritte unternommen werden. Die dargestellten Reaktionspfade ohne Einsatz von Wasserstoff zeigen deutlich, dass die Produktpalette einen nicht unerheblichen Anteil an Sauerstoff-Atomen beinhaltet. Der Sauerstoff-Anteil in den verschiedenen Komponenten ist im Vergleich zu Rohöl deutlich erhöht (10 - 20 %), was u. a. einen niedrigeren Heizwert des Produktöls zur Folge hat. Darüber hinaus bedeutet dieser erhöhte Anteil an Sauerstoff, dass das entstandene Öl sehr reaktiv ist und zur Zersetzung bzw. unerwünschten Folgereaktionen neigt. Eine Weiterbearbeitung (so genanntes Upgrading) ist somit unverzichtbar.

5.3 AUSBEUTE BEEINFLUSSENDE PARAMETER

Im Bereich der Direktverflüssigung von Biomasse gibt es prinzipiell zwei verschiedene Arten von experimentellen Untersuchungen: Zum einen werden Reaktionspfade untersucht (wie im vorangegangenen Abschnitt 5.2 dargestellt) und zum anderen gibt es Arbeiten, welche die Ausbeuten an gasförmigen, flüssigen und festen Produkten in Abhängigkeit verschiedener Parameter ermitteln, ohne dabei auf die genaue stoffliche Zusammensetzung der drei resultierenden Phasen einzugehen. Die Ergebnisse der zweiten Gruppe experimenteller Untersuchungen sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

Zunächst soll auf Unterschiede in der experimentellen Methodik und deren Konsequenzen hingewiesen werden. Anschließend wird dargestellt, welche qualitativen Einflüsse die Eigenschaften der Biomasse sowie diverse chemische und physikalische Parameter auf die Produktverteilungen besitzen. Danach werden Elementaranalysen des Produktöls verschiedener Arbeitsgruppen zusammenfassend dargestellt. Abschließend werden die Ergebnisse des so genannten BLTF-Projektes, der bis dato umfassendsten systematischen experimentellen Studie zur Direktverflüssigung von Biomasse, dargestellt.

5.3.1 EINFLUSS EINGESETZTER VERFAHRENS- UND AUFBEREITUNGSSCHRITTE

In diesem Teilabschnitt sollen Unterschiede in den Methodiken der verschiedenen Arbeitsgruppen illustriert werden. Daraus wird ersichtlich, dass die in den diversen Veröffentlichungen angegebenen Produktverteilungen nur sehr bedingt miteinander zu vergleichen sind.

5.3.1.1 DEFINITION DER AUSBEUTE

Im Allgemeinen wird die Ausbeute als Verhältnis der Massen des Produkts und der eingesetzten Biomasse definiert. In etlichen Fällen wird aber nicht angegeben, ob das in der Biomasse enthaltene Wasser ebenfalls in der Bezugsgröße enthalten ist oder nicht. Man erhält unterschiedliche Werte für die Ausbeute, wenn man die Masse der Produkte auf die wasserfreie oder feuchte Biomasse bezieht. In jedem Fall sollte der Feuchtegehalt der eingesetzten Biomasse angegeben werden, was oft genug nicht geschieht.

Zudem ist die Ausbeute an flüssigem Produkt z. T. unsachgemäß definiert. [Mun01] gingen zum Beispiel davon aus, dass das gesamte Material, welches nach der Verflüssigung nicht als fester Rückstand vorliegt, die flüssige Ausbeute ausmacht. Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass ein erheblicher Anteil der umgesetzten Biomasse in die Gasphase übergeht. Mithin besitzen die Angaben dieser Arbeitsgruppe in puncto „liquefaction yield“ nur geringe Aussagefähigkeit.

In aller Regel entstehen bei der Verflüssigung zwei flüssige Phasen: eine hydrophobe und eine hydrophile. Zumeist wird zur Bestimmung der Ölausbeute („oil yield“) tatsächlich nur die Masse der hydrophoben (sprich: ölreichen) Phase herangezogen. Bisweilen wird aber zwischen den beiden

flüssigen Phasen nicht unterschieden, und die gesamte Masse der flüssigen Phase wird zur Ölausbeute dazugezählt. Auch das ist nicht sachdienlich.

5.3.1.2 ART DES REAKTORS

Die meisten Verflüssigungsversuche wurden mit Autoklaven durchgeführt (isochor). Es gibt allerdings auch eine beachtliche Anzahl an Arbeiten, die mit einem offenen Erlenmeyer-Kolben durchgeführt wurden (isobar). Aber auch mit einem Festbett-Strömungsreaktor wurde experimentiert. Es ist davon auszugehen, dass der Reaktortyp einen Einfluss auf die Ausbeute hat. Eine vergleichende Studie wurde dazu bislang nicht durchgeführt.

5.3.1.3 DRUCKMESSUNG

Wie bereits angesprochen, wurden die meisten Untersuchungen mit Hilfe von Autoklaven durchgeführt. Zwar wurden in diesen Fällen in aller Regel Volumen und Temperaturen angegeben, aber zum Druck während der Verflüssigung findet sich zumeist keine Angabe. Es ist zu erwarten, dass eine Erwärmung des Reaktionsgemisches mit einer erheblichen Druckerhöhung einhergeht (aufgrund der entstehenden Gase und Dämpfe). Dieser Zusammenhang wird durch Messungen zweier Arbeitsgruppen nachstehend illustriert.

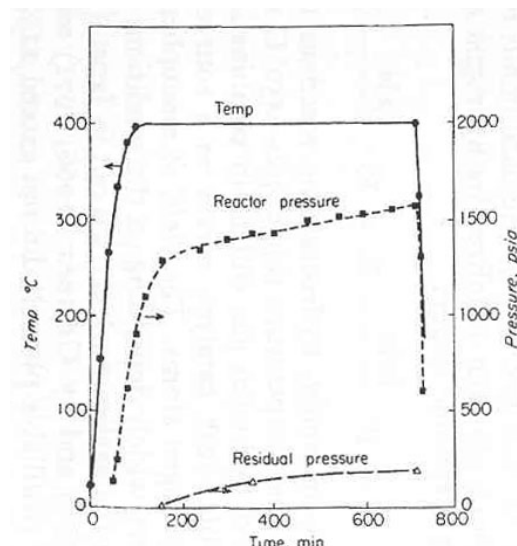


Abbildung 5-8: Druckverlauf während der Verflüssigung in einem Autoklaven [Connors80]

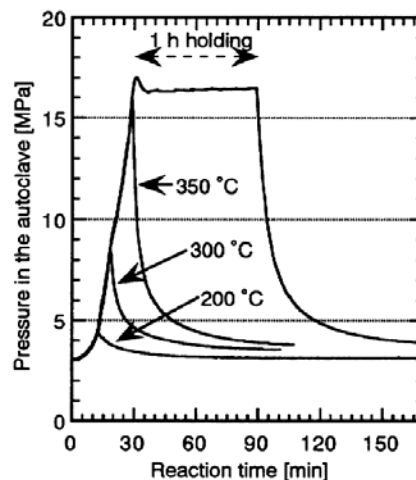


Abbildung 5-9: Druckverlauf während der Verflüssigung in einem Autoklaven [Minowa97]

Selbstverständlich beeinflusst der Druck während der Verflüssigung die Ausbeute. Fehlen Angaben zum Druck, so lassen sich die Ergebnisse nicht mit anderen Arbeiten in Beziehung setzen.

5.3.1.4 PRODUKTAUFBEREITUNG

Ein weiterer erheblicher methodischer Unterschied zwischen den Arbeiten verschiedener Autoren besteht in der Behandlung des Produktgemischs. In diesem Gemisch können – neben dem eigentlich gewünschten flüssigen Produkt (im folgenden „Produktöl“ genannt) – noch weitere Komponenten enthalten sein: Reste des nicht umgesetzten Lösemittels, der (zumeist flüssige) Katalysator, fester Rückstand (der sich prinzipiell aus nicht umgesetzter fester Biomasse bzw. Repolymerisationsprodukt zusammensetzen kann) sowie u. U. eine zweite flüssige (meist wasserreiche) Phase. Das erwünschte Produktöl muss von den anderen Komponenten getrennt werden. Diese Trennung kann auf unterschiedlichste Weise erfolgen. Die zum Einsatz kommenden Techniken umfassen die gesamte Breite verfahrenstechnischer Aufbereitungsschritte: Filtration, Extraktion (mit verschiedensten Extraktionsmitteln), Sedimentation oder Destillation. Jede Arbeitsgruppe verwendet ein eigenes Verfahren zur Trennung des Produktgemischs. Zur Illustration ist im Folgenden eine repräsentative Auswahl von acht Fließbildern der Produktaufbereitung zusammengestellt (Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-17).

Eine scharfe Trennung der Komponenten des Produktgemischs ist mit den eingesetzten Trennoperationen unmöglich. Teile des Produktöls werden in allen anderen Phasen ebenfalls vorhanden sein. Umgekehrt wird das abgetrennte Produktöl auch Anteile der übrigen Komponenten enthalten. Oft genug sind im Produktöl z. B. noch erhebliche Mengen des eingesetzten Lösemittels enthalten. Wie groß die Summe der verfälschenden Anteile im Produktöl sind, kann nicht ohne weiteres abgeschätzt werden. Zudem werden diese Anteile von Verfahren zu Verfahren variieren.

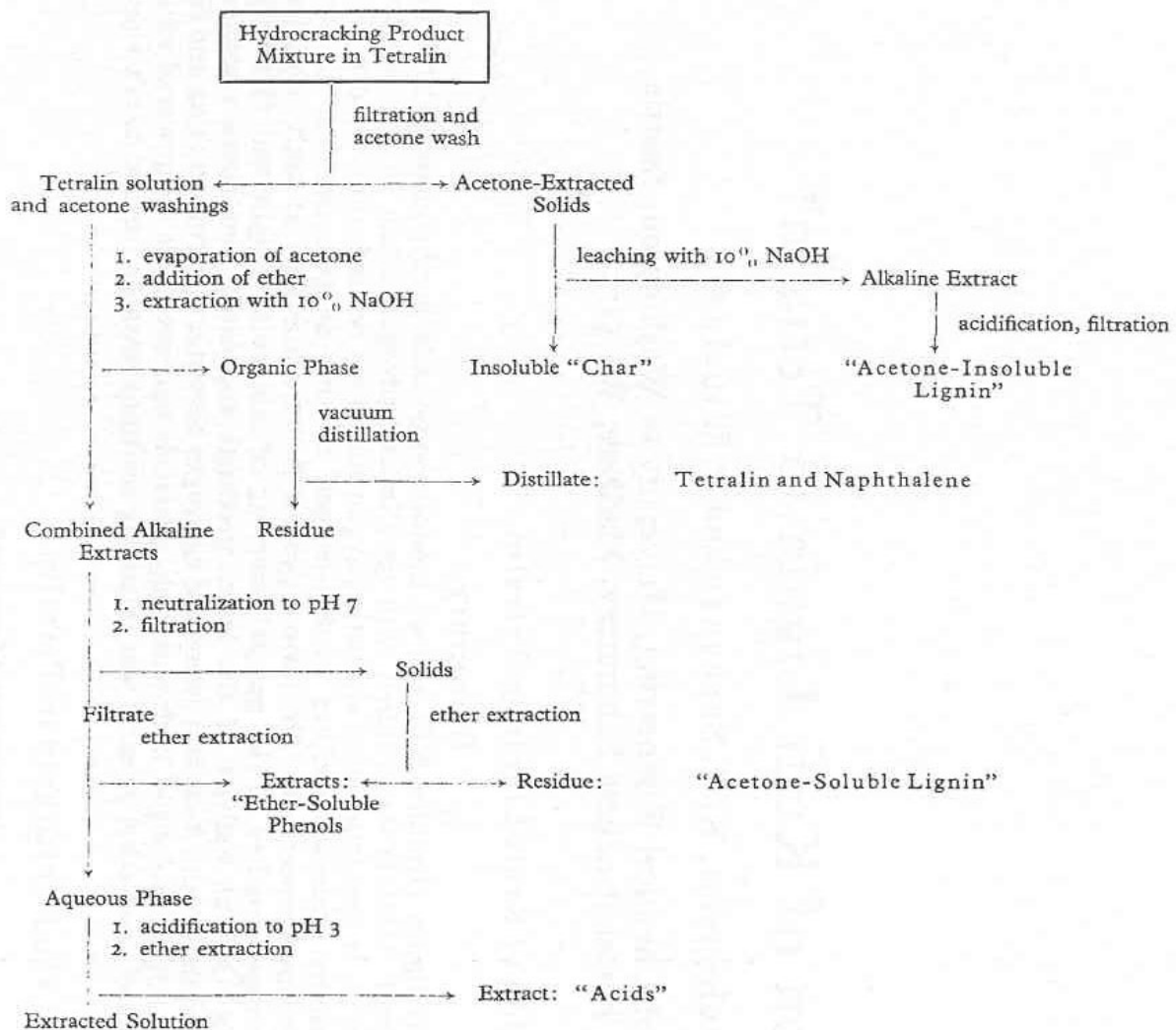


Abbildung 5-10: Aufbereitung des Produktgemisches [Connors80]

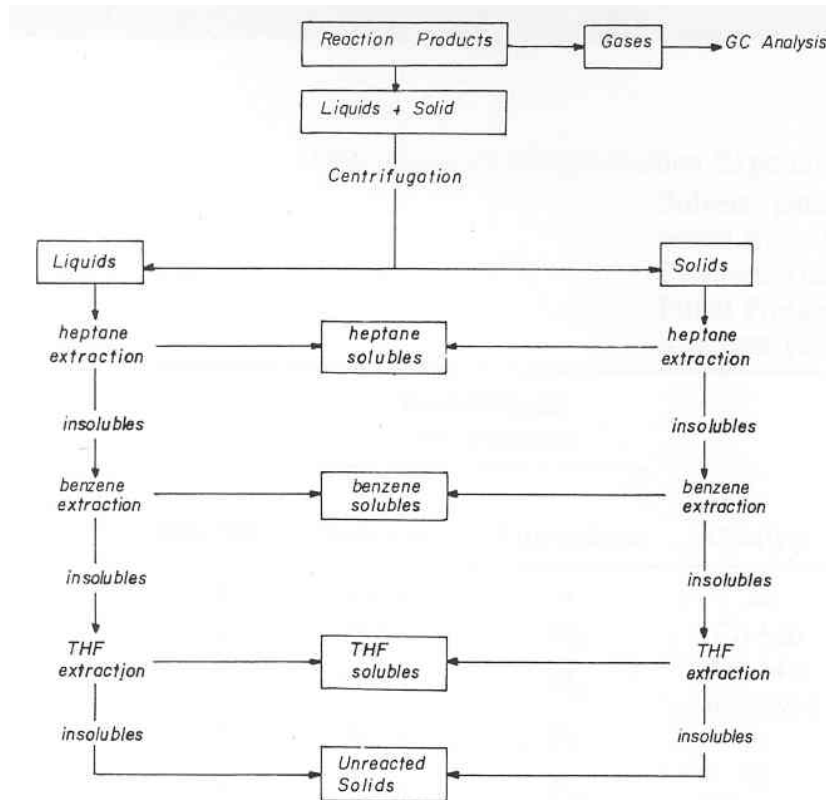


Abbildung 5-11: Aufbereitung des Produktgemisches [Araya86]

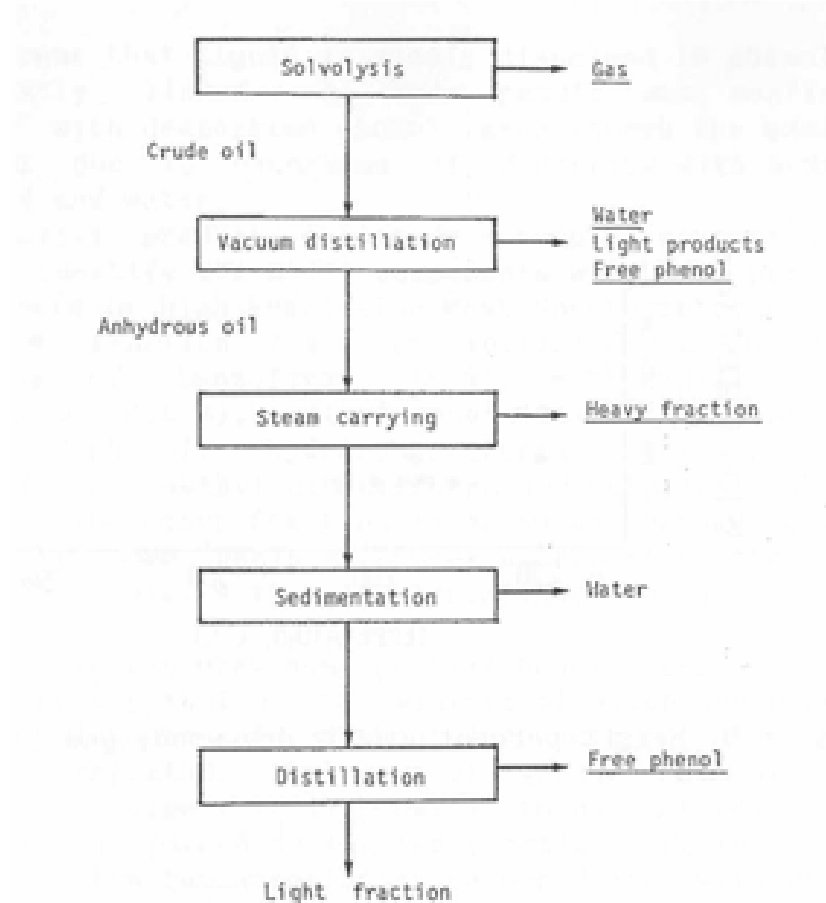


Abbildung 5-12: Aufbereitung des Produktgemisches [Bouvier88b]

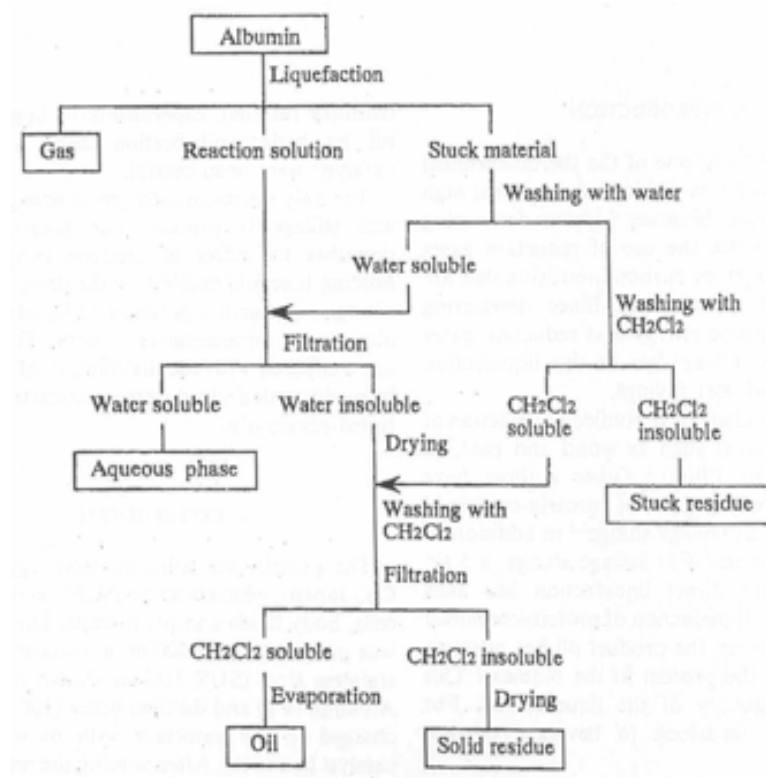


Abbildung 5-13: Aufbereitung des Produktgemisches [Dote96]

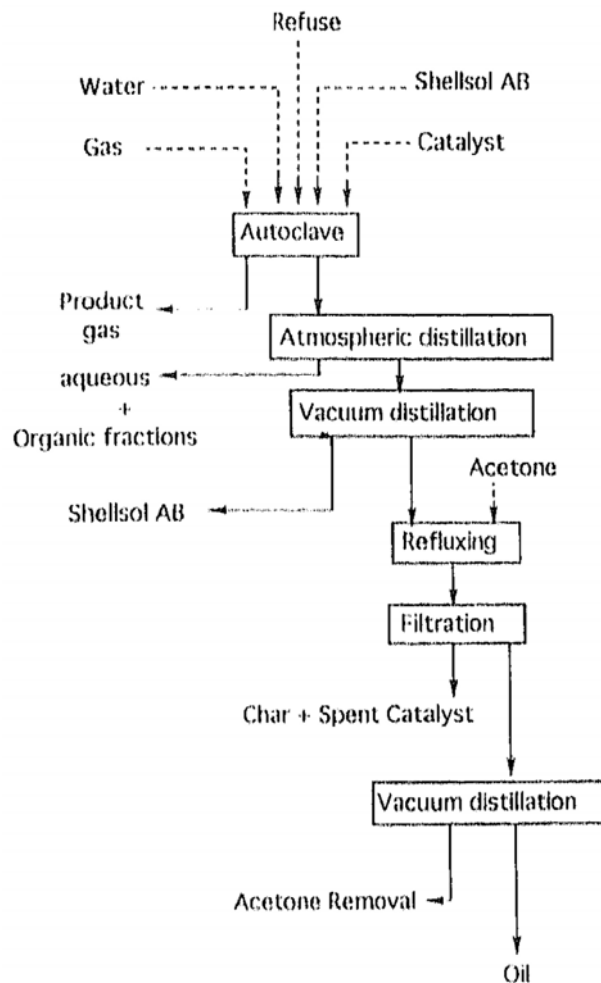


Abbildung 5-14: Aufbereitung des Produktgemisches [El-Gayar97]

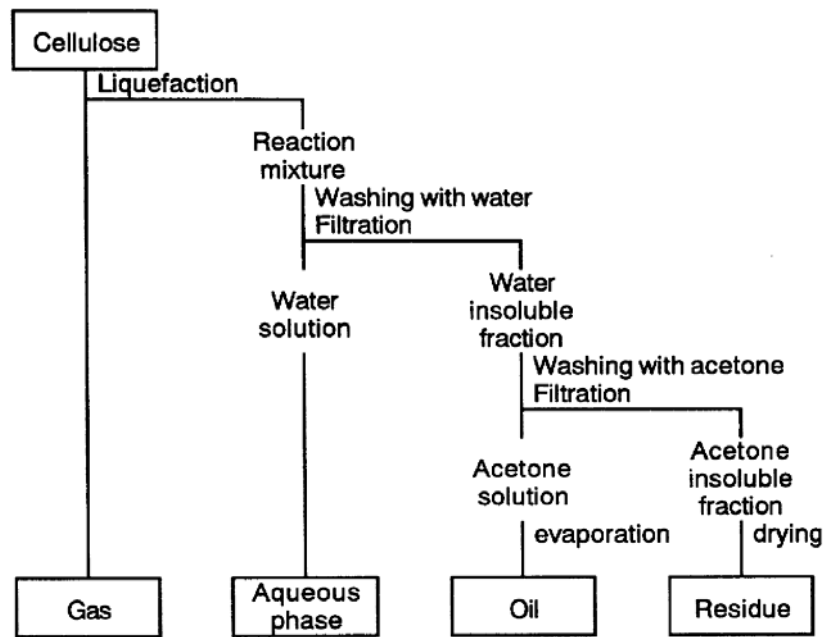


Abbildung 5-15: Aufbereitung des Produktgemisches [Minowa97]

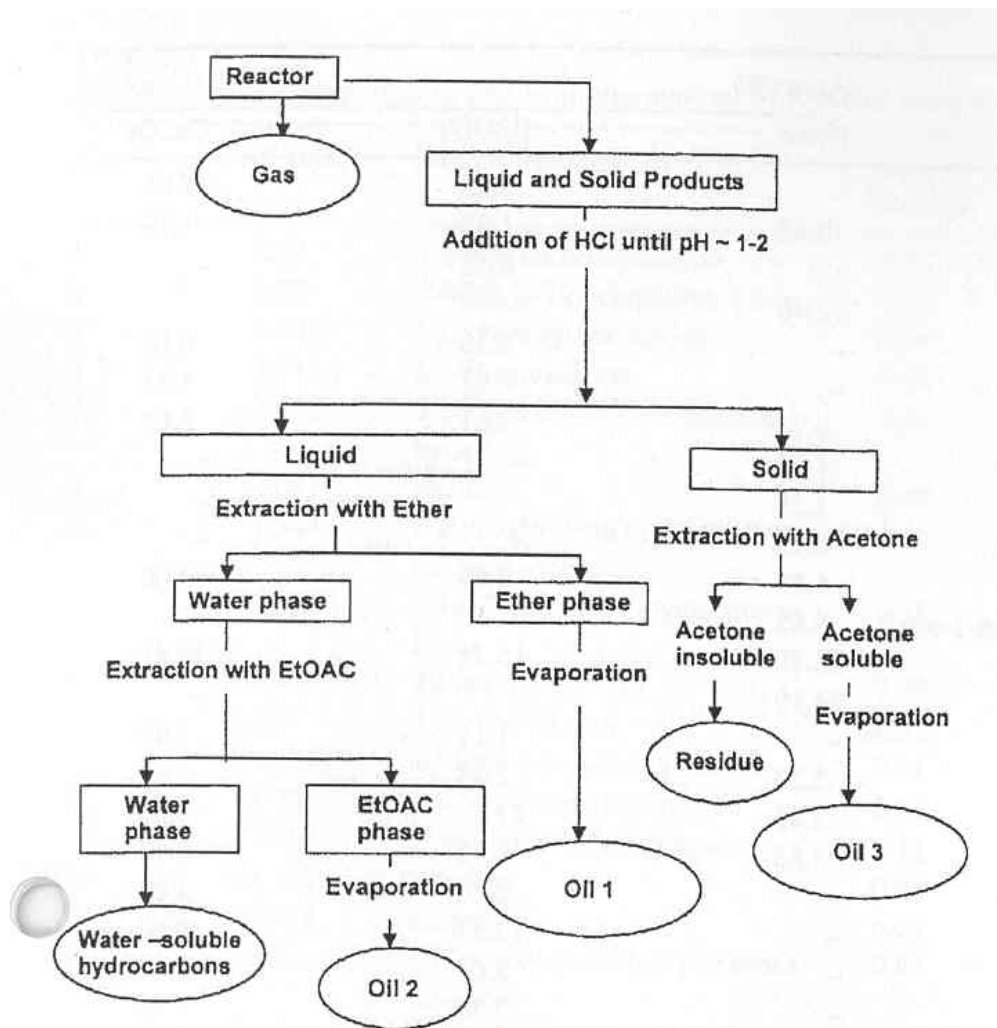


Abbildung 5-16: Aufbereitung des Produktgemisches [Karagöz04]

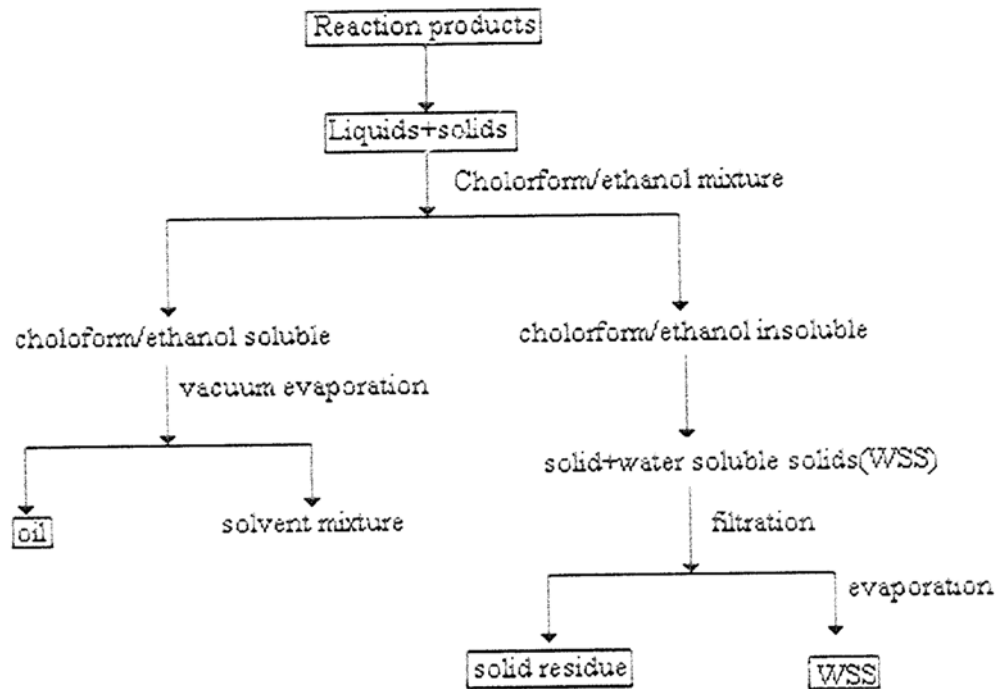


Abbildung 5-17: Aufbereitung des Produktgemisches [Yilgin04]

5.3.1.5 FAZIT ZU DEN VERFAHRENS- UND AUFBEREITUNGSSCHRITTEN

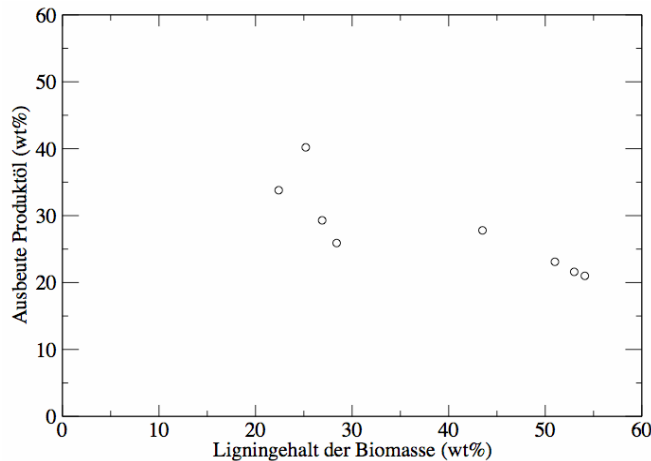
Die in den vorangegangenen Teilabschnitten geschilderten Unterschiede in der Methodik der durchgeführten Experimente führen zu dem Schluss, dass ein aussagekräftiger quantitativer Vergleich der angegebenen Ausbeuten an Produktöl nur in den seltensten Fällen möglich ist, nämlich dann, wenn die Methodik in weiten Teilen übereinstimmt.

5.3.2 EINFLUSS CHEMISCHER PARAMETER

Verallgemeinernde quantitative Aussagen hinsichtlich zu erwartender Ausbeuten sind aus den bereits genannten Gründen und wegen der großen Anzahl der relevanten Parameter so gut wie unmöglich. Die Forschungsergebnisse können lediglich hinsichtlich qualitativer Zusammenhänge ausgewertet werden, was in den folgenden Teilabschnitten geschehen soll. In den folgenden Abbildungen wird mit LM/B das Masseverhältnis von Lösemittel zur Biomasse zu Beginn der Reaktion angegeben.

5.3.2.1 ZUSAMMENSETZUNG DER BIOMASSE

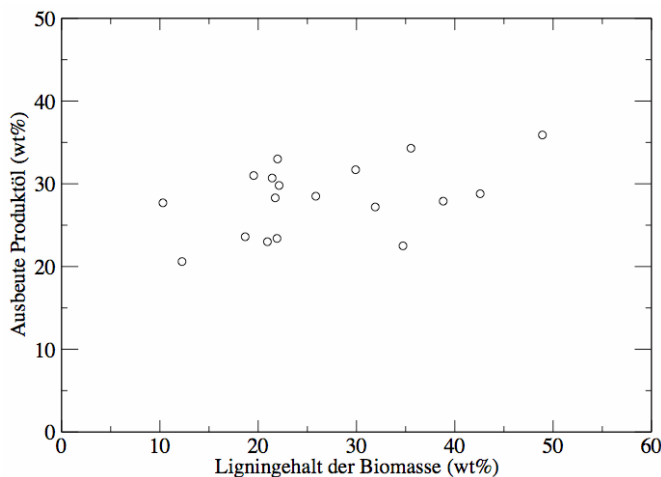
Die verschiedenen Arten von Biomasse unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Anteile an Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Zwei Arbeitsgruppen haben den Einfluss des Ligningehalts in der Biomasse auf die Produktverteilung unabhängig voneinander untersucht.



Biomasse:	divers
Partikeldurchmesser:	0.12 - 0.25 mm
Reaktor:	Autoklav (250 ml) ohne Rührer
Lösemittel:	Wasser
Katalysator:	ohne
Atmosphäre:	Stickstoff
Temperatur:	300 °C
Druck:	keine Angaben
LM/B:	15
Verweilzeit:	30 min

Abbildung 5-18: Einfluss des Ligningehalts der Biomasse auf die Öl-Ausbeute [Demirbas00]

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass ein geringer Ligningehalt vorteilhaft für die Verflüssigung ist.



Biomasse:	divers
Partikeldurchmesser:	Pulver (keine Angaben)
Reaktor:	Autoklav (300 ml) mit Rührer
Lösemittel:	Wasser
Katalysator:	Na ₂ CO ₃ (0,5 wt%)
Atmosphäre:	Stickstoff
Temperatur:	300 °C
Druck:	ca. 100 bar
LM/B:	10
Verweilzeit:	60 min

Abbildung 5-19: Einfluss des Ligningehalts der Biomasse auf die Öl-Ausbeute [Minowa98]

Diese Ergebnisse bestätigen den Befund von [Demirbas00] nicht. Ein Grund dafür könnte sein, dass [Minowa98] zwischen wasserreicher und öltreicher Phase unterschied, während Demirbas lediglich eine flüssige Phase erhielt und diese als Produktöl deklarierte. Zudem behandelte Demirbas die Biomasse vor der Verflüssigung mit einem Alkohol-Benzol-Gemisch (ohne Angabe von Gründen).

Es lässt sich demnach auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht sagen, inwieweit sich die Zusammensetzung der Biomasse auf die Ölausbeute auswirkt.

5.3.2.2 LÖSEMITTEL

Selbstverständlich hat das Lösemittel einen entscheidenden Einfluss auf die flüssige Ausbeute. Es gibt etliche Arbeiten, in denen verschiedene Lösemittel getestet wurden. Die umfangreichste Untersuchung zu diesem Thema wurde von [Mun04b] durchgeführt. Dabei wurden 5,5 g der in Abbildung 5-20 aufgeführten Substanzen zu 1 g Phenol und 1 ml Wasser hinzugefügt. Diese ternäre Mischung diente als Lösemittel.

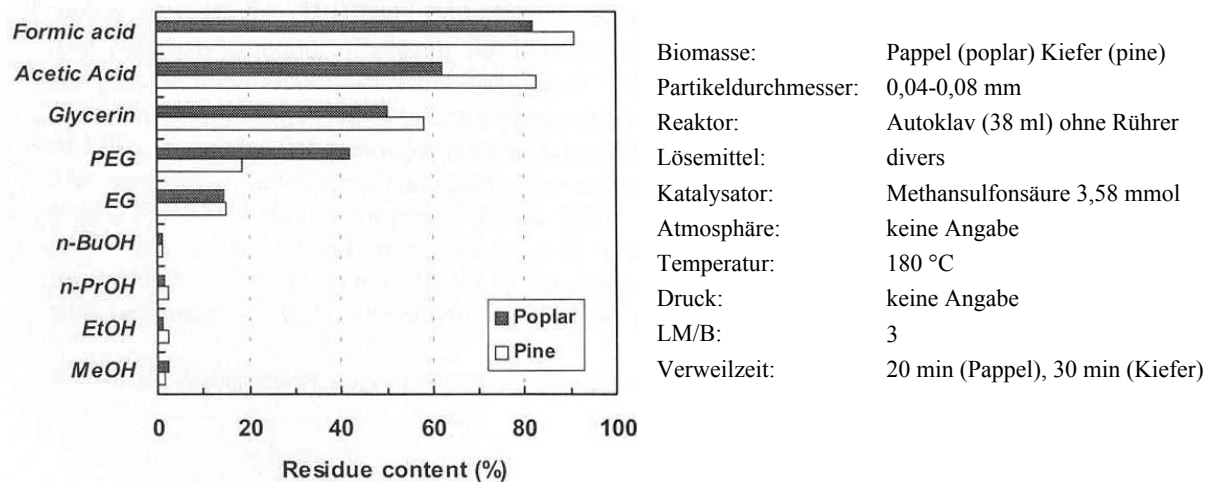


Abbildung 5-20: Anteile des festen Rückstandes im Produktgemisch bei Einsatz verschiedener Lösemittel [Mun04b]

Die geringsten Rückstände stellen sich offenbar bei Zusatz von einfachen Alkoholen ein. Der Nachteil der einfachen Alkohole sind aber die verhältnismäßig geringen Siedetemperaturen. Polyalkohole und organische Säuren sind zwar höher siedend, aber weniger effektive Lösemittel.

Eine ähnliche Studie wurde von [Krzan05] durchgeführt. Das verwendete Kastanienholz wurde zuvor mit Tannin extrahiert, und nur der Rückstand wurde für die Verflüssigung verwendet. Als Lösemittel dienten Propylenglykol (PG), Ethylenglykol (EG) sowie Diethylenglykol (DEG).

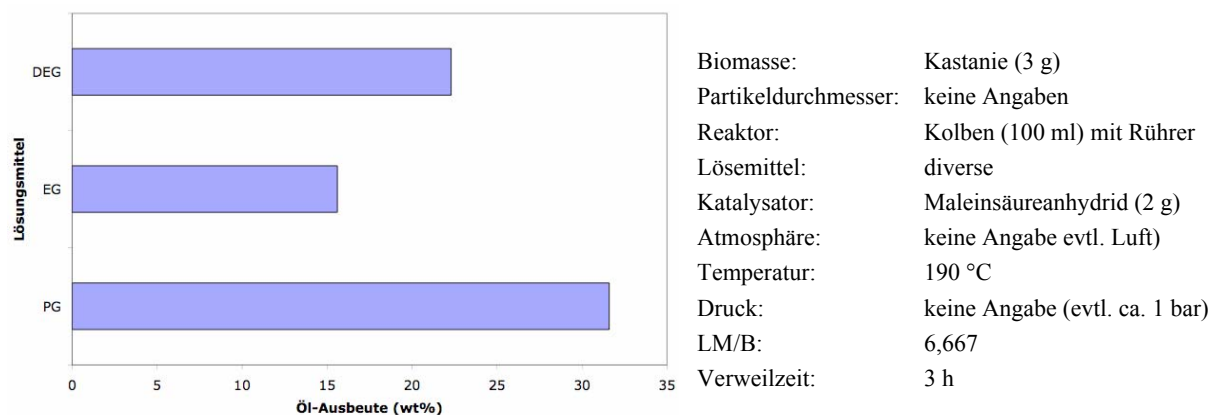


Abbildung 5-21: Öl-Ausbeuten bei Einsatz dreier verschiedener Polyalkohole als Lösemittel [Krzan05]

Obwohl die drei verwendeten Substanzen recht ähnlich sind, differieren die Öl-Ausbeuten doch erheblich.

5.3.2.3 KATALYSATOR

[Araya86] testeten verschiedene Metalle als Katalysatoren, die sie in der Reaktionsmischung dispergierten. Dem nachstehenden Diagramm ist zu entnehmen, dass die eingesetzten Metalle praktisch keine katalytische Wirkung hinsichtlich der Verflüssigung zeigen. Der als Hydrier-Katalysator bekannte Raney-Nickel beschleunigt die Gaserzeugung, wirkt sich aber sogar negativ auf die Verflüssigung aus. Vermutlich werden durch Raney-Nickel vor allem die bereits verflüssigten Komponenten zu gasförmigen Substanzen hydriert.

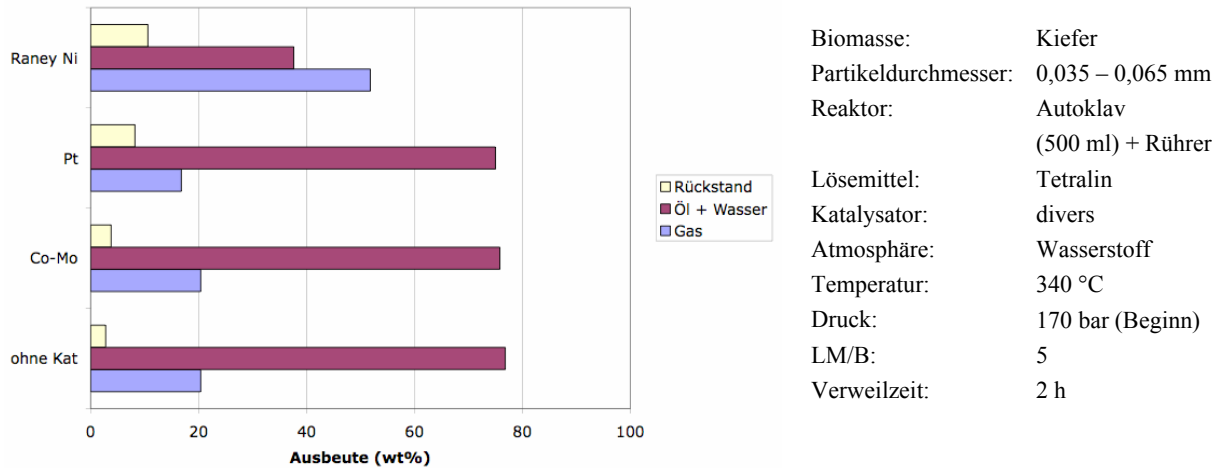


Abbildung 5-22: Ausbeuten bei Verwendung verschiedener metallischer Katalysatoren [Araya86]

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen [El-Gayar97], die neben Raney-Nickel noch einen anderen Nickel-basierten Katalysator (Fa. Harshaw) sowie in Xylen gelöstes Nickel-Oloat als Katalysatoren testeten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-23 zu sehen.

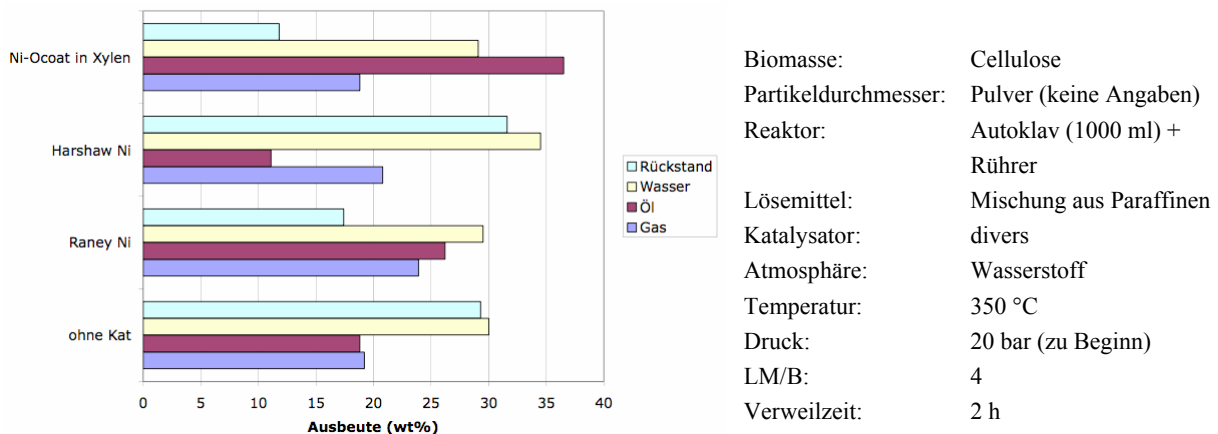
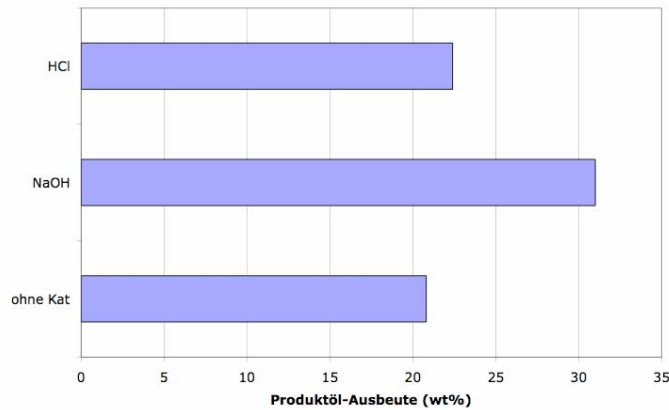


Abbildung 5-23: Ausbeuten bei Verwendung verschiedener Nickel-haltiger Katalysatoren [El-Gayar97]

Bemerkenswert ist, dass der homogene Katalysator (Ni-Oloat) im Vergleich zu den beiden heterogenen Katalysatoren die eindeutig besseren Verflüssigungsergebnisse erzielt. Es ist davon auszugehen, dass feste Katalysatorpartikel weniger gut in die Biomasse eindringen können als homogene Katalysatorsubstanzen. Daher sollte es letzteren besser gelingen, die Biomasse zu depolymerisieren. Im Folgenden wird das Augenmerk daher auf homogenen Katalysatoren liegen.

In den meisten Arbeiten wurden entweder Laugen oder Säuren als Katalysatoren eingesetzt. Leider haben lediglich [Funazukuri90] einen direkten Vergleich durchgeführt, der allerdings nur unzureichend dokumentiert wurde.

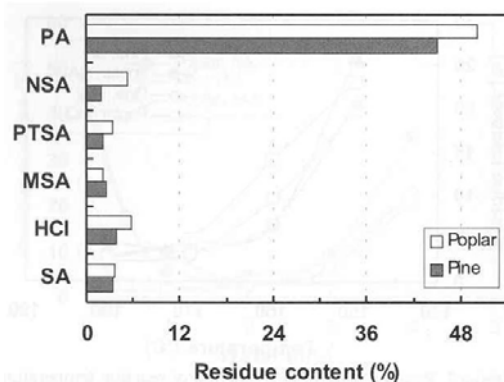
Sowohl die Säure als auch die Lauge haben demnach katalytische Wirkung. Dass der Unterschied zum Versuch ohne Katalysator so gering ausfällt, liegt sehr wahrscheinlich an der vergleichsweise kurzen Verweilzeit. Ob nun prinzipiell Laugen oder Säuren bessere Verflüssigungskatalysatoren sind, lässt sich jedoch anhand dieser einen Arbeit nicht pauschal sagen.



Biomasse: Lignin Sulfonat
 Partikeldurchmesser: keine Angaben
 Reaktor: keine Angaben
 Lösemittel: Wasser (375 kg/m³)
 Katalysator: divers
 Atmosphäre: keine Angaben
 Temperatur: 400 °C
 Druck: keine Angaben
 LM/B: keine Angaben
 Verweilzeit: 7 min

Abbildung 5-24: Öl-Ausbeuten bei Verwendung verschiedener homogener Katalysatoren [Funazukuri90]

[Mun04a] haben die katalytische Wirkung verschiedener Säuren miteinander verglichen. Dabei handelte es sich um Schwefelsäure (SA), Salzsäure (HCl), Methansulfonsäure (MSA), p-Toluensulfonsäure (PTSA), Naphtalensulfonsäure (NSA) sowie Phosphorsäure (PA), die alle mit gleicher Konzentration vorgelegt wurden.

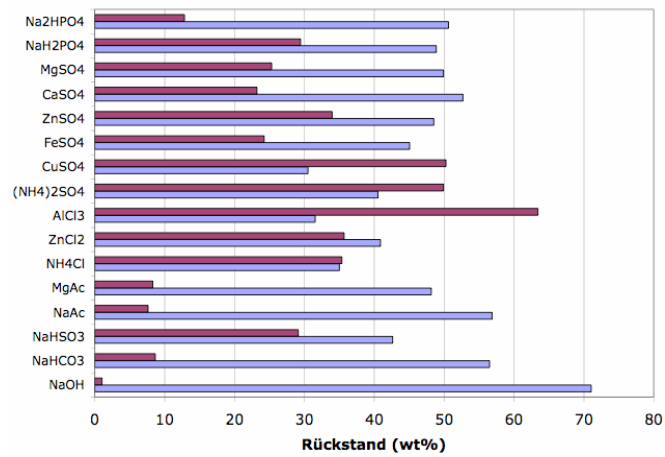


Biomasse: Pappel (poplar) & Kiefer (Pinus sylvestris)
 Partikeldurchmesser: 0,04-0,08 mm
 Reaktor: Autoklav (38 ml) ohne Rührer
 Lösemittel: Dioxan-Wasser-Gemisch
 Katalysator: divers
 Atmosphäre: keine Angabe
 Temperatur: 170 °C
 Druck: keine Angabe
 LM/B: 3
 Verweilzeit: 30 min

Abbildung 5-25: Anteile des festen Rückstandes am Produktgemisch bei Verwendung verschiedener Säuren als Katalysatoren [Mun04a]

Die organischen Säuren (MSA, PTSA NSA) führen tendenziell zu geringeren Anteilen fester Rückstände als die mineralischer Säuren (SA, HCl und PA), wobei insbesondere Phosphorsäure zu erheblichen festen Rückstandsmengen führt und daher als Katalysator ungeeignet ist.

[Alma98] testeten eine Reihe von Salzen auf ihre katalytische Wirkung. Es stellte sich heraus, dass bei 250°C keines der verwendeten Salze weniger Rückstand als Natronlauge produziert, wie im nachstehenden Diagramm dargestellt.



Biomasse: Birke
 Partikeldurchmesser: Pulver (k. A.)
 Reaktor: Autoklav (k. A. zu Vol.)
 Lösemittel: Phenol
 Katalysator: divers
 Atmosphäre: keine Angabe
 Temperatur: 170 und 250 °C
 Druck: keine Angabe
 LM/B: 2/3
 Verweilzeit: 1 h

Abbildung 5-26 : Anteile des festen Rückstandes am Produktgemisch bei Verwendung verschiedener Salze als Katalysatoren [Alma98]

5.3.2.4 ATMOSPHERE

Drei verschiedene Arbeitsgruppen [Araya86, Vuori88a, El-Gayar97] haben Ausbeuten unter Stickstoff- und Wasserstoffatmosphäre miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt.

Es lässt sich auch hinsichtlich der Frage, ob eine inerte oder reduzierende Atmosphäre vorteilhaft für die Verflüssigung ist, keine allgemeingültige Antwort geben. Die Reduktionsfähigkeit der Atmosphäre scheint weniger wichtig als die Reduktionsfähigkeit des Lösemittels bzw. des Katalysators.

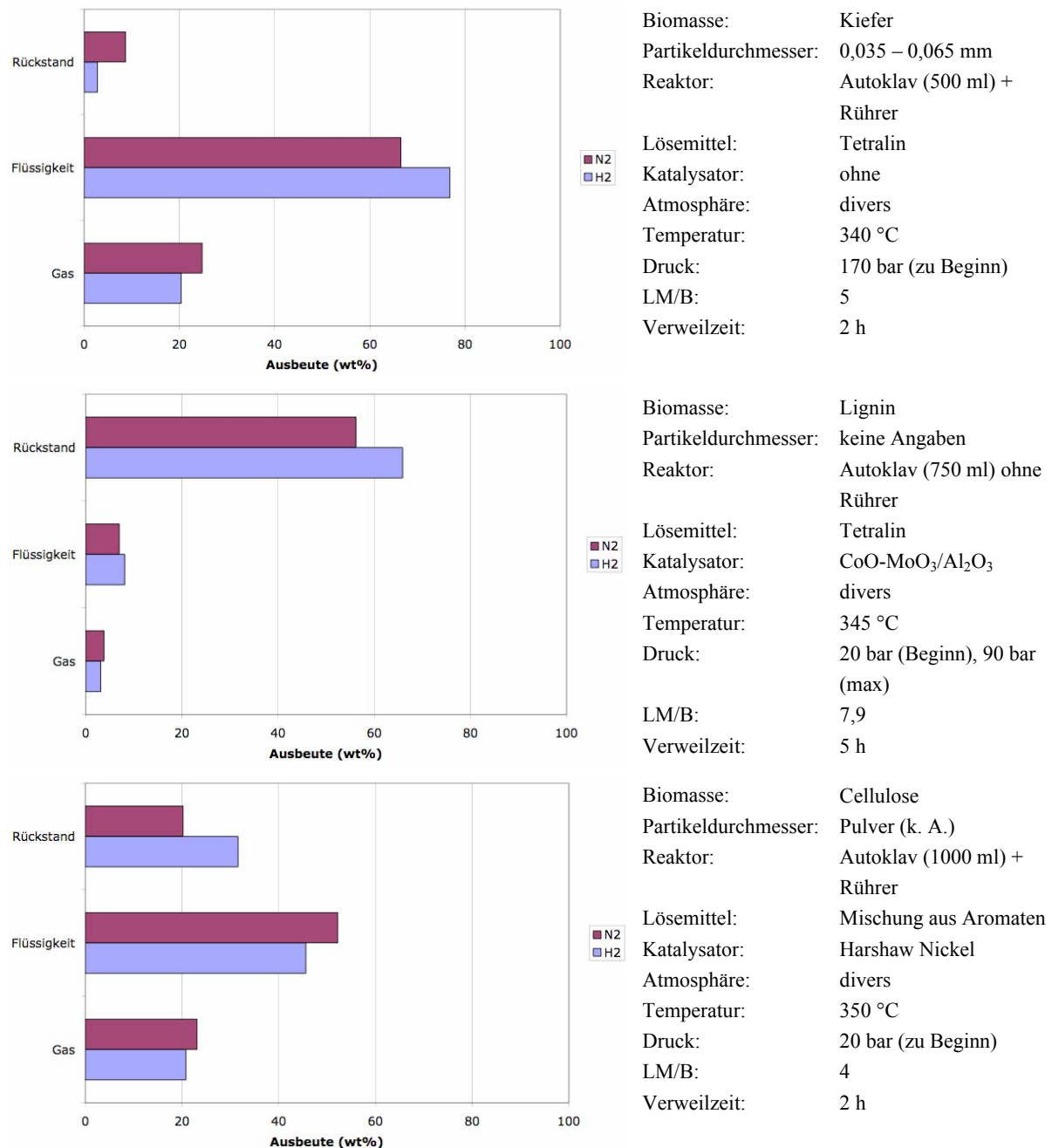


Abbildung 5-27: Ausbeuten unter verschiedenen Atmosphären [Araya86, Vuori88a, El-Gayar97] (von oben nach unten)

5.3.3 EINFLUSS PHYSIKALISCHER PARAMETER

5.3.3.1 TEMPERATUR

Die Temperaturabhängigkeit der Verflüssigungsergebnisse wurde von etlichen Arbeitsgruppen untersucht. Es ergibt sich ein gemeinsames Muster, welches durch das folgende Diagramm illustriert wird, in dem Ergebnisse aus Arbeiten von fünf verschiedenen Autoren zusammengefasst sind.

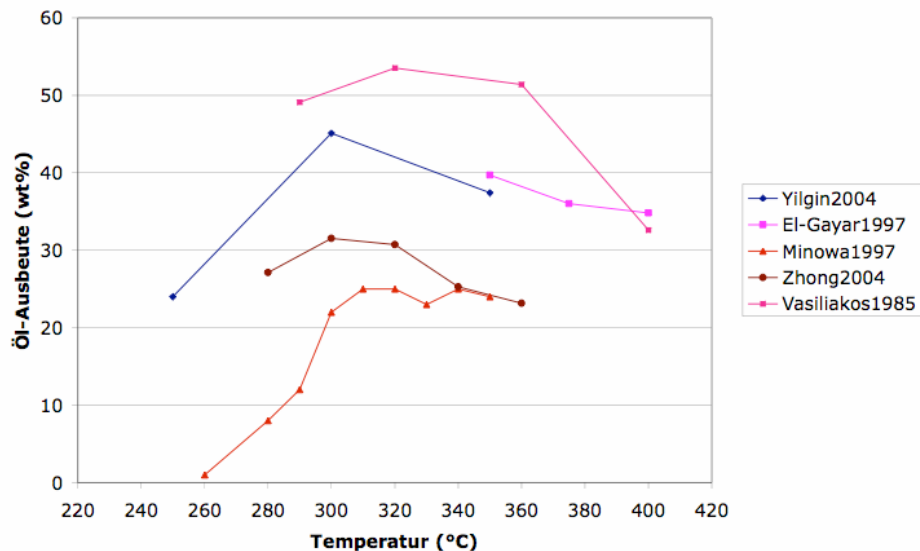


Abbildung 5-28: Öl-Ausbeute als Funktion der Temperatur

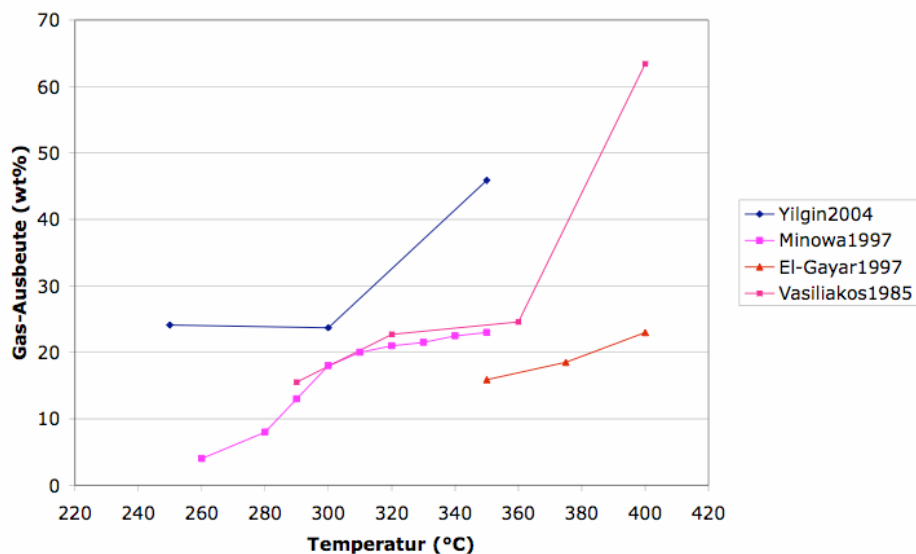


Abbildung 5-29: Gas-Ausbeute als Funktion der Temperatur

Trotz der Tatsache, dass die vier dargestellten Messreihen mit unterschiedlichsten Parametern ermittelt wurden, wird deutlich, dass die Öl-Ausbeute nicht monoton mit steigender Temperatur zunimmt, sondern vielmehr ein Maximum bei Temperaturen von 290 bis 330°C erreicht. Dass die Öl-Ausbeute bei noch höheren Temperaturen abnimmt, liegt vermutlich an der unter diesen Bedingungen dominierenden Vergasung flüssiger Komponenten. In vier der fünf angesprochenen Arbeiten wurden neben den Ölausbeuten auch die Gasausbeuten gemessen. Diese Ergebnisse finden sich in Abbildung 5-29.

5.3.3.2 DRUCK

Die Druckabhängigkeit der Verflüssigung haben nur sehr wenige Arbeitsgruppen untersucht. Allgemein lässt sich formulieren, dass ein höherer Druck zu einer größeren Öl-Ausbeute führen sollte, da die Vergasung flüssiger Komponenten unterdrückt wird. Dieser Zusammenhang ist auch experimentell bestätigt worden, wie in Abbildung 5-30 zu sehen ist.

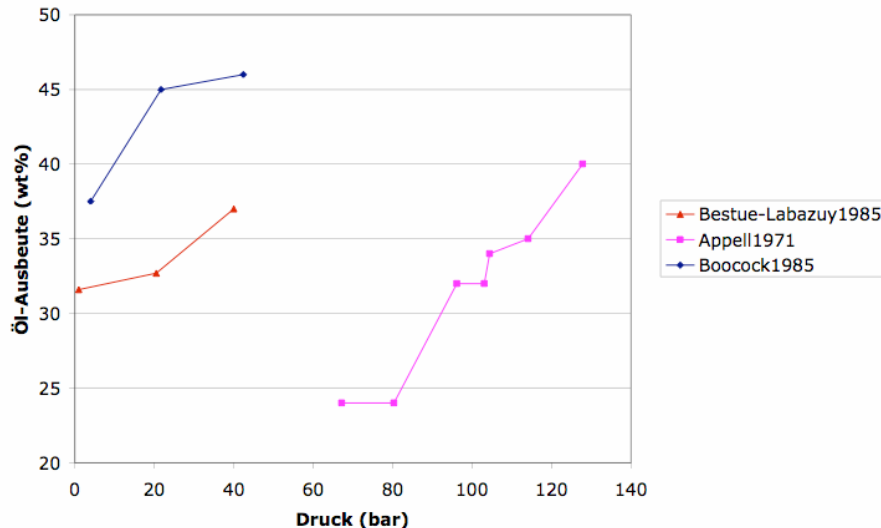


Abbildung 5-30: Öl-Ausbeute als Funktion des Druckes

5.3.3.3 MISCHUNGSVERHÄLTNIS LÖSEMittel : BIOMASSE

Die Auswirkungen dieses Parameters auf die Verflüssigungsergebnisse wurden leider von den meisten Arbeitsgruppen lediglich hinsichtlich des Rückstandes untersucht. Es zeigte sich zumeist (bis auf [Maldas97]), dass der Rückstand mit zunehmendem Massenverhältnis Lösemittel/Biomasse abnimmt (siehe Abbildung 5-31).

Je mehr Lösemittel zur Verfügung steht, desto mehr Monomere können sich in der flüssigen Phase lösen. Vor diesem Hintergrund erscheint es einleuchtend, dass der Rückstand mit zunehmendem Lösemittelanteil (asymptotisch) abnimmt. In [Maldas97] wird keine Interpretation des den anderen Ergebnissen widersprechenden Befundes angegeben, den sie in gleich mehreren Versuchsreihen feststellten. Eine plausible Erklärung kann auch hier nicht gegeben werden.

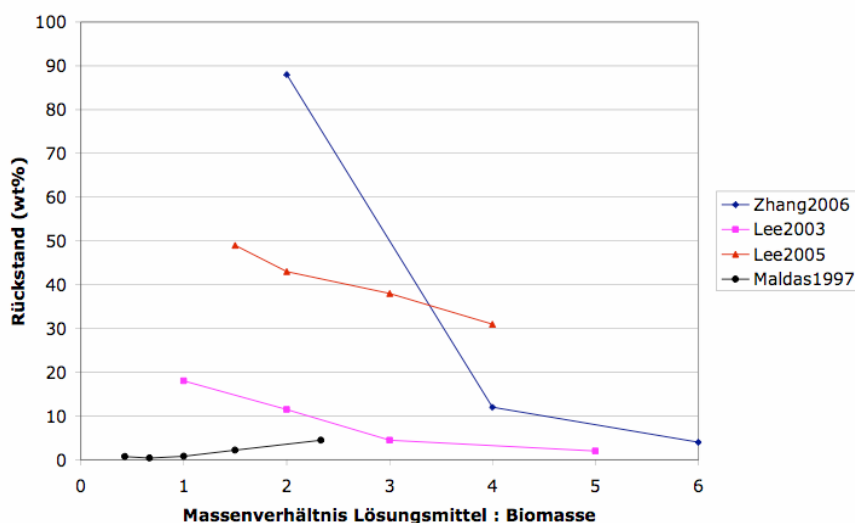


Abbildung 5-31: Anteil des festen Rückstands im Produktgemisch als Funktion des Massenverhältnisses Lösemittel/Biomasse

Als einzige Arbeitsgruppe bestimmten [Boocock85] die Öl- und Gasausbeute in Abhängigkeit des Massenverhältnisses Lösemittel/Biomasse. Ihre Ergebnisse waren folgende:

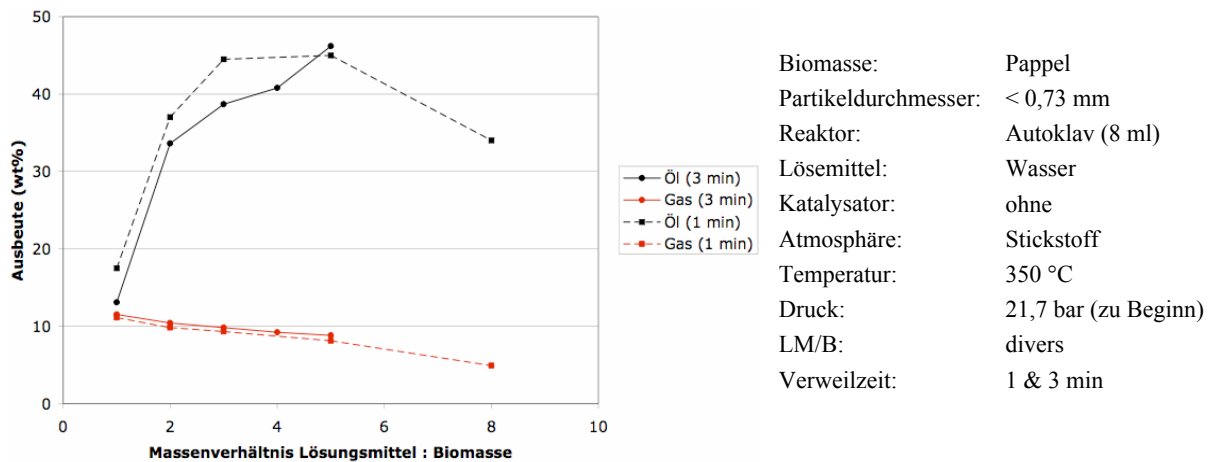


Abbildung 5-32: Öl- und Gasausbeuten in Abhängigkeit des Massenverhältnisses Lösemittel/Biomasse [Boocock85]

Bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der Monomere ist zu erwarten, dass die Ölausbeute mit zunehmendem Anteil des Lösemittels steigt und asymptotisch ausläuft. Warum bei einer Verweilzeit von einer Minute die Ausbeute mit zunehmendem Lösemittelanteil nach einem Maximum wieder abnimmt, kann nicht erklärt werden. Interessant ist die Beobachtung, dass die Gasausbeute mit zunehmendem Lösemittelanteil abnimmt.

5.3.3.4 HOMOGENITÄT DER MISCHUNG

[Boocock85] verglichen Öl- und Gasausbeuten bei kontinuierlich dispergierter und ruhender Reaktionsmischung. Wie zu erwarten, ist ein homogeneres Reaktionsgemisch vorteilhaft, was durch die folgende Abbildung dargestellt wird.

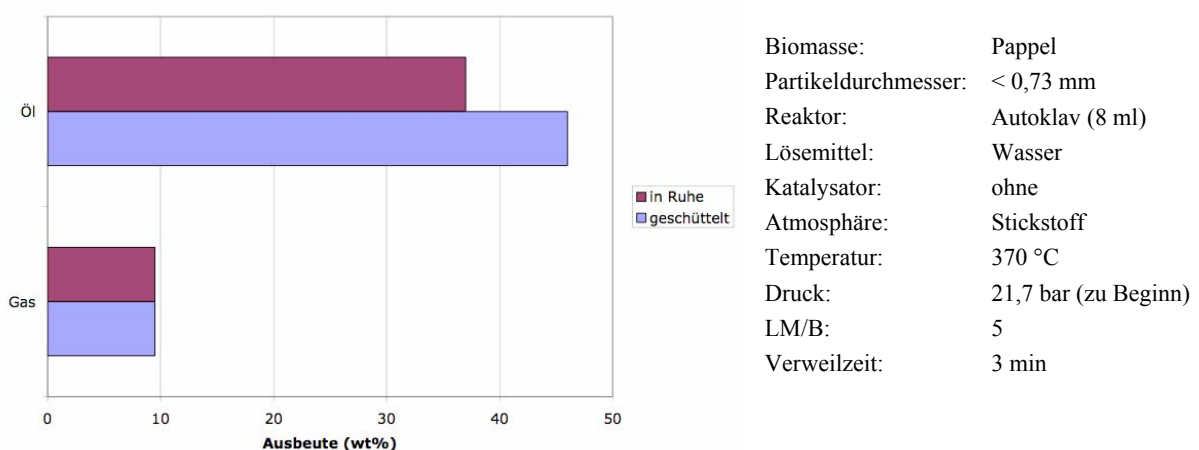


Abbildung 5-33: Öl- und Gasausbeuten bei ruhendem und geschütteltem Reaktionsbehälter [Boocock85]

5.3.3.5 KONZENTRATION DES KATALYSATORS

In Abschnitt 5.3.2.3 wurde gezeigt, dass es vorteilhaft ist, homogene statt heterogene Katalysatoren zu verwenden. Diese homogenen Katalysatoren können nun in verschiedenen Konzentrationen (Masse des Katalysators bezogen auf Masse des Lösemittels) eingebracht werden. Die Abhängigkeit des Rückstandes von der Konzentration des Katalysators wurde von [Maldas96b] und sowie von [Mun01,

Mun04a] in etlichen Versuchsreihen untersucht. Es zeigten sich stets die gleichen qualitativen Zusammenhänge. Zwei repräsentative Messreihen sind im folgenden Diagramm dargestellt.

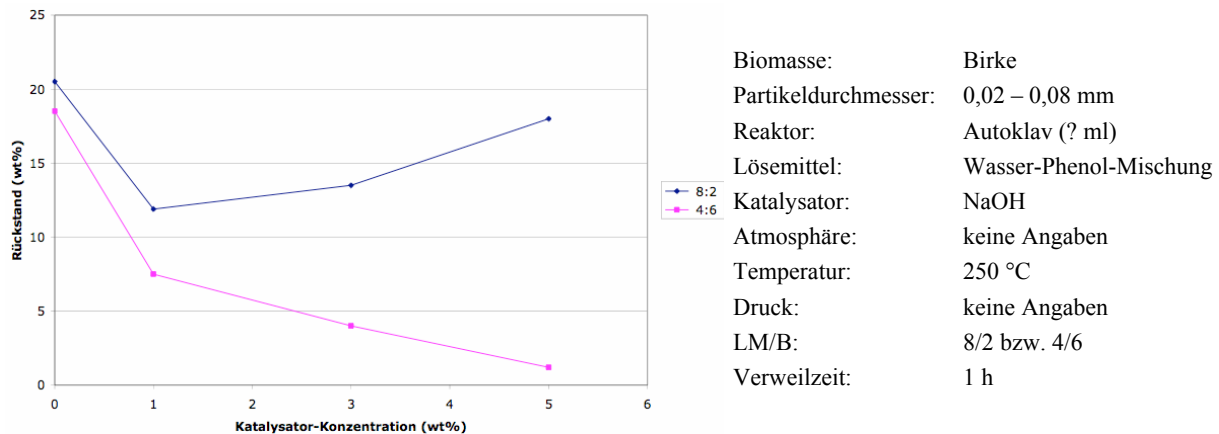


Abbildung 5-34: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf den Massenanteil des festen Rückstandes im Produktgemisch [Maldas96b]

Es wurde festgestellt, dass der Rückstand entweder mit zunehmender Katalysatorkonzentration monoton fällt oder aber ein Minimum durchläuft. Es ist durchaus möglich, dass die beobachteten monotonen Verläufe bei weiter steigender Konzentration des Katalysators ebenfalls ein Minimum durchlaufen. Interessant wäre es, das Mengenverhältnis Katalysator/Biomasse statt Katalysator/Lösemittel als unabhängigen Parameter zu untersuchen, weil letzteres Verhältnis das relevantere für die Verflüssigung ist. Die Angaben bei Maldas und Shiraishi sowie bei Mun et al. sind leider nicht ausführlich genug, um eine solche Umrechnung vorzunehmen.

Eine qualitative Bestätigung der oben dargestellten Ergebnisse stellt die Arbeit von [Ogi85] dar, die die Ölausbeute in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration ermittelten, wie nachstehend abgebildet.

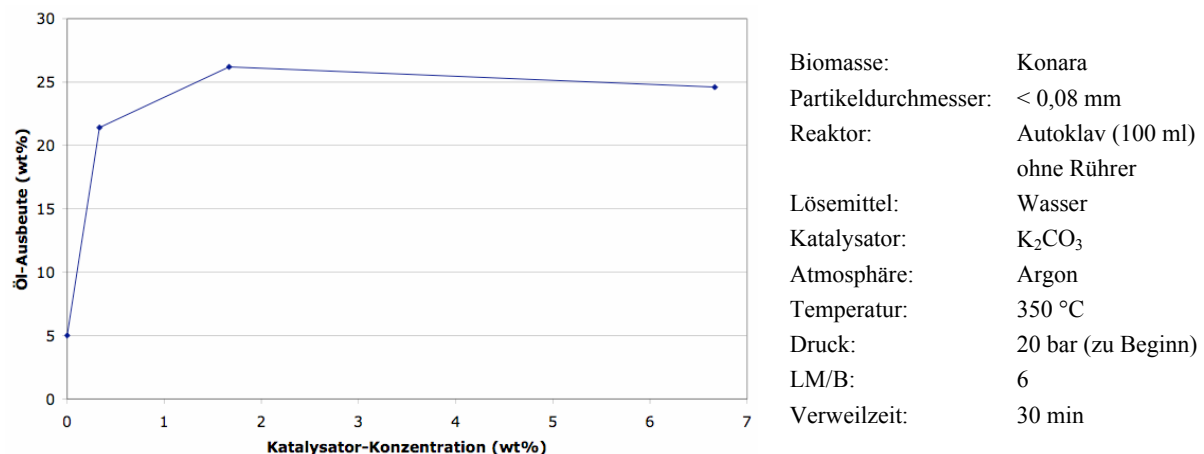


Abbildung 5-35: Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Öl-Ausbeute [Ogi85]

Es scheint so zu sein, dass oberhalb einer bestimmten optimalen Katalysatorkonzentration die Repolymerisierung der Monomere schneller abläuft als die Depolymerisierung der festen Phase.

5.3.3.6 VERWEILZEIT

Die Abhängigkeit der Verflüssigungsausbeuten von der Verweilzeit wurde von etlichen Arbeitsgruppen untersucht. Die Ergebnisse weisen qualitativ den gleichen Zusammenhang auf wie im Falle der Katalysatorkonzentration. Die Ergebnisse von [Yilgin04] sind repräsentativ für alle ermittelten Ergebnisse und sind im Anschluss dargestellt.

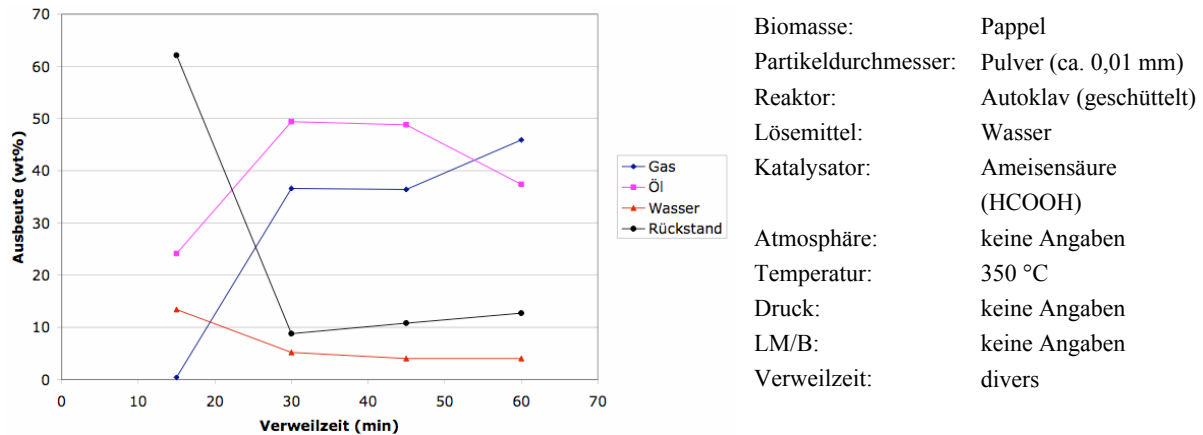


Abbildung 5-36: Einfluss der Verweilzeit auf die Ausbeute [Yilgin04]

Die Öl-Ausbeute durchläuft ein Maximum. Die Tatsache, dass sie nicht monoton ansteigt, liegt zum einen an Repolymerisation entstandener Monomere und zum anderen an der weiteren Zersetzung der flüssigen Komponenten in gasförmige Substanzen. Daher steigt die Gasausbeute kontinuierlich mit der Verweildauer. Der Anteil der nicht umgesetzten Biomasse sollte mit der Verweildauer ständig abnehmen. Die Beobachtung, dass der Rückstand jedoch nach einem Minimum wieder zunimmt, ist darin begründet, dass nicht zwischen festem Repolymerisationsprodukt einerseits und noch nicht umgesetzter Biomasse andererseits unterschieden wird. Beide Komponenten werden unter dem Begriff des „Rückstands“ subsumiert. Nach einer gewissen Verweildauer wird mehr Substanz repolymerisiert als depolymerisiert, was in der Summe zu einem Anstieg des festen Rückstandes führt.

Diese prinzipiellen qualitativen Zusammenhänge finden sich in fast allen Veröffentlichungen zur Verflüssigung. In den Fällen, in denen die Ölausbeute kein Maximum bzw. der Rückstand kein Minimum durchläuft, ist davon auszugehen, dass die dafür notwendige Verweildauer noch nicht erreicht wurde.

5.3.4 ZUSAMMENFASSUNG – AUSBEUTE BEEINFLUSSENDE PARAMETER

Die zu erwartenden Ausbeuten bei der Direktverflüssigung hängen von diversen physikalischen Parametern ab. Qualitativ lässt sich sagen, dass größere Produktöl-Ausbeuten bei höherem Druck, größerem Massenverhältnis von Lösemittel zu eingesetzter Biomasse sowie möglichst guter Homogenität des Reaktionsgemisches zu erwarten sind. Bei Temperatur, Verweilzeit und Konzentration des homogenen Katalysators gibt es jeweils optimale Werte, die experimentell ermittelt werden müssen.

Der Einfluss der chemischen Parameter ist weniger eindeutig. Ob die Anteile an Cellulose, Hemicellulose und Lignin in der eingesetzten Biomasse signifikanten Einfluss auf die Ausbeute besitzen, ist aufgrund widersprüchlicher Ergebnisse in der Literatur zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht zu sagen. Das verwendete Lösemittel beeinflusst die Ausbeute, jedoch ist auch hier keine abschließende Aussage zu treffen, welche Lösemittel sich für die Direktverflüssigung generell am besten eignen. Bezogen auf die verwendeten Katalysatoren lässt sich sagen, dass eine homogene Katalyse höhere Produktöl-Ausbeuten ermöglicht als die heterogene Variante. Die Verwendung saurerer oder basischer Katalysatoren hat keinen eindeutigen Einfluss auf die Ausbeute. Weiterhin wurde auch bei der Verwendung einer reduzierenden (Wasserstoff oder Kohlenmonoxid) bzw. nicht-reduzierenden (Stickstoff) Atmosphäre im Reaktionsgefäß kein einheitlicher Trend bei der Ausbeute beobachtet. Die Art der Atmosphäre hat aber sehr wohl einen klaren Einfluss auf den Sauerstoffgehalt des Produktöls.

Typischerweise liegen Produktöl-Ausbeuten bei 35 bis 55 Massen% (bezogen auf die eingesetzte Biomasse).

5.4 ZUSAMMENSETZUNG DES PRODUKTÖLS

Einige Arbeitsgruppen haben das Produktöl auf die elementare Zusammensetzung untersucht. Diese Ergebnisse sind deshalb interessant, weil ein wesentliches Ziel der Verflüssigung die Entfernung des Sauerstoffs aus der Biomasse ist. In Abbildung 5-37 werden die Massenverhältnisse in den Produktölen in der Art und Weise dargestellt wie es Pier für die Kohleverflüssigung tat. Zum Vergleich sind die repräsentativen Daten für Holz und Benzin aufgeführt.

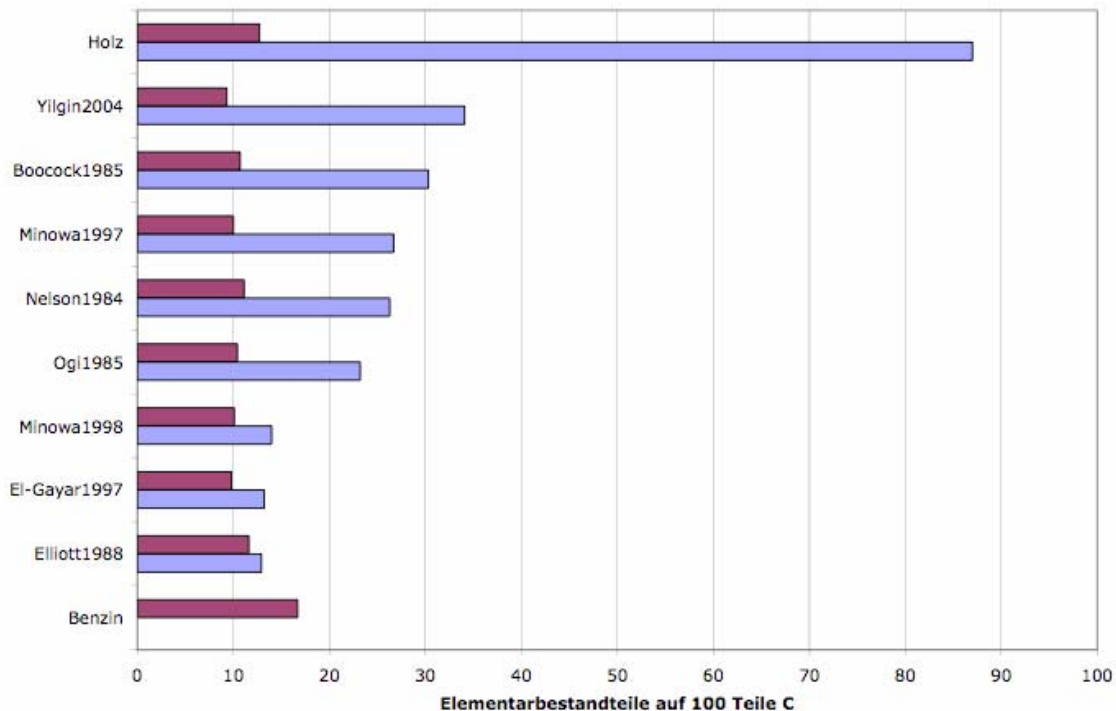


Abbildung 5-37: Ergebnisse der Elementaranalyse von Produktölen verschiedener Arbeitsgruppen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Sauerstoffanteil durch eine (einstufige) Direktverflüssigung im Vergleich zum Ausgangsstoff zwar deutlich verringert werden kann, aber es erscheint nach Auswertung der Literatur nicht möglich, den Sauerstoffanteil in nur einer Verfahrensstufe soweit zu verringern, dass ein dieselkraftstoffähnliches Gemisch an Kohlenwasserstoffen erhalten wird, egal ob mit oder ohne Wasserstoff in der Atmosphäre. Durch die Verflüssigung wird der Sauerstoffgehalt im Vergleich zum Holz zwar erheblich gesenkt, aber das Massenverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff im Produktöl beträgt immer noch mindestens 1:10.

5.5 DAS BLTF-PROJEKT

Das bis dato größte Projekt zur systematischen experimentellen Untersuchung der Verflüssigung von Biomasse wurde Anfang der 80er Jahre von vier Mitgliedern der International Energy Agency (IEA) durchgeführt: Kanada, Schweden, Finnland und den Vereinigten Staaten. Unter dem Projektnamen „Biomass Liquefaction Test Facility“ (BLTF) wurden unterschiedliche Verfahren zur Verflüssigung untersucht. Die sechs beteiligten Labore benutzten identisches Ausgangsmaterial (kanadisches Pappelholz, HHV: 27,8 MJ/kg, Sauerstoffgehalt: 23,7 Massen-%). Eine Übersicht der untersuchten Verfahren findet sich in der folgenden Tabelle.

Sämtliche Produktgemische wurden in einem einzigen Labor analysiert, was die Vergleichbarkeit der Ergebnisse enorm erleichtert, eigentlich erst ermöglicht. Die Analyse der Produktgemische ergab Öl-Ausbeuten im Bereich von 38 bis 53 Massen-% (bezogen auf die eingesetzte Biomasse). Die Heizwerte der Produktöle liegen zwischen 29 und 36 MJ/kg. Der Sauerstoffgehalt der Produktöle lag zwischen 9 und 25 Massen-% [Beckmann85].

Tabelle 5-1: Übersicht der im BLTF-Projekt eingesetzten Verflüssigungsverfahren [Beckmann85]

Laboratory	Process	Feed	Reaction conditions				Reactor type
			Temp. (°C)	Press. (MPa)	Catalyst	Gas	
University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada	Liquefaction via screw-feeding	Wood fibres	360	28	Na ₂ CO ₃	CO or N ₂	Screw-fed tubular
University of Sherbrooke, Sherbrooke, Canada	Liquefaction via solvolysis	Wood powder	330	8.3	None	H ₂	Tubular
University of Toronto, Toronto, Canada	Wood liquefaction	Wood powder	350	20.7	NiCO ₃	H ₂ or N ₂	CSTR
University of Toronto, Toronto, Canada	Aqueous phase liquefaction	Wood sticks	350	24	None	N ₂ flush	Tubular (batch)
Biomass Liquefaction Experimental Facility Albany, U.S.A.	Wood liquefaction in a recycle oil (PERC)	Wood powder	340	20	Na ₂ CO ₃	CO/H ₂	Tubular
Lawrence Berkeley Laboratories, Berkeley U.S.A.	Liquefaction via acid pretreatment	Wood powder	350	22	Na ₂ CO ₃	CO or CO/H ₂	CSTR
British Columbia Research, Vancouver, Canada	Supercritical extraction	Wood chips	360	10 to 28	None	Supercritical acetone	Fixed bed

6 DERZEITIGE VERFAHREN ZUR VERFLÜSSIGUNG

6.1 EINLEITUNG UND ÜBERBLICK

Im Folgenden wird ein Überblick zu den derzeit in Deutschland bekannten Ansätzen zur Verflüssigung diverser Einsatzstoffe gegeben. Die Prozessparameter werden von den Verfahrensanbietern z. T. nicht bekannt gegeben, so dass diese Zusammenstellung lückenbehaftet ist (Tabelle 6-1).

Die Daten werden durch entsprechende Informationen zu einigen international bekannten Prozessen ergänzt und detailliert beschrieben. In Finnland, Schweden und einigen anderen europäischen Ländern sowie in den USA und Kanada, gab es bereits eine Reihe von Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Verflüssigung von Biomasse.

Die Arbeiten in den USA reichen zurück bis in die späten 60er Jahre (Bruceton, PA, U.S. Bureau of Mines [Appell71]). Basierend auf diesen Arbeiten wurde von der Vorläuferorganisation des Department of Energy, ERDA, im Jahre 1974 in Albany, OR, eine große Pilotanlage (pilot development unit – PDU) zur Biomasseverflüssigung in Betrieb genommen, deren Arbeit aus Wirtschaftlichkeitsgründen in den 80er Jahren eingestellt werden musste. Da die Forschungsstelle in Bruceton, PA, in dieser Zeit den Namen Pittsburgh Energy Research Center (PERC) trug, wurde dieser Prozess als PERC-Prozess (siehe Abschnitt 6.3.1) bekannt. Ende der 70er Jahre war diese Pilotanlage noch immer nicht vollständig betriebsbereit, da einige der vorgesehenen Prozesskomponenten immer noch nicht wie vorgesehen funktionierten. Das Lawrence Berkeley Laboratory, CA, schlugen zu diesem Zeitpunkt eine Prozessalternative vor (LBL-Prozess, siehe Abschnitt 6.3.2) [Schaleger82], mit der 1979 erste nennenswerte Mengen an Öl aus Holz gewonnen werden konnte.

Die folgenden beiden Abbildungen stellen die historischen und aktuellen Verfahren zur Direktverflüssigung gegenüber. In Abbildung 6-1 sind die Verfahren nach den angewandten Reaktionsbedingungen sortiert, in Abbildung 6-2 werden die Institutionen bzw. Arbeitsgruppen benannt, die hinter den jeweiligen Verfahren stehen.

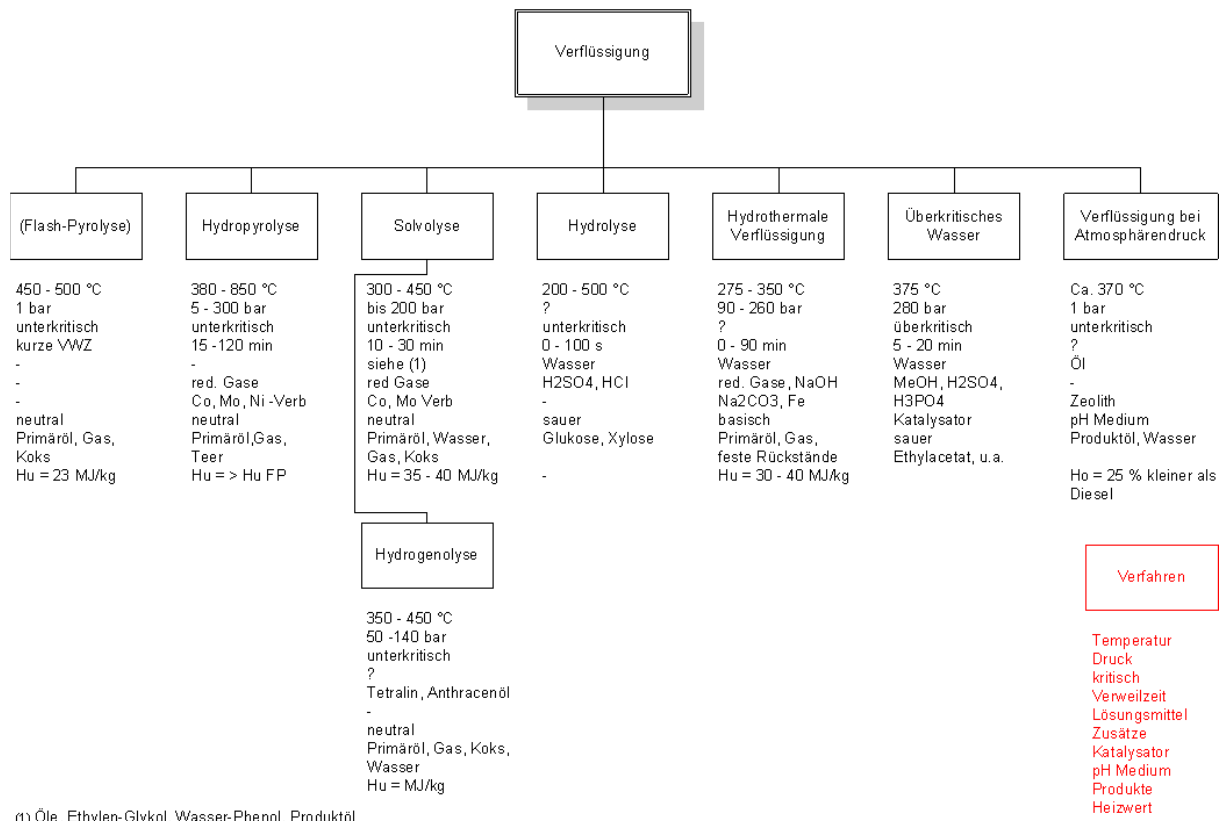


Abbildung 6-1: Einteilung der Verflüssigungsverfahren - Reaktionsbedingungen

Obwohl die Flash-Pyrolyse streng genommen nicht zu den Direktverflüssigungs-Verfahren dieser Studie gehört, wird sie zu Vergleichszwecken auch vorgestellt. Einige der Direktverflüssigungs-Verfahren zeigen bei Kunststoffen deutlich bessere Ergebnisse als für Biomasse.

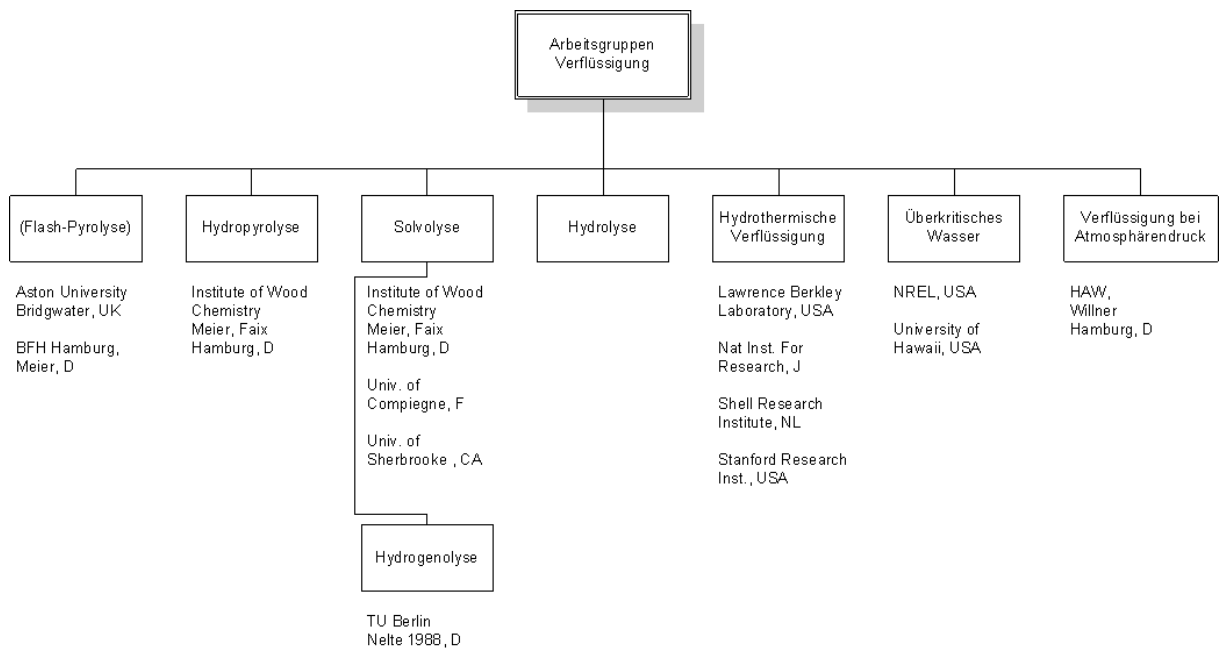


Abbildung 6-2: Einteilung der Verflüssigungsverfahren - Arbeitsgruppen

In den folgenden Abschnitten werden die in Tabelle 6-1 benannten Verfahren detaillierter vorgestellt und die Reaktionsbedingungen sowie die erzielten Ergebnisse (soweit publiziert) diskutiert und bewertet. Die Angaben zu den Produkten, ihrer Qualität und Menge basieren auf den Angaben der Verfahrensinhaber.

Tabelle 6-1: Verfahrensanbieter zur Verflüssigung von pflanzlicher, tierischer Biomasse, Kunststoffen, Altölen

EINSATZSTOFF	ANBIETER	VERFAHRENS- BEZEICHNUNG	T/°C	P/BAR	H ₂	KAT.	BEMERKUNG
Pflanzliche Biomasse	FZK, Futute energy, Lurgi AG, D	Bioliq- Verfahren	1200	80	nein	nein	zweistufig
	Pytec GmbH, Bulkau, D	BtO-Verfahren	475	30-50	nein	nein	Ablative Flashpyrolyse
	Pittsburgh Energy Research Center, USA	PERC-Prozess	330-370	200	ja	ja	Rezykliertes Öl H ₂ -Lieferant, Na ₂ CO ₃
	Lawrence Berkeley Laboratory, CA	LBL-Prozess	330-360	170-240	ja	ja	CO/ H ₂ , Alkalikarbonate
	Shell Research Institute, NL	HTU	265-350	180	nein	nein	
	BFH, Meier, Hamburg, D	BFH-Verfahren	380	100	ja	nein	3 Autoklaven in Reihe
	Alphakat Zukunftsenergien, Buttenheim, D	KDV	270-350	1,0	nein	ja	
	HAW, Willner, Hamburg, D	KDV	370	< 1	nein	ja	
	HAW, Willner, Hamburg, D	DoS	350-500	80	ja	nein	
Tierische Biomasse, Klärschlamm	T. Müller, S. Bothur, Wildenhain, D	B/M-Verfahren Mueborit	< 220	6	nein	nein	Aufschlusslösung, KCO ₃
	Uni. Tübingen, FH Gießen, E. Stadlbauer, D	NTK	400	1,0	nein	ja	Klärschlamm, tierische Fette, PE, PP, Raps, Teersande
	HAW, Willner, Hamburg, D	KDV	370	< 1	nein	ja	
Kunststoffe (rein/gemischt)	Ozmoenergy, AUS, Envosmart, NL	Ozmoenergy	390-420		nein	ja	PE, PP, PS, Mix
	Gossler Envitec GmbH, Güttnicht, Reinbek, D	KS-Recycling Gossler	350-400	drucklos	nein	ja	PE, PP, PS, PET Mix
	Alphakat Zukunftsenergien, Koch, Buttenheim, D	KDV	270-350	1,0	nein	ja	
	Clyvia Technology GmbH, Wegberg- Wildenrath, D	Clyvia CL500	380-420	0,2-0,3	nein	nein	Additive: Kalkhydrat, Soda
Altöl, Spülöl	Clyvia Technology GmbH, Wegberg- Wildenrath, D	Clyvia CL500	380-420	0,2-0,3	nein	nein	Additive: Kalkhydrat, Soda
	HAW, Willner, Hamburg, D	KDV	370	< 1	nein	ja	

In Tabelle 6-2 wird eine Übersicht über die in dieser Studie dokumentierten Anbieter von Verflüssigungsverfahren in Deutschland gegeben.

Tabelle 6-2: Übersicht über die Anbieter / Entwickler von Verflüssigungsverfahren in Deutschland

Unternehmen / Institution / Organisation	Verfahren	Ansprechpartner	Anschrift		Telefon
Alphakat Zukunftsenergie Ges. für katalytische Aufbereitungstechnologien mbH	Alphakat, KDV	Dr. Christian Koch	96155 Buttenheim	Schulstr. 8	09545-208
Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft Hamburg	BFH	Dr. Dietrich Meier	21031 Hamburg-Bergedorf	Leuschner-str. 91	040-73962517
Clyvia –Technology GmbH	Clyvia CL500	Esther Stölzer	41844 Wegberg	Friedrich List Allee 10	02432-893626
Fachhochschule Gießen-Friedberg FB 06 MNI	NTK-Verfahren	Prof. Dr. Ernst Stadlbauer	35390 Gießen	Wiesenstr. 14	0641-309-2322
Gossler Envitec GmbH	KS-Recycling Gossler	Michael Gutknecht, Dr. Henryk Zmuda	21462 Reinbeck	Borsigstr. 4-6	040-72709250
HAW Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg	KDV, DoS	Prof. Thomas Willner	21033 Hamburg	Lohbrügger Kirchstr. 65	040-7600547
Müborit	B/M-Verfahren Müborit	Stefan Bothur, Thomas Müller	01561 Wildenhain	Hohe Str. 25	03522-507749, 0351-2878942
PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH	Ablative Flash-Pyrolyse	Stefan Scholl	21037 Hamburg	Durchdeich 10	040-73430808

6.2 VERFAHREN IN DER EINZELBETRACHTUNG

6.2.1 FLASH-PYROLYSE

Die Flash-Pyrolyse ist eine Variante der normalen Pyrolyse, bei der die Biomasse unter Sauerstoffausschluss bei Temperaturen von ca. 475 °C sehr schnell erhitzt wird. Die freigesetzten, vorwiegend primären Pyrolyseprodukte kondensieren nach schneller Abkühlung zu einer rötlich-braunen Flüssigkeit, die etwa die Hälfte des Heizwertes eines konventionellen Heizöles besitzt. Verglichen mit der normalen Pyrolyse wird hierbei nicht die Ausbeute an Holzkohle, sondern die an flüssigen Produkten maximiert (siehe Abbildung 6-3) [Kaltschmitt01].

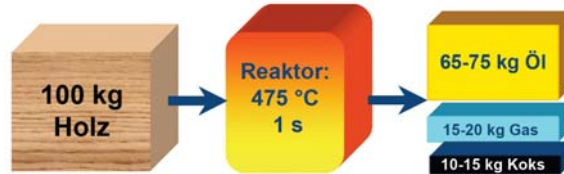


Abbildung 6-3: Schema der Flash-Pyrolyse [Meier06a]

Im Gegensatz zu anderen flüssigen Energieträgern aus fossilen Quellen sind Pyrolyseöle hydrophil, d. h. mit Wasser bis zu einem Anteil von ca. 35 % mischbar, bei höheren Anteilen trennt sich das Öl in eine wässrige und teeartige Phase auf. Der normale Wassergehalt liegt zwischen 20 und 30 %, der einerseits aus der Restfeuchte des Holzes und andererseits aus dem Reaktionswasser stammt. Einige Eigenschaften der erhaltenen Pyrolyseöle sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Typische Eigenschaften von Pyrolyse-Ölen [Pytec06]

Eigenschaften	Durchschnittswerte
Wassergehalt	20-35 %
pH-Wert	2-3
Dichte	1,2 g/cm ³
Kohlenstoff	56 %
Wasserstoff	7 %
Sauerstoff	37 %
Stickstoff	0,1
Viskosität (40°C, 20 % H ₂ O)	40-100 cP
Feinpartikel	<0,3 %
Heizwert	16-18 MJ/kg

Die Besonderheiten der Flash-Pyrolyse sind:

- sehr hohe Aufheiz- und Wärmeübertragungsraten (kleine Partikelgröße von 2-3 mm notwendig)
- gute Temperaturkontrolle notwendig, enges Temperaturfenster von ca. 475-500°C
- Erhöhung der Energiedichte (vom Holz mit 8 GJ/m³ zum Produktöl mit 20 GJ/m³)
- Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte in der Reaktionszone < 1 s
- rasches Abkühlen und Abscheiden der Produkte zur Vermeidung von Sekundärreaktionen, die zu Ausbeute- und Qualitätsverlusten der Pyrolyseöle führen würden.

Um diese Bedingungen technisch zu erfüllen, kommen als weit verbreitete und für größere Anlagen gut geeignete stationäre und zirkulierende Wirbelschichtreaktoren in Frage, da sie hohe Wärmeübertragungsraten bei kurzer Verweilzeit ermöglichen. Nachteilig ist der hohe Mahlaufwand für die Biomasse zum Erreichen der kleinen Partikelgrößen. Zum Einsatz kommen aber auch Reaktoren mit ablativer Wirkung und Reaktoren im Vakuum. Eine Übersicht über die wichtigsten Verfahren ist in der Abbildung 6-4 dargestellt.

Im Bereich der technischen Umsetzungen der Flash-Pyrolyse gibt es bisher nur wenige Anlagen. Bis auf eine kommerziell betriebene Anlage mit einer Durchsatzleistung von 45 t/d Biomasse für die Herstellung von Flüssigrauch in Kanada, werden alle weiteren, im Folgenden aufgeführten Anlagen im Pilotmaßstab betrieben oder sind noch nicht in Betrieb genommen worden:

- Fortum, Finnland, 500 kg/h
- Wellman, England, 250 kg/h, keine Betriebserlaubnis
- BTG („Rotating Cone“), Holland, 50 t/d
- ENEL, Italien, 300 t/d
- Ensyn („RTP“), USA, 70 t/d
- Dynamotive („BioTherm“), Kanada, 100 t/d [Bridgwater06]
- FZ Karlsruhe („bioliq“), Deutschland, 12 t/d
- PYTEC („BTO“), Deutschland, 6 t/d.

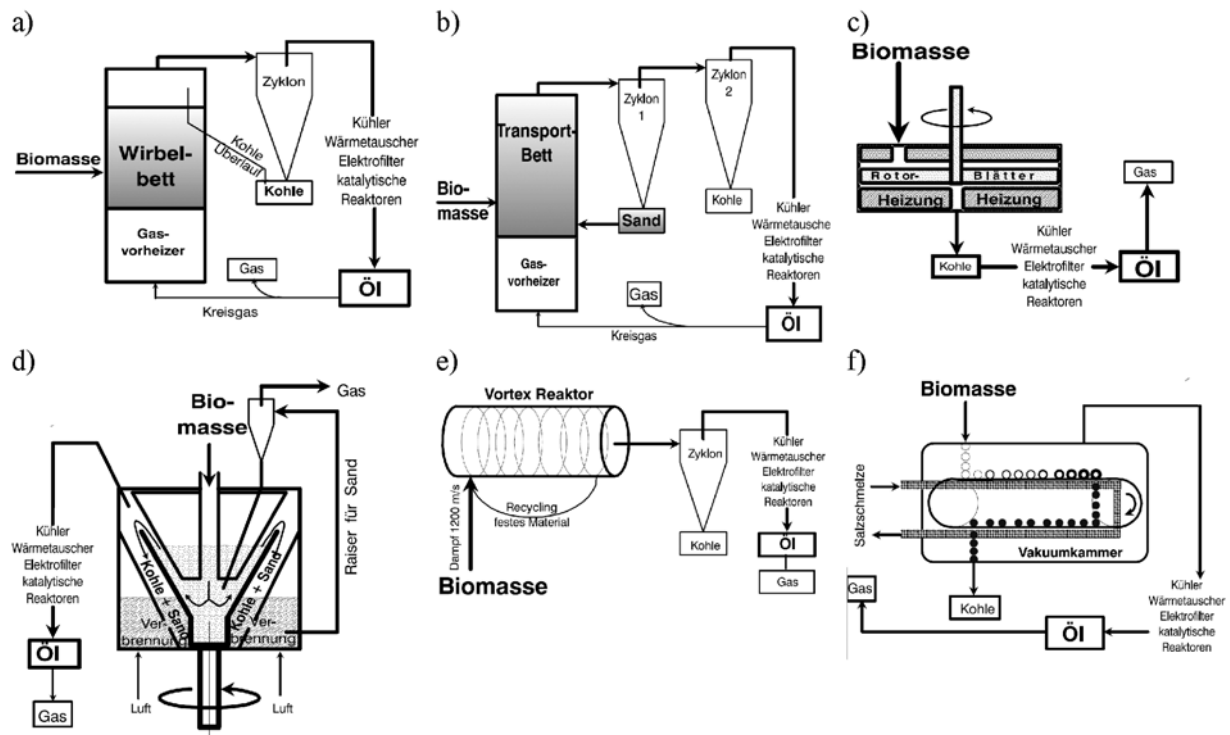


Abbildung 6-4: Reaktoren für die Flash-Pyrolyse von Biomasse: a) Reaktor mit stationärer Wirbelschicht, b) - mit zirkulierender Wirbelschicht; c, d, e) mit ablativer Wirkung, f) Reaktor unter Vakuum, nach [Kaltschmitt01]

6.2.1.1 PNEUMATISCHE FLUIDISIERUNG (WIRBELSCHICHTTECHNOLOGIE)

Am finnischen Forschungszentrum VTT in Fortum ist die Herstellung von Pyrolyseöl aus forstlichen Abfällen (inkl. Rinde und Nadeln) vorgesehen. Das Bio-Öl soll als Ersatz für leichtes Heizöl in einem Wärtsilä-Dieselmotor mit 1 MW elektrischer Leistung zur kombinierten Wärme- und Stromgewinnung eingesetzt werden. Bislang verliefen alle Versuche nach Plan.

Die englische Anlage der Fa. Wellman ist nicht in Betrieb. Hohe Umweltauflagen der Genehmigungsbehörden haben bislang die Inbetriebnahme verhindert.

Im Rahmen des EU-Forschungsvorhabens „Bio Fuel Oil for Power Plants and Boilers“ sollen Bio-Öle in größeren Mengen (300 t/d) produziert, charakterisiert sowie veredelt oder energetisch verwertet werden. Die Produktion findet in Italien beim Stromkonzern ENEL statt, der eine Demonstrationsanlage betreibt. In Deutschland werden am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Hamburg, die Bio-Öle chemisch und physikalisch charakterisiert sowie Untersuchungen zu deren Langzeitstabilität vorgenommen. Die Öle werden unter verschiedenen Bedingungen gelagert, wobei vor allem der Einfluss von Temperatur und Licht beobachtet wird. Gemessen werden nicht nur globale Kenngrößen wie Säurezahl, Bromzahl, pH-Wert, Wassergehalt, Viskosität etc. sondern auch die Veränderung einzelner Substanzklassen und Komponenten [Meier03].

6.2.1.2 ROTIERENDER REAKTOR

Die holländische Anlage der Biomass Technology Group (BTG) ist betriebsbereit und wird für Pilotversuche eingesetzt. Die Anlagenkonzeption unterscheidet sich wesentlich von den übrigen Wirbelschichtreaktoren, denn der Sand wird mechanisch durch einen konusförmigen, drehenden Reaktor und nicht durch ein gasförmiges Medium fluidisiert.

6.2.1.3 DAS BIOLIQ-VERFAHREN

Ein weiterer Reaktor mit mechanischer Fluidisierung mit einer Kapazität von 3 bis 5 t/h Brennstoff wird derzeit am Forschungszentrum Karlsruhe untersucht. Er beruht auf dem LR-Doppelschneckenreaktor (LR = Lurgi-Ruhrgas), in dem der Wärmeträger Sand durch zwei gleichlaufende Doppelschnecken mit der Biomasse vermengt und axial befördert wird. Im Kreuzstrom werden die Produktgase abgezogen und das Öl auskondensiert.

Am "bioliq"-Verfahren des FZ-Karlsruhe sind zwei Unternehmen maßgeblich beteiligt: die Lurgi AG aus Frankfurt am Main liefert das für petrochemische Reststoffe entwickelte Verfahren für Schnellpyrolyse, das Unternehmen Future Energy aus Freiberg, Tochter der Schweizer Sustec, ist führend auf dem Gebiet der Flugstrom-Druckvergasung.

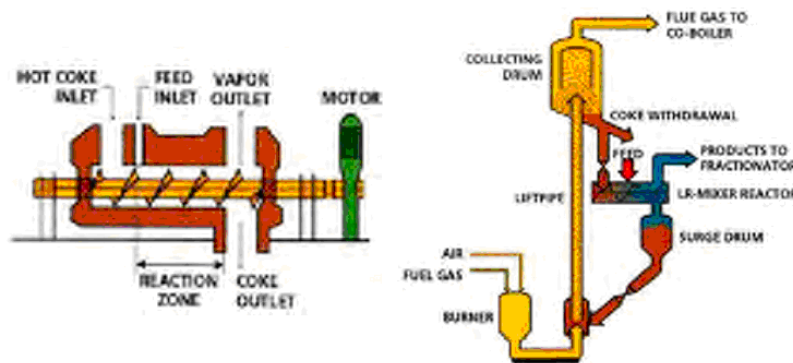


Abbildung 6-5: Der Lurgi-Ruhrgas-Reaktor des bioliq-Verfahrens [Meier06b]

Konzeptionell ist die Flash-Pyrolyse hier zwar ein wichtiger Teilschritt, aber im Gesamtkonzept dient sie hier nicht zur direkten Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe, sondern zur Bereitstellung

ökonomisch zu transportierender Zwischenprodukte, die in zentralen Anlagen dann in einem Flugstromvergaser bei Temperaturen um 1200°C und bei Drücken von 80 bar zu Synthesegas umgesetzt und letztendlich einer Fischer-Tropsch- oder Methanolsynthese zugeführt werden sollen.

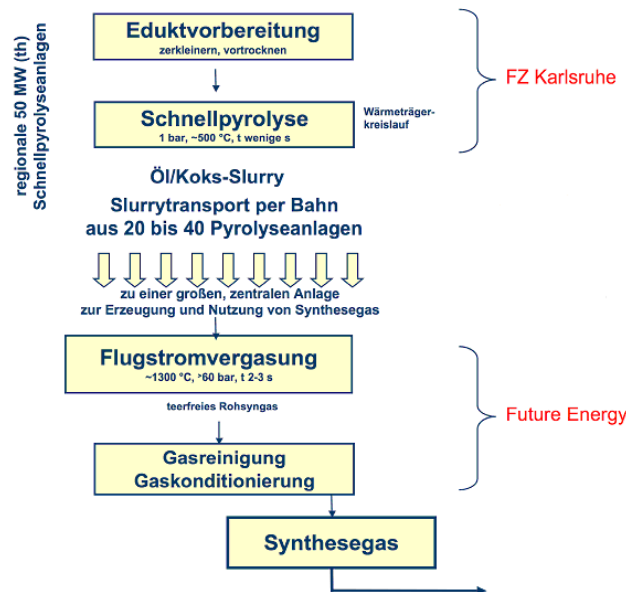


Abbildung 6-6: Das bioliq-Konzept des FZ Karlsruhe und der Fa. Future Energy [Meier06b]

6.2.1.4 KONTAKT MIT HEISSER OBERFLÄCHE (ABLATIVER REAKTOR, VAKUUMREAKTOR)

Verfahrensentwickler:

PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH

Kontakt: Stefan Scholl, Durchdeich 10, 21037 Hamburg, 040/73430808

Bei der ablativen Flash-Pyrolyse gibt es keinen fluidisierten Wärmeträger. Biomasse wird direkt an einer heißen Kontaktfläche geschmolzen. Dazu muss eine Relativbewegung zwischen Heißmedium und Biomasse erfolgen, um hohe Abschmelzraten zu gewährleisten. Der entstehende Flüssigkeitsfilm verdampft sofort und kann als Pyrolyseöl auskondensiert werden. Bei diesem Verfahrensprinzip ist eine Zerkleinerung nicht mehr zwingend erforderlich, allein die Reaktorgeometrie entscheidet über die Größe der Biomassepartikel.

Bislang werden ablativ Reaktoren nur im Labormaßstab betrieben. Entwickelt wurde eine primitive „Hot Mill“ an der Colorado School of Mines, USA, in der Biomassepartikel zwischen zwei heißen Mahlscheiben pyrolysiert wurden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend wurden Anlagen an der Aston Universität in Birmingham, UK [Bridgewater96], und der CNRS, Nancy [Lede00] errichtet, bei der die Biomasse relativ zur Reaktorwand bewegt wird. Der Aston-Reaktor mit einer Kapazität von 5 kg/h benutzt eine horizontale Heizescheibe, auf der die Biomasse über einen sich drehenden Flügelrotor geschoben wird. CNRS benutzt einen Zyklonreaktor, der allerdings mit kleinen Partikelgrößen betrieben werden muss. In Deutschland betreibt die Firma PYTEC Thermochemische Anlagen GmbH, Hamburg, einen Reaktor mit vertikaler Heizescheibe, die so genannte BtO-Anlage. Die Heizescheibe dreht sich, wobei bis zu vier massive Holzplatten (Fläche 10x47 mm) über pressluftgesteuerte Zylinder gegen sie gedrückt werden. Hier sind Abschmelzraten zwischen 2 und 5,5 mm/s bei Anpressdrücken zwischen 30 und 50 bar erzielt worden [Meier03].

Laut PYTEC ist es gelungen, Bioöl direkt in einem Versuch über 12 h als Treibstoff in einem modifizierten 450 kW Mercedes-Benz Dieselmotor eines Block-Heizkraftwerkes (BHKW) einzusetzen. Dabei wurden bei einem Verbrauch von 140 Liter/h Bioöl durchschnittlich 300 kW/h Strom produziert.

Die Abbildung 6-7 zeigt schematisch die BtO-Anlage in Bülkau der Firma PYTEC mit den vier Verfahrensschritten zur Verstromung von Holzackschnitzeln in einem BHKW.

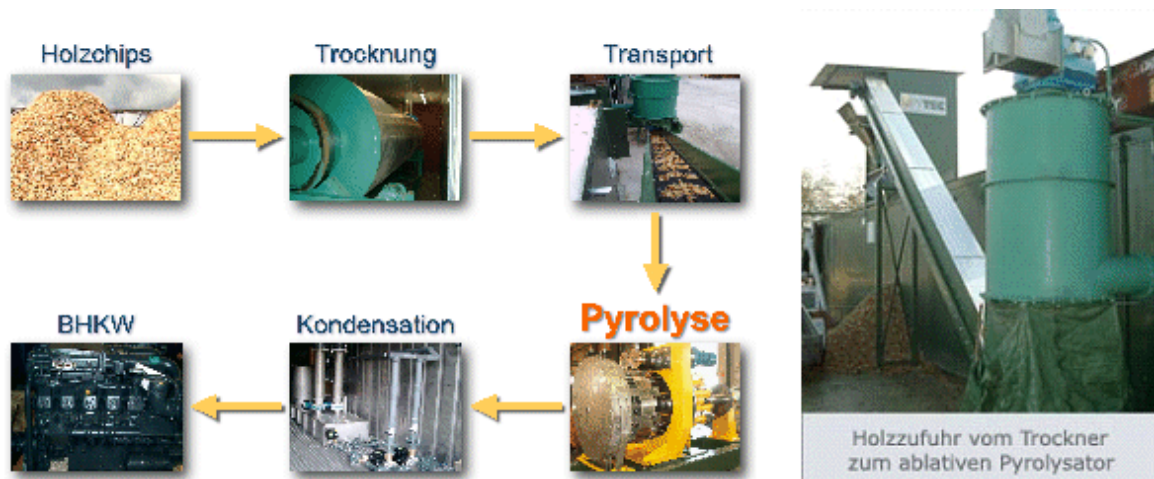


Abbildung 6-7: Schematischer Aufbau der ablativen Flash-Pyrolyseanlage der Firma PYTEC zur Holzverflüssigung [Meier06a, Pytec05]

Die Bioöl-Gewinnung durch Kondensation aus dem heißen Produktgasstrom erfolgt bei PYTEC durch Kombination aus Strahlwäscher und Elektrofiltern. Die Gase werden verbrannt und die Wärme zur Trocknung des Einsatzmaterials verwendet. Die Holzkohle wird über einen Zyklon entfernt, verbrannt und die frei werdende Energie zur Reaktorheizung genutzt [Pytec05].

Die zu erwartenden Ausbeuten der Flash-Pyrolyse in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur betragen ca. 75 % Öl bezogen auf den trockenen Rohstoff sowie als wertvolle Nebenprodukte Holzkohle (10-15 %) und Gas (15-20 %), als Rest fällt Asche an (siehe Abbildung 6-8).

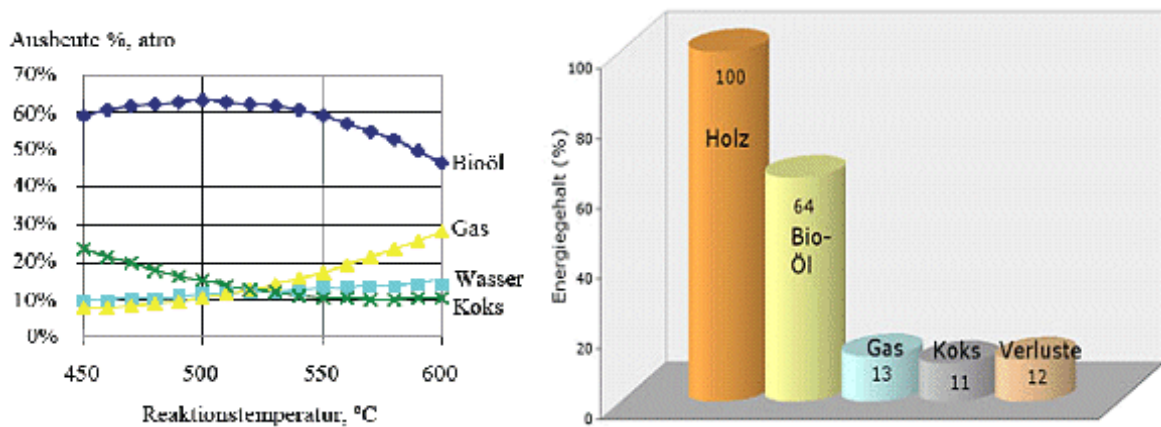


Abbildung 6-8: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Ausbeute und prozentuale Verteilung der Energiegehalte auf die Produkte bei der Flash-Pyrolyse [Meier06a, Pytec05]

6.3 HISTORISCHE VERFAHREN ZUR DIREKTVERFLÜSSIGUNG

Vor dem Hintergrund der beiden Erdölpreiskrisen wurden die Arbeiten zur Direktverflüssigung wieder intensiviert. Der PERC-Prozess (Pittsburgh Energy Research Center, Pittsburgh, USA) und das LBL-Verfahren (Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, USA) wurden entwickelt. Beide Verfahren arbeiten mit einem Gasgemisch aus CO_2 und H_2 , das aus der Vergasung der eingesetzten Biomasse stammt.

Beide Verfahren wurden nach erheblichem Entwicklungsaufwand aus überwiegend ökonomischen Gründen aufgegeben. Als ungünstig erweisen sich der hohe Sauerstoffanteil der Biomassen, die verstärkte Bildung von Reaktionswasser während der Hydrierung sowie die starke Konkurrenz durch die Pyrolyse.

6.3.1 PITTSBURGH ENERGY RESEARCH CENTER (PERC)

Als Einsatzstoffe werden Holzmehl und aufbereitetes Produktöl verwendet. Das Gemisch wird durch einen Röhrenreaktor gepumpt und verweilt dort rund 10 bis 30 min bei Temperaturen von 330 bis 370°C und einem Druck von 200 bar. Die Ölausbeuten liegen bei ca. 45 bis 55 % bezogen auf die eingesetzte Trockenmasse organischen Materials. Das rezyklierte Öl dient als Wasserstofflieferant.

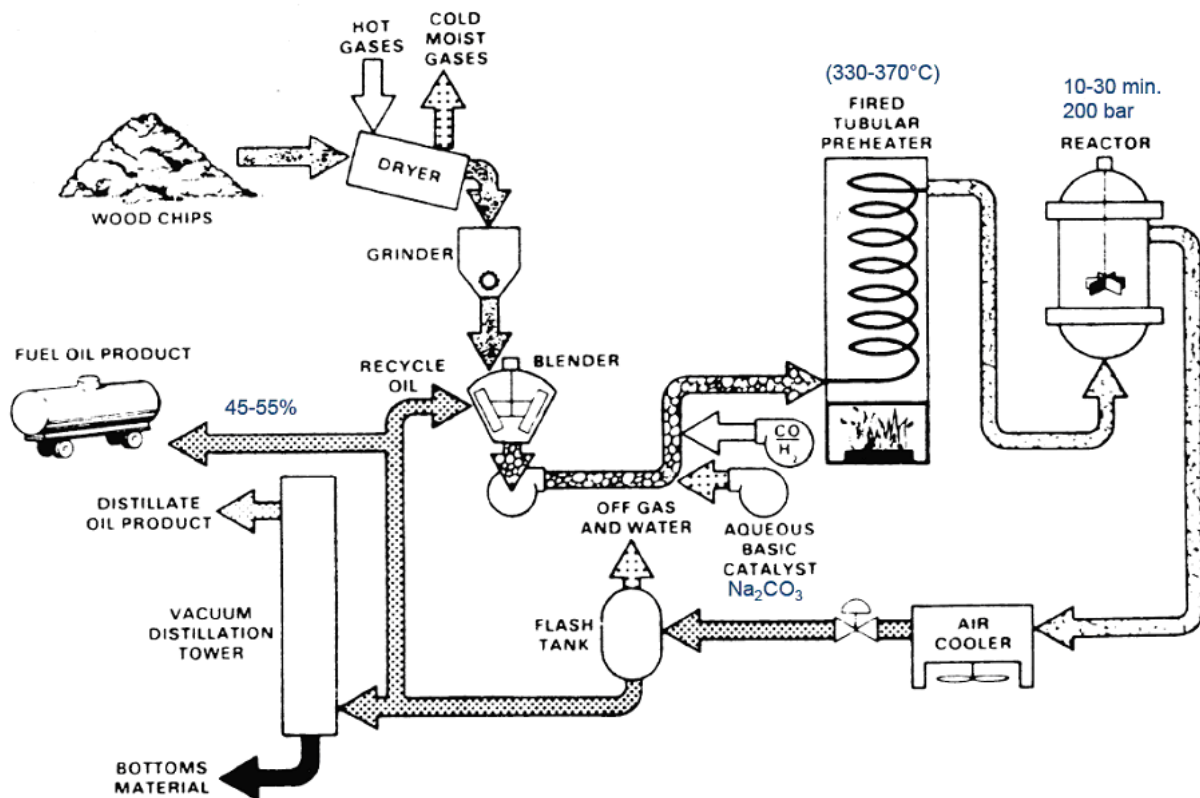


Abbildung 6-9: Direkte katalytische Druck-Verflüssigung von Biomasse (PERC-Prozess) [Meier06a]

6.3.2 LAWRENCE BERKELEY LABORATORY (LBL)

Bei dem LBL-Verfahren wird die Biomasse zuvor mit Schwefelsäure hydrolysiert und anschließend mit Natriumkarbonat neutralisiert. In einem Refiner erfolgt die Homogenisierung der Mischung. Der wässrige Brei mit einem Feststoffanteil von 16 bis 20 % wird durch einen Rohrreaktor gepumpt und bei 170 bis 240 bar und 330 bis 360°C verflüssigt (siehe Abbildung 6-10).

Durch die Zugabe von Alkalikarbonaten wird die Wassergas-Shift-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) bei hohem Druck und in Anwesenheit von Wasser und CO_2 unterstützt. Der erzeugte Wasserstoff dient zur Sättigung freier Radikale. Das Rohprodukt aus der Direktverflüssigung nach dem LBL-Verfahren ist ein flüssiges, bitumenähnliches Material sehr hoher Viskosität und einer Dichte von 1,1 bis

1,2 kg/m³. Eine Elementaranalyse ergab 15-19 % Sauerstoff, 6,8 bis 8 % Wasserstoff und 74 bis 78 % Kohlenstoff. Der Brennwert liegt bei 34 MJ/kg.

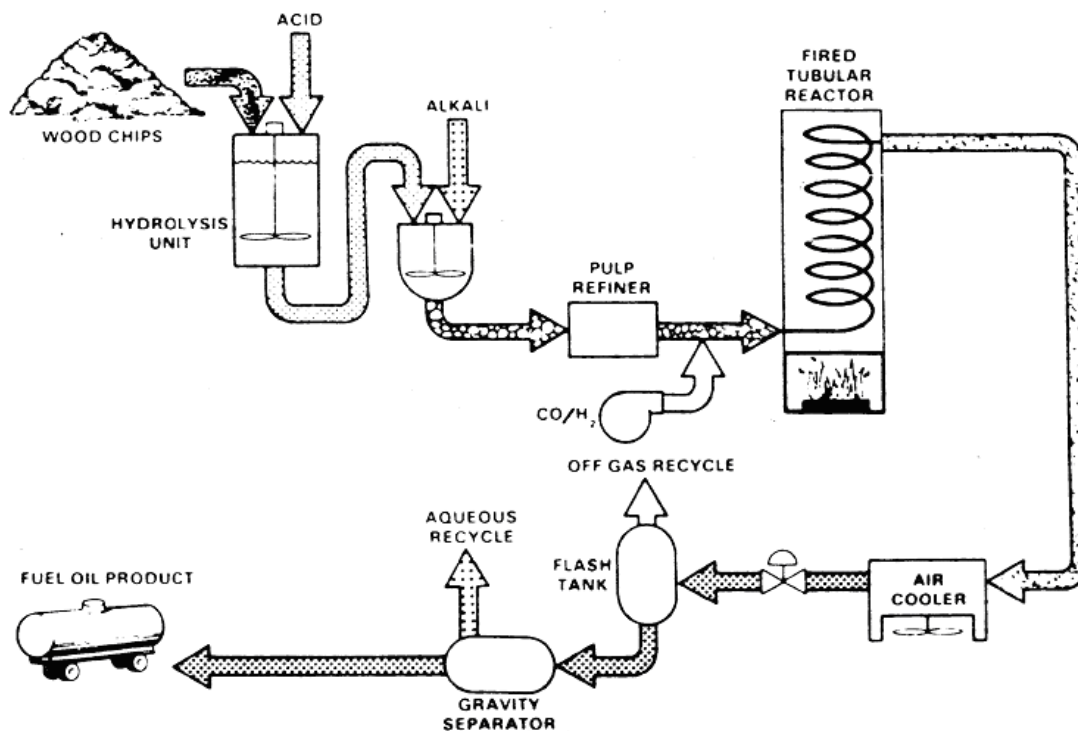


Abbildung 6-10: Direkte katalytische Druck-Verflüssigung von Biomasse (LBL-Prozess) [Meier06a]

6.4 AKTUELLE VERFAHREN ZUR DIREKVERFLÜSSIGUNG

6.4.1 HYDROLYTISCHE VERFAHREN - HTU-VERFAHREN (SHELL)

Das hier vorgestellte Verfahren wird bereits seit 1982 bearbeitet. Von 1982-1988 erfolgten Entwicklung und Grundlagenuntersuchungen im Shell Research Laboratorium in Amsterdam unter Leitung von Goudriaan. Nach einer kurzen Unterbrechung wurde zwischen 1994 und 1997 eine techno-ökonomische Bewertung des Verfahrens durchgeführt, bevor zwischen 1997 und 2000 ein Prozessentwicklungsprojekt folgte. Für die Jahre 2008/2009 ist die Inbetriebnahme einer Demonstrationsanlage mit einem Jahresdurchsatz von 25.000 t/a geplant. Die folgenden Ausführungen entstammen den Vorträgen [Naber04, Naber05].

Mit dem HTU-Verfahren (Hydrothermal Upgrading) können viele verschiedene Biomassen (auch mit hohem Feuchtegehalt) unter Druck verflüssigt werden. Das Verfahrensschema zeigt Abbildung 6-11. Eine Vortrocknung ist nicht erforderlich. Während der Reaktion ist flüssiges Wasser im System vorhanden. Die Biomasse wird suspendiert und über eine Hochdruckpumpe in den Reaktor eingebracht. Bei Temperaturen von 300-350°C und Drücken zwischen 120 und 180 bar entsteht nach einer Verweilzeit von 5-20 min ein so genanntes „Biocrude“. Der in der Biomasse enthaltene Sauerstoff wird als Wasser und CO₂ aus dem System entfernt. Das Produkt enthält 45 % Biocrude (Massen-% vom Ausgangsmaterial, trocken und aschefrei), 25 % Gas (> 90 % CO₂), 20 % H₂O und 10 % gelöste organische Stoffe wie z.B. Essigsäure und Ethanol). „Biocrude“ ist eine schwere organische Flüssigkeit, die bei 80°C fest wird. Es hat einen Heizwert von 30-35 MJ/kg, ein H/C Verhältnis von 1:1 und einen Sauerstoffgehalt zwischen 10 und 18 %. Es ist nicht mischbar mit Wasser. Der thermische Wirkungsgrad für eine Variante dieses Verfahrens mit 74,9 % angegeben (theoretisches Maximum mit 78,6 %) [Naber04].

Dieses Produkt kann in weiteren Schritten in eine Leicht- und Schwerfraktion getrennt werden, die dann in diversen Anwendungen energetisch genutzt werden kann. Es ist auch möglich, durch eine Aufbereitung mit dem HDO-Verfahren (HDO – Hydro-Deoxygenation) Ölfractionen zu generieren. Dieses Aufbereitungsverfahren ähnelt den Raffinerieprozessen „first stage hydrocracking“, HDS und HDN. Laborversuche, die 1983 bei Shell Research durchgeführt wurden zeigten, dass O, N und S bei einem Wasserstoffverbrauch von etwa 5 Massen-% bis auf geringe Konzentrationen entfernt werden konnten. Die Produkte wurden fraktioniert. Die Gasölfraktion zeigte bei Versuchen im Shell Products Laboratorium in Großbritannien bessere Zündeigenschaften als die vergleichbare fossile Fraktion.

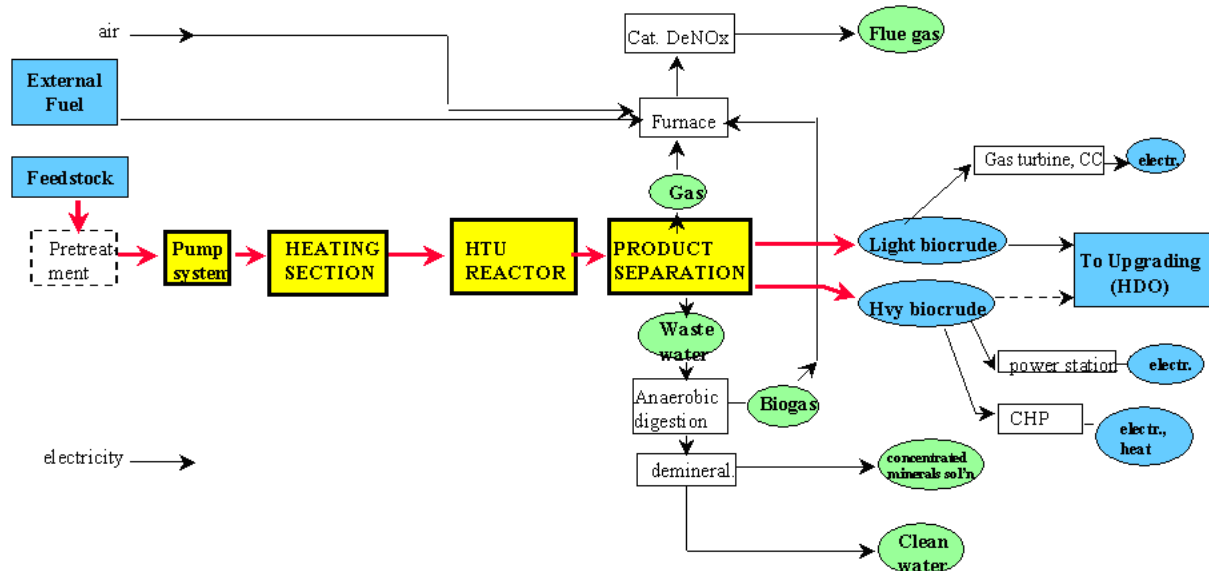


Abbildung 6-11: Verfahrensschema HTU-Upgrading [Naber04]

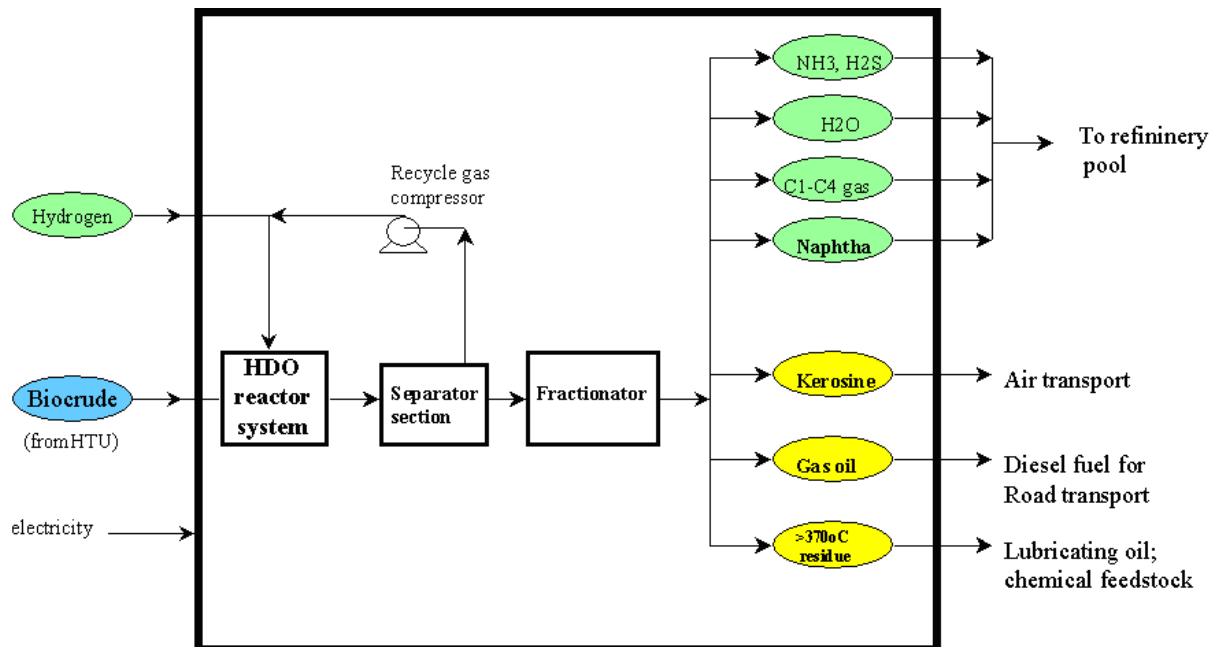


Abbildung 6-12: Verfahrensschema HDO-Upgrading [Naber04]

6.4.2 DIREKTE KATALYTISCHE DRUCKVERFLÜSSIGUNG – BFH-VERFAHREN

Verfahrensentwickler:

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH)

Kontakt: Dr. Dietrich Meier, Leuschnerstraße 91, 21031 Hamburg-Bergedorf, 040/73962517

In den Laboratorien der BFH wurde in den 80er Jahren intensive Grundlagenforschung zur Umwandlung lignocellulosischer Roh- und Reststoffe in flüssige Produkte durch thermische Druckbehandlung (FE-Vorhaben 81NR006, BMFT) betrieben. Es wurden neben Reaktionsdauer, Temperatur und Druck auch Versuchsparameter wie Lösemittel, Katalysator und reduzierende Gase im Reaktionssystem variiert. Als Reaktorsystem kamen drei miteinander verbundene Autoklaven zum Einsatz, die ein schnelles Aufheizen des wässrigen / organischen Lösemittels und ein schnelles Abkühlen des Reaktionsgemisches gestatten. 1984 entstand ein halbkontinuierliches Verfahren zur Verflüssigung von lignocellulose-haltigen Substanzen.

Als aussichtsreichstes Verfahren hinsichtlich der Ausbeuten, der Kohlenstoff- und Energiebilanzen stellte sich die katalytische Hydrogenolyse heraus, mit den Komponenten Wasserstoff / Edelmetallkatalysator / Öl.

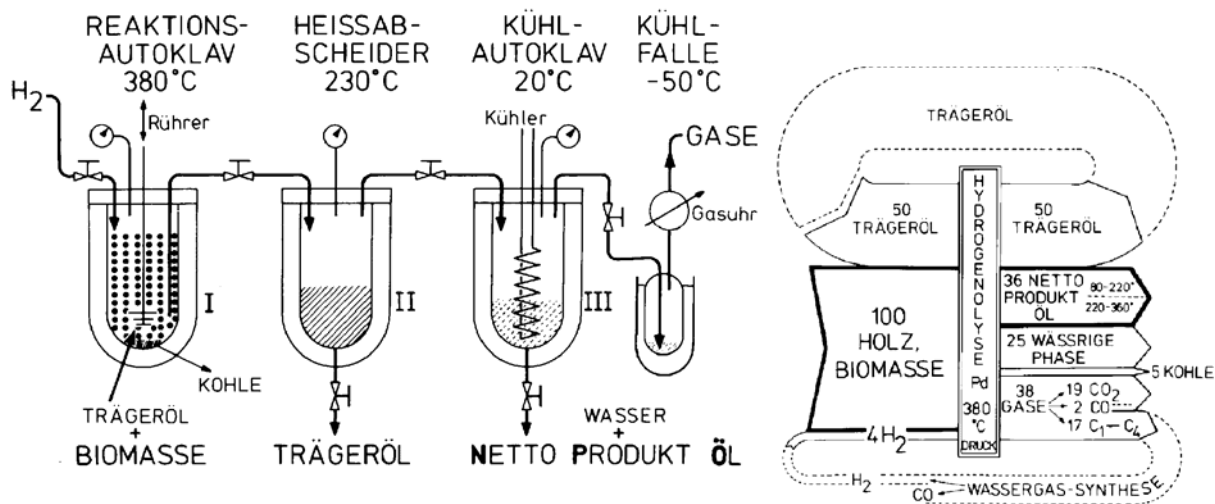


Abbildung 6-13: Links: Direkte katalytische Druck-Verflüssigung von Biomasse; rechts: Massenbilanz [Meier06a]

In der Abbildung 6-13 (links) ist der Versuchsaufbau zur direkten katalytischen Druck-Verflüssigung zu sehen. In den Reaktionsautoklaven wird Wasserstoff als reduzierendes Gas sowie das im Heißabscheider anfallende Öl nach jedem Versuch wieder zudosiert. Die Konversionsprodukte gelangen über den Heißabscheider nach 15 Minuten Verweilzeit in das Kühlsystem und werden dort entspannt. In Gegenwart von Palladium konnte unter diesen Bedingungen Holzmehl hydriert werden.

Der Abbildung 6-13 (rechts) kann die aufgestellte Massenbilanz zu dem oben beschriebenen Verfahren entnommen werden. Aus 100% Holz erhält man 36 % Öl als flüssiger Holzteeer, der mit Wasser mischbar ist, 50 % Trägeröl, das wieder zurück in den Prozess geführt wird, 5 % Kohle sowie 25 % wässrige Phase.

Die Optimierung des BFH-Verfahrens zur direkten katalytischen Druckverflüssigung wurde aufgrund der aussichtsreicheren Technik der Flash-Pyrolyse und der damit verbundenen finanziellen EU-Förderung nicht weiter verfolgt.

6.4.3 KATALYTISCHE DRUCKLOSE VERÖLUNG (KDV-VERFAHREN)

6.4.3.1 VARIANTE NACH KOCH

Verfahrensentwickler:

Alphakat Zukunftsenergie - Gesellschaft für Katalytische Aufbereitungs-Technologien mbH

Kontakt: Dr. Christian Koch, Schulstr. 8, 96155 Buttenheim, 09545/208

Zitate und technische Details der folgenden Darstellung basieren auf den Angaben in:

<http://www.alphakat.ch/KDV%20Technik.htm> (Stand: 21.04.06)

www.alphakat.de/Das_Prinzip/das_prinzip.html (Stand: 09.05.06).

Die Katalytische Drucklose Verölung (KDV) soll geeignet sein, biogene oder erdölbasierende sowie kohlenwasserstoffhaltige Roh- und Reststoffe in Dieselkraftstoff zu überführen. Der Anspruch des patentierten Verfahrens ist, dass alles, was einmal gewachsen ist und alles, was einmal aus Erdöl hergestellt wurde, mit Hilfe der KDV in einen hochwertigen Dieselkraftstoff umgewandelt werden kann.

Der Verfahrensentwickler beschreibt seinen Prozess wie folgt: „...Vorbild für den neuen, patentierten Prozess ist die natürliche Erdölbildung. Für den Prozess werden ähnliche Katalysatoren wie vor hunderten von Millionen Jahren verwendet, als die aufgewühlten Meere mit der abgestorbenen Materie die suspendierten Tonmineralien ablagerten.

Dieser Prozess wurde weiterentwickelt, um den Gegebenheiten von heute zu entsprechen. Dabei musste berücksichtigt werden, dass heute keine hunderte von Millionen Jahre für den Prozess zur Verfügung stehen. Ebenso muss berücksichtigt werden, dass die heutigen Reststoffe häufig mit Problemstoffen wie PVC und Teflon vermischt sind, so dass bei einer nichtkatalytischen Zersetzung die Bildung von Dioxinen und Furanen möglich ist.

Der in der KDV-Anlage ablaufende Prozess verwendet deshalb im Vergleich zu der Erdölbildung vor Jahrtausenden: eine Temperatur von 270 bis 350°C anstelle von 40°C und ionenaustauschende Katalysatoren aus zu 100% durchkristallisierte γ -Katalysatoren¹, die extrem aktiv sind und ergibt als Endprodukt hochwertigen Diesel anstatt Erdöl...“

Der KDV-Prozess stellt einen geschlossenen Kreislauf dar, so dass keinerlei Schadstoffe freigesetzt werden sollen. Durch die niedrigen Prozesstemperaturen von max. 350°C soll die Entstehung von Dioxinen oder Furanen verhindert werden. Der Prozess sei geeignet, ein breites Spektrum von Einsatzstoffen umsetzen zu können:

- Altöle, Wachse, Fette aller Art einschließlich Trafoöle und Hydrauliköle
- Kunststoffabfällen, auch PVC
- Gummi, Autoreifen, Raffinerierückstände, Bitumen, Teere
- Klärschlamm
- Papierschlamm
- Hausmüll sowie Krankenhausabfälle (sterilisiert, entwässert, getrocknet)
- Landwirtschaftliche Reststoffe (Tierabfallprodukte, verdorbene Lebensmittel, Biertreber, Ölpresskuchen, Grünschnitt)

¹ Y-Katalysator: Der synthetische Zeolith vom Typ Y mit Faujasit-Struktur gehört zu den bedeutenden Katalysatoren im Erdöl-Raffinerie Prozess. Er besteht aus AlO_4^- und SiO_4 -Tetraedern mit folgender Struktur: $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (n = Ladung von M, meist 1, 2). Nach http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a28_475/pdf_fs.html, <http://de.wikipedia.org>, <http://www.dmg-home.de/Schule/Zeo2.doc>, Stand: 25.04.2006.

- nachwachsende Rohstoffen, wie Mais, Stroh, Raps, Sonnenblumen, Miscanthus u.a.m.
- Holz, Lignit (Vorstufe der Braunkohle)

Die Ausbeute soll bei erdölbasierenden Stoffen wie Plastik, Altöl 80 %, bei biogenen Stoffen bezogen auf die Trockenmasse mind. 30 % betragen. Für den Katalysator wird ein Verbrauch von ca. 1 % der eingesetzten Menge angegeben.

Es wird eine hohe Ausbeute beim Heizwert des Produktes bezogen auf den Heizwert der Ausgangsstoffe behauptet, der mehr als 80 % der enthaltenen Kohlenwassersubstanz betragen soll.

Halogene sollen durch Bindung im flüssigen Zustand als Salz vom Produkt getrennt werden, wobei aus den zur Verfügung stehenden Unterlagen unklar bleibt, was hiermit gemeint ist.

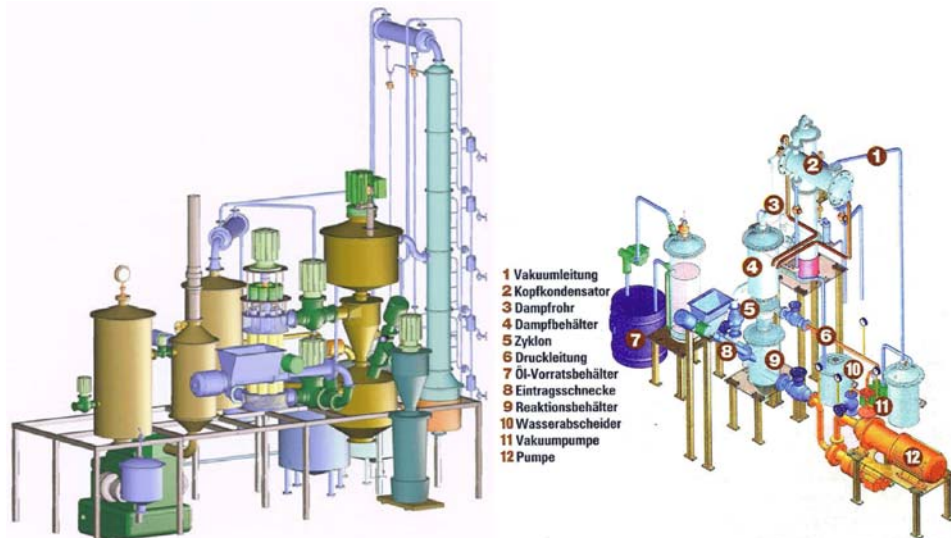


Abbildung 6-14: Links: 3-D Anlagenschema zur drucklosen katalytischen Verölung bei 1 atm nach Alphakat, aus: <http://www.fuxfax.de/onlinepartner/evk/>; rechts: Alphakat-Verfahren [Autobild, September 2005]

Der Verfahrensentwickler hat nach eigenen Angaben eine erste Produktionsanlage in Mexiko mit einer Auslegungleistung von 500 l/h Dieselöl realisiert (Abbildung 6-15).

Zwei Proben aus dem KDV-Verfahren der Fa. Alphakat wurden im Jahr 2005 im Auftrag der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei durch die Universität Rostock einer brennstofftechnischen Analyse unterzogen. Die GC/MS-Analyse zeigt eine für Dieselkraftstoffe typische Verteilung langkettigen unverzweigten und verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie von Aromaten. Eine Analyse gemäß EN 590 für Dieselkraftstoffe zeigt z. T. deutliche Auffälligkeiten. Der Schwefelgehalt überschreitet den Grenzwert von 10 bzw. 50 ppm um das bis zu Zwanzigfache. Der Flammpunkt ist verglichen mit der Norm zu niedrig, was Konsequenzen für Sicherheitsanforderungen bei der Lagerung hätte. Das Siedeverhalten ähnelt zwar einem Dieselkraftstoff, weist aber nicht normgerechte Abweichungen auf. Die Cetanzahl wurde nicht bestimmt, ein niedriger Cetanindex lässt aber eine ebenfalls zu niedrige Cetanzahl erwarten. Während generell der Gehalt an metallischen Elementen unproblematisch ist, weist der Siliziumgehalt deutlich zu hohe Werte auf, was im Motorbetrieb zu erheblichen Problemen führen kann („Sand im Motor“). Die untersuchten Proben enthielten darüber hinaus einen nicht identifizierten Bodensatz sowie Tropfen einer zweiten flüssigen Phase.

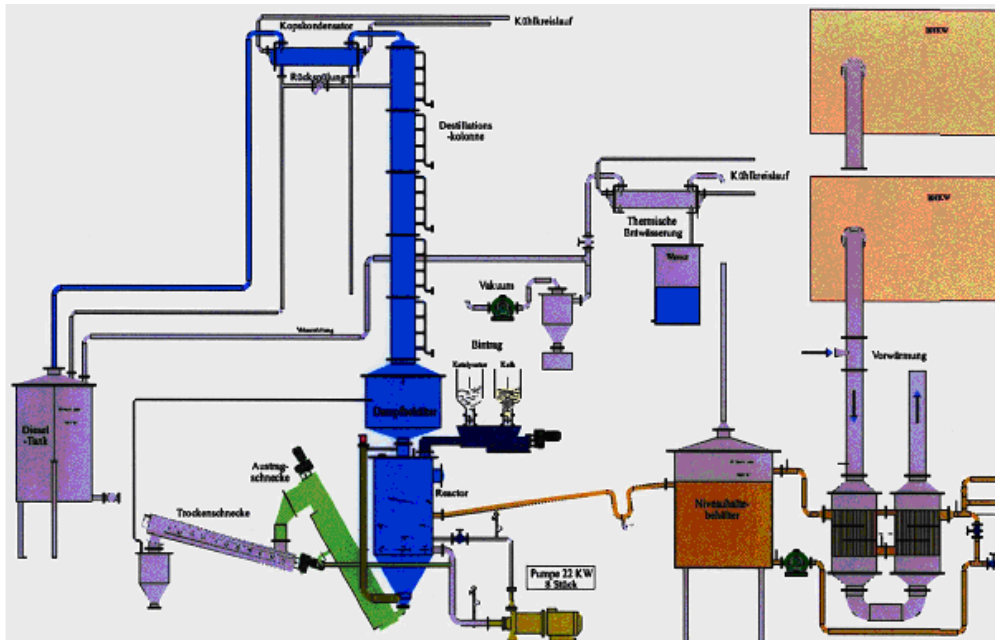


Abbildung 6-15: Fließbild der KDV500 Monterrey / Mexiko (erste Ausführung), Alphakat [Koch06]

6.4.3.2 VARIANTE NACH WILLNER

Verfahrensentwickler:

HAW - Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Kontakt: Prof. Dr.-Ing. Thomas Willner, Lohbrügger Kirchstraße 65, 21033 Hamburg, 040/7600547

An der HAW Hamburg wird nach dem Prinzip von Sumpfphasen-Krackprozessen seit einigen Jahren ein 1 kg/h Reaktor im semikontinuierlichen Laborbetrieb für das katalytische Atmosphärendruck-Verfahren KDV (siehe Abbildung 6-16) als auch nach Hochdruck-Verfahren DoS (siehe Abbildung 6-21) betrieben. Zurzeit befindet sich im Technikum zusätzlich eine kontinuierliche 5 kg/h Anlage zum gleichen Verfahren in der Inbetriebnahmephase, siehe Abbildung 6-20.

Der Aufbau der halb-kontinuierlichen Laboranlage an der HAW Hamburg ist in Abbildung 6-16 gezeigt. Im unteren Teil des Reaktors befindet sich die Flüssig- bzw. Sumpfphase mit dem suspendierten Katalysator, der bei jedem Versuch noch während der Heizphase in Pulverform mit einer Konzentration von 33 Massen-% in die Sumpfphase mit einer Drehzahl von 200 U/min eingerührt wurde [Willner05].

Das aufsteigende gasförmige Produkt verlässt den Reaktor kontinuierlich am Kopfausgang und wird über einen wassergekühlten Kondensator geleitet. Das Kondensat wird in einem Scheidetrichter aufgefangen, während die brennbare Reaktionsgasphase unter ständiger Messung der Kohlendioxidkonzentration abgefuckelt und dem Abzug zugeführt wird.

Als Start- bzw. Grundöl kam ein temperaturbeständiges Umlauföl von BP vom Typ Energol CS 220 208 L und als Katalysator ein ionentauschaktives Aluminosilikat der Firma Alphakat, Buttenheim, vom Typ A 407 zum Einsatz. Das Katalysatorpulver wurde vor jedem Versuch etwa 16 h bei 200 °C getrocknet. Als Roh- und Modellstoffe für feste Biomasse wurden Holz, Stroh, Futterrübe, Cellulose und Zucker (Würfelizeucker) in zerkleinerter stückiger Form (Partikelgröße unter 5 mm) eingesetzt. Das Holz war auf 0,8 Massen% Restfeuchte vorgetrocknet. Die übrigen Rohstoffe wurden lufttrocken verwendet.

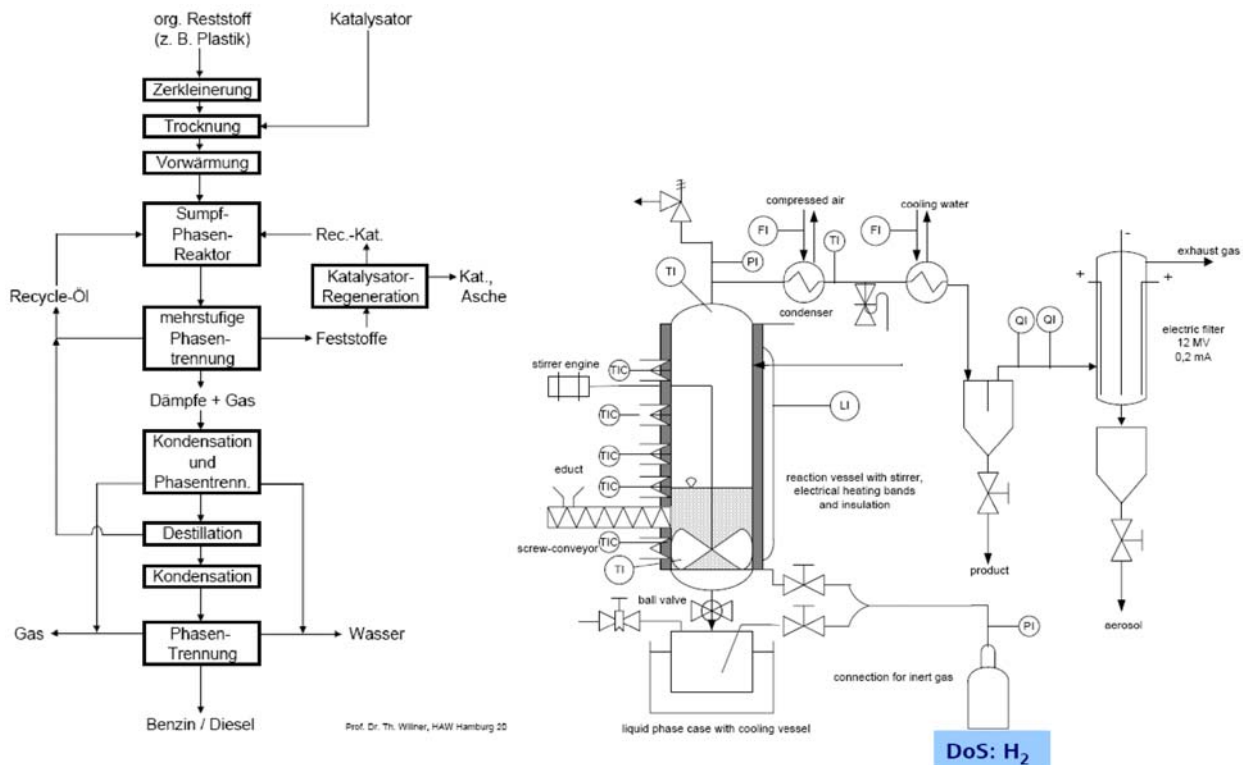


Abbildung 6-16: Verfahrensfliessbild zum Sumpfpfasen-Crackprozess nach dem katalytischen Atmospharendruck-Verfahren für die halbkontinuierliche Laboranlage mit einem Durchsatz von 1 kg/h bei 1 atm, HAW Hamburg [Willner06a]

Laut Verfahrensbetreiber konnten in der KDV-Anlage an der HAW Hamburg folgende Rohstoffe untersucht werden:

Pflanzliche Biomasse:

- Holz
- Getreide, Getreidestroh
- Miscanthus
- Futterrübe
- Rapssaat, Rapspresskuchen
- Vergärungsrückstände aus Biogasanlagen

Tierische Biomasse

- Fette und Öle
- Klärschlamm

Abfallstoffe:

- Altöl, Schweröl
- Rein- und Mischkunststoffe
- Cadmiumbelastetes PE
- Shredderleichtfraktion
- Medizinische Abfälle.

Das aufgefangene Kondensat bestand in allen Fällen aus zwei unmischbaren Phasen, eine leichtere Kohlenwasserstoffphase (Produktöl) und eine schwerere Wasserphase. Der Verfahrensentwickler hat gaschromatographische und massenspektrometrische Analysen der Produktölphase durchführen lassen. Exemplarisch werden in Abbildung 6-17 GC/MS-Analysen für Produktöle aus Holz und Dieselöl dargestellt. Die Analyse zeigt, dass unverzweigte Kohlenwasserstoffe im Bereich von C₈ bis C₂₃ dominieren. Der überwiegende Anteil liegt im Bereich von Molekülgrößen, der auch bei Dieselkraftstoffen anzutreffen ist (C₁₁ bis C₂₅), der kleinere Teil im Bereich von C₈ bis C₁₀ und damit

in einem Größenbereich von Ottokraftstoffen. Dieses bedeutet aber nicht, dass es sich um normgerechte Kraftstoffe handelt.

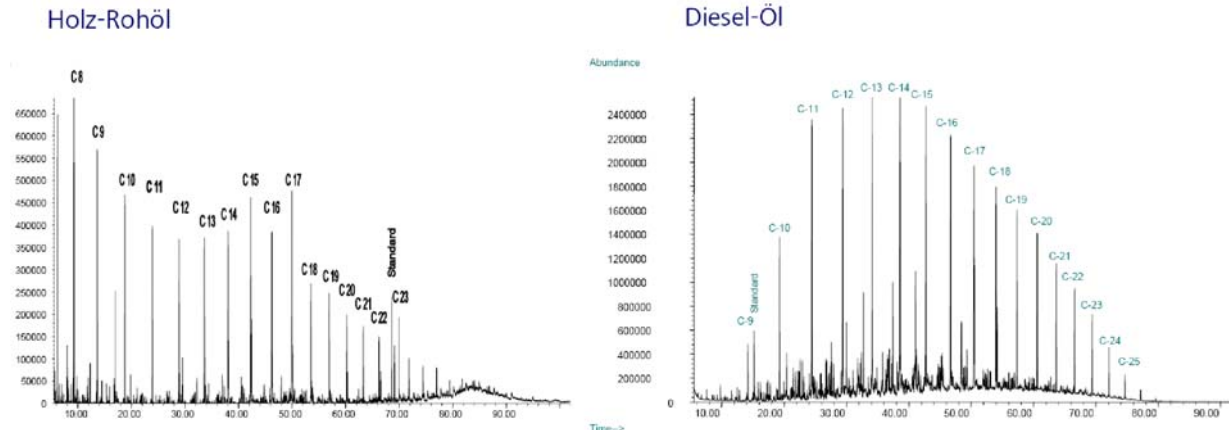


Abbildung 6-17: Links: Produktöl aus Holz (interne Standard Fluoranthen) [Willner06]; rechts: Dieseldieselkraftstoff [Willner06a]

In Abbildung 6-18 werden die Siedeverläufe (Siedetemperaturen über dem Destillatanteil) mit der katalytischen Direktverflüssigung erhaltenden Produktöle aus Stroh und Klärschlamm vergleichend mit konventionellem Diesel aufgetragen.

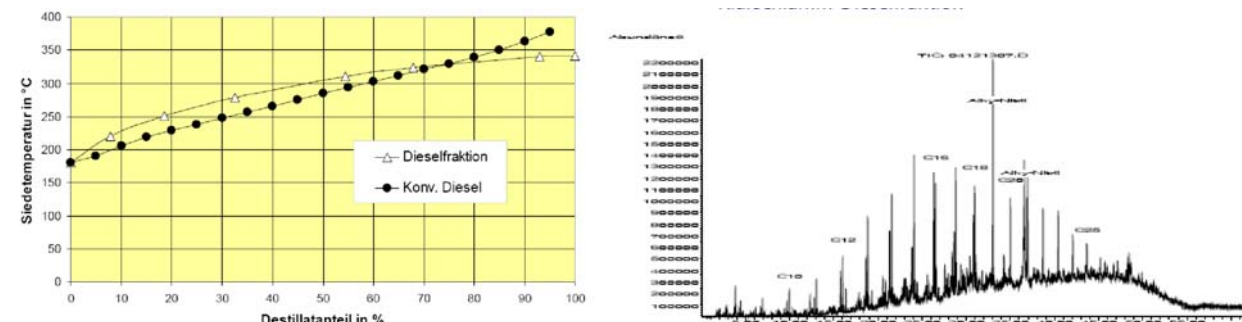


Abbildung 6-18: Siedeverlauf des KDV-Produktöls aus Klärschlamm verglichen mit konventionellem Diesel [Willner06]; rechts: GC/MS-Analyse des KDV-Produktöls aus Klärschlamm [Willner06a]

Einige physikalische Eigenschaften des mittels KDV-Verfahrens aus Holz bzw. Klärschlamms gewonnenen Produktöls werden in der Abbildung 6-19 mit ausgewählten Eigenschaften für Dieseldieselkraftstoff gemäß der Norm EN 590 verglichen.

Parameter	EN 590	Synthet. Dieselöl	Einheit
C/H/N/O		84 / 13 / 0 / 3	Gew. %
H/C		1,9	
Heizwert (H_u)		42.399	kJ/kg
Dichte (15 °C)	820 bis 845	837,6	kg/m³
Kin. Viskosität (40 °C)	2,0 bis 4,5	3,3	mm²/s
Cetanzahl	min. 51	52,9	
CFPP (Sommer/Herbst/Winter)	max. 0/-10/-20	-13	°C
Koksrückstand n. C.	max. 0,3	0,05	Gew. %
PAK	max. 11	4,3	Gew. %
Gesamtverschmutzung	max. 24	18	mg/kg

Parameter	EN 590	Synthet. Dieselöl	Einheit
C/H/N/O		85,4/11,9/1,2/1,5	Gew. %
H/C		1,7	
Heizwert (H_u)		40.300	kJ/kg
Dichte (15 °C)	820 bis 845	834	kg/m³
Kin. Viskosität (40 °C)	2,0 bis 4,5	3,8-6,9	mm²/s
Cetanzahl	min. 51	48-56	
Koksrückstand n. C.	max. 0,3	<0,1	Gew. %
Diaromaten		2,7-2,9	Gew. %
Tri(+)aromaten		1,2-1,6	Gew. %

Abbildung 6-19: Kraftstoffeigenschaften von KDV-Produktölen aus Holz (links) und Klärschlamm (rechts) [Willner06a]

Neuere Analysen von Kraftstoffkennwerten am Beispiel von Produktöl aus Holz zeigen, dass die Anforderungen der Norm von den in Klammern angegebenen Analysewerten in den Punkten Cetanzahl (52,9), Dichte bei 15°C (838 kg/m³), kinematische Viskosität bei 40°C (3,3 mm²/s), Gesamtverschmutzung (18 mg/kg), Koksrückstand n. Conradson (0,05 %) sowie Polyaromaten (4,3 %, davon Tri+-Aromaten 0,8 %), erfüllt werden. Es werden keine Angaben zum Flammpunkt sowie zum Schwefelgehalt (Katalysatorgift) gemacht.

In Abbildung 6-20 ist das Konzept für eine technische Realisierung der katalytischen Direktverflüssigung (KDV) im kontinuierlichen Betrieb mit einer Kapazität von 5 kg/h von der Firma Alphakat GmbH, Eppendorf/Sachsen gezeigt, die an der HAW Hamburg demnächst errichtet werden soll. An dieser Anlage soll geprüft werden, ob die bisherigen Ergebnisse im stabilen stationären Betrieb bestätigt werden können. Darüber hinaus wird die Anlage zur Absicherung von Massen- und Energiebilanzen dienen. Erwartet werden etwa 40 % Produktölausbeute sowie ein energetischer Wirkungsgrad von etwa 70 %.

In dieser geplanten Anlage wird die Sumpfphase zur Abtrennung überschüssiger Feststoffanteile in einem Separationskreislauf gefahren. Die zusammen mit Sumpfölteilen ausgeschleusten Feststoffe sollen einer mehrstufigen nachgeschalteten Reinigung über mechanische Entölung, thermische Ölverdampfung und Verglühen der festen bzw. hochsiedenden organischen Reststoffe unterzogen werden. Die abgetrennten Ölteile werden hierbei in den Prozess zurückgeführt, so dass am Ende nur mineralische Reststoffe, im Wesentlichen bestehend aus Katalysator und Rohstoffasche, übrig bleiben. Die gekrackten Produktdämpfe werden aus dem Reaktor direkt in eine Rektifikationskolonne (Mehrstuferdestillation) geleitet und dort in verschiedene Siedebereiche aufgetrennt. Der Schwerölanteil wird im Kreis geführt, d. h. zum Nachcracken und Erhöhen der Produktausbeute zurück in den Reaktor geleitet. Das nicht kondensierbare Produktgas wird über Kopf ausgetragen und kann einen Beitrag zur Deckung des Prozessenergiebedarfs leisten. Die für den Prozess benötigte elektrische Energie und Wärme werden in einem integrierten Blockheizkraftwerk erzeugt [Willner05a].

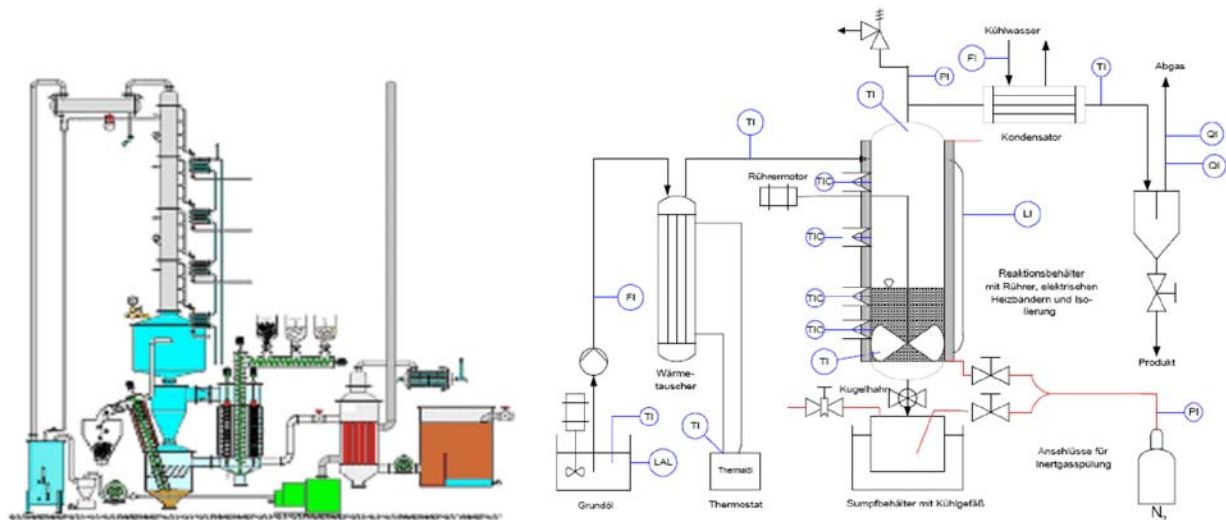


Abbildung 6-20: Konzept einer kontinuierlichen technischen Anlage zur katalytischen Direktverflüssigung von organischen Roh- und Reststoffen mit einem Durchsatz von 5 kg/h [Willner05a]

6.4.4 DRUCKHYDRIERUNGS-VERFAHREN / DOS

Verfahrensentwickler:

HAW - Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg

Kontakt: Prof. Dr.-Ing. Thomas Willner, Lohbrügger Kirchstraße 65, 21033 Hamburg, 040/7600547

Das DoS-Verfahren wird als ein thermochemischer Umwandlungsprozess unter einem Druck von 80 bar und bei Temperaturen zwischen 350 und 500°C beschrieben. Es handelt sich um ein Sumpfphasen-Krackverfahren mit einer Schnellpyrolyse und anschließender Solvolyse in ein Produktöl. Aus hochmolekularen organischen Substanzen werden durch Crack- und Veredelungsreaktionen, ggf. unterstützt durch Katalysatoren, auf direktem Wege, d. h. ohne Umweg über die Vergasung, flüssige Produkte erzeugt. Weder Fremdstoffe als Reaktanden noch thermische Fremdenergie werden für den Prozess benötigt. Der Wasserstoffbedarf des Prozesses wird durch die Wasserstoffproduktion aus den anfallenden Nebenprodukten Kohle und Wasser über parallel betriebene Wasserdampfvergasung mit Kohlenmonoxid-Konvertierung gedeckt. Der Druckwasserstoff übernimmt die Aufgaben, Crackprodukte zu sättigen und zu stabilisieren sowie Sauerstoffanteile zu binden. Der Gesamtprozess, dargestellt in Abbildung 6-21, ist laut Betreiber vollkommen energie- und wasserstoffautark sowie abwasserfrei zu betreiben. Der thermische Gesamtwirkungsgrad liegt bei über 70%, bezogen auf den Heizwert des Einsatzstoffes [Meier03, Willner05b].

Die hydrierende Druckbehandlung nach dem DoS-Verfahren basiert auf den halb-kontinuierlichen Laborversuchen an der TU Hamburg-Harburg. Ausgelegt wurde die Anlage für die direkte einstufige Verflüssigung ligninreicher Biomassen wie z. B. Holz, Miscanthus und Getreidestroh.

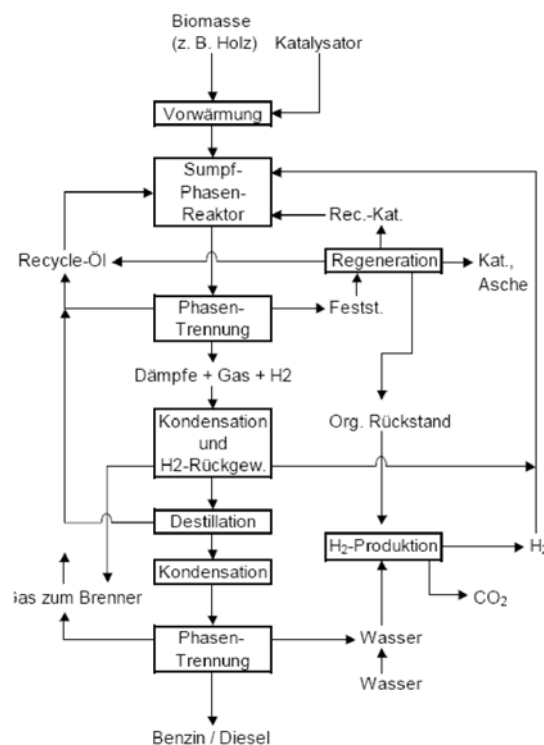


Abbildung 6-21: Verfahrensfließbild (links) zur hydrierenden Druckbehandlung nach dem DoS-Verfahren, 80 bar, HAW Hamburg [Willner06b]

Der in Abbildung 6-22 gezeigte Laborreaktor wurde an der TU Hamburg-Harburg im Rahmen einer Dissertation zur Holzverflüssigung unter dem Einfluss von Wasserstoff und Wasser eingesetzt [Willner93]. Die Versuchsergebnisse dienten als Grundlage für weitere Forschung auf diesem Gebiet.

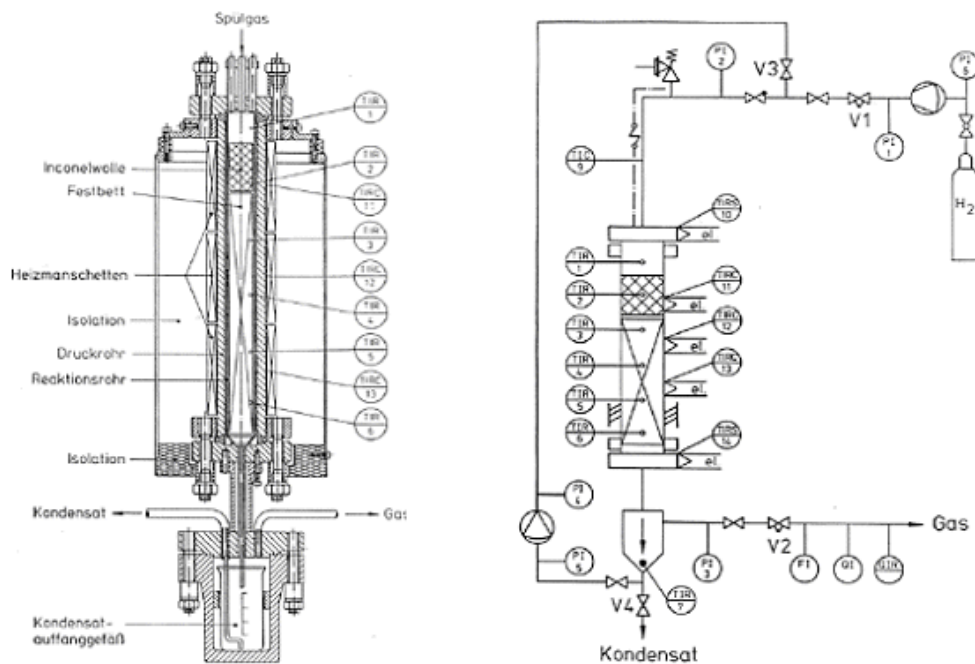


Abbildung 6-22: Laborreaktor: Spülgasströmung durch Holzfestbett, DoS bei 80 bar [Willner06b]

In einem Sumpfpfasen-Reaktor, siehe Abbildung 6-23 wird die über einen Extruder zugeführte zerkleinerte und getrocknete Biomasse unter Wasserstoffdruck in die Produktgruppen Öl, Wasser, Kohle und Gas umgewandelt. Produktöl und Wasser werden dampfförmig über die Gas-/Dampfphase ausgeschleust und nach Kondensation, Gasabtrennung und Entspannung der Mehrstufendestillation zur Fraktionierung zugeführt. Eine entsprechende Produktölanalyse im Vergleich zum Erdöl ist der Abbildung 6-24 zu entnehmen. Daraus geht hervor, dass das DoS-Öl ähnliche Eigenschaften aufweist wie das Erdöl. Zur Bewertung des Gesamtprozesses ist eine Rückstandsanalyse notwendig.

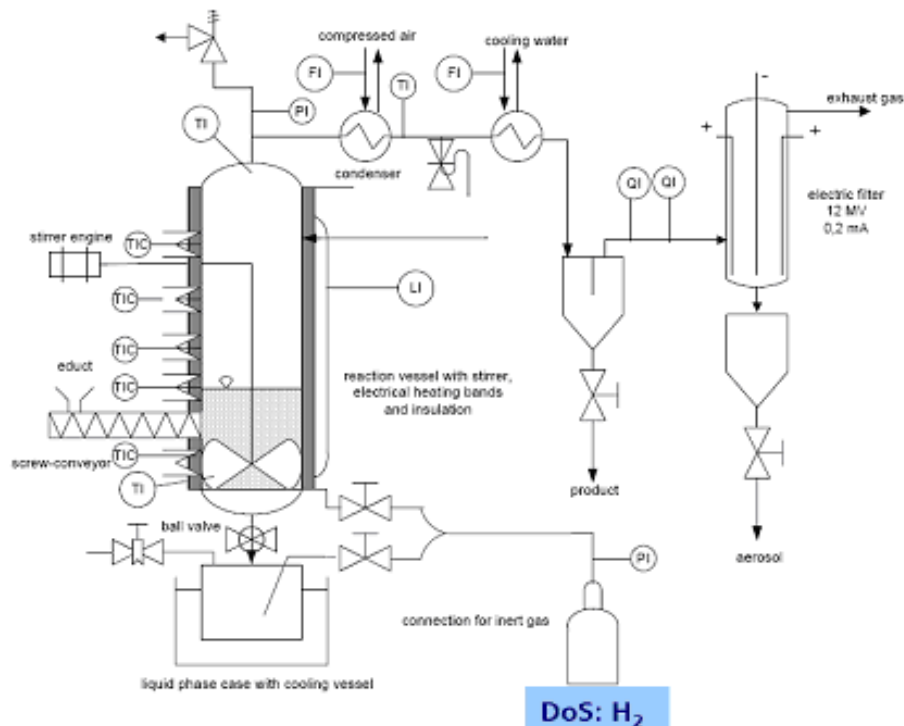


Abbildung 6-23: Hydrierende Druckbehandlung nach dem DoS-Verfahren, 80 bar, HAW-HH [Willner06a]

	Erdöl	DoS Öl
C-Gehalt	81 - 87 Gew.%	85,90 Gew.%
H-Gehalt	10 - 14 Gew.%	10,30 Gew.%
O-Gehalt	0 - 7 Gew.%	3,80 Gew.%
O/C-Verhältnis	0 - 0,06	0,03
H/C-Verhältnis	1,4 - 2,1	1,4
Dichte bei 20°C	845 kg/m³	932 kg/m³
Asphaltengehalt	5,00 Gew.%	17,00 Gew.%
Aschegehalt	0,80 Gew.%	0,30 Gew.%
Wassergehalt	0,04 Gew.%	0,20 Gew.%
Schwefelgehalt	0,001 - 8 Gew.%	0 Gew.%
Benzinschnitt (bis 180°C)	27,00 Gew.%	25,00 Gew.%
Gasölschnitt (180 bis 350°C)	36,00 Gew.%	55,00 Gew.%
mittlere Molmasse	200 g/mol	182 g/mol
Viskosität bei 20°C	10 mm²/s	5 mm²/s

Abbildung 6-24: Laborreaktor: Produktöl nach dem DoS-Verfahren im Vergleich zum Erdöl [Willner06b]

Die Feststoffe, bestehend aus Rohstoffmineralstoffen und Kohle werden über die Sumpfphase ausgeschleust und nachfolgend vom Ölanteil der Sumpfphase, welcher ebenfalls im Kreislauf gefahren wird, getrennt. Die Sumpfphase besteht aus Schwerölanteilen, die während des Crackprozesses aus den festen Makromolekülen des jeweiligen organischen Rohstoffes als Zwischenprodukt gebildet werden und die an den Umwandlungsreaktionen des Rohstoffes laut Betreiber in einer nicht bekannten Art und Weise beteiligt sind.

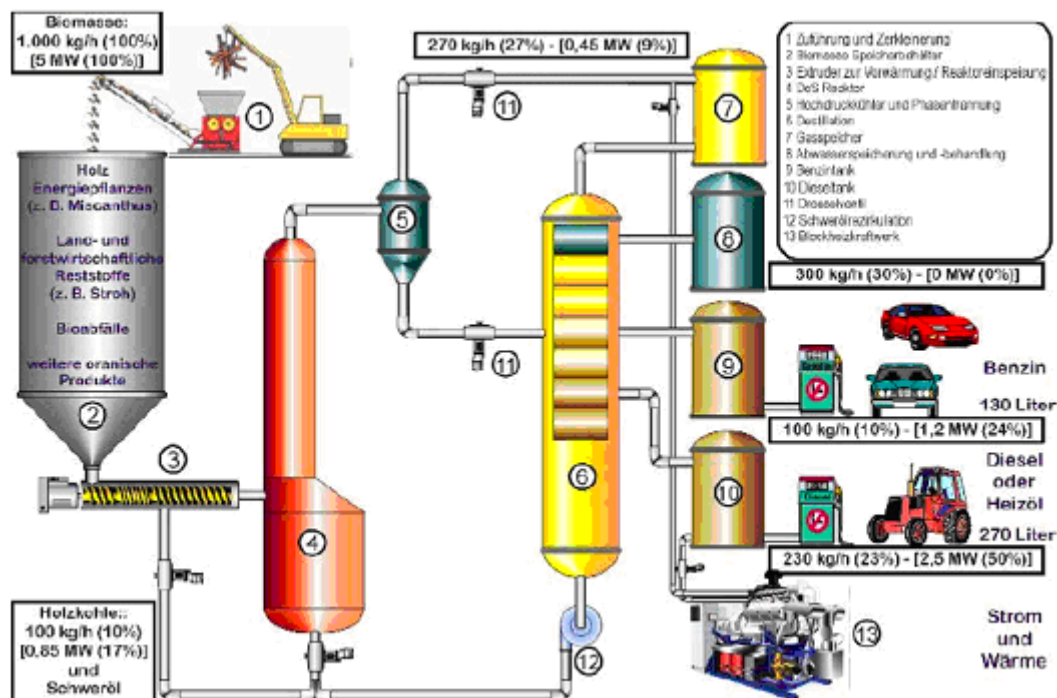


Abbildung 6-25: Geplante Anlage nach dem DoS-Verfahren (80 bar) durch Vanselow IBH [Willner06b]

Eine 50 kg/h DoS-Pilotanlage in Rheinland-Pfalz der Firma IBH Ingenieurgesellschaft Ludwigshafen befindet sich gegenwärtig im Bau und soll im 3. Quartal 2006 in Betrieb gehen (Abbildung 6-25). Sie dient als Basis für eine nachfolgende DoS-Anlage mit einer Kapazität von 500 kg/h, die bis Ende 2007 am gleichen Standort in Betrieb errichtet und in Betrieb genommen werden soll.

6.4.5 ZUSAMMENFASSUNG – KDV- UND DoS-VERFAHREN

Sowohl das katalytische Kracken nach dem KDV-Verfahren als auch die hydrierende Druckbehandlung nach dem DoS-Verfahren werden im Unterschied zu anderen bekannten katalytischen und pyrolytischen Niedertemperatur-Umwandlungsverfahren nicht „trocken“, d. h. in einer Gas-/Dampfatmosfera, sondern in einer flüssigen Ölphase, der so genannten Sumpfphase, durchgeführt.

Wichtige Vorteile des Sumpfphasenkrackens gegenüber der „trockenen“ Pyrolyse sehen die Verfahrensentwickler

- in der extrem schnellen Aufheizung zerkleinerter Rohstoffpartikel auf Reaktionstemperatur unter Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen während der Heizphase,
- in einer Maximierung der Produktölausbeute und
- in einer Verbesserung der Produktölqualität.

Die Reaktionstemperaturen zwischen 350 und 500°C liegen um etwa 50 bis 100 °C höher als im Falle der katalytischen Umwandlung, da der Ligninanteil der Biomasse deutlich langsamer als die Kohlenhydratkomponenten Cellulose und Hemicellulosen reagiert, wie kinetische Untersuchungen an den Einzelkomponenten Lignin, Cellulose und Hemicellulose laut Willner [Willner05b] ergeben haben.

6.4.6 WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNGEN ZU KDV- UND DoS-VERFAHREN

Durch Willner wird die folgende Energie- und Massenbilanz für die Holzverflüssigung nach dem DoS-Verfahren ohne interne Wasserstoffproduktion behauptet [Willner06a].

Energiebilanz: (Holz 18 MJ/kg, Öl 38 MJ/kg, Kohle 32 MJ/kg, Gas 9 MJ/kg)

$$100 \text{ e\% Holz} + 7 \text{ e\% H}_2 + 5 \text{ e\% Primärenergieverbrauch} \\ = 80 \text{ e\% Öl} + 18 \text{ e\% Kohle} + 12 \text{ e\% Gas} + 2 \text{ e\% V}$$

Massenbilanz:

$$100 \text{ m\% Holz} + 1 \text{ m\% H}_2 = 38 \text{ m\% Öl} + 29 \text{ m\% Wasser} + 10 \text{ m\% Kohle} + 24 \text{ m\% Gas}$$

Wird bei der Holzverflüssigung mittels DoS-Verfahren eine interne Wasserstoffproduktion (60 MJ/kg H₂) angesetzt, so ändern sich diese Bilanzen wie folgt.

Energiebilanz: (Holz 18 MJ/kg, Öl 38 MJ/kg, Gas 9 MJ/kg)

$$100 \text{ e\% Holz} + 12 \text{ e\% Primärenergieverbrauch} = 80 \text{ e\% Öl} + 12 \text{ e\% Gas} + 20 \text{ e\% V}$$

Massenbilanz:

$$100 \text{ m\% Holz} = 38 \text{ m\% Öl} + 24 \text{ m\% Gas} + 38 \text{ m\% CO}_2$$

Diese Bilanzen basieren auf einer Reihe von Annahmen, die zumindest teilweise fragwürdig sind. Die Energiebilanz wird über Brennwerte vorgenommen, was ungewöhnlich ist (sonst ist der Heizwert die betrachtete Größe) und beim Vergleich mit anderen Bilanzbetrachtungen beachtet werden muss. Der Brennwert des Holzes ist der von wasserfreiem Holz, der Energiebedarf des Trocknungsprozesses findet keine Berücksichtigung. Eine Elementarbilanz (C, H, O) fehlt. Dieses ist problematisch, da auch sonst die Stoffströme in der Anlage nicht vollständig betrachtet werden und somit unklar bleibt, wie viel des so genannten Anmaischöls letztendlich mit dem Produktöl ausgeschleust wird.

Die Begriffe Öl, Gas und Kohle sind in keiner Weise definiert, so dass die Grundlage der Bilanzbildung nicht nachvollzogen werden kann. Die Definition der „Kohle“ sollte besser als fester kohlenstoffreicher Rückstand formuliert werden, der aber wiederum in seiner Elementarzusammensetzung anzugeben ist.

Die Beschreibung der Nebenprodukte ist wichtig, um das Gesamtsystem plausibel darzulegen, da hierdurch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens entscheidend beeinflusst werden kann. Aussagen über Art und Zusammensetzung des Gases sowie der Rückstände (C/O/H-Verteilung) fehlen, so dass die Frage, ob diese Rückstände ein Entsorgungsproblem darstellen können, nicht beantwortet werden kann.

Abbildung 6-26 zeigt eine Gegenüberstellung ein- (KDV- und DoS-) Verfahren) sowie zwei- bzw. mehrstufiger Verfahren zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe aus Biomasse. Hierbei stehen die angeführten Produkte Methanol und FT-Diesel für mehrstufige Verfahren über Vergasung mit nachfolgender Synthese, Ethanol für Verzuckerung und Vergärung sowie RME (Rapsölmethylester) für Biodiesel. Die Daten für die bekannten Verfahren entstammen weitgehend einer Studie von Daimler-Chrysler aus dem Jahre 2002. Die Direktverflüssigungsdaten unterstellen eine jährliche Biomassewuchsleistung von 15 t TS/ha und einem Biomassepreis von 60 €/t TS [Willner05b].

Prozess	Wirkungs- grad*	Ausbeute l/ha/a	H _u MJ/kg	Dichte kg/l	Ausbeute kW/ha	Kosten €/l	Kosten €/l Diesel***
Methanol	40-55 %	5.000	21,1	0,8	2,7	0,36	0,77
Ethanol	33-50 %	4.200	27,7	0,8	2,9	0,44	0,72
RME	45-54 %	1.600	37	0,9	1,7	0,55	0,60
FT-Diesel	40-47 %	2.000	42,5	0,85	2,3	0,70	0,70
KDV-Diesel	70-75 %	7.000	32	0,85	6,1	0,30	0,40
DoS-Diesel	69-74 %	6.000	38	0,85	6,1	0,31	0,35

* Wirkungsgrad (energetisch) = (Produktheizwert-Prozessfremdenergie) / Rohstoffheizwert

** 1 toe (ton of oil equivalent) = 41,87 GJ

*** €/l Diesel = €/l Dieselaquivalent = € / 36,1 MJ

KDV- und DoS-Diesel-Erträge für 15 t TS/ha a

Quelle für konventionelle Vergleichsprozesse: DaimlerChrysler-Studie Juni 2002

Abbildung 6-26: Biomasseverflüssigung: Verfahrensvergleich [Willner05b]

Die Wirkungsgradberechnungen beim DoS- und KDV-Verfahren beruhen auf wasserfreier Biomasse, ohne dass die Trocknungskosten berücksichtigt werden. Auffällig ist eine Diskrepanz bei den Heizwertangaben zwischen Abbildung 6-19 und Abbildung 6-26 beim KDV-Verfahren (42 bzw. 32 MJ/kg). Die jeweiligen Referenzjahre für den Stand der Verfahrensentwicklung und damit die Basis für die Kostenbetrachtung sind nicht angegeben.

Eine weitere Kostenrechnung zur katalytischen Direktverflüssigung von Biomasse mittels DoS-Verfahren findet sich in Abbildung 6-27 [Willner05a, Willner05c].

Eine Anlagenverfügbarkeit von 7.200 h/a ist eine sehr optimistische Schätzung für ein Konzept, das außerhalb des Laborbereichs noch keine Dauerbetriebstauglichkeit bewiesen hat. Die Kostenrechnung beinhaltet keine Posten für die raffinieretechnische Aufbereitung des Rohprodukts.

Landwirtschaftlicher Biomasse-Ertrag:	20 t TS/ha a
Energetischer Wirkungsgrad:	70 %
Produktölausbeute:	40 Gew.-%
Heizwert des Produktöles:	32 MJ/kg
Wirtschaftlichkeit:	
Anlagenkapazität (Biomasse):	5.420 kg TS/h
Verfügbarkeit:	7.200 h/a
Jahreskapazität (Biomasse):	39.000 t TS/a
Jahresölproduktion (Dieselsiedebereich):	18,3 Mio Liter/a
Biomassekosten:	60 €/t TS
Reststoffentsorgungskosten:	100 €/t
Investitionskosten:	6,7 Mio €
Biomassejahreskosten:	2,34 Mio €/a
Katalysatorjahreskosten:	1,17 Mio €/a
Reststoffentsorgungsjahreskosten:	0,08 Mio €/a
Investitionsjahreskosten (10 J., 6%):	0,91 Mio €/a
Personaljahreskosten (3-Schichtbetrieb):	0,35 Mio €/a
Wartungsjahreskosten (6% d. Invest./a):	0,40 Mio €/a
Sonstige Betriebsjahreskosten:	0,25 Mio €/a
Gesamtjahreskosten:	5,5 Mio €/a
Produktherstellungskosten:	0,30 €/Liter

Abbildung 6-27: Biomasseverflüssigung: Verfahrensvergleich [Willner05]

6.4.7 B/M-VERFAHREN: MUEBORIT

Verfahrensentwickler:

Umwelttechnik Stefan Bothur

Kontakt: Thomas Müller (mueborit@gmx.de), Stefan Bothur (umwelt.bothur@gmx.de), Hohe Strasse 15, 01561 Wildenhain, 03522/507749 od. 0351/2878942

Ausgehend von konventioneller Biomassevergasung haben die Verfahrensentwickler ein patentiertes Katalysator-basiertes Aufschlussverfahren für Biomasse entwickelt. In Zusammenarbeit mit dem IFE Leipzig erfolgten Untersuchungen zu Aufschlussvorgängen für die Staubvergasung. Mit der HAWO ökologische Produktions-, Handels- & Logistik GmbH & Co. KG Hohenbucko werden gemeinsame Forschungsarbeiten zur Verflüssigung betrieben. Die Verfahrensentwickler behaupten, eine nahezu vollständige Umwandlung von Holz in flüssigen Energieträger erreicht zu haben.

Die Wandlung von Biomasse in normgerechte Kraftstoffe ist mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden. Das BM-Verfahren hat dieses Ziel nicht, sondern strebt an, Biomasse auf eine einfache Art in eine flüssige brennbare Form zu bringen und so als Heizölersatz oder Grundstoff für weitere Synthesen zur stofflichen Nutzung verwendbar zu machen.

Hierzu bedarf es der Überführung des Lignins in lösliche Phenolderivate (Lignate), der Verringerung der Molekülgröße der Cellulose (Peeling-Reaktion, Hydrolyse, ...) und des LöSENS der Bindungen zwischen den Bestandteilen der Lignocellulosen. Ein möglicher Verfahrensweg ist die Solvolyse (Veränderungen der Moleküle durch Abbaureaktionen), wobei durch Salzbildung an den Hydroxylgruppen und Carboxylgruppen die Wasserlöslichkeit der Biomasse erhöht wird.

Lignocellulosen werden in einem diskontinuierlichen Rührkessel bei ca. 5 bar Überdruck (also 6 bar abs.) und unter 200°C in einer Kaliumcarbonat-Hydratschmelze (etwa 30 % Wasseranteil) vollständig „gelöst.“ Der hier als „Lösen“ bezeichnete Vorgang umfasst eine Mischung aus physikalischen und chemischen Prozessen (Molekülabbau, Disproportionierungsreaktionen, Salzbildung an funktionellen Gruppen etc.). Die Lösung enthält dann vorwiegend Ionen organischer Salz (z. B. Carboxylate, Alkoxide). Aus der Lösung (Dichte etwa 1,5 kg/m³) werden dann organische Verbindungen mittels einfacher Kolonne abgetrennt (Wasser als Schlepper, Abtrennung über Kopf). Weitere Trennverfahren sind in Untersuchung.

Das gewonnene Produkt ist ein dunkelbraunes Gemisch verschiedenster Verbindungsklassen. Der Heizwert des Produktes ist abhängig von der angestrebten Ausbeute. Je höher die Ausbeute gefahren

wird, umso polarer werden die Verbindungen. Messungen bei Ausbeuten (energetisch betrachtet) bis ca. 40 % lagen bei 35-37 MJ/kg. Reststoffe werden zur Prozesswärmegewinnung verbrannt. Die Stabilität des Produktes hinsichtlich ungewollter Reaktionen bei der Lagerung (Polykondensationsreaktionen etc.) ist ebenfalls ausbeuteabhängig.

Der im Reaktor verbliebene Sumpf enthält noch organische, polare Substanzen, die fast komplett extrahiert werden können. Angesäuert lässt sich mittels Extraktionsmitteln nahe 100 % energetische Ausbeute erzielen. Durch Verbrennung des nicht extrahierbaren Anteils kann die Prozessenergie gewonnen und das Kaliumcarbonat zurück gewonnen werden.

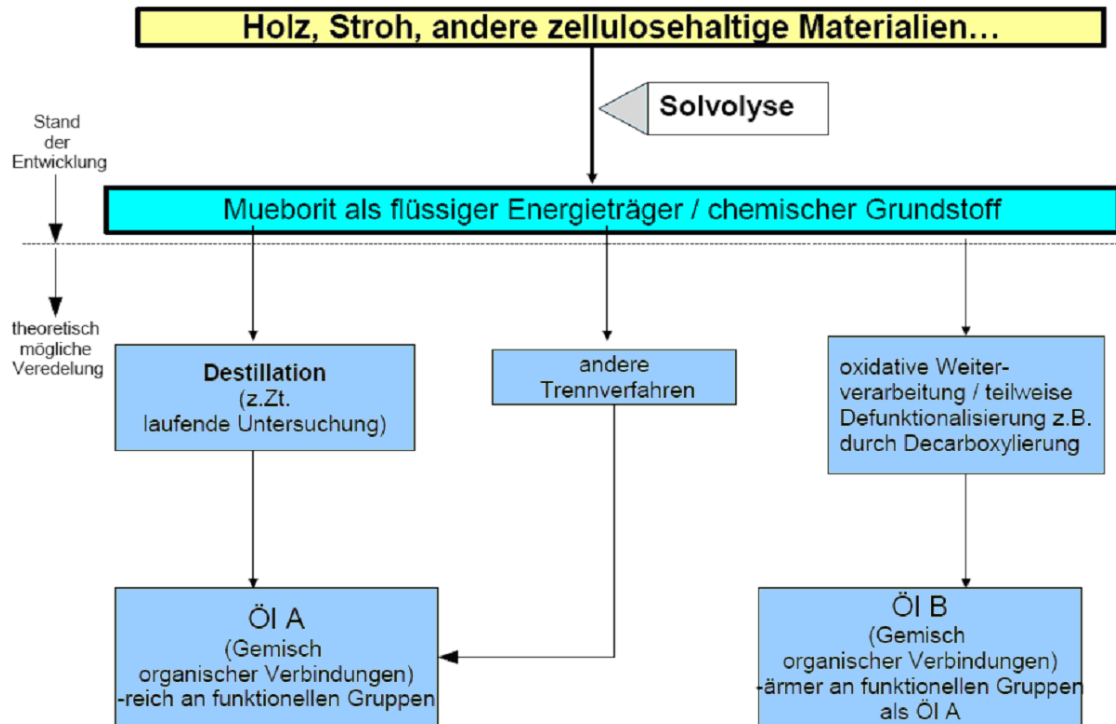


Abbildung 6-28: B/M- Verfahren -- Solvolyse von Lignocellulosen, [Müller06]

Die Entwickler sehen die Vorteile ihres Verfahrens in folgenden Punkten:

- Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, chemische Aggressivität) stellen keine besonderen Anforderungen an Material, Ausführung und Aufstellort der Apparatur
- Die Verfahrensschritte der Herstellung und Verwertung von Mueborit können zeitlich und örtlich getrennt sein.
- Mögliche Anlagengrößen können nach bisherigen Erkenntnissen bei umgerechnet ca. 50-100 kW thermischer Leistung beginnen.
- Im Prozess kann theoretisch jedes lignocellulosehaltige Material zum Einsatz kommen.

Zielanwender sind Selbsterzeuger der Einsatzstoffe entweder zur Deckung Ihres eigenen Energiebedarfs oder als Einnahmequelle aus dem Verkauf der Produkte.

Nächste geplante Schritte der Verfahrensentwicklung:

- Bau Praktikumsanlage zur Ermittlung der Prozessparameter
- Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produktes Mueborit hinsichtlich der beabsichtigten Verwendung.

6.4.8 NIEDERTEMPERATURKONVERTIERUNG (NTK) ORGANISCHER RESTSTOFFE

Verfahrensentwickler:

FH Gießen-Friedberg

Kontakt: Prof. Dr. Ernst Stadlbauer, Wiesenstraße 14, 35390 Gießen, 0641/3092322

Die so genannte Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von Biomasse soll zu

- aliphatischen Kohlenwasserstoffen (Öl, C-5 bis C-20),
- graphitischer Kohlenstoff mit Mineralien,
- nicht kondensierenden Gasen (CO_2 , KW C-1 bis C-4) und
- Reaktionswasser mit gelösten Salzen

führen. Das Verfahren wird bei Atmosphärendruck und Sauerstoffausschluss und Temperaturen von 350 bis 400°C in Gegenwart von Katalysatoren betrieben. Es wird als „Katalytische Entfunktionalisierung organischer Stoffe: CHNOS“ bezeichnet. Die verwendeten Katalysatoren sind nicht spezifiziert.

Aus den ersten Skizzen zum Prozess (Abbildung 6-29) ist über die Jahre ein weit entwickeltes Anlagenkonzept geworden (Abbildung 6-31).

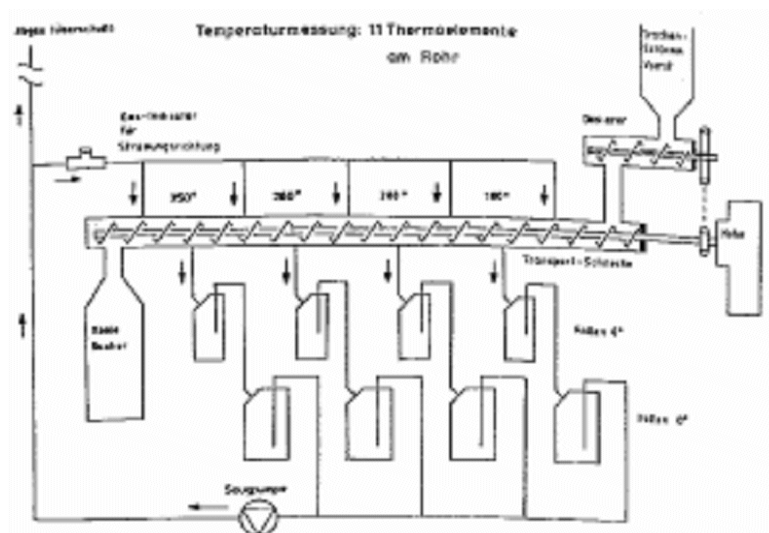


Abbildung 6-29: Schema einer Apparatur zur kontinuierlichen Niedertemperatur-Konvertierung (NTK) von Klärschlamm, Prof. Bayer – Tübingen; aus: E. Bayer, Kutubuddin, M. Korr. Abw., 29, 6, 1982

Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten an der Universität Tübingen seit 1980 sind folgende Aktivitäten zu beobachten:

- 90er Jahre: Versuche in Kanada und Australien (Bayer-Patent)
- Arbeiten in Deutschland (Steger / Aicher-Patent)
- Ab 1997: Bau kommerzieller Anlagen: Perth (Fa. ESI), Rositz (Fa. Aicher)
- Ab 2000: BMBF-Pilotanlage: Rehau (Bayer, Fa. Südleider / Lederinstitut, ESI)
- Ab 2001: Laborversuche Tiermehl & Klärschlamm (LET GI / Bayer Tübingen)
- 2003 - 2005: DBU-Pilotanlage in Füssen (LET, W + F, RÜ, AZV Füssen)
- Seit 1.3.2006: AiF-Projekt Treibstoffe aus Tierfett und Kunststoffen
- Im Antragsverfahren: EU-Demonstrations- und Versuchsanlage.

Folgende Substanzen wurden in diesem Direktverflüssigungs-Verfahren bisher umgesetzt:

- Klärschlamm verschiedener Stabilisierung
- Tier- und Fleischknochenmehle
- Rapspresskuchen, Teersande, Bleicherden
- Tierfett & Altfette
- Kunststoffe: PE, PP.

Das NTK-Verwertungskonzept wird in Abbildung 6-30 dargestellt.

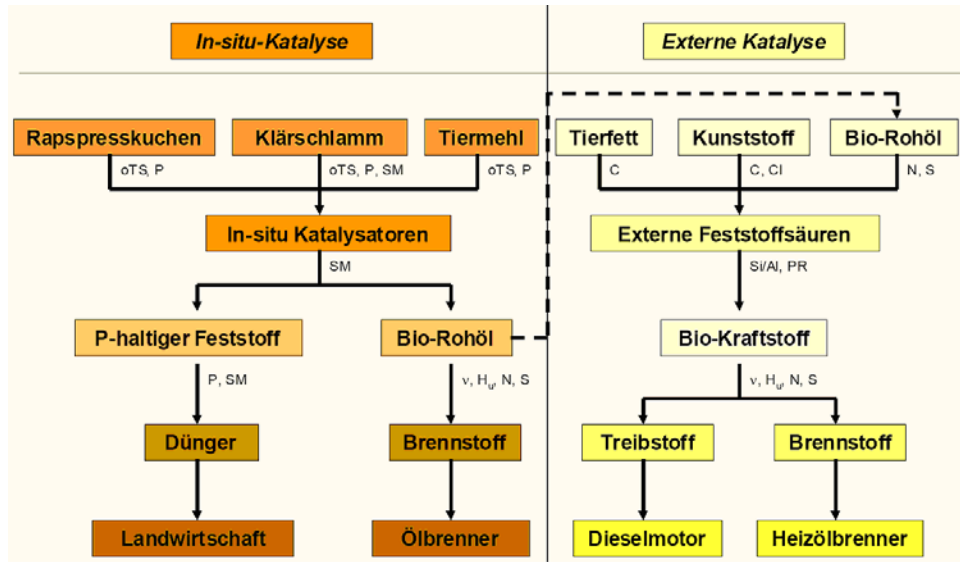


Abbildung 6-30: NTK-Verwertungskonzept

In dem Zeitraum von März 2003 bis Oktober 2004 wurden anaerobe und aerobe Klärschlämme als mikrobielle Biomassen sowie Tiermehl, Fleischknochenmehl und Tierfett als tierische Biomassen der Tierkörperbeseitigung der Niedertemperaturkonvertierung (NTK) im Labor- und Pilotmaßstab unterzogen.

Das Reaktorkonzept gründet sich auf das NTK-Modell einer heterogen katalysierten Reaktion zwischen den der Biomasse entweichenden gasförmigen, organischen Stoffen und dem Katalysatorsystem, bestehend aus den festen kohlehaltigen Rückständen.

Es handelt sich um einen kontinuierlich durchmischten Festbett-Schlaufenreaktor mit Sprühkondensator. Das entstehende Kondensat wird in einem Pufferbehälter gesammelt. Das Kondensat gelangte in eine Drei-Phasen-Zentrifuge und wird so in Reaktionswasser, Rohöl und Staub aufgetrennt (siehe Abbildung 6-31).

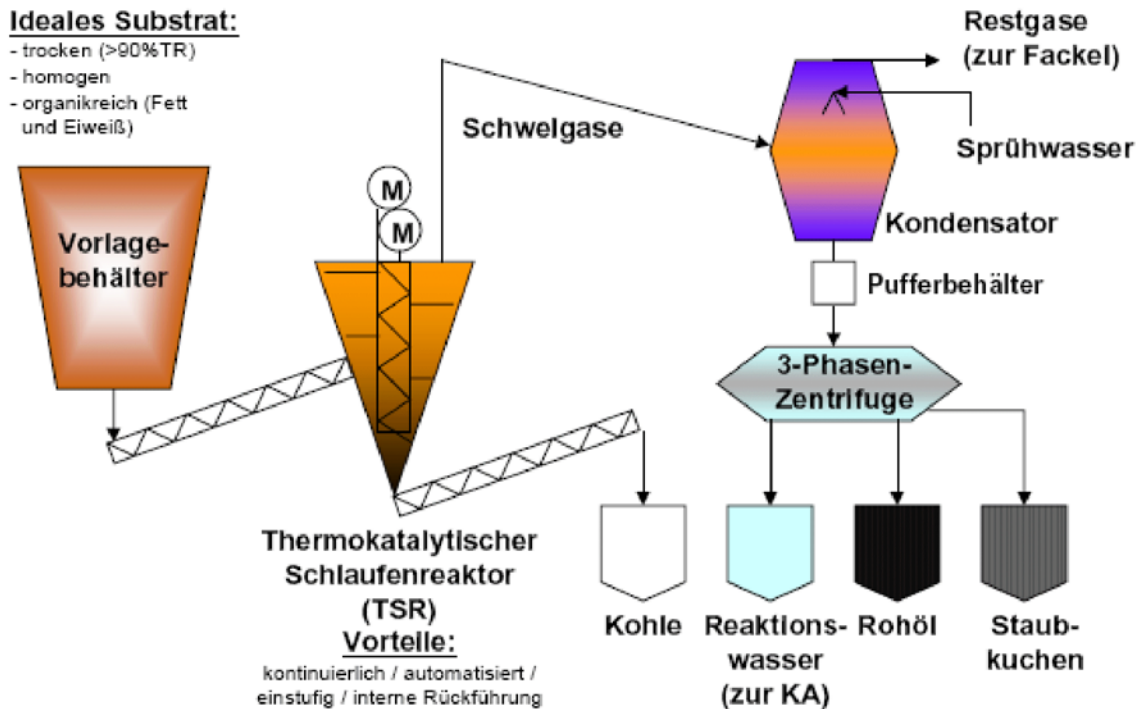


Abbildung 6-31: Verfahrensschema des Kondensations- und Abscheidesystems mit Röhrenkondensator und Schwerkraftabscheider [Stadlbauer06]

Die Ausbeute an Öl ist bei anaerob stabilisierten Klärschlämmen mit 6-8% geringer als bei aeroben, unstabilisierten Klärschlämmen (15 - 30%). Für die Ölausbeute sind Gehalte an Fetten und Proteinen in den umzusetzenden Biomassen prägend.

Magnetresonanzspektroskopie (NMR) und Infrarotspektroskopie charakterisieren die bei 400°C unter Sauerstoffausschluss gewonnenen NTK-Rohöle als aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Aromatenanteil von maximal 5%, siehe Abbildung 6-32. Nicht umgesetzte Fettsäuren liegen substratabhängig im Bereich von 2-5%.

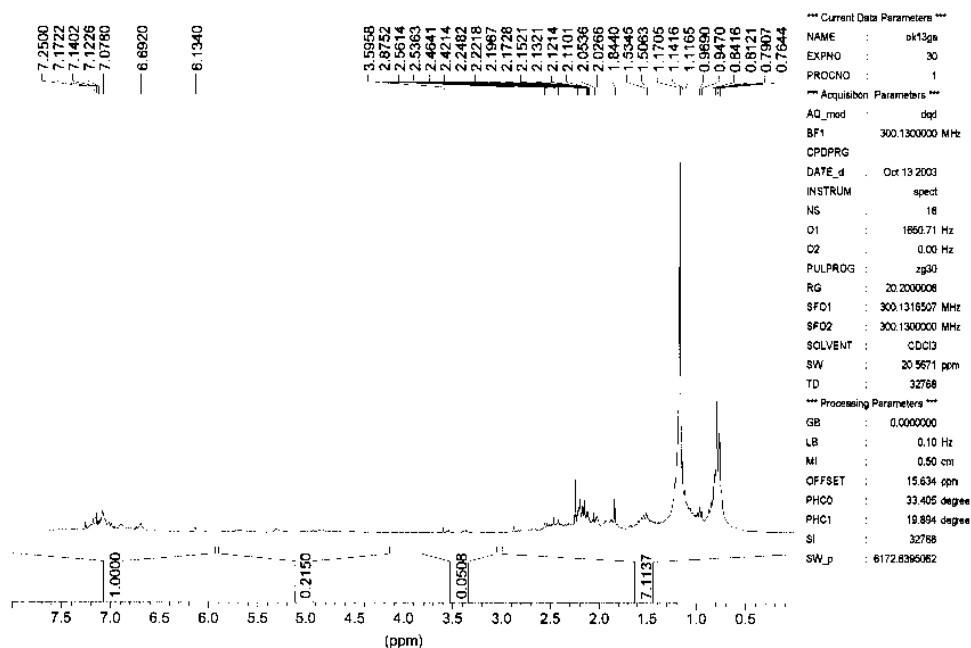


Abbildung 6-32: ^1H -NMR von NTK-Öl aus Klärschlamm/Pilotanlage; gefunden werden überwiegend Aliphaten, wenige Aromaten [Stadlbauer06]

Bei Klärschlamm reichern sich Schwermetalle in Abhängigkeit von ihrer Flüchtigkeit bei 400°C überwiegend im festen, kohlehaltigen Rückstand an. Bei Fleischknochenmehl stellt dieser mit ca. 27 % Phosphat eine Quelle für biogene Düngemittel dar. Der Phosphatgehalt wurde laut Aussage von E. Stadlbauer mit ICP-MS und photometrisch bestimmt. Im Fleischknochenmehl oder Tiermehl sei das Schwermetall-Profil überwiegend vom natürlichen Spurenelementgehalt geprägt. Die Schwermetall-Problematik sei vor allem bei Klärschlamm relevant. Aber selbst hier gebe es über die Halogenid-Verflüchtigung Lösungsmöglichkeiten.

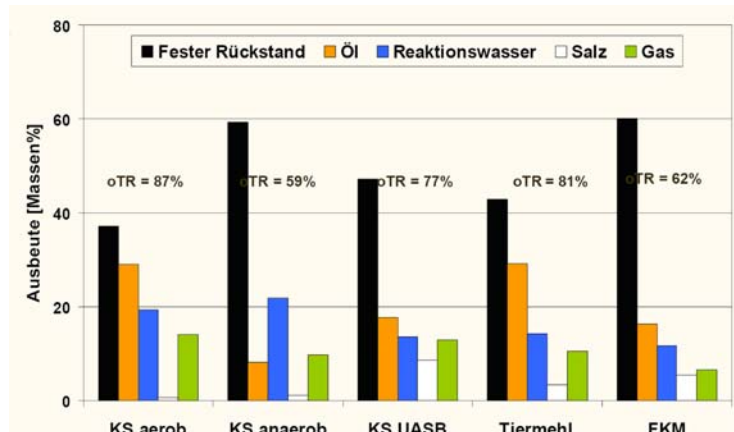


Abbildung 6-33: Massenbilanzen verschiedener Klärschlämme (bezogen auf TR) bei 400°C [Stadlbauer06]

Fester Rückstand aus Substrat	Analysenparameter								
	Ausbeute ¹	Asche	Schüttdichte	H _u	Energie ²	C	H	N	S
	[%]	[%]	[kg/m ³]	[MJ/kg]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Kom1ae	37,0	34,0	540	19,8	37,4	50,5	2,6	6,7	0,7
Kom2an	59,2	62,7	740	9,3	49,6	25,4	1,8	2,9	1,4
Kom3ae	53,4	64,2	440	10,4	42,1	26,1	1,4	3,9	0,4
Kom4an	67,9	91,2	671	1,7	15,8	7,0	0,4	1,3	1,1
Kom5ae	60,6	68,6	641	8,3	66,7	21,6	0,88	2,36	1,73
Kom6ae	61,3	64,5	587	10,0	46,1	24,9	1,62	3,8	0,62
Kom7an	n.b.	86,4	459	n.b.	n.b.	12,9	0,45	0,49	0,75
Ind1ae	81,8	87,1	553	n.b.	n.b.	9,4	1,0	0,9	0,4
Ind2ae	68,5	77,4	523	5,6	49,8	15,2	1,0	2,5	0,9
Ind2UASB	47,1	41,3	456	19,3	47,8	45,2	3,1	8,7	5,2
Ind3ae	24,0	48,5	464	15,0	21,5	38,5	2,8	7,2	2,3
TM1	n.b.	43,7	n.b.	n.b.	n.b.	35,9	2,1	6,1	<0,33
TM2	42,8	51,8	630	13,9	32,2	34,9	2,5	5,8	<0,33
FKM	60,1	67,2	680	8,2	33,7	22,8	1,9	4,4	<0,33
Ölschiefer	89,0	95,0	1143	n.b.	n.b.	3,34	0,23	<0,14	0,61
Mamona-Öl	12,4	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	79,8	12,9	n.n.	<0,33
Bleicherde	65,4	85,3	653	2,1	12,3	9,91	0,71	<0,14	0,43
Weizen	32,4	1,8	273	30,6	65,2	64,5	3,83	6,61	0,42
Raps	27,9	16,5	306	29,6	32,6	72,1	6,97	5,42	0,33
Raps mit Kat.	29,0	18,0	206	28,5	35,1	69,4	4,92	5,39	<0,33
Rapskuchen	34,7	16,1	345	27,2	47,6	64,5	3,83	6,61	0,42
Rapskuchen mit Kat.	40,4	16,3	331	26,5	54,0	65,2	4,49	6,61	0,38

¹ bezogen auf Substrat-Trockenmasse

² bezogen auf den Heizwert des Substrats

Abbildung 6-34: Analysenparameter der festen Rückstände aus der Konvertierung verschiedener Substrate [Stadlbauer06]

In Abbildung 6-34 werden die folgenden Abkürzungen verwendet: Kom: kommunaler Klärschlamm, Ind: industrieller Klärschlamm, TM: Tiermehl, FKM: Fleischknochenmehl, ae: aerob, an: anaerob und UASB: upflow anaerob sludge blanket reactor.

Die Umwandlung von Tierfett in aliphatische Kohlenwasserstoffe (Heizwert > 40 MJ/kg) kann bei 400°C durch dealuminierte Zeolithe katalysiert werden, während bei 550°C überwiegend Alkylaromaten entstehen. Diesbezüglich wurde durch den Betreiber ein Patentantrag zur Gewinnung flüssiger Treibstoffe aus Tierfett gestellt.

Die im Folgenden wieder gegebenen Analysen zeigen Heizöl-ähnliche Produkte (Abbildung 6-35 und Abbildung 6-36). Die Verfahrensentwickler erheben nicht den Anspruch, normgerechte Kraftstoffe herstellen zu können.

Der Schwerpunkt der Entwicklung bewegt sich in Richtung der Nutzung organischer Abfallstoffe und Kunststoffen im Sinne eines Recycling-Prozesses. Die Nutzung primärer Biomasse ist nur von untergeordneter Bedeutung [Stadlbauer05].

	NTK-Öl aus KS (400°C)	NTK-Öl aus Tierfett (Wessalith, 400°C)
Ausbeute [%]	6,0	72,9
Heizwert [MJ/kg]	38,0	41,3
Dichte [kg/l]	0,9	0,8
Viskosität [mm ² /s]	5,9	2,3
C [%]	83,7	86,1
H [%]	14,6	13,8
N [%]	2,4	<0,14
S [%]	0,3	<0,34

Abbildung 6-35: Analysenergebnisse der NTK-Öle aus Klärschlamm und Tierfett [Stadlbauer06]

Parameter	Heizöl EL	KS-Öl	Tierfettöl
Heizwert [MJ/kg]	42,0	38,0	41,3
O ₂ in %	5,5	2,7	5,6
T _{Gas} in °C	134	157,2	133
λ	1,34	1,15	1,37
CO ₂ [%]	11,0	13,4	11,3
NO _x [ppm]	68	432 ¹	98
SO ₂ [ppm]	30	-	0
Rußzahl in %	0,0	>3	0,4

Abbildung 6-36: Ergebnisse aus der Verfeuerung von NTK-Ölen [Stadlbauer06]

6.4.9 OZMOENERGY (AUS)/ENVOSMART (NL)

Die Firma Ozmoenergy / Ozmotech Pty Ltd, Australien, beschäftigt sich mit der Verflüssigung von Kunststoffabfällen. Das patentierte Verfahren wird ausgehend von den Niederlanden weltweit durch die Firma EnvoSmart, Niederlande, vertrieben. Dieses Verfahren gilt als Ursprung vieler am Markt bzw. in der Forschung befindlichen Anlagen zur Verflüssigung von Kunststoffen und Altölen.

Laut Patentinhaber eignet sich das durch die Verflüssigung produzierte Dieselöl / Synthetisches Destillat (Thermofuel) als Treibstoff für den Betrieb von Verbrennungsmotoren, Generatoren und als Energiequelle für industrielle Verbrennungsanlagen sowie als Treibstoff für KWK-Kraftwerke.

Als Einsatzstoffe kommen Kunststoffe aus: HDPE, LDPE, MDPE, PP, PE, PS in Frage. Mäßig geeignet sind Kunststoffe aus: ABS, NY, PUR, EVA (für die eventuell Zuschlagmaterial verwendet werden). Nicht geeignet sind: PVC, PET, kunststoffbeschichtete Materialien und Cellophan.

Eine Übersicht des halbautomatischen Verfahrens zur Verflüssigung von Kunststoffen mit einer Kapazität von 10-40 t/d ist in Abbildung 6-37 dargestellt.

Die Kunststoffabfälle gelangen durch das Dosierungssystem in die Pyrolysekammer. Bei Anstieg der Innentemperatur beginnt der Kunststoff zu schmelzen und die Pyrolyse setzt ein. Die sich dabei bildenden Gase werden durch einen patentierten Katalysator-Konverter geleitet und im Laufe des katalytischen Zersetzungsprozesses in leichte Öl-Fractionen umgewandelt. Es gibt keine Angaben zur Art oder Funktion dieses Katalysators.

Durch die Kühlung des Kondensators gelangen sie in den Rückformungsbehälter. Eine Zentrifuge reinigt das Öl, entfernt Verschmutzungen wie Wasser oder kleine Kohleteile. Das saubere Öl gelangt in die Speicherbehälter, wovon jedoch ein kleiner Teil als Treibstoff innerhalb des Systems verbraucht wird.



Abbildung 6-37: Verfahrensschema OzmoEnergy, <http://www.ozmoenergy.de/technologie>, Stand: 21.04.2006

Tabelle 6-4: Einsatzstoffe und Reaktionsbedingungen beim Ozmoenergy-Verfahren

Kunststoffarten	Reaktionstemperatur [°C]	Zurückgewonnenes Öl [l/kg]	Nebenprodukt [%]
PE	420	0,94	1,68
PP	400	1,15	0,15
PS	350	0,95	5,82
Mischung aus PE (70 %), PP (15 %) und PS (15 %)	420	1,02	0,96
Flexible Containertaschen (PP, PE)	390	0,96	2,20

(Nebenprodukt: Nach der Verbrennung zurückgebliebene Stoffe (trockene Kohle usw.), in Prozent der eingefüllten Kunststoffe; Fremde Materialien: Fremdstoffe z. B. verschiedene Papierabfälle - der erlaubte Anteil von fremden Materialien ist maximal 7 %)

Das Rückgewinnungsverhältnis und die Eigenschaften des Öls verändern sich je nach Kunststoffart und Abbautemperatur. Aus 1 kg Kunststoff sollen etwa 1 Liter Öl gewinnbar sein, sofern es sich um Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) oder Polystyrol (PS) handelt. Der größte Unterschied im Verhältnis zu den im Handel erhältlichen petrochemischen Produkten ist, dass ihr Abbrandverhalten sauberer ist und keine chemischen Elemente enthalten, die nicht schon im Kunststoffabfall vorhanden waren.

6.4.10 KUNSTSTOFF-RECYCLING-TECHNOLOGIE (GOSSLER)

Verfahrensentwickler:

Gossler Envitec GmbH

Kontakt: Michael Gutknecht, Dr. Henryk Zmuda, Borsigstraße 4-6, 21462 Reinbeck, 040/72709250

Die Fa. Gossler Envitec entwickelte drei Verfahrensvarianten zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen PE, PP, PET, PS und Mischkunststoffe. Die verwendete thermisch-katalytische Spaltreaktion verläuft im Temperaturbereich von 350-420°C bei Atmosphärendruck.

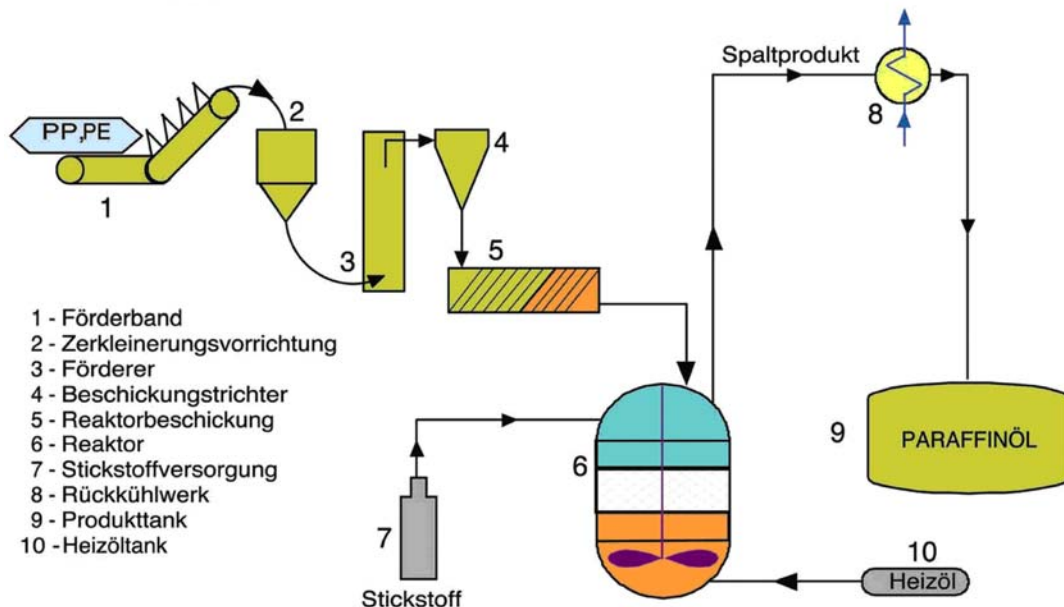


Abbildung 6-38: PE/PP- katalytische Spaltung zur Herstellung von synthetischen Kraftstoffen [Gut06]

Die wieder aufzubereitenden PO-Abfälle können ohne vorheriges Waschen auch Restmengen von PET beinhalten. Wegen der Anlagenkorrosion und der Reinheit der Endprodukte sollte PVC nur in sehr kleinen Mengen enthalten sein. Besonders ist die Methode laut Hersteller zum Verarbeiten von landwirtschaftlichen Folien sowie von mit Motorölresten verschmutzten Kunststoffbehältern geeignet, da eine vorherige Reinigung der Behälter unterbleiben kann.

Auf Basis dieser Technologie wurde kürzlich eine mobile Pilotanlage gebaut, die am 23.6.2005 eingeweiht wurde [Gutknecht06].

6.4.11 CLYVIA CL500, DEPOLYMERISATIONSANLAGE

Verfahrensentwickler:

Clyvia Technology GmbH,

Kontakt: Esther Stölzer, Friedrich-List-Allee 10, 41844 Wegberg-Wildenrath, 02432/893626

Die Entwicklungsarbeiten haben vor ca. zehn Jahren begonnen. Heute steht eine Versuchsanlage zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe mit Heizöl-ähnlichen Eigenschaften durch fraktionierte Depolymerisation mit einer Produktionskapazität von 6 l/h im Dauerbetrieb zur Verfügung.

Zum Einsatz kommen

- Altöle,
- Spülöle und
- aliphatische Kunststoffe (zerkleinert, 5-10 mm, max. 1 cm).

Der Prozess wird ohne Katalysator und Zugabe von Wasserstoff, aber unter Zugabe von Kalkhydrat und Soda als Additiv betrieben. Die Reaktionswärme wird im Prozess genutzt.

Die Alt- und Spülöle sowie die Kunststoffe werden auf 250 °C vorgewärmt und während dieser Zeit mit den Additiven behandelt. Die Hauptreaktion wird bei max. 420°C und 200 bis 300 mbar Unterdruck betrieben, wobei das Produkt abdestilliert wird.

Einer Wandverkokung im Reaktor sollen der geringe Temperaturunterschied zwischen Reaktorwand und Einsatzgut sowie ein im Reaktor arbeitender Scrabber entgegen wirken.

Nach einer ggfs. notwendigen Entschwefelung sollen als Hauptprodukt Diesel oder Heizöl und als Nebenprodukt Bitumen oder Brennstoffpellets anfallen. Im Einzelfall entstehen bei hohen Schadstoffgehalten bituminöse Reststoffe.



Abbildung 6-39: Blockschaltbild Clyvia [Stölzer06]

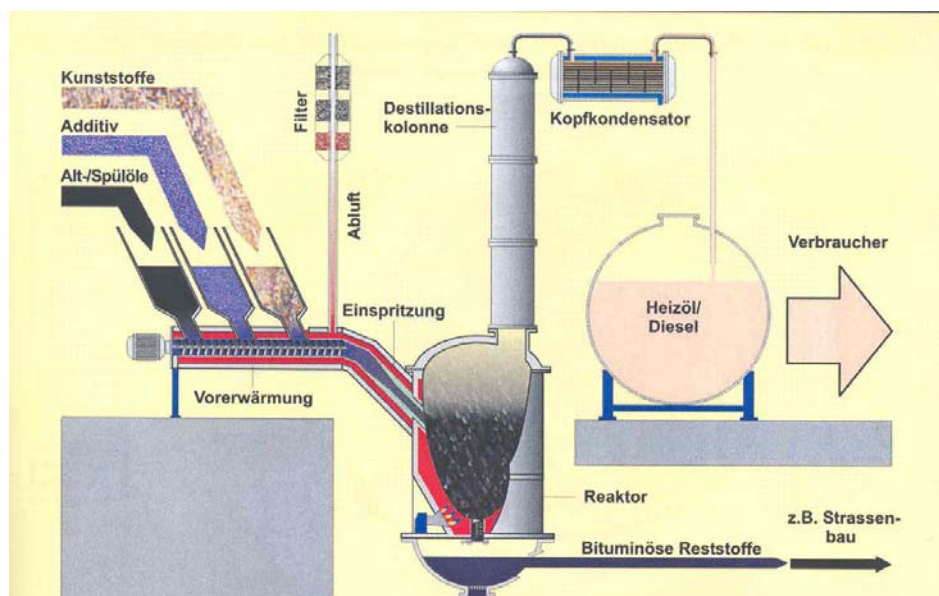


Abbildung 6-40: Verfahrensbild Clyvia [Stölzer06a]

Die Clyvia Technology geht davon aus, dass die Depolymerisationsanlagen ohne Katalysator zu betreiben sind, sofern Altöle, Spülöle und Kunststoffe umzuwandeln sind.

In der kleinen Testanlage wurde auch das Alphakat-Verfahren getestet, wobei 0,5 und 10 % Katalysator zum Einsatz kamen. Untersucht wurden Reaktionszeit, Temperatur und Produktqualität, wobei die Ergebnisse unabhängig von der zugesetzten Katalysator-Menge waren.

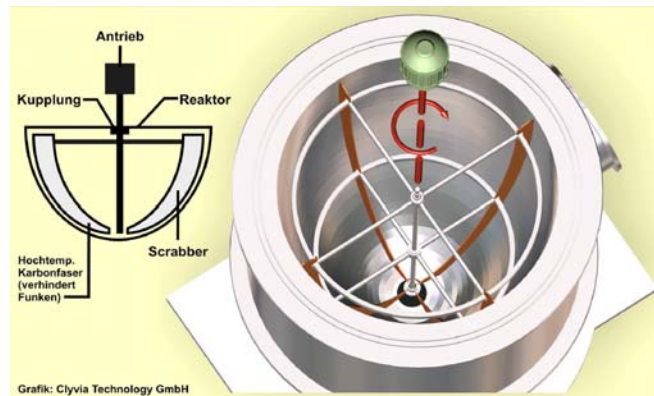


Abbildung 6-41: Scrubber-System des Reaktors, Clyvia Technology GmbH [Stölzer06a]

„Vom Erreichen der Prozesstemperatur von 390 °C an verdampft der gespaltene Kohlenwasserstoffanteil als Dieselöl und wird in der Destillationskolonne fraktioniert und im Kopfkondensator kondensiert. Diese Art Spaltung unterscheidet sich von den herkömmlichen Spaltverfahren wie die Pyrolyse grundsätzlich. Insbesondere die Prozesstemperatur ist um mehr als 300°C niedriger, d. h. es entsteht sehr wenig Kohlenstoff. Dieser Kohlenstoff erzeugt schwarzen, teerigen Rückstand, der jeweils von der Oberfläche des Reaktors entfernt werden muss. Die Reaktoroberfläche wird mit einem Scrubber gereinigt (Abbildung 6-41). Durch die konstante Temperaturführung ist sichergestellt, dass von dem Produkt nicht 40 % sondern nur 4,5 % Gas entsteht, welches eingesetzt wird um den Reaktor aufzuheizen...,“ [Clyvia05]

Eine Demonstrationsanlage Clyvia CL500 für 600 l/h mit einem Reaktorraum von 1,5 m³ und einem Durchsatz von 10 t pro Tag ist kürzlich in Betrieb genommen worden. Auf Kundenwunsch werden Kunststoffe in Pelletformat oder als gesichtete Schnitzelstücke, Altöle aus der Automobilindustrie sowie Heizöltank-Reinigungsrückstände (Spülöl) umgesetzt. Bei ersten Tests dieser Anlage mit australischem Rohöl entstand ein dieselähnliches Produkt. Bisherige Versuche mit Grünschnitt, Holzhäckseln, Gummi und bituminösen Stoffen waren nicht erfolgreich.

In neueren Untersuchungen des Verfahrensentwicklers in der Versuchsanlage Clyvia CL 500 wird untersucht, ob Bilgenöl als Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Heizöl durch fraktionierte Depolymerisation geeignet ist.

Die bei der Destillation gewonnenen Fraktionen mit einem Siedebereich von ca. 205 °C bis 375 °C wurden bei der Aral-Forschung, Bochum, analysiert. Wie aus Tabelle 6-5 ersichtlich ist, entspricht die Qualität des Bilgenöl-Destillates bezüglich Heizwert, Cloudpoint, Koksrückstand, Wassergehalt, Schwefelgehalt und Asche den Anforderungen der DIN 51603-1 an leichtes Heizöl und den Anforderungen für Heizöl aus Reraffinate nach der DIN EN ISO 4259.

Tabelle 6-5: Analyse des Produktöls einer Clyvia CL500-Anlage mit Bilgenöl als Einsatzstoff [Stölzer06b]

Parameter	Einheit	IST-Werte laut Aral	DIN - Normen					
			51603-1 Heizöl EL leichtes Heizöl	51603-3 Heizöl S schweres Heizöl	51603-4 Heizöl ZT	Heizöl C	Reraffinate Heizöl R-LS	Reraffinate Heizöl R-TS
Dichte bei 15 °C	kg/m ³	850,8					ist vom Lieferer anzugeben	
Heizwert Ho	kJ/kg	45590						
Heizwert Hu	kJ/kg	42813			≥ 35000	≥ 35000	≥42000	≥42000
Flammpunkt	°C	49,0	> 55	> 80	≥ 55	≥ 85	> 61	> 61
Viskosität bei 20 °C bei 40 °C bei 70 °C bei 90 °C	mm ² /s	* > 4,057 *	< 6,00				≤ 15	≤ 30 ≤ 15
Cloudpoint	°C	-9	< 3					
CFPP	°C	-10	-10				ist vom Lieferer anzugeben	
Koksrückstand (vom 10 % Rückstand)	% (m/m)	< 0,10	< 0,3	> 17	≤ 16	≤ 25	≤ 0,5	≤ 10
Wassergehalt	mg/kg	59	< 200	5000	≤ 30000	≤ 5000	≤ 2000	≤ 2000
Schwefel	mg/kg	< 3,0	< 50	28000	≤ 10000	≤ 9000	≤ 5000	≤ 10000
Gesamt- verschmutzung	mg/kg	77	< 24					
Asche	% (m/m)	< 0,001	< 0,01	0.15	≤ 0,05	≤ 0,9	< 0,02	0.05
Cetanzahl (BASF)		53						
Gesamthalogen, angegeben als Chlor	mg/kg	< 5,0					≤300	≤ 300

6.5 ZUSAMMENFASSUNG - VERFAHRENSÜBERSICHT

Bei den betrachteten Direktverflüssigungsverfahren wird u. a. auf Verfahrensvarianten und Erfahrungen aus der Kohleforschung sowie der Kunststoff- und Altölverwertung zurückgegriffen. Die Vergleichbarkeit der Verfahren gestaltet sich schwierig, da die von den Verfahrensentwicklern zugänglich gemachten Daten sehr lückenhaft sind. Die Verfahrensbeschreibungen in der Studie beruhen auf den verfügbaren Herstellerangaben. Verfahrensentwickler äußern Bedenken bei der Freigabe von Prozessparametern wie Druck, Temperatur, Einsatzstoffe und Katalysatoren.

Fehlende Analysenergebnisse erschweren die technische Bewertung und die Abschätzung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Für beides sind Aussagen über Art und Zusammensetzung des Produktöls und der Produktgase sowie der Rückstände notwendig. Dieses gilt in gleichem Maße für Analysen zur Charakterisierung des Trägeröls sowie Massen-, Energie- und Elementarbilanzen.

Von einigen Verfahrens- bzw. Anlagenentwicklern werden marktfähige Produkte suggeriert, wobei ökonomische Betrachtungen meist nicht vorhanden oder nicht nachvollziehbar sind. Eine Aufbereitung der Rohprodukte ist in allen Verfahrensvarianten notwendig, wird aber von den Anbietern nicht weiter diskutiert. Im Besonderen ist der Sauerstoffgehalt bzw. die Korrosivität der Produktöle bezogen auf die Kraftstoffnormen fast immer deutlich zu hoch.

Die erzeugten Öle werden teilweise in Heizkesseln und Dieselmotoren eingesetzt. Eine kommerzielle Nutzung gibt es bisher nur für Raucharomastoffe, die aus Pyrolyseölen gewonnen werden. Andere mögliche Anwendungsgebiete sind die Rauchgasreinigung durch chemisch modifizierte Öle sowie die Leimharzherstellung für Holzwerkstoffe.

Die direkte Nutzung der Produktöle in Brennern oder Motoren setzt Qualitätsanforderungen voraus, die bisher nicht eingehalten werden konnten. Wesentliche Ursachen beruhen auf der Art des Einsatzstoffes, auf den Methoden zur Abscheidung von Feststoffen und der Kondensation der flüssigen Produkte sowie der fehlenden Gegenwart von Wasserstoff in einigen der Verfahren. Werden die Produktöle als Zwischenprodukt für die Synthesegasherstellung eingesetzt, so stellt ihre Qualität kein wichtiges Kriterium dar.

7 HANDLUNGSEMPFEHLUNG

In Deutschland gibt es im Bereich der Verfahren zur so genannten Direktverflüssigung von Biomasse in flüssige Kohlenwasserstoffe (bevorzugt für mobile Anwendungen), eine größere Zahl weitgehend unkoordinierter Entwicklungsarbeiten. Die überwiegende Zahl der Arbeiten ist durch eine nur geringe wissenschaftliche Durchdringung der beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse gekennzeichnet. Die Analyse der untersuchten Verfahren zur Direktverflüssigung, soweit sie auf Basis der nur zögerlich von den Entwicklern zur Verfügung gestellten Daten überhaupt möglich war, lässt die Anwendbarkeit von „Ein-Topf“- bzw. „Ein-Schritt“-Verfahren ohne die Anwendung von Wasserstoff als nicht Erfolg versprechend erscheinen.

Extrem vereinfachte Betrachtungen des zugrunde liegenden Prozesses mögen verlockend sein und einen einfachen Reaktionsverlauf („Ein-Schritt-Verfahren“) versprechen, verkennen aber völlig, dass eine Summenformel nichts über die Struktur z. B. der Bestandteile des Holzes aussagt und damit das wirklich stattfindende Reaktionsgeschehen nicht erklärt. Chemische Reaktionen der Abbauprodukte des Holzes fallen in den Bereich der organischen Chemie. Die vorhandenen funktionellen Gruppen (Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde, Ketone usw.) prägen entscheidend das Reaktionsgeschehen. Die Zersetzung der Holzbestandteile (Cellulose, Hemicellulose und Lignin) führen zu einer komplexen Mischung organischer Moleküle mit einer Vielzahl derartiger reaktiver funktioneller Gruppen und einem entsprechend hohen Potenzial zur Repolymerisation unter Bildung undefinierter fester Produkte. Der Einwirkung von Wasserstoff unter erhöhtem Druck auf derartige Mischungen kommt beim Abbau dieser funktionellen Gruppen letztendlich zu Wasser und evtl. zu CO₂ eine unverzichtbare Schlüsselrolle zu.

Ein solcher im Prinzip zweistufiger Weg über den Aufschluss der pflanzlichen Ausgangsstoffe und anschließender Einwirkung von Wasserstoff zum Abbau der immer sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen sollte – wenn der Weg der Direktverflüssigung in Zukunft weiter ernsthaft beschritten werden soll – auf die Erfahrungen u. a. der Papierindustrie zurückgreifen. Dieser Industriezweig verfügt aus langer technischer Tradition über eine Vielzahl von Verfahrensvarianten zum Aufschluss pflanzlichen Rohmaterials. Dieses, kombiniert mit einem anschließenden Hydrierschritt, erscheint der einzig sinnvolle Ansatz, der mit einem nicht unerheblichen Aufwand für die weitere Verfahrensentwicklung zu einem technisch Erfolg versprechenden Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus Biomasse führen könnte.

Diese technische Aussage bedarf aber wiederum einer sorgfältigen ökonomischen Begleitbetrachtung, wobei hier einer realistischen Ziehung der Bilanzgrenzen eine besondere Bedeutung zukommt. Bei der Etablierung umfangreicher Prozessketten von der Bereitstellung und Aufbereitung der Biomasse über den eigentlichen Prozess mit Beschaffung aller involvierten Anlagen und Chemikalien bis schließlich zur Produktaufbereitung zu normgerechten marktfähigen Produkten gehen bei Kostenbetrachtungen leicht einzelne Aspekte „verloren.“ Hierbei bedürfen die Rohstoffverfügbarkeit und –kosten sowie die Bereitstellung des Wasserstoffs besonderer Beachtung.

Neben den Biomasse-basierten Verfahren werden in diesem Zusammenhang auch immer Verfahren, die sich auf die Wiedermwandlung sortierter Kunststoffe und z. T. auch anderer Abfallstoffe in flüssige Kohlenwasserstoffe beziehen, vorgestellt. Diese sind erwartungsgemäß prinzipiell einsetzbar. Es bleibt jedoch auch hierbei offen, inwieweit bei diesen Ansätzen unter Beachtung aller Kosten entlang der Prozesskette von der Sammlung über die Sortierung hin zu weitgehend sortenreinen Fraktionen über den eigentlichen Wandlungsprozess mit anschließender raffinierter technischer Aufbereitung zu normgerechten Kraft- und Brennstoffen eine ökonomische Realisierbarkeit gegeben ist.

Vorschläge für weitere Fördermaßnahmen

- Organisation einer Vergleichskampagne zwischen aktuell verfügbaren Verfahren (in Anlehnung an eine Studie der IEA in den 80er Jahren – möglicherweise auch hier eingebettet in das IEA-Implementing Agreement „Bioenergy“) – Voraussetzung: Gleiches Material (Holz) für alle sowie ein akkreditiertes Analyselabor für alle Teilnehmer; begleitende ökonomische Bewertung aller teilnehmenden Verfahren nach einem einheitlichen Schema.
- Derzeit keine öffentliche Förderung des Baus oder Betriebs von Demonstrationsanlagen – Grund: Upscale nicht hinreichend verstandener Prozesse ist nicht sinnvoll.
- Im Bereich angewandter Grundlagenforschung Förderung von Arbeiten, die klar das vorhandene Wissen aufnehmen und gezielt Lücken schließen; Nutzen der Erfahrung aus der Kohleverflüssigung und der Papierindustrie (für den Aufschluss von Holz).

8 LITERATURVERZEICHNIS

Dieses Verzeichnis umfasst alle Literaturstellen, die im Zusammenhang mit dieser Arbeit gesichtet wurden. Solche Literaturstellen ohne ein Bezugskürzel [...] werden in diesem Bericht nicht zitiert, sondern sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

- [Adler77] Adler, T (1977) *Lignin chemistry – past, present and future*, Wood Science and Technology **11**:69-218.
- [Appell71] Appell, H. R., Fu, Y. C., Friedman, S., Yavorsky, P. M., Wender, I. (1971) *Conversion of Cellulosic Wastes to Oil*, Report of Investigation 7560, US Bureau of Mines, Pittsburgh.
- Akash, B. A., Muchmore, C. B. et al. (1992) *Investigations of Simultaneous Coal and Lignin Liquefaction - Kinetic-Studies*, Energy & Fuels **6**(5):629-634.
- [Alma98] Alma, M. H., Maldas, D. et al. (1998) *Liquefaction of several biomass wastes into phenol in the presence of various alkalis and metallic salts as catalysts*. Journal of Polymer Engineering **18**(3):161-177.
- Alma, M. H., Acemioglu, B. (2004) *A kinetic study of sulfuric acid-catalyzed liquefaction of wood into phenol*, Chemical Engineering Communications **191**(7):968-980.
- [Aral] <http://www.aral-forschung.de/forschung/homepage/wissen/erdoel/entstehung>, Stand: 08.05.06
- [Araya86] Araya, P. E., Droguett, S. E. et al. (1986) *Catalytic Wood Liquefaction Using a Hydrogen Donor Solvent*, Canadian Journal of Chemical Engineering **64**(5):775-780.
- Beckman, D., Boocock, D. G. (1983) *Liquefaction of Wood by Rapid Hydrolysis*, Canadian Journal of Chemical Engineering **61**(1):80-86.
- Beckman, D., Elliott, D. C. (1985) *Comparisons of the Yields and Properties of the Oil Products from Direct Thermochemical Biomass Liquefaction Processes*, Canadian Journal of Chemical Engineering **63**(1):99-104.
- Beldman, G., Rombouts, F. M. et al. (1984) *Application of Cellulase and Pectinase from Fungal Origin for the Liquefaction and Saccharification of Biomass*, Enzyme and Microbial Technology **6**(11):503-507.
- [Bayer82] E. Bayer, Kutubuddin, M. Korr. Abw., 29, 6, 1982
- [Bergius28] Bergius, F. (1928) *Holz und Kohle, chemische und wirtschaftliche Betrachtungen*, Zeitschrift für Angewandte Chemie **26**(11):707-711.
- [Bergius32] Bergius, F. (1932) *Chemical reaction under high pressure*, Nobel lecture 1932, <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/1931/bergius-lecture.html>
- [Berthelot01] Berthelot, M. P. E. (1901) *Les carbures d'hydrogene III*, Paris: Gauthier-Villars S. 274-285, 1901. Übersetzung in: Tropsch, H.: Literatur zur Hydrierung von Kohle und dergleichen. Abh. Kohle (1), (1915/16) ersch. 1917, S. 155-170
- Bestuelabazuy, C. N. Soyer et al. (1985) *Wood Liquefaction with Hydrogen or Helium in the Presence of Iron Additives*, Canadian Journal of Chemical Engineering **63**(4):634-638.
- Boocock, D. G. B., Franco, H. et al. (1979) *Direct Liquefaction of Wood Using Nickel Catalysts*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society (SEP): 162-162.

- Boocock, D. G. B., Mackay, D. et al. (1982) *Wood Liquefaction - Extended Batch Reactions Using Raney-Nickel Catalyst*, Canadian Journal of Chemical Engineering **60(6)**:802-808.
- [Boocock85] Boocock, D. G. B., Sherman, K. M. (1985) *Further Aspects of Powdered Poplar Wood Liquefaction by Aqueous Pyrolysis*, Canadian Journal of Chemical Engineering **63(4)**:627-633.
- Bouvier, J. M., Gelus, M. et al. (1988) *Direct Liquefaction of Wood by Solvolysis*, ACS Symposium Series **376**:129-138.
- [Bouvier88b] Bouvier, J. M., Gelus, M. et al. (1988), *Wood Liquefaction - An Overview*, Applied Energy **30(2)**:85-98.
- [Bridgwater06] Bridgwater, T. (2006) *Fast pyrolysis of biomass: Technical requirements for commercialisation*, <http://www.ienica.net/usefulreports/pyrolysis2.pdf>, Stand: 30.05.2006
- Celeghini, R. M. S., Lancas, F. M. (1998) *Experimental variables effects on the direct liquefaction of lignin sugar cane bagasse*, Energy Sources **20(7)**:673-679.
- Celeghini, E. A., Celeghini, R. M. D. et al. (2001) *Experimental variables and their effects on the liquefaction of cellulose from sugar cane bagasse*, Energy Sources **23(1)**:93-99.
- Celeghini, R. M. S., Lancas, F. M. (2001) *Optimization of the direct liquefaction of lignin obtained from sugar cane bagasse*, Energy Sources **23(4)**:369-375.
- Chang, M., Anderson, A. et al. (1982) *Ethanol-to-Gasoline Conversion, a Direct Process of Biomass Liquefaction*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **184(SEP)**:104-AGFD.
- [Chornet85] Chornet, E., Overend, R. P. (1985) *Biomass Liquefaction: An Overview*, ? :967-1002.
- Coffman, J. A., Hooverman, R. H. et al. (1980) *Biomass Liquefaction by Thermolysis*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **180(AUG)**:36-PETR.
- Comolli, A. G., Ganguli, P. et al. (1999) *The direct liquefaction co-processing of coal, oil, plastics, MSW, and biomass*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **217**:U818-U818.
- [Clyvia05] Prospektmaterial der Fa. Clyvia (2005)
- [Connors80] Connors, W. J. et al. (1980) *Thermal-Degradation of Kraft Lignin in Tetralin*, Holzforschung **34(1)**:29-37.
- Cox, J. L., Tonkovich, A. Y. et al. (1995) *Indirect Liquefaction of Biomass - a Fresh Approach*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **210**: 64-FUEL.
- Davis, H. G., Kloden, D. J. et al. (1981) *Chemistry and Stoichiometry of Wood Liquefaction*, Biotechnology and Bioengineering ? :151-169.
- [Demirbas00a] Demirbas, A. (2000) *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass*, Energy Conversion and Management **41(6)**:633-646.
- [Demirbas00b] Demirbas, A. (2000) *Effect of lignin content on aqueous liquefaction products of biomass*, Energy Conversion and Management **41(15)**:1601-1607.
- [Demirbas00c] Demirbas, A., Ozdemir, T. et al. (2000) *Upgrading of biomass materials as energy sources: Liquefaction of mosses from Turkey*, Energy Sources **22(5)**:403-408.

- Demirbas, A., Balat, M. et al. (2005) *Direct and catalytic liquefaction of wood species in aqueous solution*, Energy Sources **27(3)**:271-277.
- [DoE01a] Burke F. P., Brandes, S. D., McCoy, D. C., Winschel, R. A., Gray, D., Tomlinson, G. (2001) *Summary Report of the DOE Direct Liquefaction Process Development Campaign of the late Twentieth Century: Topical Report*, DOE Contract DE-AC22-94PC93054
http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?osti_id=794281.
- [DoE01b] US DOE (2001) *Energy Research at DOE: Was It Worth It? Energy Efficiency and Fossil Energy Research 1978 to 2000*, <http://darwin.nap.edu/books/0309074487/html>.
- Donovan, J. M., P. M. Molton et al. (1981) *Effect of Pressure, Temperature, pH, and Carbon-Monoxide on Oil Yields from Cellulose Liquefaction*, Fuel **60(10)**:890-902.
- [Dote96] Dote, Y., Inoue, T. et al. (1996) *Studies on the direct liquefaction of protein-contained biomass: The distribution of nitrogen in the products*, Biomass & Bioenergy **11(6)**:491-498.
- Douglas, W. J. M., Cooper, D. G. et al. (1987) *Wood Liquefaction under Low Severity Conditions*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **193**:50-CELL.
- [dti99] <http://www.dti.gov.uk/files/file18326.pdf> (1999), *Coal Liquefaction - Technology Status*, Report 010, Cleaner Coal Technology Programme, Department of Trade and Industry, UK.
- Eager, R. L., Mathews, J. F. et al. (1982) *Liquefaction of Aspen Poplar Wood*, Canadian Journal of Chemical Engineering **60(2)**:289-294.
- [ElGayar97] ElGayar, M. S., McAuliffe, C. A. (1997) *Shellsol as a processing liquid in biomass liquefaction*, Energy Sources **19(7)**:665-676.
- Elliott, D. C. (1980) *Process-Development for Biomass Liquefaction*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **180**(AUG):45-FUEL.
- Elliott, D. C. (1980) *Bench Scale Research in Biomass Liquefaction by the Co-Steam Process*, Canadian Journal of Chemical Engineering **58(6)**:730-734.
- Elliott, D. C. (1981) *Description and Utilization of Product from Direct Liquefaction of Biomass*, Biotechnology and Bioengineering **?**:187-198.
- Elliott, D. C., Baker, E. G. (1984) *Upgrading Biomass Liquefaction Products through Hydrodeoxygenation*, Biotechnology and Bioengineering **?**:159-174.
- Elliott, D. C., Sealock, L. J. et al. (1987) *Product Analysis from Direct Liquefaction of Several High-Moisture Biomass Feedstocks*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **193**:55-CELL.
- Elliott, D. C., Sealock, L. J., et al. (1988) *Product Analysis from Direct Liquefaction of Several High-Moisture Biomass Feedstocks*, ACS Symposium Series **376**:179-188.
- Elliott, D. C., Baker, E. G. et al. (1990) *Technoeconomic Assessment of Direct Biomass Liquefaction to Transportation Fuels*, Biomass **22(1-4)**:251-269.
- Elliott, D. C., Beckman, D. et al. (1991) *Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass - 1983-1990*, Energy & Fuels **5(3)**:399-410.
- [EEK04] Autor (2004) *Titel*, Erdöl, Erdgas, Kohle **120(9)**:288.

- [Fang04] Fang, Z., Minowa, T. et al. (2004) Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 degrees C, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43(10)**:2454-2463.
- [Fengel84] Fengel, D., Grosser, D. (1984), *Holz, Morphologie und Eigenschaften*. in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bd. 12: Fungizide bis Holzwerkstoffe. Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach – Basel, 4. neubearb. u. erweit. Aufl.
- Funazukuri, T., Cho, J. S. et al. (1990) *Effect of Adding Na_2CO_3 , HCl and or CO During Liquefaction of Lignin Sulfonate with Water*, *Fuel* **69(10)**:1328-1329.
- Funazukuri, T., Wakao, N. et al. (1990) *Liquefaction of Lignin Sulfonate with Subcritical and Supercritical Water*, *Fuel* **69(3)**:349-353.
- [Gutknecht06] Gutknecht, M. (2006) *Kunststoff-Recycling-Technologie (für) PE/PP (Polyethylene / Polypropylene)*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006
- Hallen, R. T., Nelson, D. A. (1984) *Cellulose Liquefaction - High-Pressure, Aqueous Pyrolysis of Cellulose*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **188(AUG)**:42-CARB.
- Hayes, R. D. (1987) *Overview of Canada Biomass Liquefaction Program*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **193**:6-CELL.
- Heitz, M., Brown, A. et al. (1994) *Solvent Effects on Liquefaction - Solubilization Profiles of a Canadian Prototype Wood, Populus-Deltoides, in the Presence of Different Solvents*, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **72(6)**:1021-1027.
- [Höring66] Höring, M., Raichle, L. (1966), *Zur Technologie der Kohle- und Ölhhydrierung*. Matthias Pier zum Gedächtnis, *Chemie Ingenieur Technik* **3(38)**:205-208.
- [Huber04] Huber, G. W., Cortright, R. D., Dumesic, J. A. (2004), *Renewable Alkanes by Aqueous-Phase Reforming of Biomass-Derived Oxygenates*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**:1549 –1551.
- [Huber05] Huber, G. W., Chheda, J. N. Barrett, C. J. Dumesic, J. A. (2005), *Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates*, *Science* **308**:1446-1450.
- Inoue, S., Okigawa, K. et al. (1999) *Liquefaction of ammonia and cellulose: effect of nitrogen carbon ratio in the feedstock*, *Biomass & Bioenergy* **16(5)**:377-383.
- [Kabyemela99] Kabyemela, B. M., Adschiri, T., Malaluan, R. M., Kunio Arai (1999), *Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**:2888-2895.
- [Kaltschmitt01] Kaltschmitt, M., Hartmann, H. (Hrsg.) (2001) *Energie aus Biomasse, Grundlagen, Techniken und Verfahren*, S. 488 ff, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [Kaneko01] Kaneko, T., Derbyshire, F., Makino, E., Gray, D., Tamura M. (2001), *Coal Liquefaction*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Copyright © 2002 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/14356007.a07_197 Article Online Posting Date: September 15, 2001.
- [Koch06] Koch, C. (2006) *KDV-Verfahren (Katalytische Direkt-Verflüssigung) der Alphakat GmbH*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006

- [Karagöz04] Karagöz, S., Bhaskar, T. et al. (2004) *Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass*, Fuel **83(17-18)**:2293-2299.
- Kobayashi, M., Asano, T. et al. (2004) *Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol*, Journal of Wood Science **50(5)**:407-414.
- Kobayashi, M., Asano, T. et al. (2005) *Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction*, Journal of Wood Science **51(4)**:348-356.
- [Kögel02] Kögel-Knabner, I. (2002) *The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter*, Soil Biology & Biochemistry, **34**:139-162.
- [Krönig50] Krönig, W. (1950), *Katalytische Druckhydrierung. Das I. G. - Verfahren von Matthias Pier*. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg.
- [Kruse03] Kruse, A., Gawlik, A. (2003), *Biomass Conversion in Water at 330-410°C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways*, Ind. Eng. Chem. Res. **42**:267-279.
- Kruse, A., Krupka, A. et al. (2005) *Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. Comparison of different feedstocks*, Industrial & Engineering Chemistry Research **44(9)**:3013-3020.
- Kucuk, M. M. (2001) *Liquefaction of biomass by supercritical gas extraction*, Energy Sources **23(4)**:363-368.
- [Krzan05] Krzan, A., Kunaver, M. et al. (2005) *Wood liquefaction using dibasic organic acids and glycols*, Acta Chimica Slovenica **52(3)**:253-258.
- Kurimoto, Y., Doi, S. et al. (1999) *Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols*, Holzforschung **53(6)**:617-622.
- Lalvani, S. B., Muchmore, C. B. et al. (1991) *Coal-Liquefaction in Lignin-Derived Liquids under Low Severity Conditions*, Fuel **70(12)**:1433-1438.
- Lalvani, S. B., Rajagopal, P. et al. (1993) *Liquefaction of Newsprint and Cellulose in Tetralin under Moderate Reaction Conditions*, Fuel Processing Technology **35(3)**:219-232.
- [Lede00] Lédé, J. (2000) *The cyclone: a multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass*, Ind. Eng. Chem. Res. **39**, 893-903
- Lee, S. H., Ohkita, T. (2003) *Rapid wood liquefaction by supercritical phenol*, Wood Science and Technology **37(1)**:29-38.
- Lee, S. H., Wang, S. Q. (2005) *Effect of water on wood liquefaction and the properties of phenolated wood*, Holzforschung **59(6)**:628-634.
- Lin, L. Z., Yoshioka, M. et al. (1994) *Liquefaction of Wood in the Presence of Phenol Using Phosphoric-Acid as a Catalyst and the Flow Properties of the Liquefied Wood*, Journal of Applied Polymer Science **52(11)**:1629-1636.
- [Lin97a] Lin, L. Z., Yao, Y. G. et al. (1997) *Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts - Studies on beta-O-4 model compound .1. Structural characterization of the reaction products*, Holzforschung **51(4)**:316-324.

- [Lin97b] Lin, L. Z., Yoshioka, M. et al. (1997) *Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts - Studies on beta-O-4 lignin model compound .2. Reaction pathway*, *Holzforschung* **51(4)**: 325-332.
- Lin, L. Z., Yoshioka, M. et al. (1997) *Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts - Studies on beta-O-4 lignin model compound .3. Multi-condensation*, *Holzforschung* **51(4)**:333-337.
- [Lin01a] Lin, L. Z., Yao, Y. G. et al. (2001) *Liquefaction mechanism of beta-O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 1. Identification of the reaction products*, *Holzforschung* **55(6)**:617-624.
- [Lin01b] Lin, L. Z., Nakagame, S. et al. (2001) *Liquefaction mechanism of beta-O-4 lignin model compound in the presence of phenol under acid catalysis Part 2. Reaction behavior and pathways*, *Holzforschung* **55(6)**:625-630.
- [Lin04] Lin, L. Z., Yao, Y. G. et al. (2004) *Liquefaction mechanism of cellulose in the presence of phenol under acid catalysis*, *Carbohydrate Polymers* **57(2)**:123-129.
- Lin, L. Z., Hse, C. Y. (2005) *Liquefaction of CCA-treated wood and elimination of metals from the solvent by precipitation*, *Holzforschung* **59(3)**:285-288.
- Lindemuth, T. E., Vandermast, V. C. (1978) *Investigations of Perc Process for Biomass Liquefaction at DOE Albany, Oregon, Experimental Facility*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **175(MAR)**:138-138.
- Maldas, D., Shiraishi, N. (1996) *Liquefaction of wood in the presence of phenol using sodium hydroxide as a catalyst and some of its characterizations*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **35(6)**:917-933.
- Maldas, D., Shiraishi, N. (1996) *Liquefaction of wood in the presence of polyol using NaOH as a catalyst and its application to polyurethane foams*, *International Journal of Polymeric Materials* **33(1-2)**:61-71.
- [Maldas97] Maldas, D., Shiraishi, N. (1997) *Liquefaction of biomass in the presence of phenol and H₂O using alkalies and salts as the catalyst*, *Biomass & Bioenergy* **12(4)**:273-279.
- [Martin49] Martin, F. (1949) *Aus der Entwicklungsgeschichte chemischer Großtechnik. Friedrich Bergius zum Gedächtnis*, *Chemie Ingenieur Technik* **17/18(21)**:329-331.
- Matsumura, Y., Nonaka, H. et al. (1999) *Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water*, *Fuel* **78(9)**: 1049-1056.
- McDermott, J. B., Klein, M. T. et al. (1986) *Chemical Modeling in the Deduction of Process Concepts - a Proposed Novel Process for Lignin Liquefaction*, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **25(4)**:885-889.
- [Meier98] Meier, D., Scholze, B., Faix, O. (1998) *Einsatz von Flash-Pyrolyseölen aus Biomasse zur Wärme- und Stromerzeugung*, EU-Vorhaben JOR3-CT95-0025, 1996-1998
- [Meier03] Meier, D. (2003) *Pyrolyseöle als Zwischenprodukte bei der Kraftstofferzeugung*. FVS-Fachtagung, S. 156-164
- [Meier06a] Meier, D. (2006) *Lignocellulosen und Direktverflüssigung*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006

- [Meier06b] Meier, D. (2006) *Aktuelle Entwicklungen auf dem Gebiet der Flash-Pyrolyse und Verflüssigung von Biomasse*, Fachtagung „Thermochemische Umwandlung von Biomasse“, Flenburg, 16.03.2006
- Miller, I. J., Fellows, S. K. (1981) *Liquefaction of Biomass as a Source of Fuels or Chemicals*, *Nature* **289(5796)**:398-399.
- Miller, I. J., Fellows, S. K. (1985) *Catalytic Effects During Cellulose Liquefaction*, *Fuel* **64(9)**:1246-1250.
- Miller, I. J., Saunders, E. R. (1987) *Reactions of Possible Cellulose Liquefaction Intermediates under High-Pressure Liquefaction Conditions*, *Fuel* **66(1)**:123-129.
- Miller, I. J., Saunders, E. R. (1987) *Reactions of Acetaldehyde, Acrolein, Acetol, and Related Condensed Compounds under Cellulose Liquefaction Conditions*, *Fuel* **66(1)**:130-135.
- [Minowa97] Minowa, T., Zhen, F. et al. (1997) *Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: Products distribution at different reaction temperatures*, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **30(1)**:186-190.
- [Minowa98] Minowa, T., Kondo, T. et al. (1998) *Thermochemical liquefaction of Indonesian biomass residues*, *Biomass & Bioenergy* **14(5-6)**:517-524.
- Moffatt, J. M., Overend, R. P. (1985) *Direct Liquefaction of Wood through Solvolysis and Catalytic Hydrodeoxygenation - an Engineering Assessment*, *Biomass* **7(2)**:99-123.
- [Müll00] Autor (2000) *Titel*, *Müllmagazin* **13(1)**:67.
- [Müller06] Müller, T. (2006) *Solvolyseverfahren zur Modifikation von verholzten Pflanzengewebe zu flüssigen Energieträgern bzw. Rohstoffen der chemischen Industrie*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006
- [Müller06p] Müller, T. (2006) persönliche Mitteilung an die Autoren
- [Mun01] Mun, S. P., Hassan, E. B. M. et al. (2001) *Evaluation of organic sulfonic acids as catalyst during cellulose liquefaction using ethylene carbonate*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **7(6)**:430-434.
- [Mun04a] Mun, S. P., Hassan, E. B. M. et al. (2004) *Liquefaction of lignocellulosic biomass with dioxane/polar solvent mixtures in the presence of an acid catalyst*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **10(3)**:473-477.
- [Mun04b] Mun, S. P., Hassan, E. B. M. (2004) *Liquefaction of lignocellulosic biomass with mixtures of ethanol and small amounts of phenol in the presence of methanesulfonic acid catalyst*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **10(5)**:722-727.
- [Naber04] Naber, J. E., Goudriaan, F. (2004) *Successfully using biomass to harness renewable energy in an efficient and cost-effective way*, EMIMENT Workshop, 08.-09.03.2004, Riga
www.cpi.umist.ac.uk/eminent/Confidential/meeting/RigaMeeting/Riga%20Workshop/PresenatieHTUBiofuel.ppt.
- [Naber05] Naber, J. E., Goudriaan, F. (2005) *HTU®-Diesel from biomass*. ACS Division of Fuel Chemistry, membership.acs.org/P/PETR/2005-Biorefineries/Presentation-08.ppt.

- Nelson, D. A., Landsman, S. D. et al. (1984) *Formation, During Liquefaction of Cellulose, of 2,5-Dimethyl-1,4-Benzenediol Via Aldol Addition and a Reduction Oxidation Pathway*, Carbohydrate Research **128**(2):356-360.
- Nelson, D. A., Molton, P. M. et al. (1984) *Application of Direct Thermal Liquefaction for the Conversion of Cellulosic Biomass*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development **23**(3):471-475.
- [Nimz03] Nimz, H. H (2003), *Lignin*, in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Copyright © 2002 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. DOI: 10.1002/14356007.a15_305.pub2
Article Online Posting Date: July 31, 2003
- [Ogi85] Ogi, T., Yokoyama, S. et al. (1985) *Direct Liquefaction of Wood by Alkali and Alkaline-Earth Salt in an Aqueous Phase*, Chemistry Letters **14**(8):1199-1202.
- Ogi, T., Minowa, T. et al. (1993) *Characterization of Oil Produced by Direct Liquefaction of Wood in a Water 2-Propanol Solution*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **205**:53-CELL.
- [Osteroth85] Osteroth, D. (1985), *Soda, Teer und Schwefelsäure. Der Weg zur Großchemie*, München, Deutsches Museum, Hamburg, Rowohlt Taschenbuch Verlag.
- [Osteroth89] Osteroth, D. (1989), *Von der Kohle zur Biomasse. Chemierohstoffe und Energieträger im Wandel der Zeit*, Springer, Berlin, London, Heidelberg, Tokyo.
- Pepper, J. M., Eager, R. L. et al. (1985) *Studies on the Mechanism of Formation of the Products of Liquefaction of Cellulose and Aspen Poplar Wood*, Journal of Wood Chemistry and Technology **5**(4):491-511.
- [Peacocke96] Peacocke, G. V. C., Bridgwater, A. V. (1996) *Ablative fast pyrolysis of biomass for liquids: results and analysis*, in: Bridgwater, A. V.; Hogan, E. N. eds.), Bio-Oil Production & Utilization, Proceedings of the 2nd EU-Canada Workshop on Thermal Biomass Processing; CPL Press, Newbury, UK, 35-48.
- [Petrocelli85] Petrocelli, F. P., Klein, M. T. (1985) *Chemical Modeling Analysis of the Yields of Single-Ring Phenolics from Lignin Liquefaction*, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development **24**(4):635-641.
- [Pier39] Pier, M. (1939), *Behandlung von Schieferöl durch Hydrierung*, Österreichische Chemiker Zeitung **2**(42):33-39.
- Pu, S. J., Shiraishi, N. (1993) *Liquefaction of Wood without a Catalyst .1. Time-Course of Wood Liquefaction with Phenols and Effects of Wood Phenol Ratios*, Mokuzai Gakkaishi **39**(4):446-452.
- Pu, S. J., Shiraishi, N. (1993) *Liquefaction of Wood without a Catalyst .2. Weight-Loss by Gasification During Wood Liquefaction, and Effects of Temperature and Water*, Mokuzai Gakkaishi **39**(4):453-458.
- Pu, S. J., Shiraishi, N. (1994) *Liquefaction of Wood without a Catalyst .4. Effect of Additives, Such as Acid, Salt, and Neutral Organic-Solvent*, Mokuzai Gakkaishi **40**(8):824-829.
- [Pytec05] PYTEC GmbH Thermochemische Anlagen (2005) http://www.pytec.de/bio_oel_1.htm.
- Rezzoug, S. A., Capart, R. (2002) *Liquefaction of wood in two successive steps: solvolysis in ethylene-glycol and catalytic hydrotreatment*, Applied Energy **72**(3-4):631-644.

- Rezzoug, S. A., Capart, R. (2003) *Assessment of wood liquefaction in acidified ethylene glycol using experimental design methodology*, Energy Conversion and Management **44(5)**:781-792.
- [Schaleger82] Schaleger, L. L., Figueroa, C. et al. (1982) *Direct Liquefaction of Biomass - Results from Operation of Continuous Bench-Scale Unit in Liquefaction of Water Slurries of Douglas-Fir Wood*, Biotechnology and Bioengineering **24**:3-14.
- [Schlegel92] Schlegel, H. G. (1992). *Allgemeine Mikrobiologie*. 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York.
- [Schmieder00] Schmieder, H., Henrich, E., Dinjus, E. (2000) *Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung mit Biomasse und Kohle*, Wissenschaftlicher Bericht FZKA 6556, Forschungszentrum Karlsruhe, <http://bibliothek.fzk.de/zb/berichte/FZKA6556.pdf>.
- Schuchardt, U., Rodrigues, J. A. R. et al. (1993) *Liquefaction of Hydrolytic Eucalyptus Lignin with Formate in Water, Using Batch and Continuous-Flow Reactors*, Bioresource Technology **44(2)**:123-129.
- Shiraishi, N. (1993) Characteristics and Application of Wood Liquefaction, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **205**: 163-CELL.
- Shiraishi, N., Yoshioka, M. et al. (2000) *Thermoplasticization and liquefaction of biomass and their application*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **219**:U263-U263.
- [Sitte65] Sitte, P. (1965) *Hochschullehrbücher für Biologie. Bd. 11: Bau und Feinbau der Pflanzenzelle*, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
- [Stadlbauer05] Stadlbauer, E. A. (2005) *Thermokatalytische Niedertemperaturkonvertierung (NTK) von tierische und mikrobieller Biomasse unter Gewinnung von Wertstoffen und Energieträgern im Pilotmaßstab* (Abschlussbericht des DBU-Projekts Az. 18153).
- [Stadlbauer06] Stadlbauer, E. A. (2006) *Niederdruckkonvertierung (NTK) organischer Reststoffe*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006
- Stevens, D. J. (1987) *An Overview of Biomass Thermochemical Liquefaction Research Sponsored by the United-States-Department-of-Energy*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **193**:61-CELL.
- Stevens, D. J., Molton, P. M. (1980) *Thermochemical Liquefaction of Cellulose Using Hydrogen Iodide Catalysts*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **180**(AUG): 149-CELL.
- [Stölzer06] Stölzer, E. (2006) *Erzeugung von Diesel oder Heizöl aus Altöl, Spülöl und aliphatischen Kunststoffen*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006
- Suleman, Y. H., Young, R. A. (1985) *Thermochemical Fractionation and Liquefaction of Wood*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **190**(SEP):61-CEL.
- Suleman, Y. H., Young, R. A. (1988) *Characterization of Cellulose Degradation under Liquefaction Conditions*, Cellulose Chemistry and Technology **22(1)**:3-16.

- Szabo, P., Minowa, T. et al. (1998) *Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate - part 2: Thermogravimetric mass spectrometric study of the solid residues*, Journal of Chemical Engineering of Japan **31(4)**:571-576.
- Train, P. M., Klein, M. T. (1988) *Chemical Modeling of Lignin - a Monte-Carlo Simulation of Its Structure and Catalytic Liquefaction*, ACS Symposium Series **376**:241-263.
- Vanasse, C., Lemonnier, J. P. et al. (1988) *Pretreatment of Wood Flour Slurries Prior to Liquefaction*, Canadian Journal of Chemical Engineering **66(1)**:107-111.
- Vasilakos, N. P., Austgen, D. M. (1985) *Hydrogen-Donor Solvents in Biomass Liquefaction*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **24(2)**:304-311.
- [Vuori88a] Vuori, A., Bredenberg, J. B. (1988) *Liquefaction of Kraft Lignin .1. Primary Reactions under Mild Thermolysis Conditions*, Holzforschung **42(3)**:155-161.
- [Vuori88b] Vuori, A., Niemela (1988) *Liquefaction of Kraft Lignin .2. Reactions with a Homogeneous Lewis Acid Catalyst under Mild Reaction Conditions*, Holzforschung **42(5)**:327-334.
- West, M. A. B., Gray, M. R. (1987) *Pyrolysis of 1,3-Butanediol as a Model Reaction for Wood Liquefaction in Supercritical Water*, Canadian Journal of Chemical Engineering **65(4)**:645-650.
- White, D. H., Wolf, D. et al. (1987) *Biomass Liquefaction Utilizing Extruder-Feeder Reactor System*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society **193**:36-CELL.
- White, D. H., Schott, N. R. et al. (1989) *Experimental-Study of an Extruder-Feeder for Biomass Direct Liquefaction*, Canadian Journal of Chemical Engineering **67(6)**:969-977.
- White, D. H., Wolf, D. (1995) *Direct biomass liquefaction by an extruder-feeder system*, Chemical Engineering Communications **135**:1-19.
- [Willner93] Willner, T. (1993) *Thermische Holzumwandlung unter dem Einfluß von Wasserstoff und Wasser*, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- [Willner04] Willner, T., S. Hjetting, D. Meier (2004) *Einstufige katalytische Verflüssigung fester Biomassen – Charakterisierung der Produktöle durch GC/MS-Untersuchungen*. DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen", Velen/Westf., 19.-21. April 2004
- [Willner05a] Willner, T. (2005) *Stoffliche und energetische Verwertung von Shredderrückständen*. VDI-Seminar (439103) Wiesbaden, 12.-13. April 2005
- [Willner05b] Willner, T. (2005) *Herstellung flüssiger Kraftstoffe aus fester Biomasse durch katalytische und hydrierende Direktverflüssigung*. Tagungsband des 14. Symposiums „Bioenergie“ von OTTI, Bad Staffelstein, 24.-25. November 2005, S. 206-211
- [Willner05c] Willner, T. (2005) *Entwicklungsstand und Perspektiven der katalytischen Direktverflüssigung fester Biomassen*, Marktfrucht-Report.
- [Willner06a] Willner, T. (2006) *Direktverflüssigungsmethoden für hochmolekulare organische Substanzen*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006
- [Willner06b] Willner, T. (2006) *DoS - Verfahren Hydrierende Direktverflüssigung organischer Substanzen*, Internes Arbeitstreffen von Unternehmen und Institutionen zur Direktverflüssigung und

Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen (Reststoffe und Biomasse), Fördergesellschaft Erneuerbarer Energien (FEE), 09. März 2006

Yamada, T., Ono, H. et al. (1996) *Characterization of the products resulting from direct liquefaction of cellulose .1. Identification of intermediates and the relevant mechanism in direct phenol liquefaction of cellulose in the presence of water*, Mokuzai Gakkaishi **42(11)**:1098-1104.

Yamada, T., Ono, H. (2001) *Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose*, Journal of Wood Science **47(6)**:458-464.

Yao, Y., Yoshioka, M. et al. (1993) *Combined Liquefaction of Wood and Starch in a Polyethylene-Glycol Glycerin Blended Solvent*, Mokuzai Gakkaishi **39(8)**:930-938.

[Yilgin04] Yilgin, M., Pehlivan, D. (2004) *Poplar wood-water slurry liquefaction in the presence of formic acid catalyst*, Energy Conversion and Management **45(17)**:2687-2696.

Zhong, C. L., Wei, X. M. (2004) *A comparative experimental study on the liquefaction of wood*, Energy **29(11)**:1731-1741.