



Schweizerische Eidgenossenschaft  
Confédération suisse  
Confederazione Svizzera  
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für  
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK

**Bundesamt für Energie BFE**

# **KATALYTISCHE DIREKT- VERFLÜSSIGUNG VON BIOMASSE (KDV)**

## **Schlussbericht**

Ausgearbeitet durch

**Jürgen Good, Verenum**

Langmauerstrasse 109, CH - 8006 Zürich, [www.verenum.ch](http://www.verenum.ch)

**Thomas Nussbaumer, Verenum**

Langmauerstrasse 109, CH - 8006 Zürich, [www.verenum.ch](http://www.verenum.ch)

**Hanspeter Ott, W. Müller Konstruktionen AG**

Botzen 12, 8416 Flaach, [wmag@bluewin.ch](mailto:wmag@bluewin.ch)

Druckdatum Original:

28. September 2007

Revidierte Fassung:

18. Juli 2013

## **Impressum**

**Im Auftrag des Bundesamt für Energie**, Forschungsprogramm Biomasse

Mühlestrasse 4, CH-3063 Ittigen

Postadresse: CH-3003 Bern

Telefon +41 31 322 56 11, Fax +41 31 323 25 00

[www.bfe.admin.ch](http://www.bfe.admin.ch)

BFE-Projektleiter: Daniel Binggeli, [daniel.binggeli@bfe.admin.ch](mailto:daniel.binggeli@bfe.admin.ch)

Projektnummer: 101194

Bezugsort der Publikation: [www.energieforschung.ch](http://www.energieforschung.ch)

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen sind ausschliesslich die Autoren verantwortlich.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorbemerkung zur revidierten Fassung .....</b>	<b>4</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>5</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>6</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>7</b>
1.1 Ausgangslage und Motivation.....	7
1.2 Zielsetzung .....	8
<b>2 Grundlagen der Pyrolyse.....</b>	<b>10</b>
2.1 Begriffe .....	10
2.2 Grundlagen .....	10
2.3 Einflussgrößen .....	16
2.4 Reaktionsablauf .....	19
<b>3 Pyrolyseverfahren .....</b>	<b>21</b>
3.1 Verfahrenstechnik der schnellen Pyrolyse.....	21
3.2 Wirbelschichtverfahren .....	23
3.3 Pyrolyse im Doppelschneckenreaktor.....	25
3.4 Pyrolyse unter Vakuum.....	26
3.5 Ablative Pyrolyse .....	26
3.6 Druckverflüssigung .....	28
3.7 Eigenschaften und Nutzung von Pyrolyseöl .....	29
<b>4 Aufbau der KDV-Anlage.....</b>	<b>31</b>
4.1 Ursprüngliche Laboranlage (Batch-Prozess).....	31
4.2 Technikumsanlage (kontinuierlicher Prozess) .....	32
4.3 Mess- und Regeltechnik .....	36
4.3.1 Anlagensteuerung	36
4.3.2 Temperaturen	36
4.3.3 Zugeführte elektrische Energie	36
4.3.4 Gasanalytik	37
4.3.5 Masse und Volumen	37
4.3.6 Massenstrom	37
4.3.7 Wassergehalt	38
<b>5 Berechnungen .....</b>	<b>39</b>
<b>6 Resultate .....</b>	<b>40</b>
<b>7 Schlussfolgerungen .....</b>	<b>45</b>
<b>8 Literatur .....</b>	<b>47</b>

# Vorbemerkung zur revidierten Fassung

Im Forschungsbericht mit dem Titel „Katalytische Direkt-Verflüssigung von Biomasse (KDV)“ sollte die Eignung eines bei Projekteingabe vorgeschlagenen Verfahrens zur Verflüssigung von Biomasse untersucht werden. In einer ersten Projektphase wurde das Konzept jedoch abgeändert und ein neuartiger Reaktor ohne Katalysatorzugabe untersucht, mit dem die Zwischenziele nicht erreicht wurden und weshalb das Projekt vorzeitig abgebrochen wurde.

Das untersuchte Konzept entspricht damit weder dem chemisch-katalytischen Verfahren von Dr. Koch/Alphakat, welches als „katalytische drucklose Verölung/KDV“ bekannt ist, noch der Pyrolyse mit zusätzlicher Verwendung von Katalysator, welche teilweise – und verwechselbar – auch als katalytische Direkt-Verflüssigung oder (ebenfalls) abgekürzt „KDV“ bezeichnet wird.

Es konnten somit insbesondere über die KDV-Technologie von Dr. Koch/Alphakat, welche als „KDV“ „katalytische drucklose Verölung“ bekannt ist, keinerlei Aussagen gemacht werden; vielmehr blieb diese Technologie ungeprüft.

Diese Vorbemerkung wurde in der vorliegenden Fassung vom 18. Juli 2013 ergänzt.

Der Berichtstitel und der Inhalt des Berichts sind gegenüber der Original-Version nicht verändert.

# Zusammenfassung

Vor Beginn des Projekts wurden in Voruntersuchungen Messungen an einer einstufigen absatzweise betriebenen Versuchsanlage mit direkter katalytischer Verflüssigung durchgeführt. Diese Messungen liessen eine hohe Ausbeute an Pyrolyseöl mit Diesel ähnlichen Eigenschaften erwarten, waren jedoch insbesondere wegen des Batch-Betriebs mit grossen Unsicherheiten behaftet. Ziel des vorliegenden Projekts war die Realisierung einer kontinuierlichen Technikumsanlage und die Validierung einer hohen Ausbeute an als Diesel ähnlichem Flüssigöl. Die Ausbeute sollte sicher höher als 50% mit einem Zielwert von über 60% bezogen auf die zugeführte Energie erreichen.

Im Projekt wurde eine kontinuierliche Versuchsanlage realisiert, in welcher in einem ersten Reaktor eine Pyrolyse stattfindet, welche Eigenheiten der schnellen und der ablativen Pyrolyse verbindet. Anschliessend ist eine Konversion der hochmolekularen Verbindungen in einem mit Katalysator und schwersiedendem Öl betriebenen Crackreaktor vorgesehen, danach werden die Gase direkt in eine Rektifikationskolonne geleitet, aus der eine Abtrennung der Flüssigfraktion mit Diesel ähnlichem Siedebereich erfolgt, während der Sumpf in den Crackreaktor zurückgeführt wird.

Im Projekt wurden mehrere Testreihen mit trockenem Sägemehl und einer Pyrolysetemperatur von rund 480°C durchgeführt, wobei der zweite Reaktor noch nicht mit Katalysator beschickt war, da ein cracken der hochsiedenden Sumpffraktion erst bei längerem Betrieb erforderlich wird. Während der Messungen wurden alle wichtigen Temperaturen und Massenströme sowie die Zusammensetzung der leichtflüchtigen Komponenten im Produktgas (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) kontinuierlich erfasst. Für die anfallende Flüssigphase war eine Analyse gemäss der Brennstoffspezifikationen von EN 590 vorgesehen. In den Testreihen wurde die erwartete Durchsatzleistung nicht erreicht und es konnte nur während maximal rund 8 Stunden ein kontinuierlicher Betrieb aufrecht erhalten werden. Wegen der geringen Durchsatzmengen und des noch nicht stationären Betriebszustands ist die Bestimmung der Produktausbeute noch mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Dennoch zeigte sich, dass die erwartete Ausbeute an Diesel ähnlichem Flüssigöl nicht erreicht werden konnte, sondern lediglich rund 20% bezogen auf die zugeführte Energie betrug. Rund 60% des Energieinhalts waren im Gas, der Rest im Pyrolysekoks.

Es wird vermutet, dass die initiale Pyrolyse weder die Anforderungen an eine schnelle Pyrolyse mit hohem konvektivem Wärmeübergang im Bett noch die Anforderungen an eine ablativ Pyrolyse mit hohen Anpressdrücken ausreichend erfüllt und dass aufgrund der daraus resultierenden zu geringen Aufheizrate eine hohe Umsetzung der Biomasse in leichtflüchtige Verbindungen erfolgt. Die Konversion zu leichtflüchtigen Verbindungen kann zusätzlich verstärkt werden durch Folgereaktionen an Koks im Pyrolysereaktor und im Staubabscheider vor dem Crackreaktor. Im Weiteren kann die lange Aufenthaltszeit der Pyrolysegase in der anschliessenden Rektifikationskolonne zu einer weiteren Umsetzung zu leichtflüchtigen Verbindungen führen, da Pyrolyseöl insbesondere wegen des hohen Sauerstoffgehalts thermisch nicht stabil ist.

Da das Zwischenziel der geforderten Produktausbeute nicht erreicht wurde, wurde das Projekt nach den Vorversuchen abgebrochen.

# Abstract

## **Title: Direct catalytic liquefaction of biomass**

Prior to the present project, preliminary tests on the direct catalytic liquefaction of biomass in a single-step reactor have been performed in a batch-wise operated test bench enabling promising, but uncertain results with respect to the potential yield of liquid fuel. The target of the present project was to validate the high yield of liquid fuels by a revised concept combining the characteristics of ablative and fast pyrolysis, a catalytic cracking of heavy tars in a secondary reactor, and a subsequent direct distillation of the high molecular product gas. For this purpose, the test-bench plant was extended to a continuously operated plant for a fuel throughput of 20 to 100 kg per hour with the target to confirm the capability of a direct conversion of biomass into a liquid fuel with similar fuel properties as Diesel and with high energetic yield, i.e. certainly > 50% with a target of > 60%.

The operation parameters such as temperatures and mass flows were measured to derive experimental data of the product yield and to calculate the mass and energy balances during stationary operation. During several test runs, the plant was operated with dry saw dust at a typical pyrolysis temperature of app. 480°C without addition of catalyst to the secondary reactor. Further, the gaseous products such (CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) were continuously analysed during the tests. The liquid products, i.e., product fractions with boiling temperatures corresponding to gasoline and Diesel, were planned to be investigated by chemical analyses in order to check their suitability as transportation fuel with respect to fuel specification EN 590. During the test runs, the fuel throughput was lower than expected and a stationary operation was enabled during few hours, i.e. up to maximum 8 h, only which did not enable an final assessment during real steady-state operation. Consequently, the measurement of mass flows and results on mass balance and energy balance exhibit high uncertainties. However, the evaluation of the results show, that the target yield of liquid fuel with similar boiling point as Diesel was not achieved and estimated to be app. 20% based on energy input only, while roughly 60% of the energy content was found in the highly volatile pyrolysis gas and the rest in the pyrolysis coke.

It is assumed, that neither the needs for fast pyrolysis with high convective heat transfer in the bed nor the conditions for efficient ablative pyrolysis can be achieved in the presented concept of pyrolysis, thus resulting in an insufficient heating rate leading to a conversion to highly volatile gases instead of high molecular condensable organic compounds. The conversion to light gases may be further promoted by catalytic cracking on solid coke available in the reactor and on the filter for coke removal. Furthermore, the principle of subsequent direct distillation may be responsible for a further conversion into gaseous products, since pyrolysis oil is thermally instable mainly due to its high oxygen content.

Since the target yield of liquid product set as a milestone was not achieved by the investigated process, the project was not continued.

**Keywords:** Pyrolysis, ablative pyrolysis, flash pyrolysis, catalytic liquefaction.

# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangslage und Motivation

Holz und andere Biomasse weist ein grosses Potenzial als Energieträger auf, das nicht ausgeschöpft ist und in Zukunft zur Substitution nicht erneuerbarer Energieträger genutzt werden kann. Der Einsatz von Holz und Biomasse bietet sich einerseits im Wärme- und Stromsektor an. Entsprechende Verfahren können teilweise hohe Wirkungsgrade erreichen, sie führen jedoch in kleinen und mittleren Anlagen oft zu erhöhten Schadstoffemissionen an Feinstaub und Stickoxiden. Zudem besteht auch ein grosses Interesse an der Produktion von Treibstoffen aus Biomasse zur Anwendung erneuerbarer Energieträger im Verkehr. Für die Treibstoffherzeugung aus Holz und holzähnlicher Biomasse werden vor allem folgende zwei Umwandlungsverfahren untersucht:

- Zum Einen wird als initialer Umwandschritt die Vergasung von Holz zu einem Produktgas propagiert, welches zum Beispiel als Ausgangsstoff zur Fischer-Tropsch-Synthese von Diesel dient, der auch als Sun-Diesel oder BtL (Biomass to Liquid) bezeichnet wird. Dieser Ansatz wird beispielsweise von Shell, Daimler-Chrysler und VW mit der Firma CHOREN nach dem Carbo-V-Verfahren verfolgt. Das Produktgas der Holzvergasung kann aber auch zur Synthese anderer Treibstoffe wie Methanol, Methan, Wasserstoff oder Benzin verwendet werden. Daneben wird die katalytische Umwandlung des Produktgases zu Methan im Projekt EcoGas des PSI verfolgt. Institutionen aus dem EU-Raum zielen dagegen die Herstellung von Flüssigtreibstoffen an, da diese eine höhere Energiedichte als Methan aufweisen und in das bestehende Versorgungsnetz für Fahrzeuge integriert werden können.
- Zum Andern besteht ein Interesse an der Pyrolyse von Holz zu einem Pyrolyseöl, welches nach einer mehr oder weniger aufwändigen Reinigung und Aufbereitung als Treibstoff für Verbrennungsmotoren oder Gasturbinen dient. Um eine hohe Ausbeute an Flüssigtreibstoff zu erzielen, ist dabei eine sehr rasche Erhitzung der Biomasse erforderlich. Die Umwandlung von Holz bei sehr hohen Aufheizraten wird als schnelle Pyrolyse oder Flash-Pyrolyse bezeichnet.

Die Verfahren zur Treibstoffherstellung über die schnelle Pyrolyse sowie über die Vergasung und anschliessende Synthese weisen zwei wesentliche Nachteile auf:

- Beide Verfahren umfassen mehrstufige, aufwändige Prozesse. Nach dem thermischen Umwandlungsprozess ist bei der Vergasung eine Synthese notwendig, während die Pyrolyseölherstellung eine Aufarbeitung des instabilen und chemisch aggressiven Pyrolyseöls zu einem lagerfähigen Flüssigtreibstoff erfordert. Aus diesem Grund lassen sich beide Verfahren nur grosstechnisch realisieren, wobei in der Regel Anlagen mit weit mehr als 100'000 Jahrestonnen Durchsatz vorausgesetzt werden. Experten aus dem Treibstoffbereich gehen zum Teil gar von Anlagegrössen mit mindestens 1 Million Jahrestonnen Durchsatz aus, was auch den Verflüssigungsanlagen für Kohle entspricht (z.B. [Boerigter 2005]). Selbst Grossanlagen weisen noch hohe spezifische Investitionskosten auf, so dass ein wirtschaftlicher Betrieb bis anhin kaum ohne Subventionen möglich ist.
- Zum Andern – und teilweise als Folge der Mehrstufigkeit – erreichen beide Verfahren nur relative bescheidene Umwandlungswirkungsgrade vom Holz zum Treibstoff von rund 45% bis 55%. (Die

Pyrolyseöl-Ausbeute erreicht rund 60% bezogen auf den Heizwert, ist aber noch mit einem Aufwand für die Aufbereitung zu einem technischen Treibstoff verbunden. Durch Vergasung kann ein Wirkungsgrad von rund 75% zu Gas erreicht werden, für die anschliessende Aufbereitung zu einem Treibstoff ist aber noch mit einem Wirkungsgrad von rund 65% bis 75% zu rechnen.)

Als Sonderverfahren der Pyrolyse kommt auch die katalytisch unterstützte Pyrolyse in Frage, welche in vorgängigen Untersuchungen und im vorliegenden Projekt als katalytische Direkt-Verflüssigung (KDV) bezeichnet wird. Für das KDV-Verfahren wurden beim Projektstart im Vergleich zu Vergasungs- und schnellen Pyrolyseverfahren wesentliche Vorteile erwartet. Aus Vorversuche wurde erwartet, dass durch katalytisches cracken direkt ein Produktöl hergestellt werden kann, welches ähnliche Eigenschaften wie Diesel aufweist, das ohne aufwändige Aufbereitung als Dieseleratz verwendet werden kann. Diese Erwartungen basierten einerseits auf publizierten Grundlagenuntersuchungen an einer Laboranlage an der Hochschule für angewandte Wissenschaften Hamburg gemäss Tabelle 1.1. Im Weiteren liessen Vorversuche an einer diskontinuierlich betriebenen Anlage der Firma Müller Konstruktionen AG in Flaach ähnliche Resultate erwarten.

Tabelle 1.1 Vergleich von Wirkungsgrad und Wirtschaftlichkeit verschiedener Techniken zur Herstellung von Treibstoff aus Biomasse nach [Willner 2005] basierend auf [Willner 1993], [Willner & Brunner 1994]. und [Willner et al. 2004].

Prozess	Wirkungsgrad [%]	Ausbeute [l ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Heizwert [MJ kg <sup>-1</sup> ]	Dichte [kg l <sup>-1</sup> ]	Ausbeute [t ha <sup>-1</sup> a <sup>-1</sup> ]	Kosten [€ l <sup>-1</sup> ]	Kosten [€ l <sub>Diesel</sub> <sup>-1</sup> ]
Methanol	40–55	5 000	21,1	0,8	2,0	0,36	0,77
Ethanol	33–50	4 200	27,7	0,8	2,2	0,44	0,72
RME	45–54	1 600	37	0,9	1,3	0,55	0,60
FT-Diesel	40–47	2 000	42,5	0,85	1,7	0,70	0,70
KDV-Diesel	70–75	9 000	32	0,85	5,9	0,30	0,40

Der ausgewiesenen Heizwert von 32 MJ/kg beträgt beinahe das Zweifache des üblicherweise von Pyrolyseöl in der Literatur angegebenen Wertes von 16 bis 19 MJ/kg. Im Weiteren wurde auch ein höherer Wirkungsgrad als üblicherweise ausgewiesen erwartet. Das KDV-Verfahren wäre damit nicht nur einfacher, sondern insbesondere auch für kleine und mittlere Anlagen geeignet und versprach deshalb einen wirtschaftlichen Betrieb für dezentrale Anlagen. Im vorliegenden Projekt sollten deshalb die erzielbaren Werte zu Wirkungsgrad, Ausbeute und Produktqualität an einer quasi-kontinuierlichen Technikumsanlage überprüft werden.

## 1.2 Zielsetzung

Im Forschungsprojekt sollte das in Vorversuchen chargenweise betriebene Verfahren der katalytischen Direkt-Verflüssigung (KDV) von Biomasse zu einer kontinuierlichen Versuchsanlage im Technikums-Massstab mit einem Durchsatz von 20 bis 100 kg pro Stunde erweitert und in mehreren Versuchsreihen ausgemessen werden. Anhand von Messungen sollten die wichtigsten Kenngrössen der Anlage bestimmt sowie die Produktströme zur Analyse erfasst werden. Damit sollte eine Stoff- und Energiebilanz im stationären Zustand erstellt und der Umwandlungswirkungsgrad zu Treibstoff bestimmt sowie beurteilt werden, ob die in Labormessungen von [Willner & Brunner 1994] dokumentierte Ausbeute an Dieseltreibstoff in einer Technikumsanlage erreicht werden kann. Bei erfolgreichem Be-

trieb sollten die Zusammensetzung der Produkte sowie die Eignung des Hauptprodukts als Dieseltreibstoff nach EN 590 bestimmt werden.

Als Ausgangsstoff sollten verschiedene Biomassen, vorab Holz, versuchsweise weitere wie Stroh, Gras, Cellulose oder Zucker, untersucht und die Produkte im Hinblick auf ihre Eignung als Diesel und Benzin bewertet. Im Weiteren sollten die festen Rückstände und das anfallende Kondensat bestimmt und ihre Eignung als Brennstoff (fester Rückstand) bzw. ihre Möglichkeit zur Aufbereitung (Abwasser) beurteilt werden. Bei erfolgreichem Betrieb war in der Folge eine KDV-Anlage in Marthalen geplant, welche unter wirtschaftlichen Bedingungen Bio-Diesel aus Holz produzieren sollte. Für den erzeugten Dieseltreibstoff wurde dabei eine Qualität angestrebt, die direkt in den bestehenden Infrastrukturen der Firma AGROLA, die das Projekt mitfinanziert, vermarktet werden kann. Dazu wurde folgendes Vorgehen geplant:

- Aufbau einer quasi-kontinuierlichen Versuchsanlage zur direkten katalytischen Verflüssigung von Biomasse (Holz, Stroh, Gras, Cellulose, Zucker) in einer kontinuierlich arbeitenden Crackanlage mit Hilfe von Katalysatoren durch Ergänzung der bestehenden Versuchsanlage mit einer nachgeschalteten Rektifikationskolonne.
- Inbetriebnahme und Betrieb der Versuchsanlage mit Beprobung der drei Produktfraktionen aufgeteilt in Hauptprodukt (Diesel-ähnlich), Sumpf (zur Rückführung in den Reaktor) und leichtflüchtige Fraktion (zur Abscheidung von Wasser und Verwertung des Gases).
- Bestimmung der Massen- und Energiebilanz im quasi-stationären Betrieb durch kontinuierliche oder periodische Erfassung der wichtigsten Betriebsparameter.
- Analyse und Bewertung des Hauptprodukts zur Eignung als Dieseltreibstoff und Benzin für Verbrennungsmotoren.
- Analyse und Bewertung des festen Austrags aus dem Prozess, welcher zur Hauptsache aus Kohlenstoff und teilweise aus Katalysator besteht, im Hinblick auf eine Eignung als Brennstoff für Holzfeuerungen oder zur weiteren Verwertung. Analyse und Bewertung des Kondensatstroms im Hinblick auf Menge und Aufbereitung zur Einleitung in einen Vorfluter.
- Bewertung des Verbrauchs an Katalysator.
- Bewertung des Verbrauchs an Grundöl zur Inbetriebnahme des Prozesses und Beurteilung der Frage, ob das Verfahren im stationären Zustand ohne Zugabe von Grundöl mit dem aus der Biomasse-Pyrolyse erzeugten Sumpf betrieben werden kann.
- Abklärung, mit welchen Massnahmen (z.B. durch Mischung des Biotreibstoffes mit fossilem Diesel oder Beimischung von Additiven) der Treibstoff die Norm EN 590 erfüllen kann.

In Ergänzung zur Versuchsdurchführung sollte eine kurze Literaturstudie zu ähnlichen Verfahren durchgeführt und die Grundlagen der Pyrolyseverfahren dokumentiert werden. Erfahrungen betreffend Energiebilanz, Betriebsverhalten und Katalysatormaterial sollten in der Folge für die Versuche berücksichtigt werden, sofern dadurch eine Optimierung des Anlagenbetriebs erwartet werden konnte. Im Weiteren sollten die wichtigsten Einflussgrößen identifiziert und soweit möglich in einzelnen Versuchen zur Bestimmung des Einflusses auf das Betriebsverhalten und die Produktqualität variiert werden.

# 2 Grundlagen der Pyrolyse

## 2.1 Begriffe

Die Pyrolyse bezeichnet streng genommen die rein thermische Zersetzung eines Feststoffs, einer Flüssigkeit oder einer Suspension (Slurry, Schlamm) durch Zufuhr von Wärme ohne externe Zufuhr eines Oxidationsmittels, also bei Luftüberschusszahl 0. Da Biobrennstoffe Sauerstoff enthalten (Holz enthält rund 44 Gew.-% Sauerstoff), umfasst die Pyrolyse dennoch auch Oxidationsreaktionen.

Die Wärmezufuhr kann bei der Pyrolyse durch Strahlung und/oder durch Wärmeübergang erfolgen. Eine Wärmeübertragung durch Strahlung findet zum Beispiel in einem Toaster statt, was zumindest auf der Oberfläche des Gutes beginnende Pyrolyse bewirkt. In technischen Festbett-Reaktoren zur Pyrolyse erfolgt dagegen meist eine indirekte Wärmeübertragung von einem heissen Gas über eine metallische Wand auf die zu pyrolysierende Biomasse, während vor allem in Wirbelschichtreaktoren auch eine konvektive Wärmeübertragung durch Anströmung der Brennstoffschüttung mit heissem, sauerstofffreiem Abgas zur Anwendung kommt.

Um die für die Pyrolyse erforderliche Temperaturen zu erzielen und die Umsatzraten zu erhöhen, werden technische Pyrolyseanlagen teilweise auch mit einer geringen Zufuhr von Oxidationsmittel (meist Luft) betrieben, die Luftüberschusszahl ist in solchen Fällen also geringfügig grösser als 0 (sicher kleiner als 0,2, da ein Luftüberschuss von 0,3 bereits einer idealen Stöchiometrie für die Vergasung entspricht). Ein Pyrolyse-Betrieb gänzlich ohne Luft erfordert zudem eine Inertisierung der Brennstoffzuführung mit Stickstoff, was nicht in allen Fällen zur Anwendung kommt. Mit zunehmender Sauerstoffzufuhr in den Reaktor erfolgt allerdings eine partielle Oxidation der Pyrolyseprodukte und tendenziell eine Zunahme der nicht nutzbaren Gasphase.

Der Begriff der Pyrolyse wird im Folgenden zur Bezeichnung des technischen Verfahrens zur Umwandlung der Biomasse verwendet (wobei auch geringe Mengen an Sauerstoff zugeführt werden können), während der eigentliche Prozess der thermochemischen Umwandlung ohne Sauerstoffzufuhr als thermische oder auch als pyrolytische Zersetzung bezeichnet wird.

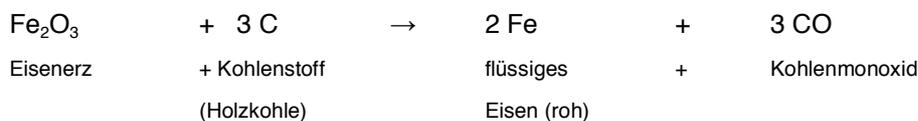
## 2.2 Grundlagen

Bei der technischen Pyrolyse von Biomasse entstehen als erwünschtes Produkt flüchtige kondensierbare Verbindungen (Teere), welche bei Abkühlung auf Raumtemperatur als Pyrolyseöl anfallen. Zur energetischen Nutzung ist eine maximale Ausbeute an Pyrolyseöl erwünscht. Als Bezugsgrösse zur Verfahrensbewertung sollte als Basis dabei der Energieinhalt der Produkte verwendet werden. Da bei Messungen allerdings die Massenanteile ermittelt werden, wird die Ausbeute meist als Gewichtsanteil angegeben. Eine sinnvolle Bewertung setzt deshalb voraus, dass zusätzlich der Heizwert der verschiedenen Fraktionen bekannt ist oder bestimmt wird.

Nebst kondensierbarem Pyrolyseöl werden gasförmige Verbindungen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  und mit steigender Sauerstoffzufuhr zunehmend auch heizwertloses  $\text{CO}_2$  gebildet. Im Weiteren entsteht fester Kohlenstoff (Pyrolysekoks oder Holzkohle) sowie Wasserdampf, welcher in der Gasfraktion anfällt. Der Wasserdampfanteil steigt tendenziell mit zunehmendem Wassergehalt des Brennstoffs, weshalb für die Pyrolyse in der Regel nur technisch getrocknete Biomasse mit Wassergehalten unter 10 Gew.-% zum Einsatz kommt. Die gasförmigen Verbindungen werden oft zur Beheizung des Pyrolysereaktors genutzt, wobei das Gasgemisch in einem für Schwachgas mit geringem Heizwert ausgelegten

Brenner genutzt werden kann. In Frage kommt auch eine Aufbereitung des Gases zur Verwertung in einem Verbrennungsmotor zur Wärmekraftkopplung.

Für die Verwendung des festen Kohlenstoffs bietet sich grundsätzlich ebenfalls eine thermische Verwertung an, wobei der Koks im Gegensatz zum Gas einfach lagerbar ist, die rein thermische Nutzung aber nur eine bescheidene Wertschöpfung ergibt. Daneben kommt auch eine Verwendung als Holzkohle (als Reduktionsmittel oder als Grillkohle) oder gar als hochwertiges Adsorptionsmittel (Aktivkohle) in Frage. Diese Anwendungen ermöglichen eine höhere Wertschöpfung, setzen jedoch eine höhere Produktqualität und eine zusätzliche Aufbereitung voraus. Der Einsatz als Reduktionsmittel dient zur Metallherstellung. Metalle, insbesondere Eisen, aber auch Blei, Kupfer und Silber liegen in der Natur in oxidischer Form vor, aus der das reine Metall mit Hilfe von Kohlenstoff als Reduktionsmittel im Hochofenprozess erschmolzen wird. Für Eisen erfolgt dies zum Beispiel gemäss der Reaktion:



Für diese Anwendung gab es jahrtausendlang nur Holzkohle, die von Köhlern produziert wurde. Seit dem 18. Jahrhundert konnte die Verwendung von Steinkohlenkoks entwickelt werden, welcher heute in riesigen Mengen als Reduktionsmittel zur Verfügung steht. In der post-fossilen Zeitperiode wird Biomasse jedoch als einziger erneuerbar verfügbarer Kohlenstoffträger verfügbar sein und dazumal auch als Reduktionsmittel wieder an Bedeutung gewinnen. Sofern die Holzvergasung und/oder die Holzpyrolyse im grossen Massstab eingesetzt wird, wäre jedoch auch bereits in den kommenden Jahrzehnten eine Verwendung des Kokes als Reduktionsmittel zur Substitution fossiler Koke denkbar.

Im Weiteren bestehen auch Ideen, Holzkohle als Zuschlagsstoff für Böden zu verwenden, da dies deren Fruchtbarkeit deutlich erhöhen kann und da so deponierter Kohlenstoff zumindest in begrenztem Mass gleichzeitig als CO<sub>2</sub>-Senke wirkt. Der Ansatz zu dieser Anwendung stammt aus Untersuchungen im Regenwald des Amazonas-Gebiets, wo unter dem Begriff „Terra preta“ (dunkle Erde) mit vor über 2000 Jahren mit Holzkohle zugesetzte Böden gefunden wurden, welche hohe Erträge im Regenwaldgebiet ermöglichten und dadurch wahrscheinlich auch eine fortschreitende Abholzung verhinderten [Mann 2002]. Die mit Holzkohle versetzten Schichten weisen dabei typische Schichthöhen zwischen 40 cm und 2 m auf. Die Untersuchungen zeigen, dass die Holzkohle eine rasche Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs verhindert und durch über Jahrhunderte anhaltende, sehr langsame partielle Oxidation Nährstoffe binden und für die Pflanzen verfügbar machen kann. In entsprechenden Böden sind deshalb die Gehalte an pflanzenverfügbaren Stoffen wie P, Ca, S und N höher als in unbehandelten Böden und der Nachweis der bis zu über 2000 Jahre alten in den Böden weitgehend unoxidiert erhaltenen Holzkohle zeigt, dass die Holzkohle über lange Zeit als Kohlenstoffsenke wirkt.

Eine Sonderanwendung der Pyrolyse ist die Herstellung von Pyrolyseöl oder -teer als Aromastoff. Dieser wird auch als Flüssigrauch (liquid smoke) bezeichnet und dient in der Lebensmittelindustrie als Geschmacksstoff zur Imitation des Grillgeschmacks. Da Flüssigrauch sehr geschmacksintensiv ist, werden nur geringe Mengen benötigt, es wird jedoch eine um Grössenordnungen höhere Wert-

schöpfung als bei der Gewinnung von Energieträgern erzielt. Wegen der geringen erforderlichen Mengen ist dies ein Nischenmarkt für einige wenige grosstechnische Anlagen.

Der Reaktionsablauf der Pyrolyse kann zum Beispiel gemäss Bild 2.1 beschrieben werden.

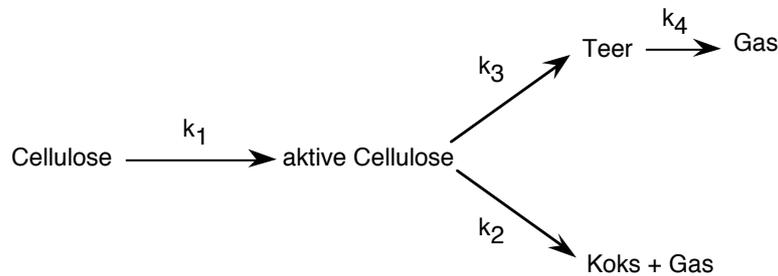


Bild 2.1 Reaktionsschema der Pyrolyse. Die Reaktionen  $k_1$  bis  $k_3$  werden als Broido-Shafizadeh-Modell bezeichnet. Die Einführung der „aktiven Cellulose“ ist umstritten und für den Reaktionsablauf nicht unbedingt erforderlich, weshalb im Folgenden das Schema ohne diese Zwischenstufe verwendet wird. Dagegen wird im Folgenden mit drei parallelen Reaktionen die Bildung von Koks und Gas separat betrachtet.

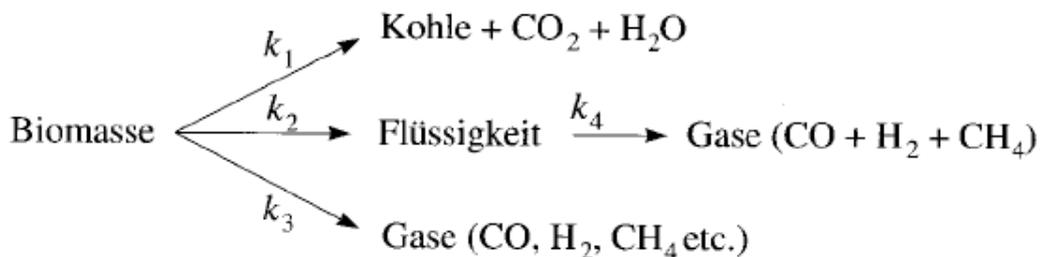


Bild 2.2 Reaktionsschema der Pyrolyse nach Oasma in [Meier 2001] mit drei parallelen Startreaktionen. Für die Aktivierungsenergien gilt:  $E_1 < E_2 < E_3$ . Die Reaktion  $k_1$  ist somit bei tiefer Temperatur entscheidend, während bei sehr hohen Temperaturen  $k_3$  überwiegt. Die bei der Pyrolyse angestrebte Ausbeute an Flüssigkeit durch Reaktion  $k_2$  wird demnach in einem mittleren Temperaturbereich maximal. Die Reaktion  $k_4$  ist bei Temperaturen  $< 650^\circ\text{C}$  sehr langsam. Somit gilt:  
 $k_1$ : Langsame Pyrolyse wie bei der Köhlerei führt zu Holzkohle.  
 $k_2$ : Schnelle Pyrolyse bei erhöhter Temperatur ermöglicht maximale Ausbeute an Pyrolyseöl, die Folgereaktion 4 muss aber durch sofortiges Entfernen der Produkte aus dem Reaktor und der sofortigen Abkühlung und Kondensation verhindert werden. Die kondensierbaren Stoffe sollten auch nicht in Kontakt mit Kohle (Koks) verbleiben, da das Cracken hochmolekularer Verbindungen zu gasförmigen Stoffen nach Reaktion  $k_4$  durch Koks katalysiert wird.  
 $k_3$ : Die Zersetzung bei sehr hoher Temperatur führt direkt zu Gasen, was bei der Pyrolyse unerwünscht ist.

Die Hauptbestandteile von Holz sind die hochmolekularen Verbindungen Zellulose, Hemizellulose und Lignin. Während Zellulose einen linearen Molekülaufbau aufweist, ist Lignin als amorphe und räumlich vernetzte Struktur hauptverantwortlich für das Gerüst der nach der Vergasung zurückbleibenden Holzkohle. Die Hemizellulose ist teilvernetzt. Natürliche Zellulose ist polydispers, das heisst aus Zelluloseketten mit verschiedenem Polymerisationsgrad aufgebaut. Der Polymerisationsgrad von Holz-Zellulose beträgt um 1000 bis 5000, für Baumwolle und Chinaschilf gar zwischen 5000 und 10 000. Für die Zersetzung wird die Biomasse unter Vernachlässigung der Spurenelemente beschrieben als:



Für Holz und in der Grössenordnung auch für die meisten anderen Biomassen gilt im Mittel folgende Zusammensetzung:

$$x : y : z = 1 : 1,44 : 0,66$$

oder für das Molverhältnis somit:  $CH_{1,44}O_{0,66}$

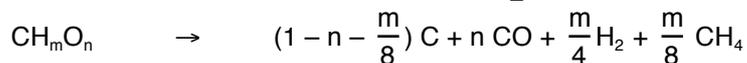
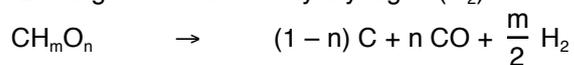
Die Bildung von Teer während der Pyrolyse ( $k_3$ ) kann somit vereinfacht wie folgt angegeben werden:



wobei  $x : y : z = 1 : 1,44 : 0,66$

und  $x^* < x, y^* < y, z^* < z$

Die Bildung von Koks und Pyrolysegas ( $k_2$ ) kann vereinfacht wie folgt angegeben werden:



Aus den primären Pyrolyseprodukten können in Sekundärreaktionen Folgeprodukte gebildet werden. Im Modell nach Bild 2.1 ist die sekundäre Umsetzung von Teer zu Gas angegeben. Daneben können jedoch auch Kokse und Gase in Sekundärreaktionen weiter reagieren.

Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte ist abhängig von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur, der Aufheizrate und der Verweilzeit. Tiefe Temperaturen und hohe Aufheizraten begünstigen die Ausbeute an Pyrolyseöl, während bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten die Gasausbeute zunimmt (Bild 2.8).

Nebst den geschilderten Hauptreaktionen der Pyrolyse können grundsätzlich zwei weitere Reaktionsmechanismen zu unerwünschten Nebenprodukten und einer Reduktion der Ölausbeute führen:

- Die Bildung von Russ aus Kohlenwasserstoffen
- Die Bildung von Koks und Kohlendioxid aus Kohlenmonoxid (also der Rückreaktion der Boudouard-Reaktion).

Beide Mechanismen sind üblicherweise vor allem bei thermischen Prozessen mit partieller Sauerstoffzuhr von Bedeutung, also der Vergasung oder der Verbrennung unter lokalem Sauerstoffmangel. Unter gewissen Umständen können diese Reaktionen somit auch bei der Pyrolyse stattfinden. Allerdings ist aufgrund der bei der Flash-Pyrolyse üblichen Bedingungen davon auszugehen, dass die Russbildung in der Regel kaum relevant ist. Die Bedingungen entsprechen nicht den üblichen Russbildungsbedingungen. So ist kein Sauerstoff anwesend, welcher zu einem Kettenabbau zu Ethin führt und die Temperaturen sind für die Synthesereaktionen tendenziell zu tief, da erst über 800°C hohe Konzentrationen an Russ gebildet werden. Die Umkehrung der Boudouard-Reaktion. Dagegen ist denkbar, dass bei langer Aufenthaltszeit von Kohlenmonoxid im Reaktor eine Bildung von Koks und Kohlendioxid erfolgen kann. Nachfolgend werden die zwei Mechanismen kurz beschrieben.

**Russbildung.** Bei hohen Temperaturen ist unter pyrolytischen Bedingungen, also unter Sauerstoffabschluss, eine Agglomeration von gasförmigen organischen Verbindungen zu Russ möglich. Als Verbrennungszwischenprodukt zum Beispiel von Diesel oder von Benzol entstehen nebst Kohlendioxid, Wasser und Kohlenmonoxid auch Ethin ( $C_2H_2$ , also ein Molekül mit Dreifachbindung, früher Acetylen genannt, entsteht durch Kettenspaltung und H-Entzug bei Anwesenheit von  $O_2$  oder OH) und reaktiven Zwischenprodukten, die mit dem Brennstoff weiter reagieren können. Dadurch kommt es zum Aufbau grösserer Moleküle, darunter auch von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK). Durch Reaktion der polyaromatischen Kohlenwasserstoffe untereinander und durch Anlagerung kleinerer Moleküle können sich dreidimensionale Strukturen aufbauen (Bild 2.3). So entstehen kleine Partikel, die mit dem menschlichen Auge noch nicht wahrnehmbar sind. Erst durch das Zusammenklumpen dieser kleinen Partikel und weitere Wachstumsprozesse bilden sich die sichtbaren Russpartikel. Aufgrund der vergleichsweise tiefen Temperaturen ist die Russbildung in technischen Pyrolyseanlagen in der Regel allerdings kaum von Bedeutung, da vor allem oberhalb von  $800^\circ C$  zum Beispiel aus Benzol relevante Russbildung beobachtet werden kann (Bild 2.4).

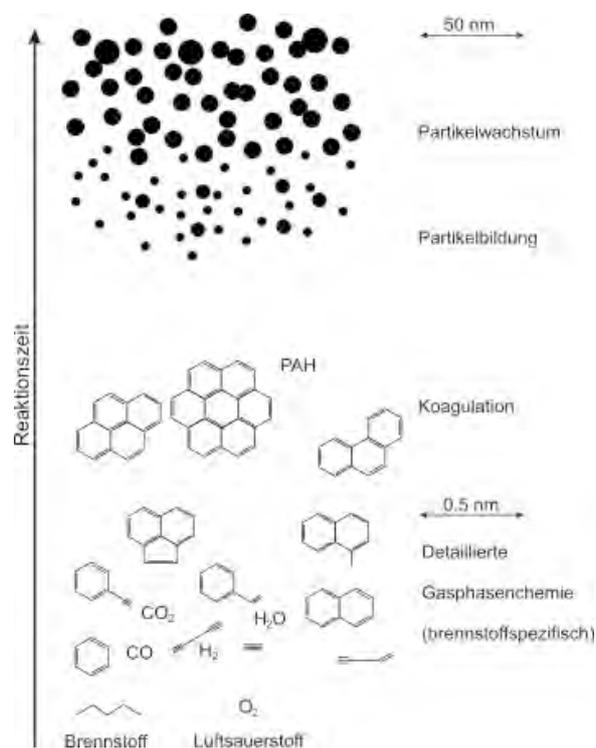
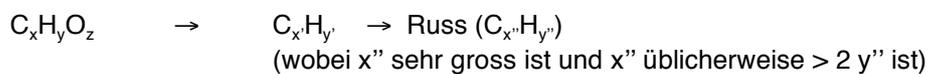


Bild 2.3 Reaktionsschema der Russbildung nach [Bockhorn 1994].

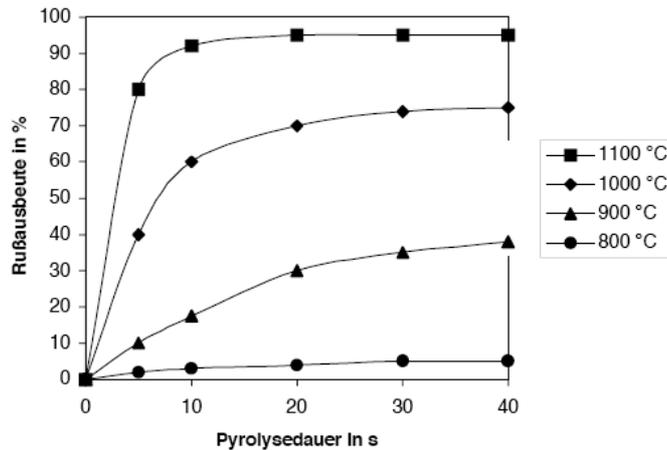


Bild 2.4 Rußausbeute bei der Pyrolyse von Benzol in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit. [Kinoshita et al. 1992].

**Koksbildung nach Boudouard.** Die Boudouard-Reaktion beschreibt die Gleichgewichtsreaktion der Bildung von Kohlenmonoxid aus glühendem Kohlenstoff und Kohlendioxid. Hohe Temperaturen verschieben das Gleichgewicht aufgrund der endothermen Reaktion auf die Produktseite (CO), eine Erhöhung des Drucks verschiebt es auf die Seite der Edukte, da die Anzahl der gasförmigen Moleküle dadurch abnimmt (Prinzip von Le Chatelier und Braun):



Die Reaktion wurde lange Zeit zur Erzeugung von Generatorgas (Stadtgas) aus Kohle genutzt. Die Boudouard-Reaktion ist stark endotherm. Bei Temperaturen über 900°C liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite des Kohlenmonoxids, bei Temperaturen unter 400°C jedoch auf der Seite des Kohlenstoffs. Bei typischen Temperaturen in Pyrolyseanlagen von 500°C bis 600°C ist somit die Bildung von Koks aus dem in der Gasphase enthaltenen Kohlenmonoxid möglich. Dies kann zu Koksablagerungen führen und im Fall von Katalysatoren deren Oberfläche verstopfen. Bei der Methanolsynthese wird deshalb Wasserstoff im Überschuss zugeführt, um Koksablagerungen zu verhindern und es ist somit denkbar, dass die Boudouard-Reaktion auch in Pyrolyseanlagen für Koksbildung verantwortlich ist.

## 2.3 Einflussgrößen

Die Produktzusammensetzung bei der Pyrolyse hängt von zahlreichen Faktoren ab. Entscheidend sind vor allem folgende Betriebsparameter:

- Temperatur
- Aufheizrate (in K/s)
- Verweilzeit
- allfällige katalytische Effekte, meist heterogen an festen Oberflächen, sei es durch Zugabe von Katalysatormaterial, katalytische Oberflächen oder durch aus der Pyrolyse gebildetem Koks

sowie folgende Brennstoffparameter:

- Wassergehalt (für die schnelle Pyrolyse kommen nur trockene Ausgangsmaterialien zum Einsatz)
- Zusammensetzung (Zersetzungsverhalten, Aschegehalt usw.)
- Korngröße, welche bei gegebenen Reaktorbedingungen die effektive Aufheizrate bestimmt (für ausreichende Aufheizraten sind entweder sehr kleine Korngrößen oder ein hoher Anpressdruck zur Erzielung eines hohen lokalen Wärmeübergangs erforderlich).

Wie aus Bild 2.5 hervorgeht, setzt der thermische Abbau der Makromoleküle bei langsamer Erhitzung von Holz zwischen ab rund 250°C ein und ist bei 500°C bereits weitgehend abgeschlossen. Der Einfluss der Aufheizrate des Reaktors ist in Bild 2.6 dargestellt. Bei hoher Aufheizrate erhöht sich die für die Pyrolyse erforderliche Reaktortemperatur bei gegebener Korngröße um mehrere Hundert Kelvin, da der Wärmeübergang zur Erhitzung der Biomasse limitierend wird. Eine Erhöhung der effektiven Aufheizrate der zu pyrolysierenden Biomasse kann durch eine Zerkleinerung der Brennstoffpartikel oder aber durch Erhöhung des konvektiven Wärmeübergangs an der zu pyrolysierenden Fläche durch Erzeugung eines hohen Anpressdrucks zwischen dem Brennstoff und einer heißen Wand. Letzteres wird als ablative Pyrolyse oder Schmelzpyrolyse (Ablation beschreibt das Abtragen von Material durch Aufheizen durch Energiezufuhr) bezeichnet und ist vergleichbar mit dem durch Anpressdruck verstärkten Abschmelzen von Butter auf einer heißen Oberfläche. Allerdings sind die Oberflächentemperaturen bei der ablativen Pyrolyse dabei so hoch, dass durch das Abschmelzen eine direkte Umsetzung in die Dampfphase erfolgt und nur ein dünner Flüssigkeitsfilm auf der metallischen Oberfläche vorliegt. Für nicht-ablative Pyrolysereaktoren sind kleine Korngrößen von meist maximal einigen Millimetern notwendig, eine Verkleinerung auf weniger als 1 Millimeter oder gar nur 100 Mikrometer erlaubt jedoch eine weitere Erhöhung der effektiven Aufheizraten.

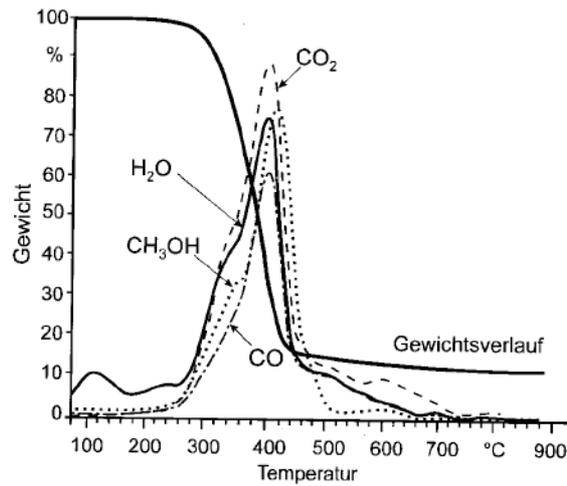
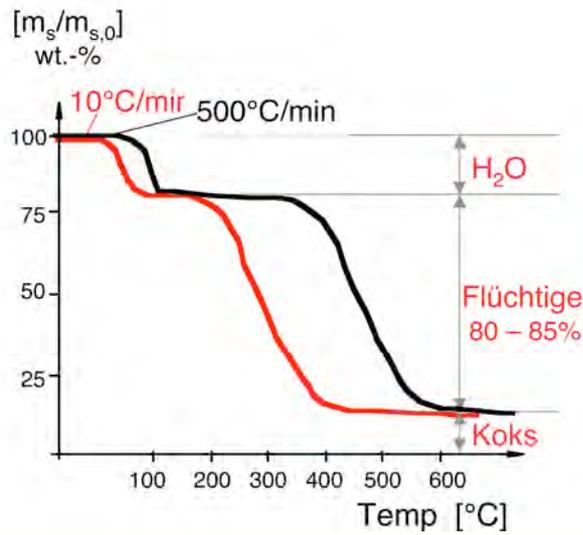


Bild 2.5 Abbau von Buchenholz unter Temperatureinwirkung unter Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte [Meier 2001].



TGA von Buchenholz in Luft  
 \*m<sub>0</sub> = 50 mg [eigene Messungen], \*\*m<sub>0</sub> = 5 mg [Skreiberg 1997]

Bild 2.6 Feststoffumwandlung von Biomasse in Funktion der Temperatur für verschiedene Aufheizraten des Reaktors nach [Nussbaumer 2003]. Bei langsamer Aufheizung erreicht das Feststoffpartikel annähernd die (auf der x-Achse angegebene) Reaktortemperatur, während bei hoher Aufheizrate des Reaktors der Wärmeübergang auf das Partikel und die Wärmeleitung im Partikel limitierend wirken, so dass die Temperatur im Partikelinnern tiefer ist als die Umgebungstemperatur. Die höhere gemessene Umwandlungstemperatur bei hoher Aufheizrate entspricht deshalb nicht der Feststofftemperatur. Bei der Oxidation der Vergasungsprodukte (85 Gew.-%) werden rund zwei Drittel der Energie, bei der Oxidation der Holzkohle (15 Gew.-%) rund ein Drittel der Energie freigesetzt.

Bild 2.7 zeigt die Ausbeute an Pyrolyseöl in Abhängigkeit der Reaktortemperatur, Bild 2.8 beschreibt die Umwandlung der Biomasse mit der resultierenden Ausbeute an Öl, Koks und Gas. Unter üblichen nicht katalytischen Bedingungen und begrenzten Verweilzeiten wird zwischen rund 450°C und 600°C eine maximale Ölausbeute erzielt (bei katalytischen Verfahren kann das Temperaturoptimum auf 300°C bis 400°C gesenkt werden). Bei tieferen Temperaturen erfolgt erst eine unvollständige Umwandlung der Biomasse, während bei höheren Temperaturen eine zunehmende Umwandlung zu Gasen erfolgt (direkte Umwandlung zu Gasen und Folgereaktion 4 gemäss Bild 2.1 oder Bild 2.2). Die maximale Produktausbeute wird meist mit rund 50 bis 60 Gew.-% angegeben, in einigen Fällen werden Ausbeuten von 60 bis 75 Gew.-% in Aussicht gestellt. Die Angaben beziehen sich dabei auf das trockene Ausgangsmaterial.

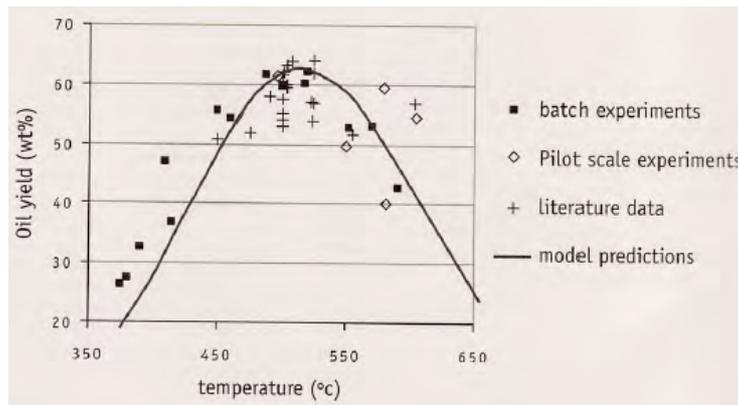


Bild 2.7 Ausbeute an Pyrolyseöl in Gewichstprozenten des Ausgangsmaterials in Abhängigkeit der Temperatur nach [Van de Velden & Baeyens 2006].

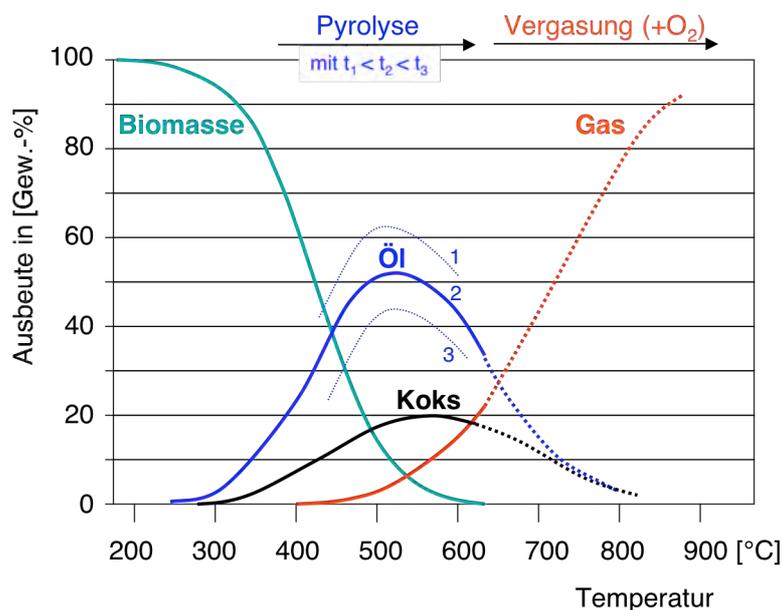


Bild 2.8 Verteilung der Produkte aufgeteilt nach Biomasse, Pyrolyseöl, Koks und Gas in Gewichtsanteilen der trockenen Ausgangssubstanz in Abhängigkeit der Temperatur. Als Parameter ist die Aufheizzeit  $t$  angegeben, welche umgekehrt proportional zur Aufheizrate ist. Daten für Pyrolyse nach [Van de Velden & Baeyens 2006], bei Temperaturen über 650°C und unter Zufuhr von Sauerstoff erfolgt die Vergasung (gestrichelt). Die maximalen Produktausbeuten und die Temperaturoptima sind abhängig von der Aufheizrate, dem Wassergehalt, der Brennstoffzusammensetzung und weiteren Parametern. Für Pyrolyseöle wird meist eine maximale Produktausbeute zwischen 50% und 65% angegeben.

## 2.4 Reaktionsablauf

Der initiale Reaktionsablauf umfasst drei parallele Reaktionen gemäss Bild 2.2 mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$ . Die Aktivierungsenergien dieser Reaktionen steigen in der Reihenfolge von  $E_1$  bis  $E_3$ , das heisst  $E_1 < E_2 < E_3$ . Entsprechend können folgende Temperaturbereiche unterschieden werden, anhand derer auch die zwei Arten der technischen Verfahren, nämlich der **langsamen** und der **schnellen Pyrolyse (auch Flash-Pyrolyse)** zugeordnet werden:

- Bei **tiefen Temperaturen** oder bei geringen Aufheizraten dominiert die **Reaktion  $k_1$** . Dies entspricht der **langsamen Pyrolyse**, bei der vor allem Holzkohle, Kohlendioxid und Wasser entsteht. Sofern diese Reaktion als technischer Prozess umgesetzt wird, wird das Verfahren als Karbonisierung oder Verkohlung (im Gegensatz zur Inkohlung, welche den natürlichen Prozess der Entstehung von Kohle beschreibt) bezeichnet. Eine vorwiegend langsame pyrolytische Zersetzung resultiert auch bei hohen Temperaturen des Reaktors oder der Wärmequelle, sofern die effektive Aufheizrate des Pyrolysegutes durch den Wärmetransport limitiert wird, welcher faktisch zu einer langsamen Pyrolyse des sich erwärmenden Gutes führt. So entsprechen etwa die Bedingungen in einem Toaster einer langsamen Pyrolyse, bei der bei langer Reaktionszeit praktisch reine, schwarze Kohle übrig bleibt und aus dem Gut vorwiegend noch Wasserdampf entweicht. Daneben wird auch bei der Holzverkohlung eine langsame Pyrolyse unter weitgehendem Sauerstoffabschluss durchgeführt und so eine Produktausbeute an Holzkohle von 25 bis 35 Gew.-% oder bis über 50% bezogen auf den Energieinhalt erzielt wird, während der restliche Heizwert im Falle des Köhlers durch Dissipation und im entweichenden Gas enthaltenen Heizwert von Kohlenmonoxid und organischen Verbindungen verloren geht. Der im Köhlerprozess oder in speziellen Teeröfen anfallende Holzteer diente früher als Wagenschmiere sowie als Konservierungsmittel für Holz, Seile, Textilien usw., während Holzpech als Klebstoff Verwendung fand. Holzteer diente auch zur Behandlung von Hautkrankheiten und wird heute noch in Shampoo mit Holzteer als Antiseptikum eingesetzt, wobei allerdings die Inhaltsstoffe aufgrund ihrer Karzinogenität nicht unbedenklich sind.
- Bei **mittleren Temperaturen** während der Pyrolyse überwiegt **Reaktion  $k_2$** , die hauptsächlich zur Bildung flüssiger Produkte führt. Dies ist der Bereich der **schnellen oder der Flash-Pyrolyse**. Technische Anlagen für flüssige Energieträger oder Chemierohstoffe werden in diesem Bereich betrieben. Durch anschliessende Crack-Reaktionen der kondensierbaren Stoffe nach Reaktion  $k_4$  können nach der Initialreaktion vermehrt gasförmige Verbindungen wie  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  und  $\text{CH}_4$  entstehen. Um dies und die damit verbundene Reduktion der Ausbeute an Pyrolyseöl zu verhindern, ist eine umgehende Entfernung und Abkühlung der Gase aus der Pyrolysezone erforderlich. Die schlagartige Abkühlung in einem Kondensator ermöglicht dabei die Auftrennung zwischen kondensierbarem und leichtflüchtigen Stoffen. Die bei der Pyrolyse unerwünschte Crackreaktion  $k_4$  von hochmolekularen zu leichtflüchtigen Verbindungen wird durch Koks katalysiert. Um dies zu verhindern, ist auch ein rascher Austrag des Koks aus der Pyrolysezone notwendig. Eine schnelle Pyrolyse kann trotz ausreichend hoher Reaktortemperaturen verhindert werden, wenn die effektiven Aufheizraten der Biomasse gering sind und die pyrolytische Zersetzung somit bereits vor Erreichen der Gleichgewichtstemperatur im Reaktor abläuft.

- Bei **hohen Temperaturen** erfolgt eine direkte Umsetzung zu Gasen nach **Reaktion  $k_3$** . Die Biomasse wird also vorwiegend in leichtflüchtige Gase umgewandelt, was im Falle der Ölgewinnung unerwünscht ist. Wenn die Reaktion  $k_3$  technisch umgesetzt und dazu Sauerstoff zugeführt wird, wird das Verfahren als **Vergasung** bezeichnet. Im Falle der Vergasung zur Nutzung des Produktgases wird eine hohe Ausbeute an brennbaren Gasen angestrebt, weshalb Vergaser im Temperaturbereich deutlich über 700°C betrieben werden. Da die Teere bei der Holzvergasung meist unerwünscht ist, wird bei der Vergasung die Crackreaktion  $k_4$  durch lange Aufenthaltszeit bei hoher Temperatur im Reaktor begünstigt, was etwa bei Gleichstromvergasern der Fall ist. In Gleichstromvergasern werden die Gase zudem durch ein glühendes Glutbett geleitet, in welchem die Holzkohle die Teerumwandlung katalytisch unterstützt. Um diese bei der Pyrolyse unerwünschten Reaktionen zu vermeiden, ist ein sofortiges Entfernen der Gase aus der glühenden Zone und ein weiterer Kontakt mit dem Koks zu vermeiden.

Das Verhalten der drei Parallelreaktionen ist verantwortlich für die Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseölausbeute, welche oben beschrieben je nach Aufheizrate und Reaktionsbedingungen ein Maximum in einem Temperaturfenster zwischen 450°C und 600°C aufweist.

Anhand der beschriebenen Reaktionen könnte die Produktzusammensetzung im Grundsatz mittels der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen berechnet werden. Bis heute ist dies allerdings nicht mit befriedigender Zuverlässigkeit möglich, wofür vor allem folgende Effekte verantwortlich sind:

- Die flüchtigen, kondensierbaren Produkte sind sehr reaktiv (unter anderem, weil Biomasse und die daraus freigesetzten Verbindungen auch Sauerstoff enthalten) und sie können gemäss Reaktion  $k_4$  weiterreagieren, was durch Anwesenheit von Kohlenstoffpartikel noch verstärkt wird.
- Da Biomasse eine beschränkte thermische Leitfähigkeit aufweist, wird die reale Reaktionsrate durch die thermisch limitierte reale Aufheizrate der Biomassepartikel bestimmt.

Beide Phänomene können grundsätzlich ebenfalls rechnerisch beschrieben werden, bis heute ist jedoch keine exakte Vorhersage der Produktzusammensetzung möglich.

Aufgrund des limitierten Wärmeübergangs ergibt sich im Pyrolysegut ein zeitabhängiger Temperaturgradient. Das insgesamt resultierende Pyrolyseprodukt ergibt sich somit als Integral des zeitlichen Abbaus der Biomasse und der dabei bei unterschiedlichen Temperaturen verlaufenden Teilreaktionen  $k_1$  bis  $k_4$ .

Als technische Anwendung zur Pyrolyseölherstellung kommt einerseits die reine **Flash-Pyrolyse** in Frage. Andererseits kann die Pyrolyse auch durch Anwendung von Druck, den Einsatz von Katalysatoren, die Zugabe von Wasserstoff sowie Kombinationen dieser drei Parameter unterstützt werden. Verfahren unter Zugabe von Katalysatoren werden auch als **katalytische Verflüssigung** (bei 300°C bis 400°C) bzw. katalytische Druckverflüssigung bezeichnet, während die Umwandlung in einer Wasserstoffatmosphäre (bei rund 20 bis 80 bar Wasserstoffdruck) auch als **Direktverflüssigung** bezeichnet wird.

# 3 Pyrolyseverfahren

## 3.1 Verfahrenstechnik der schnellen Pyrolyse

Bei der schnellen Pyrolyse oder Flash-Pyrolyse wird eine Maximierung der Pyrolyseölausbeute angestrebt. Randbedingungen sind dabei [Meier 2001, Bridgwater 1999, Bridgwater et al. 1999, 2000, 2001]:

- Hohe Aufheizraten von über 1000 K/s für die zu pyrolysierenden Feststoffe. Mit steigender Aufheizrate nimmt die Pyrolyseölausbeute zu.
- Pyrolysetemperatur von über 450°C, eine maximale Ausbeute wird für Holz bei rund 500 – 520 °C erzielt.
- Kurze Aufenthaltsdauer der Pyrolyseprodukte in der heissen Reaktionszone, d.h. unter 1 s. Da die heissen Pyrolyseöldämpfe reaktiv sind und sekundäre Reaktionen zu Gasen eingehen, muss die Verweilzeit der Dämpfe bei hohen Temperaturen möglichst kurz sein.
- Rascher Abzug des Pyrolysegasgemisches aus der Pyrolysezone zur Abkühlung und Abtrennung der kondensierbaren Phase mittels Kondensation
- Rasches Entfernen und Abtrennen der Koksfraktion zur Verhinderung des katalytischen Crackens der hochmolekularen, kondensierbaren Pyrolyseprodukte. Die Koksabscheidung erfolgt meist in zwei nacheinandergeschalteten Zyklonen. Dieser kann allerdings einen Eintrag von feinem Koks in das Pyrolyseöl nicht verhindern, so dass Pyrolyseöl meist als zweiphasige Suspension (Schlamm, Slurry) anfällt. Der suspendierte Koks kann die Alterung und Instabilität des Öls erhöhen.
- Die Brennstofffeuchte sollte unter 10% atro betragen, da der Wasserdampf mit dem Pyrolyseöl auskondensiert. Selbst bei trockenem Brennstoff mit  $u < 10\%$  enthält das Pyrolyseöl mindestens 15 Gew.-% Wasser, welches den Heizwert und die Eigenschaften des Öls beeinflusst. Eine destillative Entfernung von Wasser aus dem Pyrolyseöl ist nicht möglich.
- Wegen des beschränkten Wärmeübergangs werden in der Regel Korngrößen unter 2 mm, maximal jedoch bis zu 6 mm [Solantausta et al. 1996] Korngrösse verlangt. Eine Ausnahme bilden mögliche ablative Verfahren für grössere Stückigkeiten.

Um diese Randbedingungen einzuhalten, sind Reaktoren erforderlich, die eine hohe Wärmeübertragungsleistung auf die Biomasse erzielen. Dazu kommen derzeit im Wesentlichen Wirbelschichtreaktoren, ablative Reaktoren und Vakuumverfahren zum Einsatz.

Eine Reduktion der Aufheizrate, bei gegebenem Reaktor zum Beispiel durch Verwendung von größerem Ausgangsmaterial, führt zu einer unerwünschten Erhöhung der Koksbildung, da die langsame Reaktion  $k_1$  an Bedeutung gewinnt.

Bild 3.1 zeigt eine Übersicht der wichtigsten Pyrolyseverfahren mit Wirbelschichtreaktoren sowie mit ablativen Prozessen. In Bild 3.2 sind die Reaktortypen aufgrund des Strömungsprinzips unterteilt und zusätzlich der Doppelschneckenreaktor aufgeführt. Die Verfahren werden nachfolgend separat beschrieben.

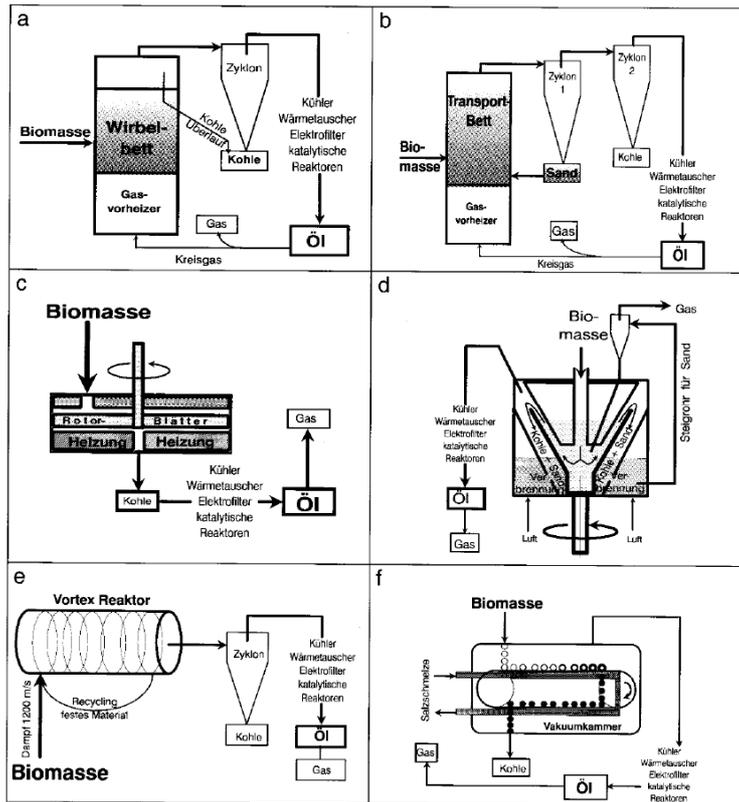


Bild 3.1 Reaktortypen für die Flash-Pyrolyse von Biomasse: a Reaktor mit stationärer Wirbelschicht, b Reaktor mit zirkulierender Wirbelschicht, c,d,e Reaktoren mit ablativer Wirkung, f Reaktor unter Vakuum [Meier 2001].

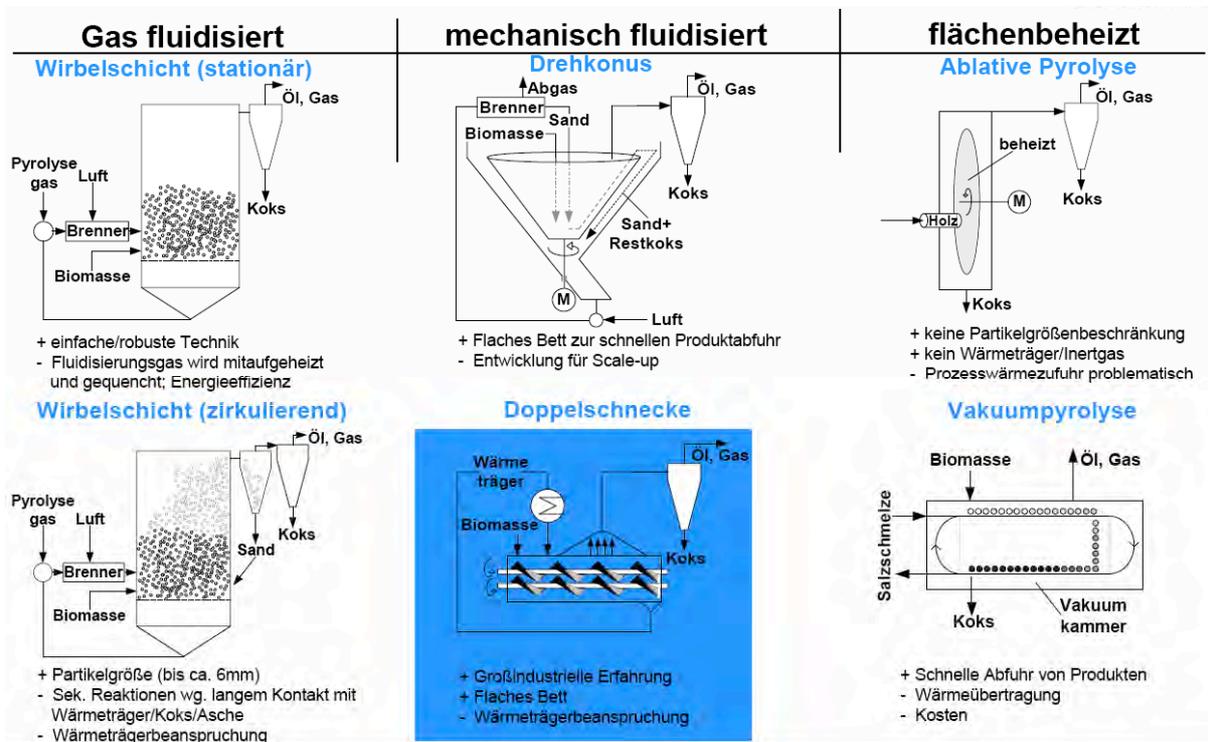


Bild 3.2 Unterteilung der Reaktortypen für die schnelle Pyrolyse mit Ergänzung des Doppelschneckenreaktors [Henrich et al. 2007].



Als das am weitesten entwickelte Verfahren zur Biomassepyrolyse gilt derzeit der RTP-Prozess von Ensyn Technology Inc., Canada (Bild 3.5). Das Verfahren umfasst zwei kommunizierende, zirkulierende Wirbelschichtreaktoren, nämlich einen für die Pyrolyse und einen für die Bereitstellung der für die Pyrolyse notwendigen Wärme durch Verbrennung von Pyrolysegas und -koks. Der Aufbau des RTP-Verfahrens ist damit analog zu dem in den späten 70er-Jahren entwickelten BCL-Verfahren. Das BCL-Verfahren wird jedoch als Vergasungsverfahren bezeichnet, da es die Maximierung der Gasausbeute zum Ziel hat. Beim RTP-Verfahren wird die getrocknete und gemahlene Biomasse über Schleusen und Schneckenförderer unter Inertgas in den Pyrolysereaktor eingebracht. Der Wirbelschichtreaktor wird bei rund 520 °C betrieben und die Aufheizrate für die Biomasse beträgt weniger als 1 Sekunde. Das erzeugte Pyrolysegas wird in einem Zyklon teilentstaubt und danach rasch abgekühlt. Die Quenchkühlung ist im Hinblick auf eine maximale Ölausbeute wichtig, da heisse Pyrolyseöldämpfe in Sekundärreaktionen Gas bilden. Das Pyrolyseöl wird in zwei in Serie betriebenen Kondensatoreinheiten kondensiert. Das Pyrolysegas wird als Brenngas in der separaten Verbrennungswirbelschicht verwendet und dient nach geeigneter Reinigung als Fluidisierungsmedium. Die im Zyklon des Pyrolysereaktors abgeschiedenen Koks-, Asche- und Sandpartikel werden teilweise in den Pyrolysereaktor zurückgeführt und teilweise in die Verbrennungswirbelschicht geleitet. Dort werden Sand und Asche auf rund 760 °C aufgeheizt und nach Abscheidung in einem Zyklon als Wärmeträgermedium in den Pyrolysereaktor geleitet.

In Italien war längere Zeit eine Demonstrationsanlage von RTP mit einem Durchsatz von 625 kg atro Brennstoff pro Stunde in Betrieb [Trebbi et al. 1997]. Die Anlage konnte Biomasse mit einem maximalen Durchmesser von 6 mm verarbeiten und weist folgende Kenndaten auf:

- Max. zulässige Holzfeuchte  $u$ : 8 Gew.-% (d.h.  $H_u = 16.9$  MJ/kg feucht; Anforderung Ensyn)
- 70 Gew.-% Ölausbeute (Bezug auf atro Holz; Garantiewert Ensyn)
- Heizwert des Pyrolyseöls  $H_{u, \text{Öl}} = 16.0$  MJ/kg Öl (typischer Wert bei gutem Anlagenbetrieb)

Aus diesen Angaben kann ein energetischer Wirkungsgrad für den RTP-Prozess ohne Berücksichtigung der Fremdenergie von 61% abgeschätzt werden ( $^{16,0}_{16,9} \times 70\% \times ^{1,00}_{1,08}$ ).

Zur Zeit sind zwei kommerzielle RTP-Anlagen in Betrieb, welche pro Tag 2 bzw. 25 Tonnen getrocknete Biomasse umsetzen. Die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen ist dadurch gegeben, dass eine Fraktion des Pyrolyseöls zu einem sehr hohen Preis als Aromastoff in der Lebensmittelindustrie (Flüssigrauch, Raucharoma) abgesetzt werden kann.

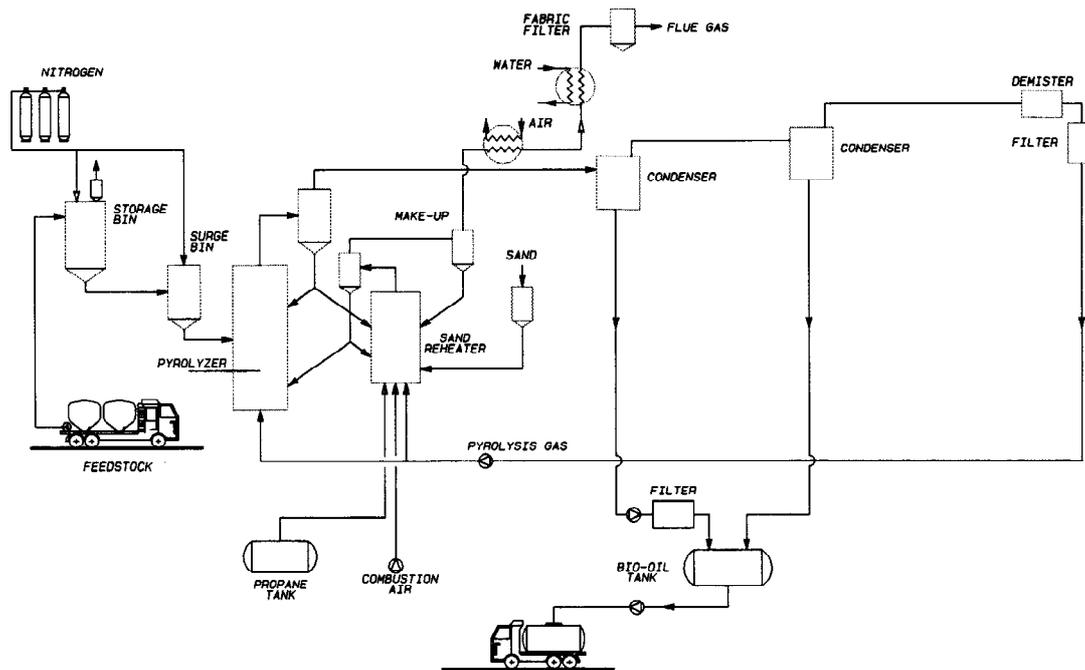


Bild 3.5 Fließbild der Ensyn RTP Demonstrationspyrolyseanlage mit einem Biomassedurchsatz von 625 kg atro/h gemäss [Trebbi et al. 1997]

### 3.3 Pyrolyse im Doppelschneckenreaktor

Bei der Pyrolyse im Doppelschneckenreaktor erfolgt die Wärmezufuhr durch Zumischung eines erhitzten Wärmeträgers wie Sand, Stahlkugeln oder Siliziumcarbid zum Brennstoffgranulat (Bild 3.6). Die Pyrolysegase werden im Querstrom zum Brennstoff nach oben aus dem Reaktor ausgetragen und abgekühlt. Dieser Reaktor wurde als erster Verfahrensschritt eines zweistufigen Umwandlungsverfahrens entwickelt. Ziel der Pyrolyse ist nicht die Gewinnung eines Flüssigtreibstoffs, sondern die Herstellung eines Schlammes aus Pyrolyseöl und -koks (Bio-Slurry). Die Herstellung des Bio-Slurry soll in mittelgrossen, dezentralen Anlagen erfolgen und den Transportaufwand zur Bereitstellung der Biomasse für die nachfolgende, grosstechnische Flugstromvergasung unter Druck verringern, welche zu einem Produktgas zur Synthese von Flüssigtreibstoffen dient.

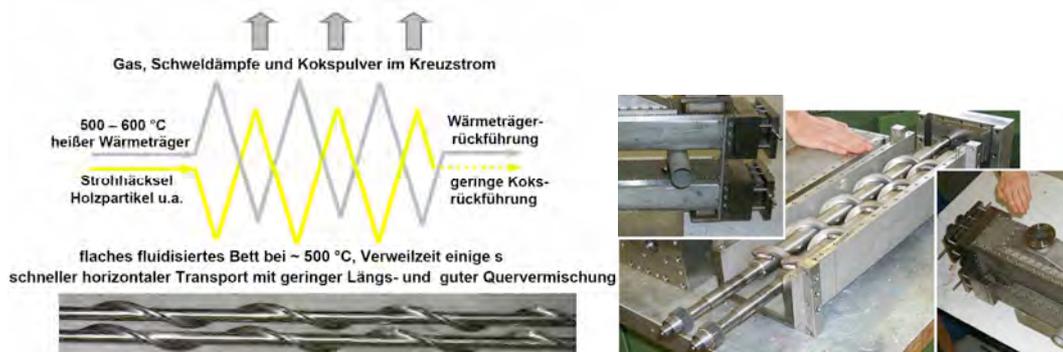


Bild 3.6 Doppelschneckenreaktor zur dezentralen Pyrolyse von Biomasse zur Herstellung eines Pyrolyseölschlammes (Slurry) aus Öl und Koks [Henrich et al. 2007].

### 3.4 Pyrolyse unter Vakuum

Nebst konventionellen Verfahren zur schnellen Pyrolyse kommt auch die Erhitzung unter Vakuum (Bild 3.1) in Frage, was als Sonderform der Flash-Pyrolyse eingeordnet werden kann. Das Pyrolysegut wird dabei auf ein mit einer Salzschnmelze belegtes und auf rund 500°C beheiztes Förderband eingebracht, auf dem das Pyrolysegut während rund einer halben Stunde verbleibt. Die freigesetzten Gase werden jedoch mittels Vakuumpumpe bei einem Druck von rund 15 kPa rasch aus der heißen Reaktionszone entfernt und abgekühlt.

### 3.5 Ablative Pyrolyse

Ablation beschreibt den Abtrag eines festen Materials durch Abschmelzen. Im Falle der Pyrolyse erfolgt dies durch Anpressung und direkten Kontakt des Pyrolyseguts mit einer heißen Oberfläche. Im Gegensatz zu Wirbelschichtreaktoren spielt die Korngröße bei diesem Verfahren keine wesentliche Rolle, so dass je nach Verfahren grundsätzlich auch grobstückiges Material eingesetzt werden kann.

*Reaktor mit rotierender Scheibe.* Bild 3.7 und Bild 3.8 zeigt den Aufbau eines ablativen Reaktors mit heißer Scheibe, in welchem die Anpressung des Pyrolysegutes durch eine Federwirkung erzielt wird und der Brennstoff im Reaktor auf einer rotierenden Scheibe transportiert wird.

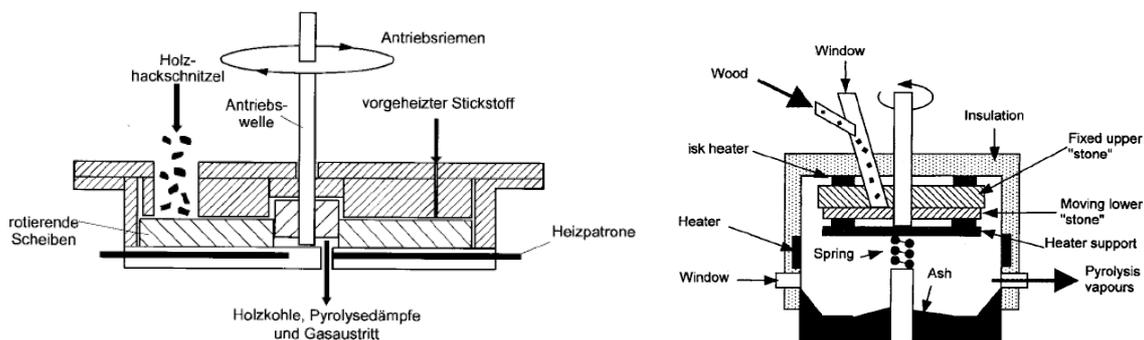


Bild 3.7 Prinzip der ablativen Pyrolyse an einer heißen rotierenden Scheibe (oben nach [Meier 2001] unten nach Colorado School of Mines in [Bridgwater & Peacocke 2000] mit Darstellung der Anpressung durch Federkraft)

*Reaktor mit rotierendem Konus.* Bild 3.9 zeigt den Aufbau eines Konusreaktors, bei welchem die Biomasse mit heißem Sand vermischt wird und nach dem Einbringen in den Reaktor durch die Zentrifugalkraft in einem rotierenden Konus transportiert und umgesetzt wird. Wie bei den Wirbelschichtverfahren werden Sand und Koks ausgeschleust und zum Beispiel und verbrannt und der heiße Sand in den Reaktor zurückgeführt. Die Wärmezufuhr erfolgt also auch hier durch externe Verbrennung des Kokes.

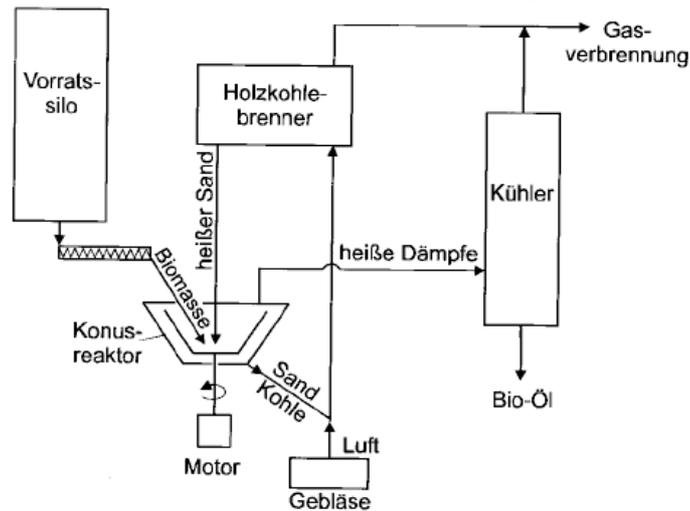


Bild 3.8 Verfahrensschema der ablativen Pyrolyse in einem Konusreaktor [Meier 2001].

*Reaktor mit rotierendem Zylinder (Vortex-Reaktor).* Bild 3.10 zeigt den Aufbau eines Vortex-Reaktors zur ablativen Pyrolyse. Die Arbeitsweise entspricht einem horizontal liegenden Zyklon. Holzpartikel von etwa 5 Millimeter werden über eine Dosierschnecke in den heißen Gasstrom des Systems eingebracht. Mit zusätzlich eingespeistem Dampf oder Stickstoff, der auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt wird, werden die Holzpartikel tangential mit einer Geschwindigkeit von rund 400 m/s in den Reaktor hineingeschossen. Durch die hohe Geschwindigkeit und die Strömungsumlenkung ergeben sich hohe Zentrifugalkräfte (rund  $2,5 \cdot 10^5$  g), wodurch die Partikel an die heiße Reaktorwand gepresst und pyrolysiert werden. Grobe Partikel werden tangential aus dem Reaktor ausgeschleust und zurückgeführt, während kleine Partikel mit Korngrößen unter 50 Mikrometer axial zusammen mit dem Gasstrom ausgetragen und in einem Zyklon abgeschieden werden. Das Gas wird danach direkt dem Kondensator zur Pyrolyseölabtrennung zugeführt.

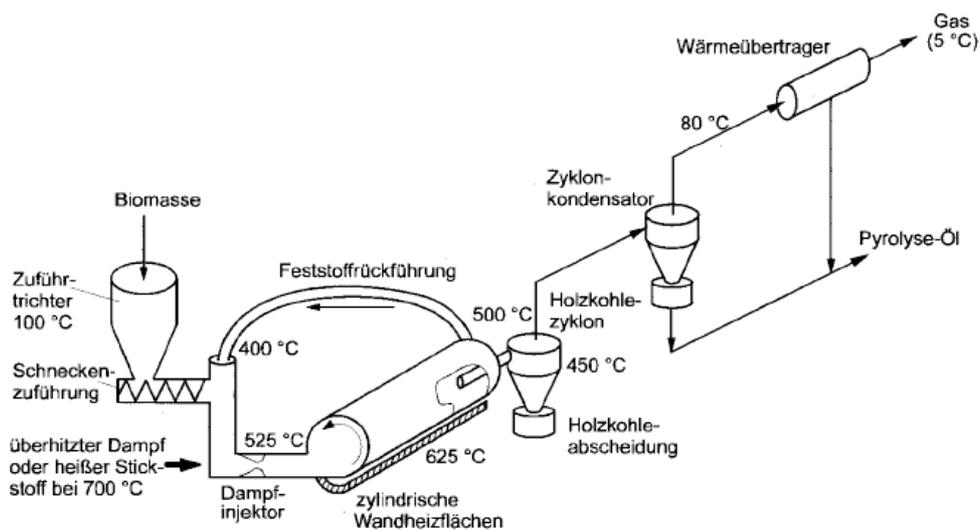


Bild 3.9 Verfahrensschema der ablativen Pyrolyse mittels Vortex-Reaktor [Meier 2001].

## 3.6 Druckverflüssigung

Die Druckverflüssigung erfolgt in der Regel unter hohem Wasserstoffdruck und in Gegenwart von Katalysatoren und ist an die Verfahren zur Verflüssigung von Kohle angelehnt. Bild 3.10 zeigt das Prinzip der batchweisen Druckverflüssigung, Bild 3.11 den Aufbau einer kontinuierlichen Laboranlage. Die Umwandlung der Biomasse erfolgt dabei ebenfalls durch pyrolytische Zersetzung. Allerdings werden bei diesem Verfahren geringe Aufheizraten erreicht, was längere Verweilzeiten im Reaktor zur Folge hat. Um den Abbau der Pyrolyseprodukte zu leichtflüchtigen Gasen zu reduzieren, werden die bei der Spaltung der langkettigen organischen Moleküle freiwerdenden Radikale durch katalytisch aktivierten Wasserstoff gesättigt. Dies verhindert ausbeutemindernde sekundäre Reaktionen und fördert Deoxygenierungs-Reaktionen (also die Abtrennung von Sauerstoff aus den Molekülen). Dadurch wird der Sauerstoffgehalt des Pyrolyseöls reduziert, was erwünscht ist, da dadurch dessen Reaktivität vermindert und der massenspezifische Heizwert erhöht wird. Der Sauerstoffentzug durch Wasserstoff führt zur Bildung von Wasser und ist mit dem Verbrauch an Wasserstoff verbunden, der dem Reaktor zugeführt werden muss.

Bei der Druckverflüssigung werden zwei Varianten unterschieden:

- Wird die Druckverflüssigung unter Verwendung eines Lösemittels durchgeführt, wird das Verfahren als **Hydrocracking** bezeichnet, wie es beispielsweise zum Aufspalten von Kohle, schwerem Erdöl oder dem Destillationsrückstand von Raffinerien eingesetzt wird.
- Erfolgt die Druckverflüssigung ohne ein solches Anmischöl, wird das Verfahren als **Hydropyrolyse** bezeichnet.

Bis anhin wurden verschiedene Prozessvarianten untersucht, wobei Drücke bis über 200 bar und verschiedene Katalysatoren zur Anwendung kamen. Durch Einsatz von Katalysatoren können die Prozesstemperaturen auf ein tieferes Niveau verschoben werden, weshalb auch von Niedertemperaturverfahren gesprochen wird.

Bei katalytischen Verfahren besteht allerdings die Gefahr der Verkokung der Katalysatoroberfläche. Die Verkokung kann in erster Linie durch Reaktion  $K_1$  nach Reaktionsschema in Bild 2.2 erfolgen.

Die Zugabe von Feststoff-Katalysatoren kann bei Wirbelschichtverfahren durch Verwendung entsprechender Bettmaterialien erfolgen, während bei anderen Reaktorarten eine Zugabe von Katalysatorgranulat zum Brennstoff erfolgen oder der Katalysator in Anmischöl suspendiert vorgegeben werden kann. Das Anmischöl wird auch als Grundöl bezeichnet. Als Grundöl wird schwer siedendes und thermisch stabiles Öl verwendet, das im Pyrolysereaktor nur langsam zersetzt werden sollte. Wenn der Prozess einmal gestartet ist, sollte auf eine weitere Zugabe von Grundöl verzichtet werden können, da durch die fortlaufend Pyrolyseölproduktion dauernd ausreichend Flüssigphase im Reaktor vorhanden sein sollte.

Weitere Sondervarianten der Druckverflüssigung sind Verfahren unter überkritischen Bedingungen. Aufgrund der hohen Komplexität wurden allerdings in den letzten Jahren verstärkt die einfacheren Verfahren der Flash-Pyrolyse untersucht.

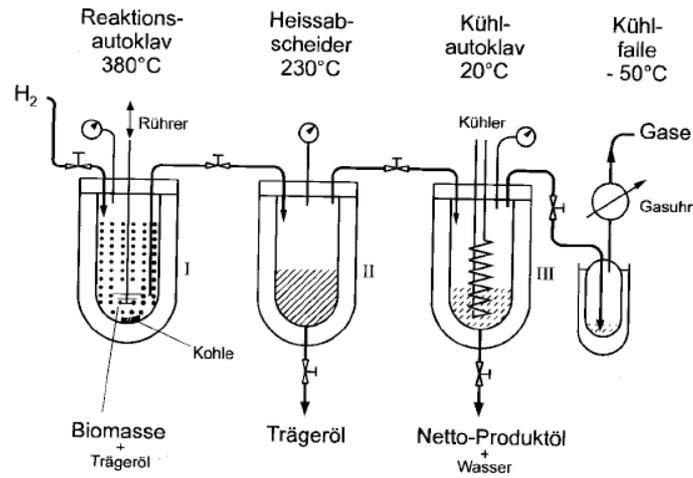


Bild 3.10 Prinzip der Druckverflüssigung von Biomasse in einem Autoklavensystem [Meier 2001].

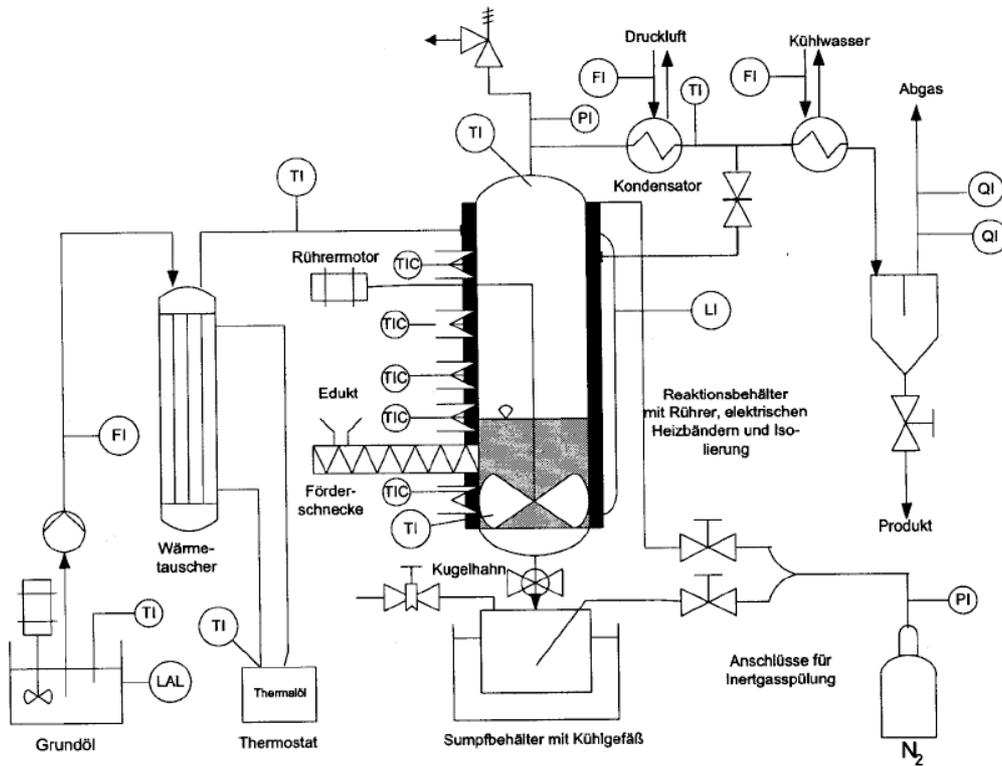


Bild 3.11 Laboranlage zur katalytischen Verflüssigung bei Atmosphärendruck [Willner et al 2004].

### 3.7 Eigenschaften und Nutzung von Pyrolyseöl

**Motivation.** Mit Verfahren zur schnellen Pyrolyse wird in der Regel die Herstellung eines Pyrolyseöls angestrebt, das mit möglichst geringem Aufbereitungsaufwand als Treibstoff für Motoren und Gasturbinen genutzt werden kann. Daneben besteht auch die Möglichkeit zum Einsatz von Pyrolyseöl zur Substitution von Heizöl. Dieser Anwendung ist allerdings eine direkte thermische Verwertung der Ausgangsbiomasse in Holzheizungen gegenüber zu stellen. Dank dem Wegfall des initialen Umwandlungsverlusts wird dadurch eine höhere Substitutionswirkung erzielt. Die Herstellung von Heizölersatz

ist teilweise allerdings auch dadurch motiviert, dass am Ort der Nutzung geringere Lagervolumen notwendig werden, dass die Transportvolumina verkleinert werden (etwa für den Überseetransport von Nordamerika nach Europa) oder auch und dass durch die Aufbereitung eine Verbrennung mit geringeren Schadstoffemissionen insbesondere an Feinstaub erzielt werden kann.

**Charakterisierung.** Bei der Pyrolyse von Biomasse fallen vier Produktgruppen an, deren Anteil je nach Brennstoffart und Prozessbedingungen variiert können:

- Eine **organische Flüssigkeit**, die aus vorwiegend sauerstoffhaltigen Verbindungen besteht und in einen Anteil aus niedrigviskosem Pyrolyseöl und hochviskosem Teer besteht
- **Wasser**, das sich je nach Dichte, Viskosität und Polarität der organischen Phase mit dieser mischt oder getrennt anfällt
- **Gas**, das überwiegend aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CH}_4$  besteht
- **Holzkohle** zusammen mit Ascheanteilen.

Pyrolyseöle aus der Flash-Pyrolyse sind niedrigviskose Flüssigkeiten mit einer dunkelroten bis dunkelbraunen Farbe, die bis zu 38% Wasser enthalten können. Sie bestehen hauptsächlich aus Alkoholen, Furanen, Aldehyden, Phenolen, Säuren sowie Kohlehydraten und Ligninprodukten. Pyrolyseöle sind mischbar mit Alkoholen, jedoch nicht mit Kohlenwasserstoffen wie Benzin und Diesel. Wenn Wasser zugefügt wird, tritt ab rund 50% Wasseranteil eine Phasentrennung ein und es fällt Teer aus. Der pH-Wert der Pyrolyseöle liegt im sauren Bereich.

Vor allem aufgrund des hohen Sauerstoffgehalts von 44 bis 60 Gew.-% sind Pyrolyseöle sehr reaktiv und deshalb unbeständig und können insbesondere Polymerisationsreaktionen eingehen, wodurch die Viskosität stark ansteigen kann. Durch Zugabe von Alkoholen kann diese Neigung eingeschränkt werden. Ohne Vorbehandlung sind Pyrolyseöle jedoch nur bedingt lagerfähig und insbesondere sollten die Lagertemperaturen  $30^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, was für übliche Anwendungen im Transportsektor nicht ausreichend ist.

Der Heizwert von Pyrolyseöl beträgt meist rund 16 bis 19 MJ/kg und damit rund 40% des Heizwerts von Heizöl oder Diesel, bei RTP-Verfahren werden auch Werte bis zu 22 MJ/kg ausgewiesen. Auch der unterschiedliche Heizwert ist in erster Linie auf den hohen Sauerstoffgehalt zurückzuführen, da Heizöl und Diesel lediglich rund 0,01 Gew.-% Sauerstoff enthalten.

Vor allem wegen der beschränkten Lagerfähigkeit und teils auch wegen weiterer Nachteile der Pyrolyseöle ist davon auszugehen, dass Pyrolyseöle entweder umgehend genutzt oder weiter aufbereitet werden müssen, was auch als Upgrading bezeichnet wird. Da Pyrolyseöle thermisch nicht stabil sind und zu Polymerisation neigen, lassen sie sich allerdings nur bedingt direkt destillieren. Es gibt Hinweise, dass durch Sprayverfäufung der Öle eine anschließende destillative Aufarbeitung möglich ist. Daneben kommt zur Weiterverarbeitung von Pyrolyseöl auch die oben beschriebene Anwendung der Druckvergasung in Frage, bei welcher im Gegenteil zu einer Destillation eine Zerlegung in die Grundmoleküle (Wasserstoff und Kohlenmonoxid) erfolgt, aus denen in der Folge neue Produkte synthetisiert werden können.

# 4 Aufbau der KDV-Anlage

## 4.1 Ursprüngliche Laboranlage (Batch-Prozess)

Die ursprüngliche Laboranlage besteht aus folgenden Komponenten:

- Vorratsbehälter mit Austragung durch Schneckenförderer
- einstufiger Reaktor (Pyrolyse und Katalyse) mit Rührer
- Kühler.

Der zylindrische Vorratsbehälter (Durchmesser 0.48 m) wird durch eine Öffnung von oben manuell mit Biomasse befüllt. Am Boden des Behälters wird die Biomasse durch Schneckenförderung in einem zylindrischen Rohr ausgetragen. Ein Motor am Deckel des Behälters treibt die Schnecke an. Drei Mitnehmer an der Welle stellen das Nachrutschen der Biomasse im Behälter sicher. Die Drehzahl des Antriebs ist stufenlos steuerbar. Der einstufige Reaktor ist isoliert und beheizbar. Er enthält ein Grundöl, dem ein pulverförmiger Katalysator beigemischt wird. Wenn der Reaktor auf Reaktionstemperatur geheizt ist, wird die Biomasse von oben zugeführt. Ein Rührer stellt eine gleichmässige Durchmischung von Grundöl, Katalysator und Biomasse sicher. Die zugeführte Biomasse wird im heissen Grundöl rasch pyrolysiert, die gasförmigen Pyrolyseprodukte werden abgeführt und anschliessend im Kühler kondensiert und gesammelt. Die Laboranlage wird via Vorratsbehälter mit Stickstoff inertisiert, wodurch auch das Aufsteigen von Pyrolysegasen in den Vorratsbehälter verhindert wird.



Bild 4.1 Ursprüngliche Laboranlage (links), Biomassebehälter (rechts)..

Im einstufigen Reaktor der bestehenden Laboranlage wird feste Biomasse (Sägemehl) bei Umgebungsdruck und vergleichsweise niedrigen Temperaturen (350°C bis 400°C) pyrolysiert. Gleichzeitig werden die entstandenen Pyrolyseprodukte (langkettige organische Moleküle) mittels Katalysatoreinsatz gekrackt um als immer noch gasförmiges Zielprodukt Diesel zu erhalten. Die aufsteigenden Produktgase werden in einer Kühlstufe kondensiert und so verschiedene hochwertige Produktstoffe (Diesel, Benzin) gewonnen. In ersten Versuchen wurde ein Diesel ähnliches Produktöl mit vergleichsweise guter Qualität gewonnen. Allerdings fand im Reaktor eine unerwünschte Akkumulation von Kohlenstoff statt, so dass kein kontinuierlicher, sondern nur ein Batch-Betrieb möglich war. Aus diesem Grund wurden die Prozesse von Pyrolyse und Katalyse auf zwei separate Reaktoren aufgetrennt und aus dem ersten Pyrolysereaktor die Ausschleusung von festem Kohlenstoff vorgesehen.

## 4.2 Technikumsanlage (kontinuierlicher Prozess)

Die bestehende Laboranlage wurde zu einer kontinuierlich betriebsfähigen Technikumsanlage erweitert, in der Pyrolyse und Katalyse in zwei separaten Reaktoren ablaufen. Die Technikumsanlage besteht aus folgenden Komponenten (Bild 4.2):

- Vorratsbehälter mit Austragung durch Schneckenförderer
- Reaktor für schnelle Pyrolyse und Ausschleusung der festen Reaktionsprodukte (Kohlenstoff)
- Katalysereaktor zum Cracken langkettiger organischer Moleküle
- Rektifikationskolonne zur Auftrennung der kondensierbaren Reaktionsprodukte in Diesel, Benzin und Wasser
- Gaskühler und Phasenabschieder zur Auftrennung von Benzin und Wasser.

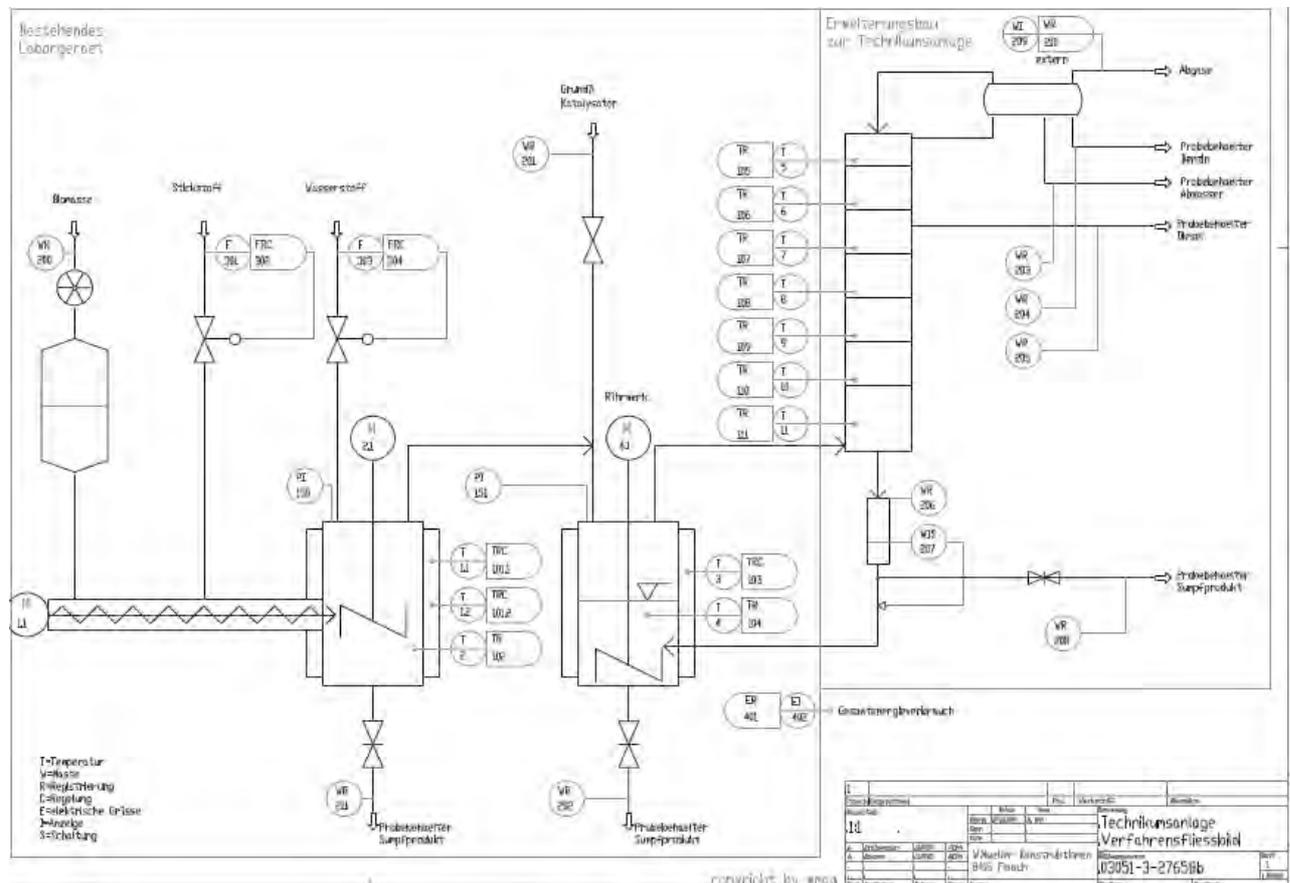


Bild 4.1 Verfahrensfliessbild der Technikumsanlage mit Mess- und Regelgrößen. Die Hauptkomponenten umfassen die Brennstoffzuführung, einen ersten Reaktor für die schnelle und ablativ unterstützte Pyrolyse in einem Kugelreaktor, einen nachgeschalteten Katalysereaktor mit Grundöl und dispergiertem Katalysator sowie eine nachgeschaltete Rektifikationskolonne und der nachgeschalteten Kondensationsstufe zur Abtrennung des flüssigen Pyrolyseöls in einem Diesel ähnlichen Siedebereich.



Bild 4.2 Technikumsanlage.

#### Vorratsbehälter

Es wird der bestehende Vorratsbehälter mit Austragung durch Schneckenförderer verwendet. Die Biomasse wird direkt in den heißen Pyrolysereaktor gefördert. Der Förderkanal ist thermisch isoliert, damit die Biomasse erst im Pyrolysereaktor aufgeheizt wird. Alle Anlagekomponenten werden vom Deckel des Biomassebehälters her mit Stickstoff beströmt bzw. inertisiert. Der Stickstoff verhindert ein Aufsteigen von gasförmigen Pyrolyseprodukten in den Biomassebehälter.

#### Pyrolysereaktor

Der beheizbare Pyrolysereaktor besteht aus einer Pyrolysekammer und einer Absetzkammer für die festen Pyrolyseprodukte (Kohlenstoff). Die Biomasse wird in der Pyrolysekammer bei Temperaturen von 450°C bis 500°C rasch pyrolysiert, wobei durch Ausgestaltung einer Art Kugelmühle eine ablativ unterstützte Pyrolyse angestrebt wird. Die festen Pyrolyseprodukte verbleiben in der Absetzkammer und werden periodisch, mechanisch ausgetragen. Die gasförmigen Pyrolyseprodukte gelangen in den nachfolgenden Katalysereaktor.

#### Katalysereaktor

Der beheizbare Katalysereaktor besteht aus dem Reaktor der ursprünglichen Laboranlage. Er wird mit Grundöl und pulverförmigem Katalysator befüllt. Ein mechanischer Rührer stellt eine gute Durchmischung von Grundöl und Katalysator sicher. Die organischen gasförmigen Pyrolyseprodukte, also langkettige organische Moleküle, gelangen in das Grundöl und werden bei Umgebungsdruck und vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 350°C bis 400°C gecrackt. Die gasförmigen Katalyseprodukte gelangen anschließend in eine Rektifikationskolonne.

### Rektifikationskolonne

Die Katalyseprodukte werden in einer Rektifikationskolonne kontrolliert abgekühlt, so dass eine Fraktionierung der verschiedenen kondensierbaren Reaktionsprodukte nach Siedepunkt erfolgt. Die Rektifikationskolonne weist mehrere 10 Trennböden auf, an denen die kondensierten Gase als flüssiges Produkt (Siedetemperatur ca. 250°C bis 350°C) abgezogen werden können. Alle Trennböden sind mit Temperaturfühlern ausgerüstet, damit die Zusammensetzung und Eigenschaften der flüssigen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden können. Die Rektifikationskolonne ist isoliert und im unteren Drittel beheizbar. Schwerflüchtige Produktgase (Schweröle, Siedetemperatur > 350°C) werden in den Katalysereaktor zurückgeführt und nochmals katalytisch behandelt. Leichtflüchtige Produktgase (Wasser, Benzin, Siedetemperatur  $\leq$  100°C) verlassen die Kolonne und werden weiter abgekühlt. Sie kondensieren und werden in einem Phasenabscheider aufgetrennt. Der organische Anteil (Benzin) wird in die Rektifikationskolonne rückgeführt. Das Wasser wird über einen Überlauf ausgeschleust und gesammelt. Die übrigen, nichtkondensierbaren gasförmigen Produkte werden ins Freie geleitet.

Nachfolgende Bilder zeigen eine Übersicht der Anlage, den eingesetzten Brennstoff und die anfallenden Produkte.



Bild 4.2 Technikumsanlage zur katalytischen Direkt-Verflüssigung von Biomasse mit nachgerüsteter Rektifikationskolonne

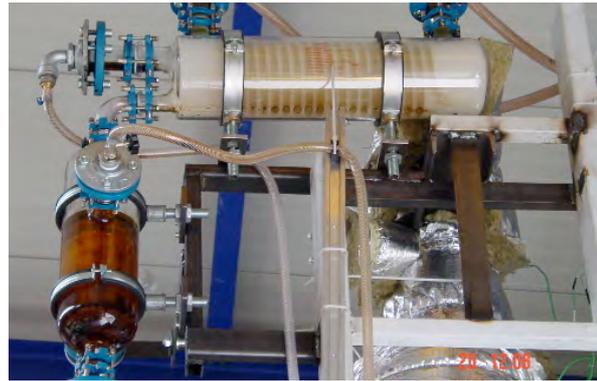


Bild 4.3 Gaskühler und Phasenabscheider nach der Rektifikationskolonne



Bild 4.4 Brennstoff: Sägemehl



Bild 4.5 Aus Pyrolyse anfallender fester Kohlenstoff



Bild 4.6 Aus der Rektifikationskolonne anfallendes flüssiges Produkt

## 4.3 Mess- und Regeltechnik

### 4.3.1 Anlagensteuerung

Alle elektrischen Komponenten der Anlage sind in einem Schaltschrank verdrahtet. Mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (OMRON Sysmac) werden Motoren ein- und ausgeschaltet, Drehzahlen verändert und Heizungen angesteuert bzw. auf gewünschte Sollwerte geregelt. An einem PC werden die Anlagedaten online visualisiert und Steuer- und Regelparameter können verändert werden. Sämtliche Daten der Anlagensteuerung werden kontinuierlich aufgezeichnet. Dazu gehören:

- Temperaturen sämtlicher Anlagekomponenten
- EIN/AUS, Drehzahl oder Intervalldauer/Laufzeit der entsprechenden Antriebe
- Energieverbrauch sämtlicher Heizungen
- Massenstrom Stickstoff und Wasserstoff.

### 4.3.2 Temperaturen

Sämtliche Temperaturen werden mit Thermoelementen (Typ K, NiCr-Ni) erfasst.  
Zulässiger Messbereich: -270°C ... 1370°C, effektiver Messbereich: 0°C ... 600°C  
Messunsicherheit: ca. +/- 1°C

### 4.3.3 Zugeführte elektrische Energie

Die zugeführte elektrische Energie wird separat erfasst für Heizungen, Antriebe und Kühlung.  
Heizungen bzw. Heizregler: Die zugeführte elektrische Energie für sämtliche Heizungen bzw. Heizregler wird direkt mittels Energiezähler gemessen; Elektronischer Wirk- und Blindenergiezähler, Berg, Typ BZ 40, Genauigkeit Klasse 2 nach IEC ( $\pm 2\%$  auf Momentanwert).  
Die Aufzeichnung der momentanen Energieanzeige erfolgt automatisch via PC der Anlagensteuerung.

Antriebe:

Die zugeführte elektrische Energie wird für sämtliche Antriebe mittels Messung des Stroms bestimmt:  
Strommesszange ACA 40/300 A, Genauigkeit  $\pm 1\% + 3 \text{ dgt.} - 10 \text{ mA}$   
Ablesung und Protokollierung des Stroms erfolgen manuell. Die zugeführte Wirkenergie wird wie folgt berechnet:

Mittlere Wirkleistung [W]  $\approx$  Mittelwert Strom [A] \* Spannung [V] \*  $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$

Mittlere zugeführte Wirkenergie [Wh]  $\approx$  Mittlere Wirkleistung [W] \* delta Zeit [h]

$P = U \cdot I \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$       U, I: Effektivwerte       $\varphi_1, \varphi_2$ : Phasenlage

$U = \hat{U} / \sqrt{2}$      $I = \hat{I} / \sqrt{2}$        $\hat{U}, \hat{I}$ : Scheitelwerte

Energiezähler für Kühlung:

Die zugeführte elektrische Energie für Kühlung wird direkt mittels Energiezähler bestimmt:  
Leistungsmessgerät EMU 1.24, Genauigkeit Klasse 2 nach IEC ( $\pm 2\%$  auf Momentanwert)  
Ablesung und Protokollierung erfolgen manuell.

#### 4.3.4 Gasanalytik

Die Volumenkonzentration der nicht kondensierbaren Produktgase CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> wird mit Hilfe von on-line Gasanalytik gemessen (Tabelle 4.1). Höherwertige Kohlenwasserstoffe (ab C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>) werden nicht analysiert und in der ersten Bewertung vernachlässigt, weil ihre Volumenkonzentration als gering (< 2 Vol.-%) angenommen wird. Stickstoff N<sub>2</sub> wird als Differenz zu 100 Vol.-% berechnet.

Das Produktgas ist nach dem Kühler und Phasenabscheider auf ca. 10 °C abgekühlt und enthält neben Wasserdampf auch ölarartige Aerosole aus nichtkondensierten organischen Kohlenwasserstoffen. Den Gasanalysegeräten ist deshalb eine Messgasaufbereitung vorgeschaltet. Diese besteht aus einem Aerosolabscheider (Koaleszenzfilter, Bühler GmbH, Ratingen, Typ K-AGF-PV-30-A) und einem Messgaskühler mit intergrierter Membranpumpe, Kondensatabscheider und Feinfilter (Insat). Das Messgas wird dabei auf ca. 5 °C abgekühlt, wodurch der Partialdruck des gesättigtem Wasserdampfs auf unter 10 mbar gesenkt wird. Die Volumenkonzentration von Wasserdampf H<sub>2</sub>O im Messgas beträgt somit weniger als 1 Vol.-% und wird vernachlässigt.

Nach dem Kühler und Phasenabscheider beträgt der Partialdruck des gesättigtem Wasserdampfs im auf rund 10 °C abgekühlten Produktgas ca. 12 mbar. Die Volumenkonzentration von Wasserdampf H<sub>2</sub>O im abgekühlten Produktgas beträgt somit ca. 1 Vol.-% und wird ebenfalls vernachlässigt.

Tabelle 4.1 Gasanalysegeräte.

Gaskomponente	Bezeichnung	Hersteller	Messbereich Vol.-%	Messprinzip	Messunsicherheit (bez. auf Endwert?)
CO	Binos 100	Leybold	0–2	NDIR <sup>1</sup>	±2%
CO <sub>2</sub>	Binos 100	Leybold	0–20	NDIR	±2%
CO	Uras 10E	Hartmann&Braun	(0–10) 0–50	NDIR	±2%
CH <sub>4</sub>	Uras 10E	Hartmann&Braun	(0–5) 0–20	NDIR	±2%
O <sub>2</sub>	Uras 10E	Hartmann&Braun	(0–10) 0–25	Paramagnet. <sup>2</sup>	±2%
NO	Uras 10E	Hartmann&Braun	0–1000 ppm	NDIR	±2%
H <sub>2</sub>	Thermor 6N	Maihak	0–20	WLD <sup>3</sup>	±2%

<sup>1</sup>: Nicht-dispersive Infrarotdetektion, <sup>2</sup>: Paramagnetismus, <sup>3</sup>: Wärmeleitfähigkeitsdetektion

#### 4.3.5 Masse und Volumen

Alle festen Stoffe (Biomasse, Katalysatorpulver, Kohle) und alle flüssigen Stoffe (Wasser, Benzin, Diesel, Schweröl, Grundöl), die die Bilanzgrenze des Prozesses überschreiten, werden gewogen und ihr Volumen bestimmt. Die Wägung erfolgt mittels einer Präzisionswaage: Mettler Toledo, Typ PM34-K DeltaRange, Bereich 32'000 g ±0.5 g (±0.015%), Bereich 4'000 g ±0.2 g (±0.05%).

#### 4.3.6 Massenstrom

Dem Prozess wird quasi-kontinuierlich Biomasse zugeführt. Der Massenstrom der zugeführten Biomasse wird aus der während der Versuchsdauer verbrauchten Biomasse bestimmt.

Dem Prozess wird kontinuierlich Stickstoff N<sub>2</sub> zugeführt. Der Massenstrom des zugeführten Stickstoffs wird mit einem thermischen Massemesser vorgegeben und geregelt: Vögtlin Instruments AG, red-y

smart series, smart controller GSC-C, Medium N<sub>2</sub>, 0 ... 50 l/min, Genauigkeit ± 1.5% vom Endwert (±1.5 l/min)

Optional kann dem Prozess kontinuierlich Wasserstoff H<sub>2</sub> zugeführt werden. Der Massenstrom des zugeführten Wasserstoffs kann mit einem thermischen Massemesser vorgegeben und geregelt werden: Vögtlin Instruments AG, red-y smart series, smart controller GSC-C, Medium N<sub>2</sub>, 0 ... 50 l/min, Genauigkeit ± 1.5% vom Endwert (±1.5 l/min).

#### 4.3.7 Wassergehalt

Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgt durch wägen einer feuchten Probe, trocknen der Probe und wägen der trockenen Probe. Eine exakte Bestimmung des Wassergehalts erfolgt durch Trocknung in einem Trockenschrank während ca. 24 Stunden bei 102°C bis 105°C.

# 5 Berechnungen

## Zugeführte Biomasse

Die während eines Versuchs zugeführte Biomasse wird wie folgt bestimmt:

$$m_{\text{Biomasse IN}} = m_{\text{Vorrat\_Start}} + m_{\text{Nachfüllen}} - m_{\text{Vorrat\_Ende}} \quad [\text{kg}] \quad (\text{Gl. 5-1})$$

mit:

$m_{\text{Biomasse IN}}$	Zugeführte Menge Biomasse	[kg]
$m_{\text{Vorrat\_Start}}$	Restmenge Biomasse im Vorratsbehälter bei Versuchsbeginn	[kg]
$m_{\text{Nachfüllen}}$	während des Versuchs im Vorratsbehälter nachgefüllten Menge Biomasse	[kg]
$m_{\text{Vorrat\_Ende}}$	Restmenge Biomasse im Vorratsbehälter bei Versuchsende	[kg]

Die Restmenge Biomasse im Vorratsbehälter wird bestimmt aus dem Durchmesser des Behälters, der geschätzten Höhe der Biomasse im Behälter und der Schüttdichte:

$$m_{\text{Vorrat}} = \pi \left( \frac{\phi}{2} \right)^2 H \rho_{\text{Biomasse}} \quad [\text{kg}] \quad (\text{Gl. 5-2})$$

mit:

$m_{\text{Vorrat}}$	Restmenge Biomasse im Vorratsbehälter	[kg]
$\phi$	Durchmesser Vorratsbehälter	[m]
$H$	geschätzten Höhe der Biomasse im Vorratsbehälter	[m]
$\rho_{\text{Biomasse}}$	Schüttdichte der Biomasse im Vorratsbehälter	[kg m <sup>-3</sup> ]

## Stickstoff N<sub>2</sub>

Die dem Prozess pro Zeiteinheit zugeführte Stickstoffmenge wird mit einem thermischen Massemesser geregelt. Die Angabe des Massemessers erfolgt allerdings in Volumen pro Zeiteinheit, d.h. in Normliter pro Minute [l<sub>n</sub>/min] bei 0°C und 1013 mbar. Die Umrechnung auf Masse pro Zeiteinheit erfolgt über die Dichte von Stickstoff bei Normbedingungen:

$$\dot{m}_{\text{N}_2} = \rho_{\text{N}_2} \dot{V}_{\text{N}_2} 60/1'000 \quad [\text{kg h}^{-1}] \quad (\text{Gl. 5-3})$$

mit:

$\dot{m}_{\text{N}_2}$	Zugeführter Stickstoffmassenstrom	[kg h <sup>-1</sup> ]
$\rho_{\text{N}_2}$	Dichte von Stickstoff bei Normbedingungen (0°C und 1013 mbar)	= 1.251 kg m <sup>-3</sup>
$\dot{V}_{\text{N}_2}$	Stickstoffmassenstrom (angegeben als Liter pro Minute bei Normbedingungen)	[l <sub>n</sub> min <sup>-1</sup> ]

## Wasserstoff H<sub>2</sub>

Die dem Prozess pro Zeiteinheit zugeführte Wasserstoffmenge wird mit einem thermischen Massemesser geregelt. Die Angabe des Massemessers erfolgt allerdings in Volumen pro Zeiteinheit, d.h. in Normliter pro Minute [l<sub>n</sub>/min] bei 0°C und 1013 mbar. Die Umrechnung auf Masse pro Zeiteinheit erfolgt über die Dichte von Wasserstoff bei Normbedingungen:

$$\dot{m}_{\text{H}_2} = \rho_{\text{H}_2} \dot{V}_{\text{H}_2} 60/1'000 \quad [\text{kg h}^{-1}] \quad (\text{Gl. 5-4})$$

mit:

$\dot{m}_{\text{H}_2}$	Zugeführter Stickstoffmassenstrom	[kg h <sup>-1</sup> ]
$\rho_{\text{H}_2}$	Dichte von Wasserstoff bei Normbedingungen (0°C und 1013 mbar)	= 0.08988 kg m <sup>-3</sup>
$\dot{V}_{\text{H}_2}$	Wasserstoffmassenstrom (als Liter pro Minute bei Normbedingungen)	[l <sub>n</sub> min <sup>-1</sup> ]

## 6 Resultate

Während der Testperiode ab Winter 2005 bis Frühling 2006 erfolgte während mehrerer Wochen ein Testbetrieb der Technikumsanlage.

In den ersten Versuchsreihen wurde getrocknetes Sägemehl mit einer Schüttdichte ab Packeinheit von rund  $180 \text{ kg/m}^3$  eingesetzt. Im Vorratsbehälter wurde eine Schüttdichte von ca.  $130 \text{ kg/m}^3$  abgeschätzt. Diese Schüttdichte ist gering und unterhalb derjenigen, welche zum Beispiel für einen einwandfreien Betrieb von Festbettvergasungsanlagen empfohlen wird, welche ohne Kompaktierung im Reaktor betrieben werden und in denen der Brennstoff von oben nach unten bewegt wird. Der Wassergehalt des verwendeten Sägemehls beträgt  $10 \pm 0.4 \text{ Gew.-%}$ . Das verwendete Sägemehl stammt von entrindetem Nadelholz. Der Aschegehalt des Sägemehls wird für die Berechnungen auf  $0,4 \pm 0.05 \text{ Gew.-%}$  geschätzt. Die Zusammensetzung von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Schwefel (S), Stickstoff (N) Sauerstoff (O) und Asche des Sägemehls bezogen auf Trockensubstanz (TS) wird für grobe Bilanzbetrachtungen wie folgt angenommen:

$$C_C = 50 \text{ Gew.-% (TS)}$$

$$C_S = 0.05 \text{ Gew.-% (TS)}$$

$$C_H = 6 \text{ Gew.-% (TS)}$$

$$C_N = 0.06 \text{ Gew.-% (TS)}$$

$$C_O = 44 \text{ Gew.-% (TS)}$$

$$C_{\text{Asche}} = 0.4 \text{ Gew.-% (TS)}$$

In ersten Versuchsreihen zeigte sich, dass in der nicht beheizten Brennstoffzuführung eine unerwünschte Verdichtung sowie eine langsame, partielle Pyrolyse des Brennstoffs einsetzte. In der Folge wurde die Brennstoffzuführung modifiziert und im Bereich der Beschickung des Pyrolysereaktors mussten Verbesserungen an der Wärmedämmung vorgenommen werden, damit die Biomasse erst im Reaktor aufgeheizt wird. Der Austrag von festem Kohlenstoff aus dem Pyrolysereaktor erfolgte während der Versuche manuell bei kaltem Anlagenzustand. Inzwischen kann der staubförmig vorliegende Kohlenstoff auch bei laufendem Betrieb der Anlage ausgetragen werden.

Um den Betrieb und die Ausbeute vorerst ohne Crack-Wirkung des Katalysators zu testen, erfolgte die Inbetriebnahme mit leerem Katalysereaktor. Aufgrund der Fraktionierungswirkung der Rektifikationskolonne wurde eine Akkumulation des Sumpfes von schwersiedendem Öl im zweiten Reaktor erwartet, das in der Folge durch Zugabe von Katalysator für eine mögliche Erhöhung der Ausbeute gecrackt werden könnte.

Die Anlage wurde in vier Versuchen während insgesamt 24 Stunden mit Sägemehl betrieben. In einem Versuch wurde die Anlage während rund 10 Stunden relativ stationär auf Betriebstemperatur betrieben (siehe Bild 6.1 und Bild 6.2). Dabei wurden im Pyrolysegas Kohlenmonoxidgehalte bis zu über 30 Vol.-% erzielt, der Methangehalt betrug bis zu 15 Vol.-% und der Wasserstoffgehalt bis zu rund 10 Vol.-%. Gleichzeitig betrug der Kohlendioxidgehalt während der ungestörten Betriebsphasen über 20 Vol.-%, während der Sauerstoffgehalt wie gewünscht praktisch 0 betrug. Im Pyrolysereaktor wurde dabei eine Betriebstemperatur von rund  $480^\circ\text{C}$  eingestellt und im nachfolgenden, noch leeren Katalysereaktor stellte sich eine rund  $100^\circ\text{C}$  tiefere Temperatur ein.

Die Massen- und Energiebilanz konnte wegen der kurzen Versuchszeiten nicht in stationärem Betrieb aufgenommen und wegen der geringen Mengen an Produkt nur ungenau bestimmt werden.

In Bild 6.3 ist die Massen- und Energiebilanz eines Versuchstags im Sinne einer Grobabschätzung dargestellt. Bild 6.4 zeigt das Berechnungsschema mit den detaillierten Angaben dazu.

Die Auswertung zeigt, dass die Bilanz nur mit einer grossen Unsicherheit abgeschätzt werden kann. So ergibt die Auswertung, dass aus der Pyrolyse rund die 1,4-fache Masse an Kohlenstoff ausge-tragen wird wie zugeführt wird, was auf die grosse Ungenauigkeit der Messung und/oder auf den noch instationären Betrieb zurückzuführen ist und es zeigt auf, dass die abschätzungsweise ausgewerteten Messungen keine exakten Aussagen erlauben. Dennoch weisen die geringen Ausbeuten an flüssigem Produkt darauf hin, dass der Hauptteil der Energie nicht wie angestrebt in Diesel ähnlichem Öl, sondern in leicht flüchtigem Pyrolysegas anfällt. So zeigt die Grobbilanz eine Aufteilung des Ener-gienhalts an rund 60% im Holzgas, rund 4% im Wasserdampf und knapp je 20% im Pyrolyseöl und im Pyrolysekoks auf.

Da die Ausbeute an flüssigem Pyrolyseöl trotz zahlreicher Anstrengungen nicht gesteigert werden konnte und die Flüssigausbeute teilweise kaum nachweisbar war, wurde der Meilenstein des Projekts nicht erreicht und das Projekt deshalb nach den ersten Testreihen abgebrochen. Versuche mit Katalysator zum Cracken des hochsiedenden Sumpfprodukts wurden nicht durchgeführt, da zu erwarten ist, dass dies die Ausbeute an kondensierbaren Verbindungen nicht erhöhen, sondern im Gegenteil zu Gunsten von leichtflüchtigen Gasen noch reduzieren würde.

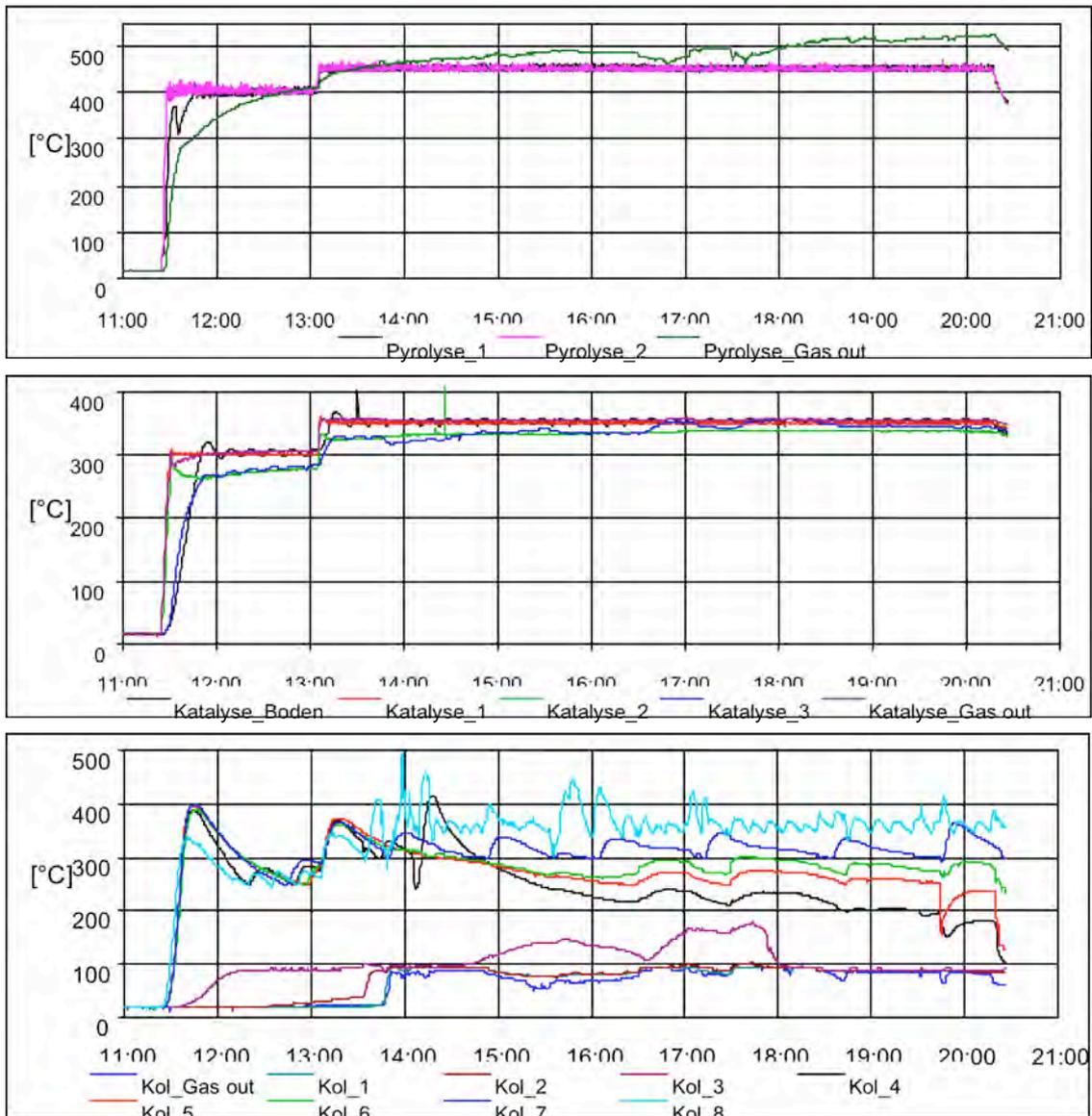


Bild 6.1 Zeitverlauf verschiedener Temperaturen. Oben: Pyrolysereaktor; Mitte: Katalysereaktor; Unten: Rektifikationskolonne (Versuch am 7.3.2006)

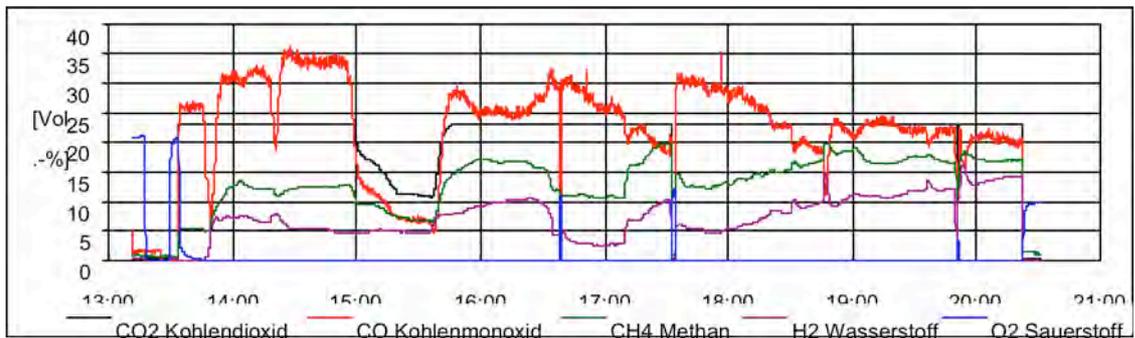


Bild 6.2 Zeitverlauf der Konzentration verschiedener Gaskomponenten des Produktgases nach der Rektifikationskolonne (Versuch am 7.3.2006)

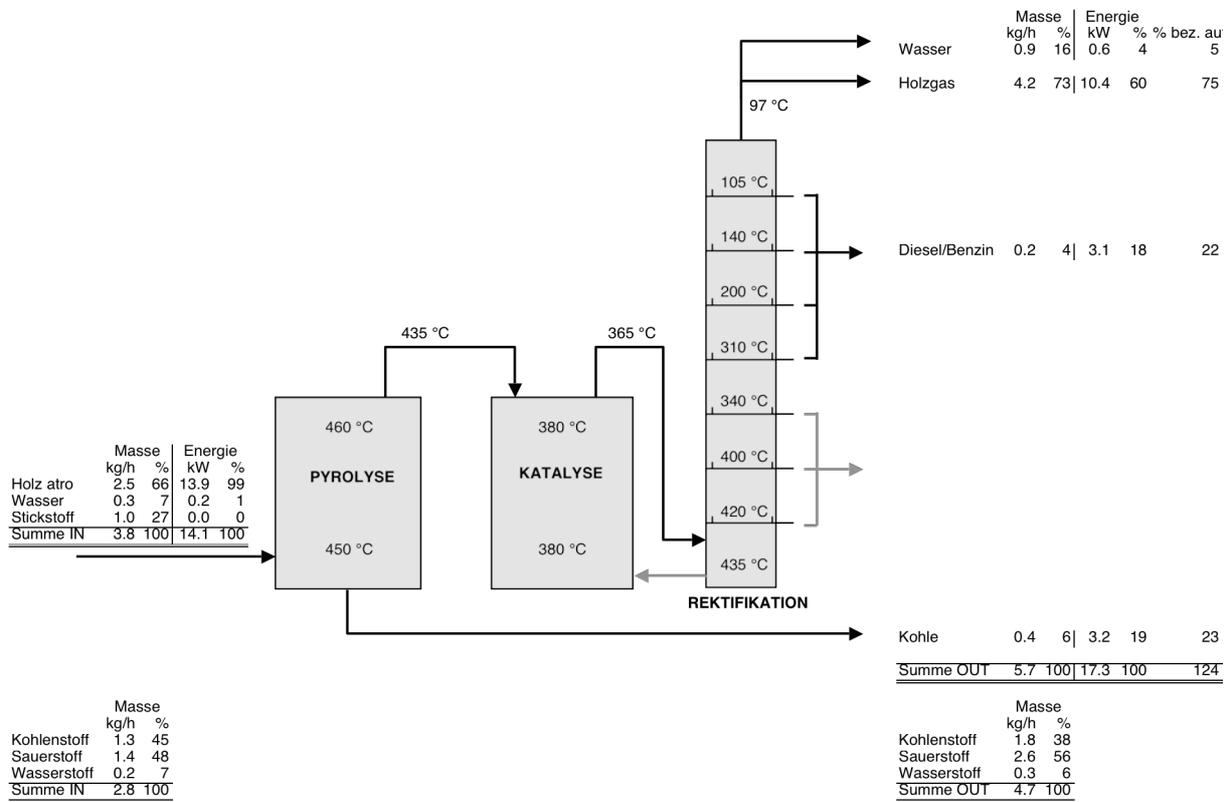


Bild 6.3 Grobschätzung der Massen- und Energiebilanz an einem Versuchstag.

INPUT	
Datum	23.6.2006
Zeitfenster	10:17 15:05
Dauer	4.80 h

Holz	
Beschickung:	
Durchmesser	0.48 m
Verbrauchte Höhe	0.55 m
Beschicktes Volumen	0.100 m <sup>3</sup>
Schüttvolumen	0.015 m <sup>3</sup>
Schüttgewicht	2 kg
Schüttdichte	134 kg/m <sup>3</sup>
Beschickte Holzmasse	13.4 kg
Wassergehalt w	10 %
Holzfeuchtigkeit u	11 %
Massenstrom Wasser	0.278 kg/h
Massenstrom Holz atro	2.506 kg/h
Massenstrom Kohlenstoff	1.253 kg/h
Massenstrom Sauerstoff	1.350 kg/h
Massenstrom Wasserstoff	0.181 kg/h
<b>Massenstrom Holz feucht</b>	<b>2.785 kg/h</b>

Stickstoff	
via Massenstrommesser	
Volumenstrom	19.3 l/min
Verlust durch Undichtigkeiten	30 %
N <sub>2</sub> -Volumenstrom	13.5 l/min
Dichte @ Normbed	1.251 kg/m <sup>3</sup>
Temperatur	0 °C
Druck	1013 mbar
Dichte @ Messbed	1.251 kg/m <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> -Volumenstrom	0.809 m <sup>3</sup> /h
<b>Massenstrom N<sub>2</sub></b>	<b>1.012 kg/h</b>

Masse IN	
Gesamtmasse via:	
Holz atro	2.506 kg/h
Wasser	0.278 kg/h
<b>Gesamtmasse</b>	<b>3.787 kg/h</b>
Kohlenstoff 'C' via:	
Holz atro	1.253 kg/h
Wasser	0.000 kg/h
<b>Kohlenstoff 'C'</b>	<b>1.253 kg/h</b>
Sauerstoff 'O' via:	
Holz atro	1.103 kg/h
Wasser	0.248 kg/h
<b>Sauerstoff 'O'</b>	<b>1.350 kg/h</b>
Wasserstoff 'H' via:	
Holz atro	0.150 kg/h
Wasser	0.031 kg/h
<b>Wasserstoff 'H'</b>	<b>0.181 kg/h</b>
Holz atro	2.506
Wasser	0.278

OUTPUT	
Wasser	
Wassermenge	4.391 kg
Massenstrom Kohlenstoff	0.000 kg/h
Massenstrom Sauerstoff	0.813 kg/h
Massenstrom Wasserstoff	0.102 kg/h
<b>Massenstrom Wasser</b>	<b>0.915 kg/h</b>
Kohle	
Kohlemenge	1.684 kg
Kohlenanteil aus Holz atro	14 Gew.-%
Massenstrom Kohlenstoff	0.351 kg/h
<b>Massenstrom Kohle</b>	<b>0.351 kg/h</b>

Diesel/Benzin geschätzt	
Dieiselmenge	1.190 kg
Massenstrom Kohlenstoff	0.198 kg/h
Massenstrom Sauerstoff	0.000 kg/h
Massenstrom Wasserstoff	0.050 kg/h
<b>Massenstrom Diesel</b>	<b>0.248 kg/h</b>

Holzgas	
via N <sub>2</sub> -Massenbilanz	
N <sub>2</sub> -Konzentration	26.6 Vol.-%
Dichte @ Normbed, tr	1.251 kg/m <sup>3</sup>
N <sub>2</sub> -Massenstrom	1.012 kg/h
N <sub>2</sub> -Volumenstrom	0.809 m <sup>3</sup> /h
Volumenstrom Holzgas tr	3.045 m <sup>3</sup> /h
Wassergehalt	5.00 Vol.-%
Volumenstrom Holzgas f	3.205 m <sup>3</sup> /h
Dichte Holzgas	1.297 kg/m <sup>3</sup>
Massenstrom Kohlenstoff	1.230 kg/h
Massenstrom Sauerstoff	1.792 kg/h
Massenstrom Wasserstoff	0.122 kg/h
<b>Massenstrom Holzgas</b>	<b>4.156 kg/h</b>

Masse OUT	
Gesamtmasse via:	
Kohle	0.351
Wasser	0.915
Diesel/Benzin	0.248
Holzgas	4.156
<b>Gesamtmasse</b>	<b>&lt; 5.670 kg/h</b>
Kohlenstoff 'C' via:	
Kohle	0.351
Wasser	0.000
Diesel/Benzin	0.198
Holzgas	1.230
<b>Kohlenstoff 'C'</b>	<b>&lt; 1.779 kg/h</b>
Sauerstoff 'O' via:	
Kohle	0.000
Wasser	0.813
Diesel/Benzin	0.000
Holzgas	1.792
<b>Sauerstoff 'O'</b>	<b>&lt; 2.605 kg/h</b>
Wasserstoff 'H' via:	
Kohle	0.000
Wasser	0.102
Diesel/Benzin	0.050
Holzgas	0.122
<b>Wasserstoff 'H'</b>	<b>&lt; 0.273 kg/h</b>

	N <sub>2</sub> _berec	H <sub>2</sub> _Therm	CO_Uras	CH <sub>4</sub> _Uras	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> _Uras	CO <sub>2</sub> _Bin	H <sub>2</sub> O_feu	Holzgas	Holzgas	Holz_atr	Kohle	Dieselo	Wasser	Kohlen	Wasser	Sa
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
aus Gasanalyse	Vol.-%_tr	26.58	3.32	28.33	12.77	5.00	0.00	24.00		100.00							
	Vol.-%_f	25.25	3.15	26.91	12.13	4.75	0.00	22.80	5.00	100.00							
Dichte norm	kg/m <sup>3</sup>	1.251	0.090	1.25	0.717	1.26	1.429	1.977	0.88	1.297							
Molmasse	kg/kmol	28	2	28	16	28	32	44	18								
Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h	0.809	0.101	0.863	0.389	0.152	0.000	0.731	0.160	3.205							
Massenstrom	kg/h	1.012	0.009	1.078	0.279	0.192	0.000	1.445	0.141	4.156							
Kohlenstoffanteil	Gew.-%			42.9	75.0	85.7		27.3		29.6							
Massenstrom_C	kg/h			0.462	0.209	0.164		0.394		1.230							
Sauerstoffanteil	Gew.-%			57.1			100.0	72.7	88.9	43.1							
Massenstrom_O	kg/h			0.616			0.000	1.051	0.125	1.792							
Wasserstoffanteil	Gew.-%			100.0		25.0	14.3	0.0	11.1	2.9							
Massenstrom_H	kg/h			0.009		0.070	0.027	0.000	0.016	0.122							
Holz feucht																	
Heizwert	MJ/kg	119.97	10.1	50.01	47.15			8.4		16.2	33	41.8					
	kWh/kg	33.3	2.8	13.9	13.1			2.3		4.5	9.2	11.6					
	MJ/m <sup>3</sup> n	10.78	12.63	35.88	36.88			9.8									
	kWh/m <sup>3</sup> n	3.0	3.5	10.0	10.2			2.7									
Brennwert	MJ/kg	141.8	10.1	55.5	50.28			9.0		20.0	33	44.7	2.5				
	kWh/kg	39.4	2.8	15.4	14.0			2.5		5.5	9.2	12.4	0.7				
	MJ/m <sup>3</sup> n	12.745	12.63	39.82	40.82			32.9									
	kWh/m <sup>3</sup> n	3.5	3.5	11.1	11.3			9.1									

Kohle gesamt	kg	4.4
Holzmenge feucht	kg	36.0
Wassergehalt w	%	10
Wasser	kg/h	3.6
Holz atro	kg/h	32.4
Kohlenanteil	%	13.6

#### Energie IN

Basis: Heizwert	
Holz feucht	12.6 kW
Heizungen	8.6 kW
Motoren	1.5 kW (A * 11 "Wurzel(3))
Kühlung	8.6 kW
N <sub>2</sub>	
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Leistung 31.3 kW</b>
Basis: Brennwert	
Holz atro	13.9 kW
Wasser	0.19 kW
Heizungen	8.6 kW
Motoren	1.5 kW
Kühlung	8.6 kW
N <sub>2</sub>	
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Leistung 32.8 kW</b>

#### Energie OUT

Basis: Heizwert	
Kohle	3.2 kW
Diesel/Benzin	2.9 kW
Holzgas	9.7 kW
Wasser	0.0 kW
<b>Leistung</b>	<b>15.8 kW</b>
Basis: Brennwert	
Kohle	3.2 kW
Diesel/Benzin	3.1 kW
Holzgas	10.4 kW
Wasser	0.6 kW (Verdampfungsenthalpie)
<b>Leistung</b>	<b>17.3 kW</b>

149.3% 67.0%

142.0% 70.4%

193.0% 51.8%

150.6% 66.4%

Bild 6.4 Berechnungsschema für Massen- und Energiebilanz.

## 7 Schlussfolgerungen

Die Ausbeute an potenziell als Flüssigtreibstoff verwertbarem Produkt erreichte in den durchgeführten Versuchen mit Sägemehl aus Holz nicht annähernd die Werte, welche mit dem untersuchten Verfahrenskonzept erwartet wurden. Die durchgeführten Messungen ermöglichen keine zuverlässige Bewertung der erzielbaren Ausbeute, sie weisen aber darauf hin, dass mit den untersuchten Betriebsbedingungen (rund 480°C Pyrolysetemperatur im Kugelreaktor zur Pyrolyse und rund 380°C Temperatur im nachgeschalteten, jedoch leeren Crackreaktor) eine Ausbeute an kondensierbarem, Diesel ähnlichem Flüssigtreibstoff von lediglich rund 20% bezogen auf den Energieinhalt erzielt wurde, während rund 60% des Energieinhalts in der leichtflüchtigen Gasphase und der Rest im Pyrolysekoks enthalten war. Da trotz zahlreicher Anstrengungen kein langfristiger, stationärer Betrieb mit höherer Ausbeute erzielt wurde, wurde das Projekt nach den ersten Testreihen abgebrochen.

Die Gründe für die tiefen Ausbeuten können nicht sicher beurteilt werden und es ist davon auszugehen, dass mehrere Faktoren zu den geringen Flüssigausbeuten beigetragen haben. Grundsätzlich kommen in erster Linie folgende Gründe in Frage:

1. Der Pyrolysereaktor erzielt als initiale Umwandlung nicht die gewünschte Ausbeute an zwar gasförmigen, aber nicht leichtflüchtigen, sondern hochmolekularen und somit kondensierbaren organischen Verbindungen. Mögliche Gründe sind:
  - a. Die Aufheizrate der in den Reaktor eingetragenen Feststoffe ist zu gering und/oder die Pyrolysetemperatur ist ohne Zugabe von Katalysator zu tief.  
Das Reaktorprinzip erfüllt weder die Anforderungen an eine reine Flash-Pyrolyse mit hohen Aufheizraten durch konvektive Wärmeübertragung wie zum Beispiel in einer Wirbelschicht, noch erzielt es die notwendige ablative Wirkung durch Anpressung des Brennstoffs an die heißen Reaktorwände oder die heißen Stahlkugeln im Reaktor. In den Vorversuchen ohne Zugabe von Katalysator in den Crack-Reaktor lag die Temperatur mit rund 480°C im Bereich des von Untersuchungen mit Flash-Pyrolyse dokumentierten Optimums. Da die Aufheizrate tendenziell zu gering ist, ist auch die korrespondierende Reaktortemperatur vermutlich an der unteren Grenze, die Ausbeute könnte durch Erhöhung der Temperatur möglicherweise noch gesteigert werden, entscheidend für die geringe Ausbeute ist aber wahrscheinlich eher die zu geringe Aufheizrate.
  - b. Die Trennung zwischen Kohlenstoff und Pyrolysegasen erfolgt nicht rasch genug, d.h. der Abzug des Kohlenstoffs erfolgt zu langsam bzw. die Verweilzeit der Gase im Kohlenstoffhaltigen Umfeld im Reaktor ist zu lange, wodurch ein Abbau zu leichtflüchtigen Komponenten stattfindet. Die im Reaktor freigesetzten Pyrolysegase verbleiben in Kontakt mit Kohlenstoff und werden dadurch bereits im Reaktor vor deren Entnahme gecrackt. Ein weiteres cracken ist auf dem mit Koks beladenen Filterkuchen möglich, welchen das Pyrolysegas nach Austritt aus dem Reaktor passiert.
  - c. Sofern die Pyrolyseölausbeute im ersten Reaktor erhöht werden könnte, sei es durch eine verstärkte ablative Wirkung oder durch Verbesserung der Bedingungen analog einer schnellen Pyrolyse, bleibt unklar, ob der im zweiten Reaktor verwendete Katalysator die gewünschte selektive Wirkung zur Beschleunigung des Abbaus schwersiedender zu kondensierbaren

Stoffen ohne direkten Abbau zu leichtflüchtigen Stoffen erzielen würde, denn kritisch ist weniger ein zu hoher Anteil an schwersiedenden als vielmehr die Erzielung eines hohen Anteils kondensierbarer Stoffe ohne deren Abbau zu leichtflüchtigen Gasen. Insbesondere kann die Zugabe von Katalysator ohne Umgebung eines hohen Wasserstoffdrucks zur Absättigung der freiwerdenden Radikale den Abbau des Holzes zu leichtflüchtigen Komponenten bewirken. Soweit der Katalysator potenziell die gewünschte Crackwirkung erzielen kann ist im Weiteren eine rasche, innert Minuten sich einstellende Verkokung der Katalysatoroberfläche möglich, welche die Katalysatorwirkung drastisch reduziert.

Zusammengefasst ist somit davon auszugehen, dass das Verfahren der Pyrolyse im untersuchten Kugelreaktor weder die Bedingungen einer schnellen Pyrolyse, noch diejenigen einer ablativen Pyrolyse, noch diejenigen einer Direktverflüssigung mit Katalysator und unter hohem Wasserstoffdruck erfüllt. Aus diesem Grund wird auch die für alle drei genannten Verfahren lediglich unter idealen Bedingungen erzielbare Ausbeute an kondensierbaren organischen Substanzen nicht erreicht.

2. Obwohl nicht davon auszugehen ist, dass die initiale Pyrolyse die angestrebte Ausbeute an Kondensat erreicht, ist auch wahrscheinlich, dass die nachfolgende Weiterbehandlung des Gases die initiale Ausbeute an Kondensat weiter reduziert und somit die geringe Ausbeute an Kondensat noch unterstützt. Möglicher Grund:

Im Versuchsaufbau fehlt ein sofortiges quenchen der Pyrolysegase direkt nach dem Reaktor, wie dies für die Holzpyrolyse zur Erzielung einer hohen Ausbeute an Pyrolyseöl üblicherweise vorausgesetzt wird. Die kondensierbaren Verbindungen im Gas gelten als (thermisch) instabil, weshalb ohne quenchen eine unerwünschte Weiterreaktion zu Gas und Koks erfolgen kann. Die thermische Instabilität ist hauptsächlich auf den in der Molekülstruktur enthaltenen Sauerstoff zurückzuführen, was Pyrolyseöle auch von fossilem Öl unterscheidet, welches für destillative Auftrennung gut geeignet ist. Weil die kondensierbaren Pyrolyse-Verbindungen thermisch nicht stabil sind, gelten Pyrolyseöle als nicht oder höchstens bedingt geeignet für eine direkte Destillation. Bei Erhitzen oder – im vorliegenden Fall – bei Halten auf hoher Temperatur in der Rektifikationskolonne kann eine Umsetzung zu Gas und Koks erfolgen, was die Ausbeute an Pyrolyseöl entsprechend reduziert. Je nach Verfahrensaufbau kann der dabei gebildete Koks zudem zu einer unerwünschten Verkokung zum Beispiel von Oberflächen in der Anlage (in diesem Fall vorerst in der Rektifikationskolonne) oder eines allfälligen Katalysators (sofern dieser im zweiten Reaktor vorhanden wäre) führen.

Die Ausbeute an Pyrolyseöl wäre somit ohne anschließende Rektifikationskolonne vermutlich höher als in den Versuchen mit Kolonne ermittelt, es würde allerdings die bei der Zielformulierung vorgegebene Bedingung einer Diesel ähnlichen Flüssigkeit nicht erfüllen.

## 8 Literatur

- Bockhorn, H.: Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Springer, Berlin (1994), ISBN-10: 354058398X, ISBN-13: 978-3540583981
- Boerrigter, H.: Expert meeting on transportation fuels from biomass, ThermalNet Kick-off Meeting, Heidelberg 12th May 2005
- Bridgwater, A.: Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids, J. of Analytical and Applied Pyrolysis, 51 (1999), 3–22
- Bridgwater, A.; Czernik, S.; Pistkorz, J.: An Overview on Fast Pyrolysis, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Volume II, Blackwell Science, Oxford 2001, 977–997
- Bridgwater, A.; Meier, D.; Radlein, D.: An overview of fast pyrolysis of biomass, Organic Geochemistry, 30 (1999), 1479–1493
- Bridgwater, A.; Peacocke, G.: Fast pyrolysis processed for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000) 1–73
- Henrich, E.; Dahmen, N.; Dinjus, E.: Das FZK-Projekt, Int. Tagung Thermochemische Biomasse-nutzung KUBUS, Leipzig 27.-28.2.2007]
- Kinoshita, C. M.; Wang, Y.; Zhou, J.: Tar formation under different biomass gasification conditions, J. Anal. Appl. Pyrolysis 29 (1992) 169-181, zitiert in: Rosemann, R.: Substantielle Charakterisierung von Produkten einer Abfallpyrolyseanlage, Dissertation Technische Universität Carolo-Wilhelmina, Braunschweig 1998
- Mann, C.: The Real Dirt on Rainforest Fertility, Science, 9 August 2002, Vol. 297, 920–922, www.sciencemag.org
- Meier, D.: Pyrolyse. In: Kaltschmitt, M., Hartmann, H. (Hrsg.): Energie aus Biomasse, Springer, Berlin 2001, ISBN 3-540-64853-42001, 477–493
- Nussbaumer, T.: Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction, Energy & Fuels, Vol. 17, No 6, 2003, 1510–1521
- Solantausta, Y., Bridgwater, T., Beckman, D.: Electricity production from advanced biomass power systems, VTT Research Notes 1729, VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, 1996
- Trebbi, G., Rossi, C., Pedrelli, G.: Plans for the Production and Utilization of Bio-oil from Biomass Fast Pyrolysis. In: A. Bridgwater and D. Boocock (Eds.): Developments in Thermochemical Biomass Conversion, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London 1997, ISBN 0 7514 0350 4, 378 – 387
- Van de Velden, M.; Baeyens, J.: Fast Pyrolysis of Biomass in a Circulating Fluidised Bed (CFB), Thermalnet, Dec.r 2006, Issue 03, ISSN 1750-8383, 4–8.
- Willner, Th.: Entwicklungsstand und Perspektiven der katalytischen Direktverflüssigung fester Biomassen, eingereicht zur Veröffentlichung im Marktfrucht-Report 2005 der Landwirtschaftskammer Schleswig-Holstein (D), 2005
- Willner, Th.: Thermische Holzumwandlung unter dem Einfluss von Wasserstoff und Wasser, Dissertation Universität Hamburg-Harburg, Hamburg 1993
- Willner, Th.; Brunner, G.: Umwandlung von Holz unter dem Einfluss von Wasserstoff und Wasser unter erhöhtem Druck, Chem.-Ing.-Tech. 66 (1994), Nr. 1, S. 72–74