

Heizöl und Chemie-Rohstoffe aus Holz

Flash-Pyrolyse eröffnet neue Möglichkeiten

Dietrich Meier und Oskar Faix (Hamburg)

Holz ist ein klassischer, seit Jahrtausenden genutzter nachwachsender Rohstoff. Es wird nicht nur im Bau- und Konstruktionsbereich eingesetzt, sondern dient auch als wichtiger Energieträger. Mit Hilfe der Flash-Pyrolyse, eines modernen Verfahrens der „Holzverflüssigung“, läßt sich ein Bio-Öl gewinnen, daß sich zu Heizzwecken oder als chemischer Rohstoff nutzen läßt. Das Verbund-Biopolymer Holz wandelt sich bei Pyrolyse-Temperaturen im Bereich von 300–600 °C um, wobei die chemisch kompliziert gebauten Gerüstsubstanzen Cellulose, Hemicellulose und Lignin gespalten werden und kleinere, einfacher gebaute Moleküle entstehen. Die Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH) ist zusammen mit europäischen Partnern in diesem innovativen Gebiet engagiert.

Pyrolyse ist eine aus dem griechischen abgeleitete Bezeichnung für die thermische Zersetzung zusammengesetzter Stoffe (Pyr: Feuer und lysis: auflösen). Wichtig dabei ist, daß kein Sauerstoff zugegen ist, da sonst eine Verbrennung oder Vergasung stattfinden würde.

Die traditionelle Holzpyrolyse in Erdgruben und Meilern wurde schon in vorgeschichtlicher Zeit zur Erzeugung von Holzkohle durchgeführt. Erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts setzte man Retorten ein, mit denen auch flüssige Nebenprodukte gewonnen werden konnten. Dazu gehören vor al-

lem Methanol, Essigsäure und „Holzgeist“ – eine Mischung aus Methanol, Aceton, Methylacetat und anderen Aldehyden und Ketonen (Abb. 1).

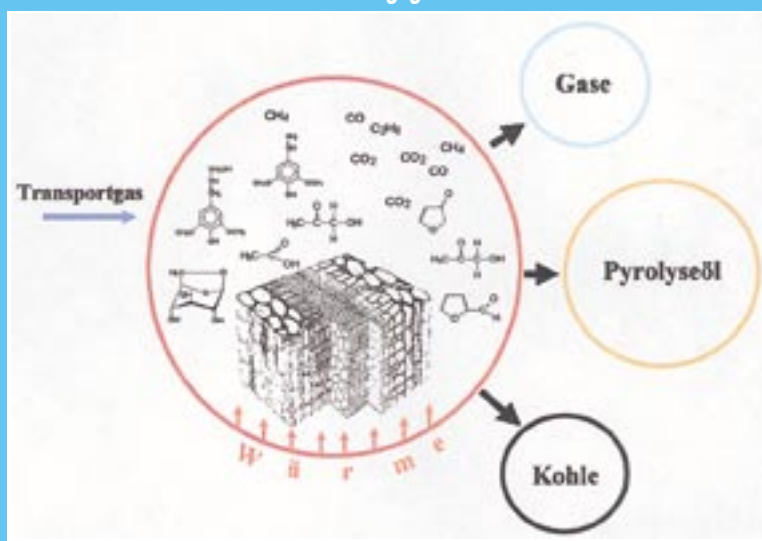
ÖLKRISE GAB INNOVATIONSSCHUB

Aus Krisen kann man neue Erkenntnisse gewinnen. Diese alte Weisheit führte auch zu dem heutigen Entwicklungsstand der Flash-Pyrolyse. Auslöser intensiver Forschungsarbeiten zu Beginn der achtziger Jahre in Kanada und USA waren die beiden vorausgegangenen Ölkrise und die sich anbahnende Verknappung fossiler Ressourcen. Ziel war es deshalb, Verfahren zur Umwandlung nachwachsender, lignocelluloseischer Biomasse zu flüssigen Energieträgern zu entwickeln.

Als Alternativen kamen Hochdruckverfahren, wie sie sich bei der Kohleverflüssigung bewährt haben, oder drucklose Prozesse – wie die Pyrolyse – in Frage. Es zeigte sich bald, daß die Hochdruckverfahren aufgrund des technischen Aufwandes und des hohen Wasserstoffverbrauchs wenig Aussicht auf Wirtschaftlichkeit hatten. Anders sah es bei der Pyrolyse aus, die technisch relativ einfach durchzuführen ist. Durch grundlegende wissenschaftliche Untersuchungen konnten sowohl die Ausbeute als auch die Qualität der flüssigen Produkte erhöht werden.

Die wichtigste Erkenntnis war, daß die Aufheizgeschwindigkeit eines Holzpartikels hoch und die Aufenthaltszeit der Produkte in der heißen Re-

Abb. 1: Einfaches Modell zur Pyrolyse eines Holzpartikels, bei der immer Gase, Pyrolyseöl und Kohle entstehen. Wichtige Einzelkomponenten der flüchtigen Stoffe sind mit ihrer Strukturformel angegeben



aktionszone gering sein muß, um hohe Ausbeuten an Flüssigprodukten (Pyrolyseöl oder „Bio-Öl“) zu erhalten. Die Reaktionsführung mit sehr schneller, „blitzartiger“ Aufheizung prägte den Begriff der „Flash-Pyrolyse“.

DIE FLASH-PYROLYSE

Flash-Pyrolyse ist ein Mitteltemperatur-Prozeß (ca. 475 °C), in dem Biomasse unter Sauerstoffausschluß sehr schnell erhitzt wird. Die freigesetzten, vorwiegend primären Produkte der Pyrolyse kondensieren nach schneller Abkühlung zu einer rötlich-braunen Flüssigkeit, die etwa die Hälfte des Heizwertes eines konventionellen Heizöls besitzt. Flash-Pyrolyse ist ein Verfahren, bei dem nicht die Ausbeute an Holzkohle, sondern die an flüssigen Produkten maximiert wird.

Die wesentlichen Merkmale der Flash-Pyrolyse sind:

- Sehr hohe Aufheiz- und Wärmeübertragungsraten, die eine kleine Partikelgröße (um 2–5 mm) erfordern,
- gute Temperaturkontrolle im Bereich von circa 475 °C,
- schnelles Abkühlen und Abscheiden der Produkte zur Vermeidung von Sekundärreaktionen, die zu Ausbeute- und Qualitätsverlusten der Pyrolyseöle führen.

Das Hauptprodukt „Bio-Öl“ wird in Ausbeuten von ca. 75 % (bezogen auf trockenen Rohstoff) gewonnen. Zusätzlich entstehen als wertvolle Nebenprodukte Holzkohle (10–15%) und Gas (15–20%), die zur Erzeugung von Prozeßenergie eingesetzt werden, so daß – außer Asche – kein Abfall anfällt (Abb. 2).

WARUM NICHT GLEICH VERBRENNEN?

Biomasse wird von Pflanzen durch den Prozeß der Photosynthese gebildet. Sie ist gleichsam ein Speichermedium für Sonnenenergie und kann daher als ein nachwachsender, erneuer-

Tab. 1: Typische Eigenschaften von Pyrolyse-Ölen

Eigenschaften	Durchschnittswerte
Wassergehalt	20 – 30 %
pH	2 – 3
Dichte	1,2 g/cm ³
Kohlenstoff	56 %
Wasserstoff	7 %
Sauerstoff	37 %
Stickstoff	0,1
Viskosität (40 °C, 20 % H ₂ O)	40 – 100 cP
Feinpartikel	1 %
Heizwert	20 MJ/kg

barer Energieträger bezeichnet werden. Ihre energetische Nutzung durch Verbrennung und Vergasung ist bekannt und technisch annähernd ausgereift. Dagegen ist die Verflüssigung mittels Flash-Pyrolyse eine innovative Technologie in der Entwicklungsphase. Die Verflüssigung bietet den großen Vorteil, daß die Erzeugung des Energieträgers räumlich und zeitlich von seiner Verwendung entkoppelt werden kann; das Öl läßt sich raumsparend speichern und transportieren.

Für die Stromerzeugung aus Pyrolyseöl können Dieselmotoren und Gasturbinen eingesetzt werden, so daß sich nach Berechnungen niederländischer Fachleute ein Gesamtwirkungsgrad von 35 % ergibt. Das ist deutlich mehr als man durch Verbrennung und Vergasung erzielen kann (20–30%).

Über die energetische Verwertung hinaus ist das Pyrolyseöl eine Quelle für chemische Rohstoffe. Diese zusätzliche Nutzungsalternative erhöht die Anwendungsbreite des Verfahrens und steigert seine Wirtschaftlichkeit.

TECHNOLOGIETRANSFER AUS KANADA

In Kanada erkannte man früh die Bedeutung der Flash-Pyrolyse. Dort wurden im wesentlichen drei Reaktor-

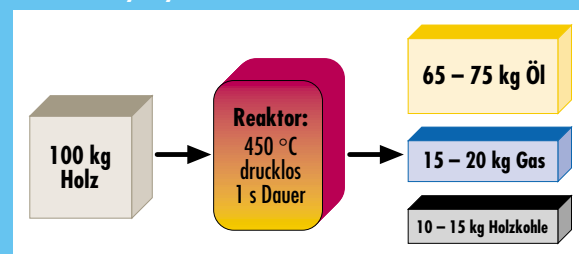
typen für Biomasse entwickelt, die hohe Wärmeübertragungsraten erlauben: Der Reaktor mit stationärer oder zirkulierender Wirbelschicht und der Reaktor für die Pyrolyse unter Vakuum.

Erst nachdem positive Ergebnisse aus Kanada bekannt wurden, nahm man sich in Europa dieser innovativen Technologie an. Seit Ende der achtziger Jahre finanziert die Europäische Kommission verschiedene Forschungsprogramme zur Förderung der Flash-Pyrolyse-Technologie.

EIGENSCHAFTEN UND VERWENDUNG VON PYROLYSEÖLEN

Pyrolyseöle sind typischerweise dunkelbraune, freifließende Flüssigkeiten mit einem charakteristischen Geruch, der an Lagerfeuer oder eine Räucherkerze erinnert. Im Gegensatz zu an-

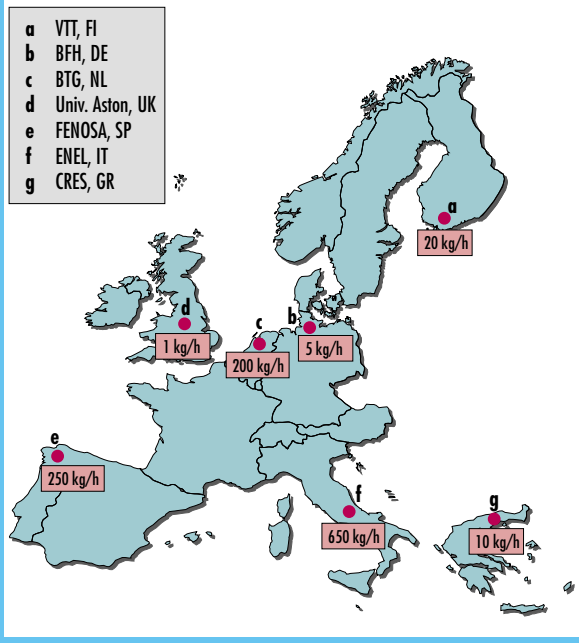
Abb. 2: Typische Ausbeuteverteilung der Hauptprodukte bei der Flash-Pyrolyse von Holz



deren flüssigen Energieträgern aus fossilen Quellen sind Pyrolyseöle hydrophil, das heißt mit Wasser bis zu einem Anteil von ca. 35 % mischbar; bei höheren Anteilen trennt sich das Öl in eine wässrige und teerige Phase auf. Der normale Wassergehalt liegt zwischen 20 und 30 %, der einerseits aus der Restfeuchte des Holzes und andererseits aus dem Reaktionswasser stammt, das aus der Spaltung der Biomassekomponenten entsteht. Einige Eigenschaften der Pyrolyseöle sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Chemisch gesehen bestehen die Pyrolyseöle aus einer Vielzahl von organischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen. Dazu gehören im wesentli-

Abb. 3: Gegenwärtige Labor- und Pilotanlagen zur Flash-Pyrolyse von Biomasse



chen Carbonsäuren, Phenole, Lactone, Alkohole, Furane, Aldehyde, Ketone und Anhydrosucker. Gaschromatographisch lassen sich ca. 200 monomere Verbindungen nachweisen. Darüber hinaus sind im Öl ligninstämmige Makromoleküle gelöst.

Bisher wurden Pyrolyseöle testweise in einem Heizwerk mit einer Leistung von 10 MW zur Erzeugung von Wärme, sowie in stationären Dieselmotoren (250 kW) und in Gasturbinen (2,8 MW) zur Stromerzeugung eingesetzt. Diese Verwendungsalternativen werden gegenwärtig im Rahmen von EU-Forschungsvorhaben weiter verfolgt. Durch komplettes „Hydrocracken“ von Pyrolyseölen ist es technisch auch möglich, Benzin und Dieselmotoren herzustellen. Allerdings ist dieser Weg derzeit unwirtschaftlich, weil viel Wasserstoff zur Deoxygenierung benötigt wird.

Korrosivität, Viskosität, Lagerstabilität und Thermolabilität sind die Problembereiche, denen sich laufende Forschungsvorhaben widmen. Erste Lösungsansätze zeigen allmählich Konturen. So können zum Beispiel die drei erstgenannten Probleme durch ge-

eignete Materialauswahl und die Zugabe kleiner Mengen an Methanol oder Ethanol nahezu beseitigt werden.

Die wäßrige Fraktion der Pyrolyseöl lässt sich derzeit kommerziell als Flüssigrauch-Aroma in der Lebensmittelverarbeitung nutzen. Weiterhin sind Versuche unternommen worden, die Einsatzmenge von teurem Phenol in Bindemitteln von Holzwerkstoffen durch Zugabe von Pyrolyseöl zu senken. Auf diesem Gebiet wird weiterhin intensiv geforscht. Interessant ist auch die Nutzung einzelner Komponenten des Öls. Dabei besteht die forschersche Herausforderung darin, den notwendigen Reinigungsaufwand im gesunden Verhältnis zum erzielbaren Preis zu halten. Bereits heute wird aus Pyrolyseöl hochreine Essigsäure für die Computerchipherstellung kommerziell gewonnen. Als weiteres Beispiel sei die Isolierung von Lävoglucosan als Pharmarohstoff genannt.

haben (Abb. 3). Am Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes können Pyrolyseversuche vom Kleinst- (μg) – über den Labor- (150 g/h) bis hin zum Technikumsmaßstab (5 kg/h) durchgeführt werden (Abb. 4 und 5).

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Verfahren zur Analyse und Charakterisierung der Pyrolyseöl entwickelt. Eine umfangreiche Datenbank mit Massenspektren aller relevanten Holzabbauprodukte wird im Rahmen diverser Forschungsprojekte zur Charakterisierung eingesetzt. Zusätzlich werden in verschiedenen Arbeitsgruppen wichtige Themen von Spezialisten bearbeitet, zum Beispiel:

- Analyse und Charakterisierung von Pyrolyseölen,
- Umwelt, Sicherheit und Gesundheit,
- Markteinführung,
- Wissenschaftliche Grundlagen,
- Stabilisierung und Veredelung.

Die BFH beteiligt sich außerdem am Europäischen „Pyrolysis Network“ (PyNe), das der Verbreitung von Informationen über die Biomassepyrolyse dient. Es werden regelmäßig Workshops und Konferenzen veranstaltet sowie zweimal jährlich ein Newsletter herausgegeben, von dem Teile auch im Internet angeboten werden (<http://www.ceac.aston.ac.uk/erg/PyNE>).

DIE BFH IM EUROPÄISCHEN FORSCHUNGSVERBUND

Die Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft (BFH) beteiligt sich an EU-Forschungsvorhaben, die die optimierte Herstellung und Nutzung der Flash-Pyrolyseöl zum Ziel

Abb. 4: Schema der kontinuierlich arbeitenden Technikumsanlage der BFH mit Wirbelbettreaktor

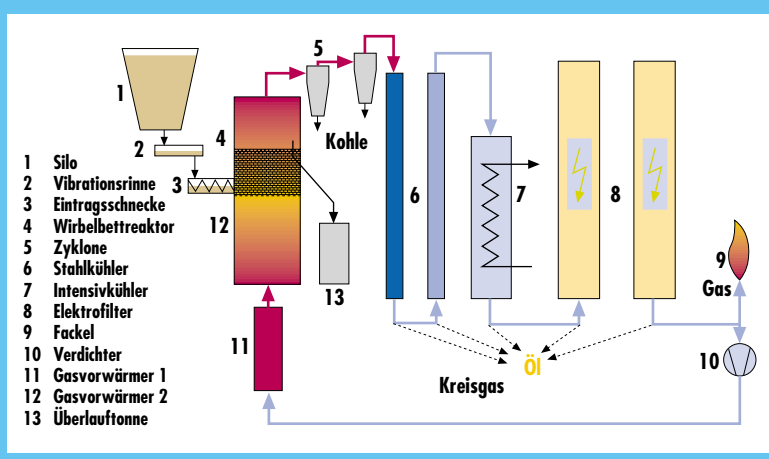




Abb. 5: Die Flash-Pyrolyseanlage der BFH im Betrieb. In den Rundkolben wird das Pyrolyseöl aufgefangen (5 kg/h)

ÜBERLEGUNGEN ZUR WIRTSCHAFTLICHKEIT

Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens spielt die zukünftige Wirtschaftlichkeit eine große Rolle. Berechnungen aus den Niederlanden und England belegen, daß die Kostenstruktur erwartungsgemäß von der Anlagengröße abhängt. Ein Anlagenschema, das alle notwendigen Aggregate enthält, zeigt Abbildung 6. Bei einem konstanten Rohstoffpreis von 100 DM/t und einer Kapazität von 2 t Holz/h könnte Strom zu einem Preis von etwa 0,15 DM/kWh produziert werden, der sich allerdings auf 0,10 DM reduziert, wenn die Anlagenkapazität auf 30 t/h erweitert wird. Von dieser Größe ist man aber zur Zeit noch weit entfernt. Bemerkenswert ist jedoch, daß der elektrische Wirkungsgrad auf 35% gesteigert werden kann, wenn Dieselmotoren, Gasmotoren und -turbinen mit Pyrolyseöl betrieben werden.

Falls Altholz, für dessen Entsorgung heute teuer bezahlt werden muß, in der Flash-Pyrolyse zum Einsatz käme, so verbesserte sich die Wirtschaftlichkeit noch mehr. Aufgrund bisheriger Erfahrungen mit größeren Pilotanlagen im Bereich von 200–650 kg Holz/h kann der Energiebedarf des Prozesses durch die teilweise Verbrennung der Nebenprodukte Gas und Kohle auch unter praxisnahen Bedingungen gedeckt werden.

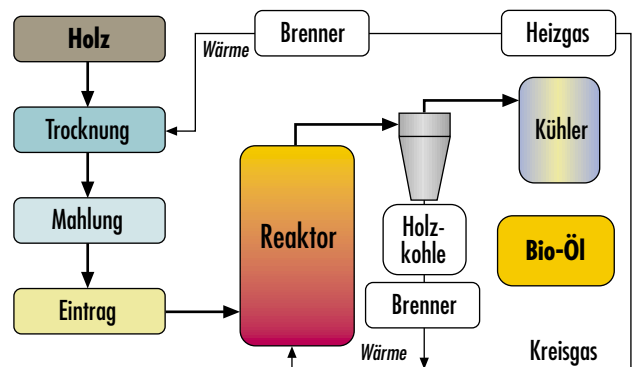
AUSBLICK

Durch die Flash-Pyrolyse wird es möglich, feste regenerative Biomasse in eine Flüssigkeit umzuwandeln, die speicherbar ist und die sowohl energetisch als auch chemisch genutzt werden kann. Durch diese Dualität ist sie der einfachen Verbrennung oder

Vergasung überlegen. Deshalb haben holzerzeugende und holzverarbeitende Betriebe auch ein steigendes Interesse an dieser Technologie.

Das Entwicklungspotential der Flash-Pyrolyse ist jedoch noch nicht ausgeschöpft. Die Forschungsarbeiten im Labormaßstab zur Prozessoptimierung sind im wesentlichen abgeschlossen. Nun geht es darum, das Verfahren im Pilot- und Demonstrationsmaßstab zu erproben. Gegen-

Abb. 6: Zusammenstellung der Bausteine einer kompletten Anlage zur Flash-Pyrolyse von Biomasse. Die Prozeßenergie wird aus den Nebenprodukten Gas und Kohle gewonnen



wärtig werden größere Anlagen gebaut bzw. schon betrieben, um ausreichende Mengen Pyrolyseöl für weitere Versuche bereitzustellen. Die leistungsfähigsten Pyrolyse-Reaktoren stehen zur Zeit in Italien, Spanien und den Niederlanden (vgl. Abb. 3). Hubert Markl, Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, sagte: „Nur das wenigste, was die Natur bietet, ist nutzbar ohne den Geist der Innovation, der aus schmutzigem Teer leuchtende Farben, heilende Medizin oder bunte Tücher zaubert“. Dieser Ausspruch trifft auch auf die Öle der Flash-Pyrolyse zu. Forschung und Praxis haben sich dieser Herausforderung angenommen. ■

Dr. Dietrich Meier, Prof. Dr. Oskar Faix; Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, 21027 Hamburg