

NEUE ENERGIEN 2020

Publizierbarer Endbericht – INDEX

bioCRACK - Pilotanlage zur kombinierten Umsetzung von fester Biomasse und schweren Mineralölen zu dieselartigen Treibstoffen

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

1. Einleitung

Der europäische Treibstoffmarkt muss sich zwei großen Herausforderungen stellen. Einerseits muss ein stetig steigender Bedarf an Dieseldieselkraftstoff durch immer höhere Importe abgedeckt werden, und andererseits – nach Vorgabe der EU Kommission – der Anteil an erneuerbaren Energien im Transportsektor auf mindestens 10% bis 2020 gesteigert werden. Die Forderung der EU-Kommission kann durch herkömmliche Biotreibstoffe nicht zur Gänze erfüllt werden, sodass neue Technologien (Biomass-to-Liquid BtL) erforderlich sind. Bevorzugt werden dabei Prozesse zur Umsetzung von Lignocellulose haltiger Biomasse in einen Dieseldieselkraftstoff. Diese sind derzeit noch nicht im industriellen Maßstab verfügbar. Der zurzeit einzig relevante Ansatz – die Biomassevergasung mit anschließender Fischer-Tropsch Synthese (z.B. Choren) – kämpft mit technischen Schwierigkeiten im Scale-up und mit enormen Kosten bei Errichtung und Betrieb der aufwändigen und komplexen Anlagentechnik sodass eine wirtschaftlich Umsetzung in Frage gestellt werden muss.

Aus diesen Gründen hat es sich BDI-BioEnergy International GmbH zum Ziel gesetzt, einen technisch einfachen, kostengünstigen und auch im kleinen Maßstab wirtschaftlich betreibbaren Prozess zu entwickeln, der die zwei grundlegenden Aufgaben – Dieseldieselproduktion und Erhöhung des biogenen Anteils – bewältigen kann.

Als wichtigstes Ziel des Projektes war der Bau und Betrieb einer Pilot-Anlage zur Umsetzung von bis zu 100 kg/h fester Biomasse mit schwersiedenden Destillatfraktionen aus dem Raffinerieprozess zu flüssigen Produkten. Die Anlage sollte dabei voll in die bestehende Raffineriestruktur unter Einhaltung der am Standort nötigen Standards und Vorschriften integriert werden. Alle anfallenden Endprodukte und Nebenströme sollten soweit möglich in die Raffinerie Wien/Schwechat eingebunden werden können. Der eigentliche Betrieb der bioCRACK Anlage diente der Sammlung von

Betriebserfahrung und der Sicherung von Stoff- und Energiebilanzen für eine spätere Auslegung einer Anlage im industriellen Maßstab.

Sekundäres Projektziel war die Produktion von Treibstoff-Fractionen mit biogenen Anteilen, welche die bestehenden Treibstoffnormen erfüllen. Ein weiteres Augenmerk galt den beim Prozess anfallenden Nebenströmen, insbesondere der sogenannte wässrigen Phase. Die wässrige Phase (=Pyrolyseöl) ist ein Nebenprodukt der kombinierten Umsetzung von mineralischem Schweröl und fester Biomasse. Es sollte eine Methode entwickelt werden, welche es erlaubt die qualitativen Eigenschaften der wässrigen Phase so zu verbessern, sodass diese als energiereicherer flüssiger biogener Brennstoff eingesetzt werden kann. Dazu soll diese in eine wasserreiche und kohlenstoffarme Fraktion sowie eine kohlenstoffreiche und wasserarme Fraktion aufgetrennt werden.

Zur Zielerreichung verfolgten wir einen experimentellen Ansatz unter möglichst realitätsnahen Bedingungen. Dies wurde unter anderem durch den Standort der Pilotanlage in der OMV Raffinerie Schwechat sichergestellt. Die Abarbeitung der Projektaufgaben erfolgte innerhalb von vier Arbeitspaketen:

AP1: Engineering – Auslegung und Planung der bioCRACK Anlage
AP2: Errichtung – Montage und Inbetriebnahme der bioCRACK Anlage
AP3: Experimentelle Entwicklung – Betrieb und Optimierung der Anlage
AP4: Verwertung – Interpretation der Versuchsergebnisse und Vermarktung

Table 1: Übersicht der Arbeitspakete

Das gesamte Projekt wurde wissenschaftlich begleitet durch Prof. Matthäus Siebenhofer und das Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik (ICVT; vormals Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik) der Technischen Universität Graz. Die OMV Refining & Marketing GmbH unterstützte das Projekt unter anderem durch die Bereitstellung eines Standortes, Energie und Betriebsmedien sowie eine versuchsbegleitende Bewertung der Produkte und Ergebnisse.

2. Inhaltliche Darstellung

Die bioCRACK Technologie basiert auf einer sogenannten Flüssigphasen-Pyrolyse. Dabei wird Biomasse ohne Zufuhr von zusätzlichem Sauerstoff in einem flüssigen Trägermedium über ihre Zersetzungstemperatur erhitzt ($>300^{\circ}\text{C}$). Durch diese Prozessbedingungen ergeben sich Vor- wie Nachteile, welche in Abbildung 1 zusammengefasst werden. Hauptvorteil der Flüssigphasenpyrolyse ist eine direkte Umsetzung von fester Biomasse in Kohlenwasserstoffe in einem technisch vergleichsweise einfachen Prozessschritt. Nachteilig ist eine unvermeidliche Spaltung der Trägerflüssigkeit – sofern man nicht von metallischen Schmelzen ausgeht – und ein Kohlenwasserstoff-basiertes so genanntes Trägeröl eingesetzt wird. Genau aus diesen beiden Punkten ergibt sich die Neuigkeit und das Erfolgsrezept für den bioCRACK-Prozess: Ein zeitgleiches Spalten von Biomasse UND einem Trägeröl zu Treibstoff-Komponenten. Setzt mal also ein Trägeröl ein, dessen Spaltung erwünscht ist, so ergibt sich für diese Technologie eine zusätzliche Option der Wertschöpfung durch die Spaltung eines kostengünstigen, schweren Zwischenproduktes (z.B. Vakuumgasöl) zu leichtsiedenden Treibstoff-Komponenten mit bereits enthaltenem biogenen Anteilen.

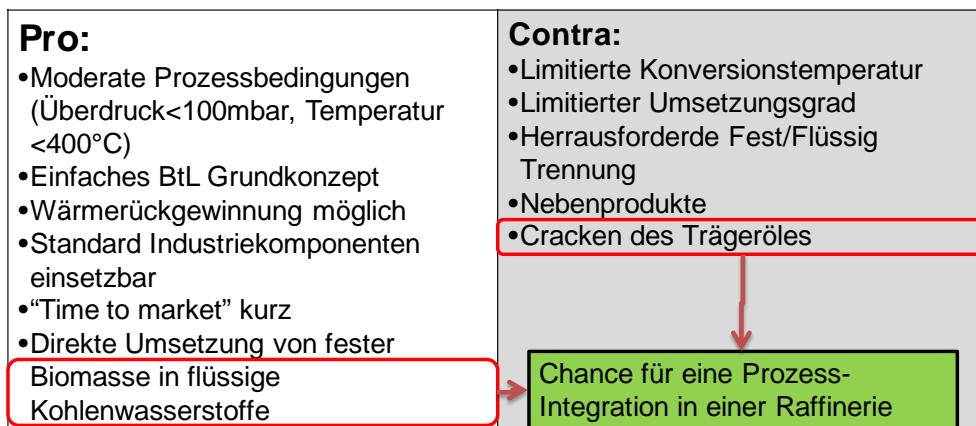


Abbildung 1: Vor/Nachteile der Flüssigphasen-Pyrolyse

Abbildung 2 geht etwas detaillierter auf die Umsetzung der Technologie in der bioCRACK Pilotanlage ein und zeigt die wichtigsten funktionellen Operationen wie die Konditionierung der Biomasse, die eigentliche thermische Umsetzung, die Auftrennung in nicht kondensierbare Gase, eine hydrophobe (Rohrtreibstoff mit biogenen Anteilen) sowie eine hydrophile flüssige Fraktion (wässrige Phase resp. Pyrolyseöl) und einen festen Kohlerückstand. Nicht umgesetztes Trägeröl geht dabei den gewohnten weiteren Weg im Raffinerieverbund wie Hydrierung (HDS3) und Wirbelschicht-Cracker (FCC).

Die Planung der bioCRACK Pilotanlage erfolgte in drei Abschnitten:

- 1) Kooperationsvertrag OMV und Behördeneinreichung
- 2) Basic Engineering zum Verfahrenskonzept
- 3) Detail Engineering und Einkauf

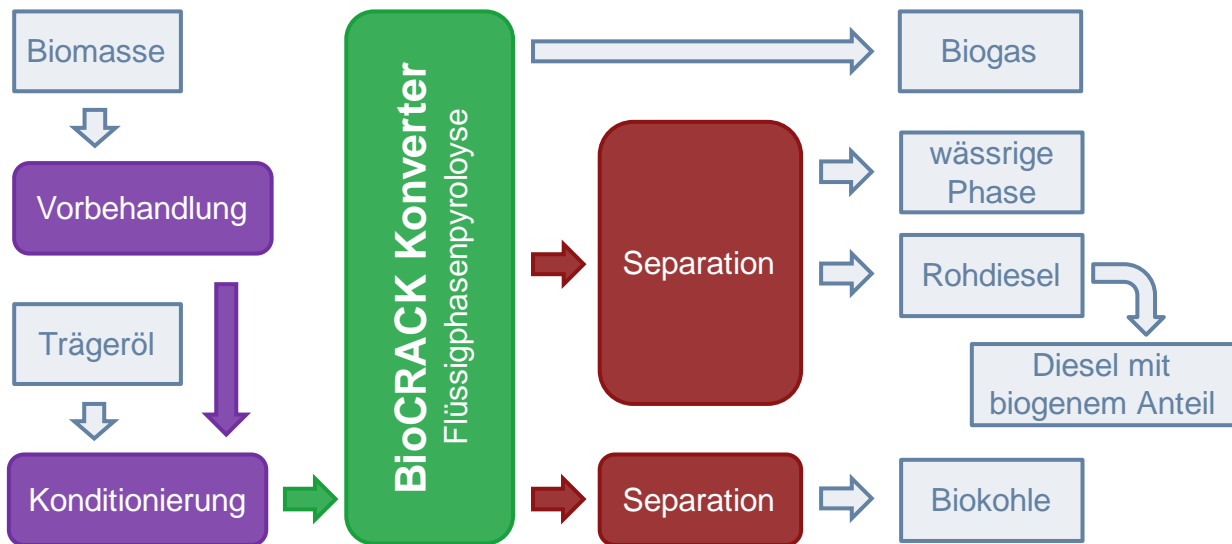


Abbildung 2: Grundschema der bioCRACK Technologie.

Der Weg zur Behördenbewilligung stellte sich deutlich aufwändiger und länger dar, als ursprünglich angenommen wurde. In Summe wurde die Bewilligung erst etwa ein Jahr hinter dem Zeitplan erreicht. Eine Ursache für diese große Verzögerung war die große Verzögerung bei der vertraglichen Übereinkunft zwischen OMV und BDI. Eine weitere Ursache lag im unerwartet hohen Sicherheitsstandard am Raffinerie-Standort Wien/Schwechat und dem damit verbundenen zusätzlichen Aufwand. Im Zuge des Basic- und Detail Engineering wurden – gestützt durch Simulationssoftware und 3D-Planung- aufbauend auf Ergebnissen in Labor und Technikum eine detaillierte Auslegung und Planung der Pilotanlage durchgeführt, sodass im Herbst 2011 mit dem Bau begonnen werden konnte. Abbildung 3 fasst die wichtigsten Eckdaten der bioCRACK Pilotanlage zusammen.

bioCRACK Pilotanlage Schwechat

- Abmessungen:
 - Basis: 7,5x7m
 - Höhe: 21,5m
- Stahlbau: 60t
- Leitungslängen: >2.000m
- I/O: > 700 Stück
- Kapazität:
 - 100 kg/h Biomasse
 - 800kg/h Trägeröl
- Druck: 100mbarÜ
- Temperatur: bis 400°C

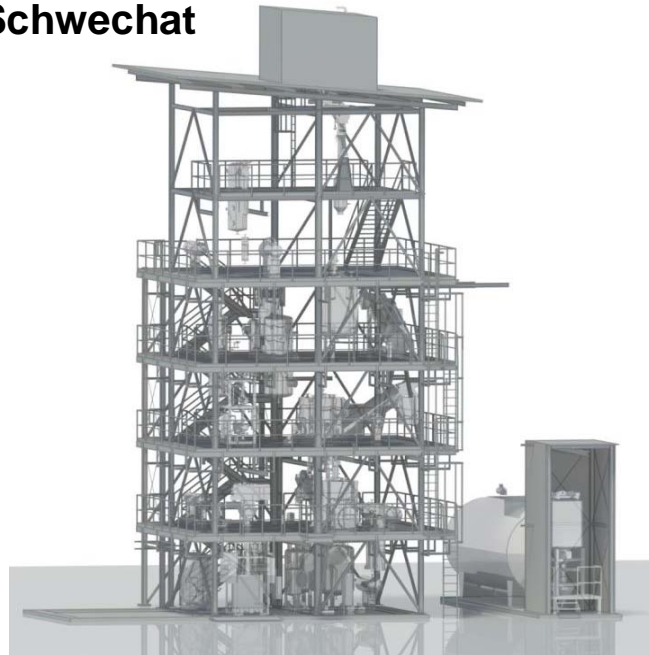


Abbildung 3: Eckdaten der bioCRACK Pilotanlage in der Raffinerie Schwechat

Die Errichtung sowie der so genannte Kalttest der Pilotanlage verliefen weitgehend problemlos und unfallfrei und so konnte im Juli 2012 die Pilotanlage unter prominenter Besetzung feierlich eröffnet werden (Abbildung 4). Die Heiß-Inbetriebnahme mit Medium verzögerte sich weiter, da zusätzliche Behördenpunkte erfüllt werden mussten, um eine Medienfreigabe durch OMV zu erhalten. Mit Ende September 2012 wurde dieser Abschnitt abgeschlossen und der Übergang zum behördlich bewilligten Regelbetrieb für die maximale Dauer von 2 Jahren mit Stichtag 01.10.2012 gestartet.



Abbildung 4: Fotos zur Anlageneröffnung und Außenansicht der bioCRACK Pilotanlage



Abbildung 5: Rohstoffe und Produkte aus dem bioCRACK-Prozess (v.l.n.r: Trägeröl, Biomasse, Rohdiesel, Kohle, Gas und wässrige Phase = Pyrolyseöl)

Der eigentliche Versuchsbetrieb war in drei Abschnitte gestaffelt. In einem ersten Abschnitt A wurden Nullversuche ohne Biomasse gefahren und im Anschluss die Kernelemente der Pilotanlage mit Biomasse und ohne Rücklauf-Ströme getestet. Abbildung 5 zeigt die typischen Edukte und Produkte aus dem ersten Versuchsbetrieb und war ein wichtiger Meilenstein hinsichtlich der Konzeptbestätigung und Betriebbarkeit der Versuchsanlage im kontinuierlichen Dauerbetrieb über mehr als 72h. Der Versuchsbetrieb wurde im Dreischicht-Betrieb Mo-Fr durchgeführt wobei die Anlage freitags in einen gesicherten Zustand gefahren werden musste und montags wieder in Betrieb genommen wurde. In Abschnitt A wurden auch die Auslegungsgrenzen der Anlage hinsichtlich Temperatur (350-400°C) und Biomassedurchsatz (100kg/h) experimentell bestätigt.

In Versuchsabschnitt B wurden weitere Anlagenelemente in Betrieb genommen, die eine interne Recycling von Produktströmen ermöglichten und somit zu einem reduzierten Trägeröl-Bedarf je Kilogramm eingesetzter Biomasse (TOL/BMD-Verhältnis) führten. Derart konnte ein Bereich von TOL/BMD zwischen etwa 3,3 und 6,1 abgefahren werden. Als Standard-Bedingung für die Vergleichsversuche wurden 375°C und etwa 60kg/h Biomasse-Feed definiert. Sowohl in Abschnitt A als auch B wurde Rinden-freies zerspanntes Fichtenholz mit einer Restfeuchte von 7-8 Gew.% eingesetzt.

Versuchsabschnitt C war der alternativen Biomasse Stroh gewidmet. Die Versuche wurden mit gepressten Weizenstroh-Spänen gefahren. Im Gegensatz zu Fichtenholz war der Betrieb instabil und schlecht bilanzierbar. Dies konnte auf den unregelmäßigen Transport der Biomasse in der Anlage zurückgeführt werden. Die erzielten Ergebnisse lagen unter den Erwartungen aus Labor und Technikum.

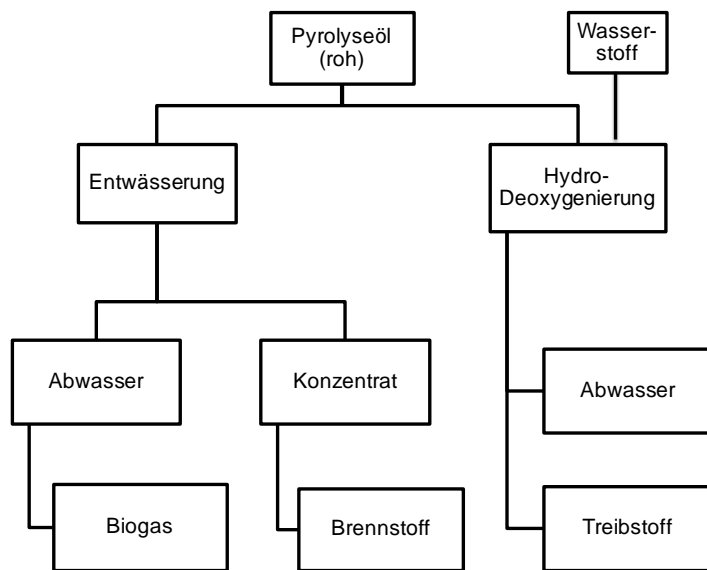


Abbildung 6: Auf/- Verwertungsrouten für das bioCRACK Pyrolyseöl

Neben dem Betrieb der bioCRACK Pilotanlage wurden auch Arbeiten zur Methodenentwicklung der Nebenprodukt-Aufbereitung durchgeführt. Diese wurden in enger Kooperation mit den Sub-Vertragspartner IcVT an der Technischen Universität Graz betrieben. Im Fokus standen der feste Kohlerückstand sowie die hydrophile Flüssigfraktion Pyrolyseöl.

Das bei der Flüssigphasenpyrolyse (bioCRACK) gebildete Pyrolyseöl (Flüssigphasenpyrolyseöl) ist durch seinen hohen Sauerstoff- und Säureanteil und den besonders hohen Wassergehalt (ca. 50 Gew.%) nicht direkt als Energieträger oder Biotreibstoff einsetzbar. Es ist stark polar und nicht mit Kohlenwasserstoffen mischbar. Zudem ist sein Heizwert mit rund 8,7 MJ/kg relativ gering. Ziel einer Aufarbeitung war somit einerseits die Reduktion des Wassergehaltes (Konzentration), um es als Brennstoff einzusetzen andererseits eine erhöhte Mischbarkeit mit fossilen Kraftstoffen zu erreichen. Abbildung 6 zeigt die untersuchten Routen zur Aufbereitung und Verwertung des bioCRACK Pyrolyseöls auf. Es wurden also zwei unterschiedliche Strategien verfolgt. Die Route der Entwässerung wurde im Zuge einer Diplomarbeit untersucht und eine einstufige Destillation im Dünnschichtverdampfer als einfachste mögliche Aufbereitung gefunden. Diese Möglichkeit besteht nur für Pyrolyseöl aus der Flüssigphasen-Pyrolyse, da es eine sehr niedere Viskosität aufweist und praktisch keine Feststoffe enthält, die z.B. bei Flash-Pyrolyseöl zu Polymerisation-Reaktionen führen würde. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen wurden in Folge im Labormaßstab geprüft und abschließend im Pilotmaßstab der im Technikum der PDC in kontinuierlicher Betriebsweise gefahren. Auf diese Weise konnte der Wassergehalt unter 10% reduziert werden. Weiters wurden auch erfolgreich Vorversuche zur Hydro-Deoxygenierung mit Wasserstoff und heterogenen Katalysatoren

durchgeführt. Aufgrund des absehbar hohen Umfangs diese Arbeiten müssten diese in Folge in ein separates FFG Förderprojekt (FFG 835804 bioBOOST) verlagert werden.

Auch für die Verwertung des festen Kohlerückstandes wurden unterschiedliche Verwertungswege geprüft (Abbildung 7). Nachdem das Porensystem der Kohle noch mit Trägeröl gefüllt ist, muss dieses vor einer Weiterverwertung entfernt und wiedergewonnen werden. Dies ist thermisch aber auch mittels Extraktion möglich. Die thermische Entölung musste aufgrund der hohen nötigen Temperaturen und den EX-Schutz Bedingungen in Raffinerien ausgeschlossen werden, wodurch eine Extraktion der Kohle mittels eines Lösungsmittels wie z.B. Hexan oder aber der Benzin-ähnlichen Leichtfraktion aus dem Anlagenbetrieb als bevorzugte Methode zur Entölung der Kohle gefunden wurde. Eine mehrstufige Rührkesselkaskade konnte experimentell als ausreichend gute Methode bestätigt werden.

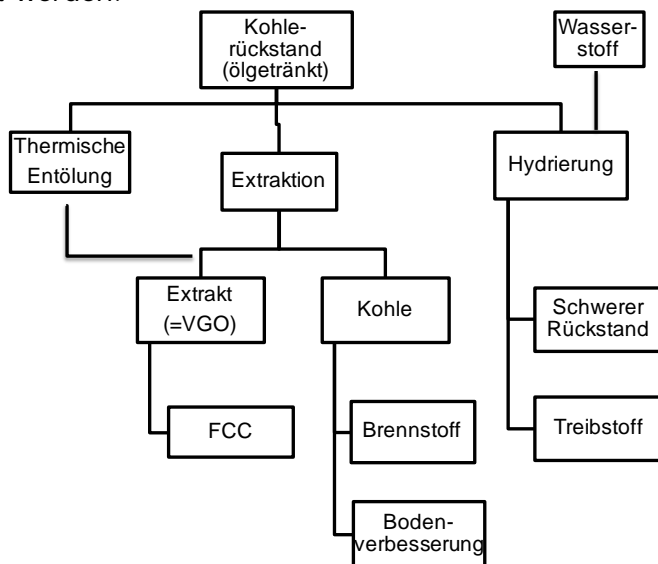


Abbildung 7: Auf/- Verwertungsrouten für die bioCRACK Kohle

3. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Als wichtigste Einflussgröße auf den Umsatz von Biomasse und Trägeröl konnte die Reaktortemperatur auch für die Pilotanlage bestätigt werden. Diese wurde in drei Temperaturstufen bei sonst vergleichbaren Bedingungen variiert (350°C; 375°C, 390°C). Eine Massenbilanz der trockenen Biomasse in Abhängigkeit der Temperatur zeigt Abbildung 8. Eine steigende Reaktortemperatur erhöht also den Umsatz Feststoff zu Flüssigkeit und Gas. Die CHO-Fraktion meint dabei das Pyrolyseöl, Biochar den festen Rückstand der Biomasse, Gas den Bilanzschluss der gesamten Massenbilanz und Hydrocarbon den verbleibenden Anteil der Biomasse, welcher in die Kohlenwasserstoff-Fractionen transferiert wird. Nachdem die Massenverteilung der Biomasse auf die

Produkte nur indirekt bestimmbar ist, bevorzugen wir zur Beurteilung der Versuchsergebnisse die Massenbilanz des biogenen Kohlenstoffs über C14-Analysen. Damit kann wesentlich genauer die Umsetzung der Biomasse in die einzelnen Fraktionen nachverfolgt werden (Abbildung 9). Bei 390°C Reaktortemperatur konnten demnach mit dem bioCRACK Prozess 39% des biogenen Kohlenstoffs nachweislich direkt in die Kohlenwasserstoff-Fractionen Crack-Produkte und das gebrauchte Trägeröl transferiert werden.

Wichtigste Erkenntnis aus den Versuchen mit der erweiterten Anlage (Lauf B) ist der Einfluss des Verhältnisses von zugeführtem Trägeröl zu Biomasse (TOL/BMD) auf das Crack-Verhalten von Trägeröl und Biomasse bzw. den Transfer von biogenem Kohlenstoff zu den einzelnen Produktfraktionen. Um diesen Einfluss besser darstellen zu können wurden Versuche mit einem unterschiedlichen Verhältnis von TOL/BMD gefahren. Abbildung 10 fasst den tendenziellen Einfluss auf die Biomasse Umsetzung zusammen. Mit steigendem Rücklauf –d.h. weniger zugeführtem Trägeröl je Kilogramm Biomasse – verschlechtert sich die Umsetzung bzw. der Transfer von biogenem Kohlenstoff zu den Kohlenwasserstoffen und es verbleibt etwas mehr Pyrolyseöl und feste Kohle.

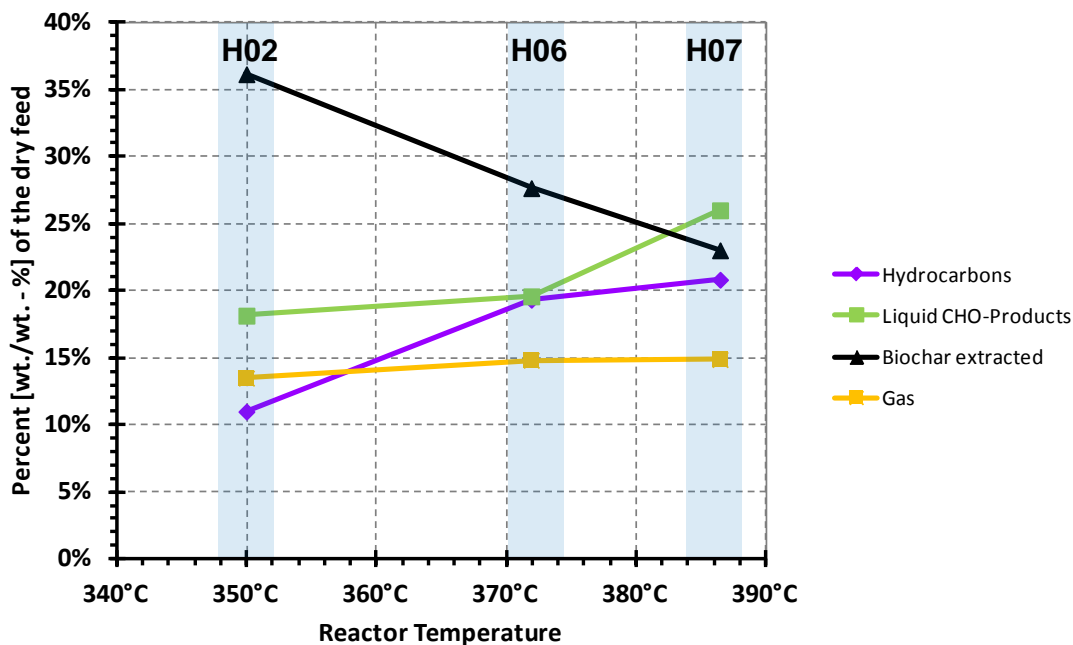


Abbildung 8: Relative Massenbilanz der trockenen Biomasse über die Temperatur

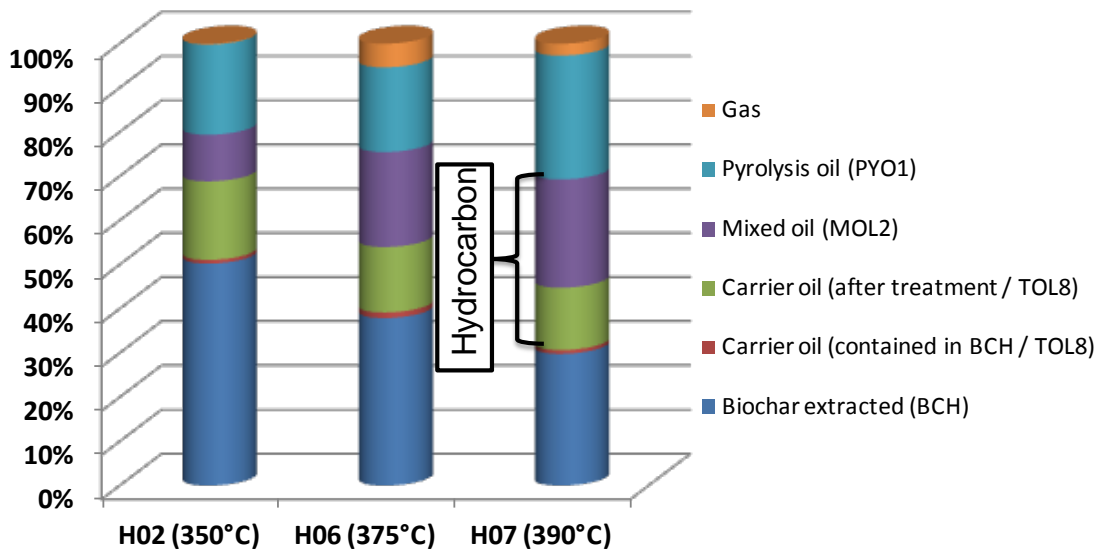


Abbildung 9: Relative Massenbilanz des biogenen Kohlenstoffs auf die Produktfraktionen über die Temperatur

Im Gegensatz dazu wird aber mit kleinerem TOL/BMD Verhältnis relativ mehr Trägeröl zu Fraktionen kleiner C20 gespalten. Abbildung 11 zeigt den Einfluss von TOL/BMD auf Spaltung und Verteilung auf die Produktfraktionen Diesel, Kerosin und Benzin. Im Zuge der Ausarbeitungen wurde auch klar, dass eine andere örtliche Einbindung in die Raffinerie den logistischen Aufwand sowie die Wertschöpfung noch verbessern kann. Dazu wäre ein Versuchsbetrieb mit einem hydrierten Trägeröl notwendig, welcher im aktuellen Kosten- und Zeitplan nicht mehr durchführbar war. Es konnte aber gut dargestellt werden, dass durch den Einsatz der bioCRACK Technologie sich auch der Umsatz von VGO zu Diesel erhöhen und zu Benzin verringern lässt Dies kommt dem steigenden europäischen Bedarf an Dieseldieselkraftstoff und dem sinkenden Benzinbedarf entgegen.

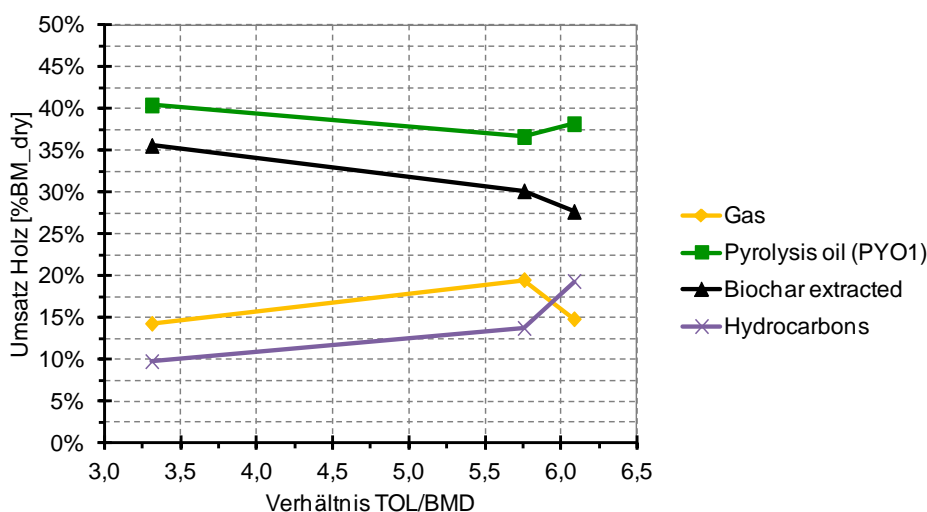


Abbildung 10: Einfluss TOL/BMD auf den Umsatz von Biomasse (375°C)

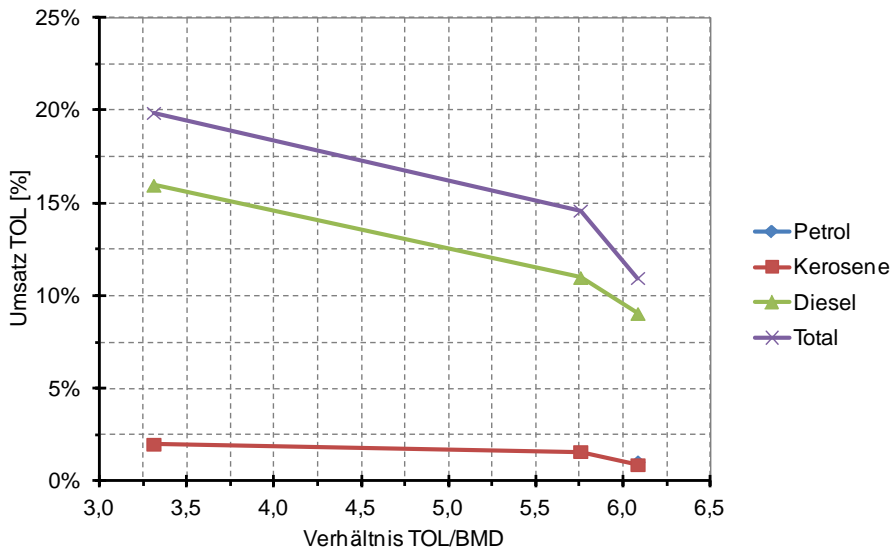


Abbildung 11: Einfluss TOL/BMD auf das Cracken von Trägeröl (375°C)

4. Ausblick und Empfehlungen

Zusammenfassend kann die Planung, der Bau und der Betrieb der bioCRACK Pilotanlage als durchgängig positiv und erfolgreich angesehen werden. Alle geplanten Arbeiten konnten –zeitlich verzögert - durchgeführt und die vorausberechneten Durch- und Umsätze erreicht werden. Aufgrund des engen Zeit- und Kostenrahmens konnten aber nicht alle Fragestellungen experimentell bearbeitet werden, die sich im Laufe des Versuchsbetriebes oder der Auswertung ergaben. Als Konsequenz soll die verbleibende Zeit der behördlichen Bewilligung (Oktober 2014) und dem anschließenden Abbau der Pilotanlage für weiterführende Versuche mit geänderten Versuchsparametern und Einsatzstoffen möglichst effizient genutzt werden. Ziel ist dabei eine Erweiterung der Rohstoff-Palette sowie eine Vereinfachung und Effizienzsteigerung der Anlagentechnik zu erreichen.

Für eine konkrete Projektierung einer nachfolgenden bioCRACK Demo-Anlage sind genauere Angaben zu Größe und Kosten der Anlage erforderlich. Die dazu nötigen Engineering-Arbeiten konnten im vorliegenden Projekt nicht abgebildet werden und müssen im Abschluss bzw. nach Abschluss der Versuchsläufe an der Pilotanlage gestartet werden.

Bei der Aufbereitung der Nebenprodukte hat sich die Hydro-Deoxygenierung des Pyrolyseöles als besonders interessant und wirtschaftlich sinnvoll herausgestellt. Nachdem die zugehörigen Versuche in kleinen Labor-Batch Reaktoren durchgeführt wurden, muss als folgender Schritt der

Weiterentwicklung eine kontinuierlich betreibbare Labor-/Pilotanlage in Kooperation mit der technischen Universität Graz entwickelt und errichtet werden.

Auf Seiten der rechtlichen Rahmenbedingungen ergeben sich vor einer industriellen Umsetzung ebenfalls Fragestellungen und Empfehlungen, die im Projektrahmen nicht bearbeitet werden konnten. Im Zuge eines weiterführenden Engineerings muss eine detaillierte Lifecycle-Analyse sowie Betrachtungen zur steuerlichen Anrechenbarkeit und REACH durchgeführt werden. Die politischen Rahmenbedingungen müssen seitens EU so festgelegt sein, dass ein hohes Investment in eine richtungsweisende Zukunfts-Technologie mit möglichst geringem Planungs-Risiko durchgeführt werden kann. Eine klares Bekenntnis Österreichs zu Biokraftstoffen und finanzielle Anreize sind notwendig, ohne die ein Engagement mir hohem Technologie und Kostenaufwand wirtschaftlich nicht möglich ist.