



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 049 737 A1** 2010.04.01

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 049 737.1**

(22) Anmeldetag: **30.09.2008**

(43) Offenlegungstag: **01.04.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C10B 53/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

Bottlinger, Michael, Dr., 55767 Brücken, DE;
Buttmann, Marc, 40231 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 10 2007 012112 B3

DE 10 2007 062809 A1

Max Planck Forschung 4/2006,S.77,78

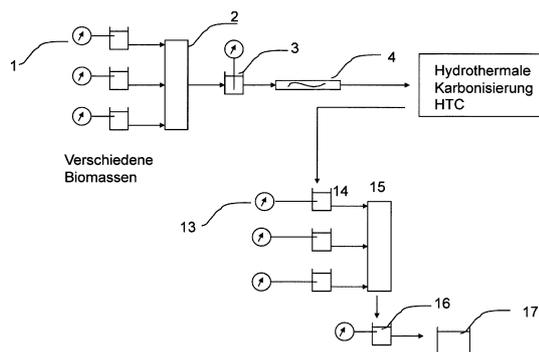
Max Planck Forschung 2,2006,S.21-25

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Kohle aus feuchter Biomasse im Batchbetrieb mittels hydrothormaler Karbonisierung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohle aus feuchter Biomasse im Batchbetrieb mittels hydrothormaler Karbonisierung (HTC), wobei durch gezielte Mischung der Eingangsstoffe vor der HTC und der Ausgangsstoffe nach der HTC eine gleichbleibende Eigenschaft der Kohle zur Sicherstellung einer weiteren Verwertbarkeit und durch die Auswahl geeigneter Eingangsstoffe eine Reduzierung der Herstellkosten erreicht wird.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohle aus feuchter Biomasse im Batchbetrieb mittels hydrothormaler Karbonisierung. Ferner betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.

[0002] Das Verfahren basiert auf der hydrothermalen Karbonisierung (HTC), wie Sie von Prof. Dr. Marcus Antonietti am Max Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Potsdam entwickelt wurde. Dieses wurde beispielsweise im Magazin „Max-PlanckForschung“ 2/2006 beschrieben.

[0003] Bei der HTC wird unter Luftabschluss bei Temperaturen um die 200°C über 12 Stunden feuchte Biomasse in einen Kohleschlamm gewandelt. Dieser kann anschließend getrocknet und stofflich genutzt werden.

[0004] Das Verfahren wird zum Beispiel in DE 10 2007 012 112 B3 in einem kontinuierlichen Prozess eingesetzt.

[0005] In DE 10 2007 062 809 A1 und in DE 10 2007 012 112 B3 wird die Zugabe von Säuren zur Erniedrigung des pH Wertes als vorteilhaft beschrieben.

[0006] Die beschriebenen Verfahren haben einige erhebliche Nachteile:

Da es sich bei der HTC um einen hermetisch abgeschlossenen Prozess handelt bestimmt die Zusammenstellung der Eingangsstoffe direkt die Eigenschaften des Endproduktes. Durch die Verwendung von feuchter Biomasse, insbesondere Biomasse-Reststoffen, besteht damit eine natürliche Schwankung der Eigenschaften des Endproduktes. Wenn das Endprodukt Mindestanforderungen an eine Weiterverwertung erfüllen muss können diese Schwankungen zu Produktverwerfungen und damit einer Reduzierung der Ausbeute des Prozesses führen.

[0007] So treten z. B. bei der HTC von Klärschlamm erhebliche Unterschiede im Verhältnis der organischen und der mineralischen Trockensubstanzanteile auf. Entsprechend kann der Brennwert des getrockneten Ausgangsstoffes der HTC im Brennwert zwischen 10,000 J/g und 25,000 J/g schwanken. Werden dagegen Lebensmittelreste einer HTC zugeführt können aufgrund des höheren Kohlehydratanteils Brennwerte zwischen 20,000 J/g und 30,000 J/g erreicht werden. Um die Ausgangsstoffe nach der HTC wirtschaftlich verwerten zu können müssen diese jedoch üblicherweise mindestens Brennwerte von Braunkohle aufweisen die im getrockneten Zustand etwa 20,000 J/g hat. Dies ist nach bisherigem Stand der Technik bei schwankenden Qualitäten der Eingangsstoffe nicht sicherzustellen.

[0008] Die Verwendung eines kontinuierlichen Verfahrens hat für die HTC auch beträchtliche Nachteile: Durch die gleichzeitigen Prozessschritte „Vermischung/Homogenisierung“ und „Transport“ treten im Reaktionsvolumen Rückvermischungen auf, die zu einem breiten Verweilzeitspektrum und einem schlecht definierten Prozessablauf führen. Die Eigenschaften des erzeugten Produkts sind daher hier auch hier nur schwer standardisierbar.

[0009] Des Weiteren ist die Abdichtung einer kontinuierlich arbeitenden Anlage problematisch. Die Karbonisierung findet bei hohen Drücken statt, daraus ergibt sich das Problem der Abdichtung des Materialeintrags und -austrags.

[0010] Feststoffanlagerungen an den Bauteilen sind nicht zu verhindern und bedingen das beispielsweise Ventile redundant geschaltet werden müssen.

[0011] Weiterhin ergeben sich während der HTC große technische Probleme aufgrund der sehr unterschiedlichen Viskositäten der Eingangsstoffe. Es können dadurch hohe mechanische Belastungen der Transportwellen oder Rührwerke auftreten bis hin zu Stocken des Materialtransports. So ist z. B. ein Klärschlamm, der auf 30% Feststoffgehalt vorgetrocknet ist und wegen der enthaltenen Hydrokolloide eine sehr hohe Festigkeit aufweist nicht ohne weiteren Zusatz von Wasser zu transportieren oder zu vermischen.

[0012] Wird der Prozess durch eine Zugabe von Säure und die damit verbundene Reduktion des pH Wertes unterstützt ergeben sich durch die Chemikalienkosten erheblich höhere Betriebskosten. Diese können dazu führen dass die Anlagen für bestimmte Biomassen nicht mehr rentabel betrieben werden können.

[0013] Aufgabe der Erfindung ist es Biomassen mit unterschiedlichen und schwankenden Eigenschaften mittels der HTC in eine Kohle umzuwandeln die eine gleichbleibende und für nachfolgende Verwendungen ausreichende Qualität aufweist. Weiterhin sollen durch die gezielte Verwendung bestimmter Eingangsstoffe die Betriebskosten, insbesondere die zur Einstellung eines geeigneten pH Wertes und Trockensubstanzgehalts, reduziert werden.

[0014] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst,

- dass die Eingangsstoffe vor jeder Batch charakterisiert werden,
- dass unterschiedliche Eingangsstoffe vor jeder Batch gezielt gemischt werden,
- dass der Ausgangsstoff einer jeden Batch oder das Gemisch mehrerer Batches nach stofflichen Eigenschaften analysiert wird, und
- dass der Ausgangsstoff einer jeden Batch oder

das Gemisch mehrerer Batches abhängig von den festgestellten Eigenschaften mit dem einer anderen Batch oder Gemischen mehrerer Batches gezielt vermischt wird.

[0015] Ein solches Verfahren führt zu folgenden Vorteilen:

- Durch Mischungen von Eingangsstoffen (z. B. Klärschlamm und Lebensmittelreste) wird die der HTC zugeführte Biomasse in ihren Eigenschaften standardisiert und damit zuverlässig und wiederholbar behandelbar.
- Das Mischungsverhältnis der Eingangsstoffe wird in der Art eingestellt dass gewünschte Eigenschaften des Ausgangsstoffs, wie z. B. Brennwert oder Aschegehalt, erreicht werden.
- Durch Beimischung milchsäurebildender Biomasse wie z. B. Grassilage oder Fruchtresten wie z. B. Apfelschalen oder Zitrusfruchtschalen wird der pH Wert des Eingangsstoffgemischs erniedrigt und Chemikalien zur Einstellung des pH Werts eingespart.
- Das Endprodukt wird durch gezielte Vermischung verschiedener Batches in seinen Eigenschaften vergleichmäßig und genügt notwendigen Mindestanforderungen zur Weiterverwendung wie z. B. einem minimalen Brennwert.

[0016] Besonders vorteilhaft ist es dass die hydrothermale Karbonisierung im Batch-Prozess unter sehr gut definierten Bedingungen durchgeführt wird und die Fahrweise präzise auf die jeweiligen Eigenschaften der Eingangsstoffe und die gewünschten Eigenschaften des Ausgangsstoffs abgestimmt wird.

[0017] Höchst vorteilhaft ist es dass bei hochviskosen Einsatzstoffen im Batch-Reaktor das Material zuerst ohne Rühren auf die Reaktionstemperatur gebracht wird um einen Teil der Hydrokolloide abzubauen, was zu einer Verflüssigung des Materials führt und den anschließenden Einsatz eines Rührwerks ohne Belastung der Mechanik erlaubt.

[0018] Erhebliche Vereinfachung der Entwässerung des Kohleschlammes nach der HTC wird erreicht wenn trockene Biomasse den Eingangsstoffgemisch zugemischt wird um den Trockensubstanzanteil zu erhöhen. Dies ermöglicht außerdem eine bessere exotherme Reaktion und eine höhere Menge an Wärme die während der HTC abgegeben wird und für die anschließende Trocknung zur Verfügung steht.

[0019] Höchst vorteilhafte Ausführungen sind in den weiteren Unteransprüchen aufgeführt.

[0020] Vorteilhafte beispielhafte Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Folgenden beschrieben. Hierbei zeigen die Zeichnungen eine Ausführung in einfacher schematischer Darstellung.

[0021] Ein Ausführungsbeispiel des Verfahrens ist in den Zeichnungen schematisch dargestellt und wird im Folgenden einschließlich Alternativen beschrieben.

[0022] Verschiedene Biomassen werden in separaten Vorlagebehältern mittels geeigneter Messtechnik charakterisiert (1). In einer anschließenden Mischstufe (2) wird das Eingangsstoffgemisch für die HTC je nach gewünschten Eigenschaften hergestellt. Dabei können z. B. Orangenschalen beigefügt werden um den pH Wert des Eingangsstoffgemischs zu reduzieren oder getrocknete Biomasse beigemischt werden um den Trockensubstanzanteil des Eingangsstoffgemischs zu erhöhen. Ebenso können Biomassen mit hohem Kohlehydratgehalt wie Lebensmittelreste mit Biomasse mit niedrigem Kohlehydratanteil wie Klärschlamm beigemischt werden um einen ausreichenden Brennwert des Endproduktes zu erreichen. Anschließend kann das Eingangsstoffgemisch nochmals charakterisiert werden (3). Eine Transporteinheit (4) führt das Gemisch der HTC zu.

[0023] In der HTC wird der Eingangsstoff (z. B. Klärschlamm, Grünschnitt etc..) homogenisiert (5) und falls notwendig einer Vorabtrennung von Inert- und Störstoffen unterzogen. Dies kann z. B. in einem Hydrozyklon (6) erfolgen. Durch einen Hydrozyklon kann eine teilweise Entwässerung stattfinden. Es wird dann beispielweise in einem Dekanter (7) eine Mischung aus Biomasse und Wasser hergestellt mit einem typischen Feststoffgehalt von 25% oder mehr. Diese wird gegebenenfalls durch die Abwärme des vorherigen Prozessschrittes (Wärme des Produktes) vorgewärmt. Die vorgewärmte Mischung wird in den Reaktionsbehälter (8) gebracht. Durch Zufuhr von Wärmeenergie wird der Reaktor auf eine Temperatur zwischen 160 und 230°C gebracht. Der vorhandene Sauerstoff wird in der Anfangsphase durch den entstehenden Wasserdampf ausgetrieben. Der Reaktor wird anschließend druckdicht verschlossen. Die benötigte Wärmeenergie stammt entweder aus einer Zufeuerung (9) oder aus einem Wärmespeicher (10), der im vorherigen Prozessschritt durch Abwärme aus der Reaktion gespeist wurde. Die Reaktion läuft dann unter Wärmeentwicklung ab. Diese Wärme wird zur erneuten Speisung des Latentwärmespeichers verwendet.

[0024] Nach Ablauf der Reaktion wird der Reaktor auf Umgebungsdruck entspannt und der erzeugte Kohleschlamm in einen Speicherbehälter (11) abgeführt. Die Abwärme wird zum Vorwärmen der nächsten Batches verwendet. Das erzeugte Produkt „Kohleschlamm“ kann dann mechanisch oder mechanisch/thermisch entfeuchtet und getrocknet werden (12).

[0025] Der Einsatz von zwei Reaktoren im Parallelbetrieb (8) bietet außerdem die Möglichkeit Reakti-

onswärme die in den einen Reaktor frei wird, direkt für den Start einer weiteren Reaktion zu nutzen.

[0026] Die entstandene Kohle wird nach der Herstellung nach ihren wesentlichen Eigenschaften durch geeignete Messtechnik (**13**) charakterisiert. Dies können z. B. Brennwert, Aschegehalt oder Schadstoffe sein. Daraufhin wird die Kohle beispielsweise in separaten Chargen (**14**) gelagert und in einer nachfolgenden Stufe (**15**) mit anderen Chargen in der Art vermischt dass die entstandene Mischung eine gewünschte Eigenschaft erhält. Dies kann beispielhaft eine gleichbleibende Qualität sein oder eine Mindestqualität wie z. B. einen minimalen Brennwert von 15,000 J/g. Die entstandene Mischung wird anschließend auf die wesentlichen Eigenschaften hin mittels geeigneter Messtechnik (**16**) untersucht und freigegeben.

[0027] Das Endprodukt wird dann in einem Behälter zur weiteren Verwertung gelagert (**17**).

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102007012112 B3 [\[0004\]](#)
- DE 102007062809 A1 [\[0005\]](#)
- DE 102007012112 [\[0005\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Magazin „MaxPlanckForschung“ 2/2006 [\[0002\]](#)

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kohle aus feuchter Biomasse im Batchbetrieb mittels hydrothormaler Karbonisierung **dadurch gekennzeichnet**,
– dass die Eingangsstoffe vor jeder Batch charakterisiert werden,

– dass unterschiedliche Eingangsstoffe vor jeder Batch gezielt gemischt werden,

– dass der Ausgangsstoff einer jeden Batch oder das Gemisch mehrerer Batches nach stofflichen Eigenschaften analysiert wird,

– dass der Ausgangsstoff einer jeden Batch oder das Gemisch mehrerer Batches abhängig von den festgestellten Eigenschaften mit dem einer anderen Batch oder Gemischen mehrerer Batches gezielt vermischt wird,

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Eingangsstoffe unterschiedliche Arten von Biomasse verwendet werden

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der pH Wert der Mischung durch mindestens eine der vermischten Biomassenarten erniedrigt wird

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt des Gemischs durch mindestens eine der vermischten Biomassenarten erhöht wird

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe einzelner Batches schwankende Eigenschaften, insbesondere Brennwertigkeiten, haben und durch gezielte Vermischung eine gewollte Eigenschaft, insbesondere Brennwertigkeit, des Mischprodukts erhalten wird

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsstoffe einzelner Batches zum Teil keine ausreichende Eignung für weitere Verwendungen haben und durch gezielte Vermischung eine ausreichende Eignung des Mischprodukts für weitere Verwendungen erhalten wird

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Prozessparameter je nach Mischungsverhältnis und Eigenschaften von Eingangsstoffen während jeder Batch angepasst werden können

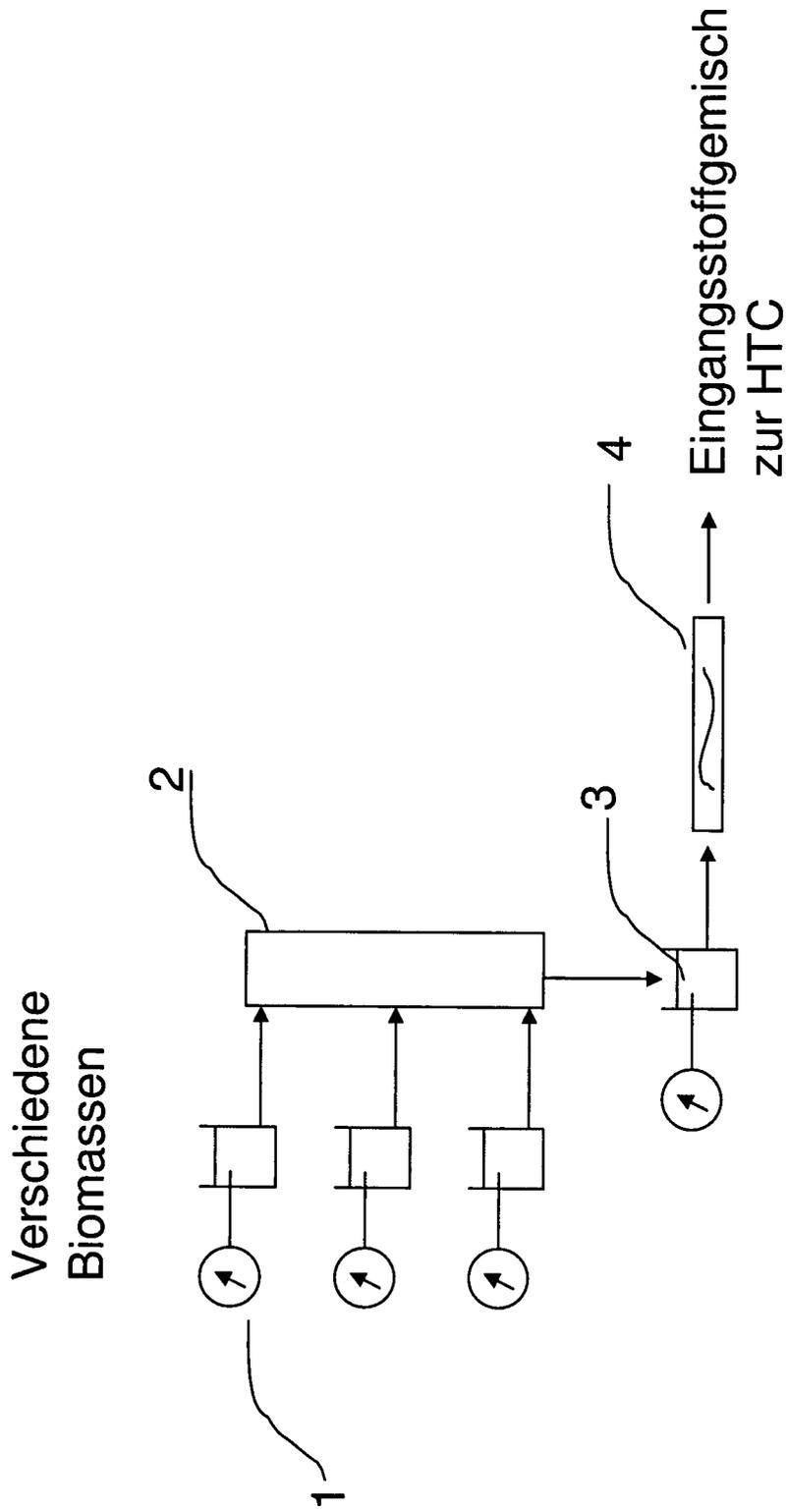
8. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Verwendung von Klärschlamm als Biomasse zunächst eine Verflüssigung des Klärschlammes durch den Abbau von Hydrokolloiden abgewartet wird bevor ein Rührwerk im Reaktor zugeschaltet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Rührwerke oder andere während der hydrothormalen Karbonisierung zur Vermischung des zu karbonisierenden Materials geeigneten Anlagenteile erst frühestens 5 Minuten nach Beginn der hydrothormalen Karbonisierung der Biomasse, insbesondere des Klärschlammes, eingeschaltet werden

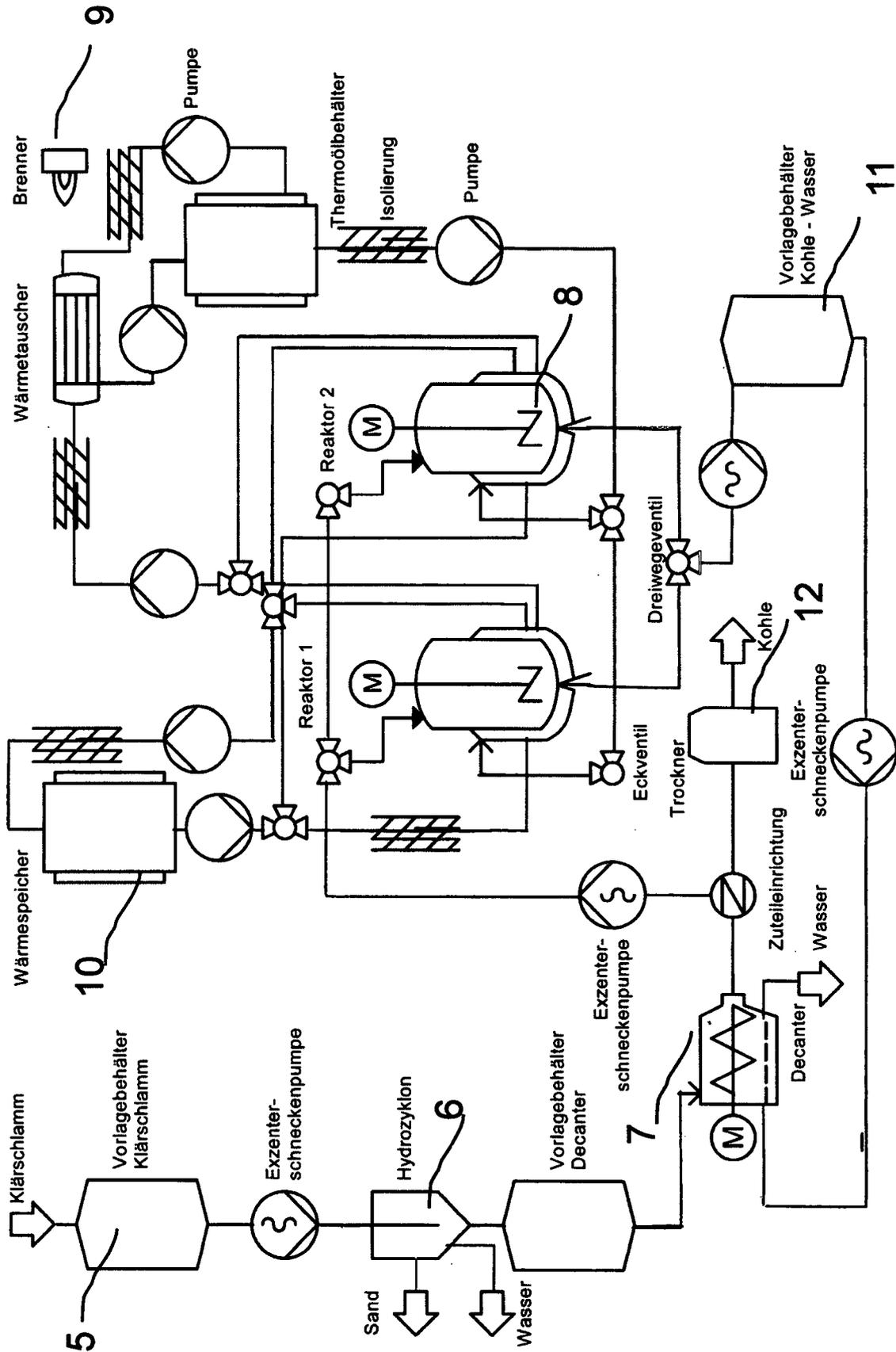
10. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der vorherigen Ansprüche

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

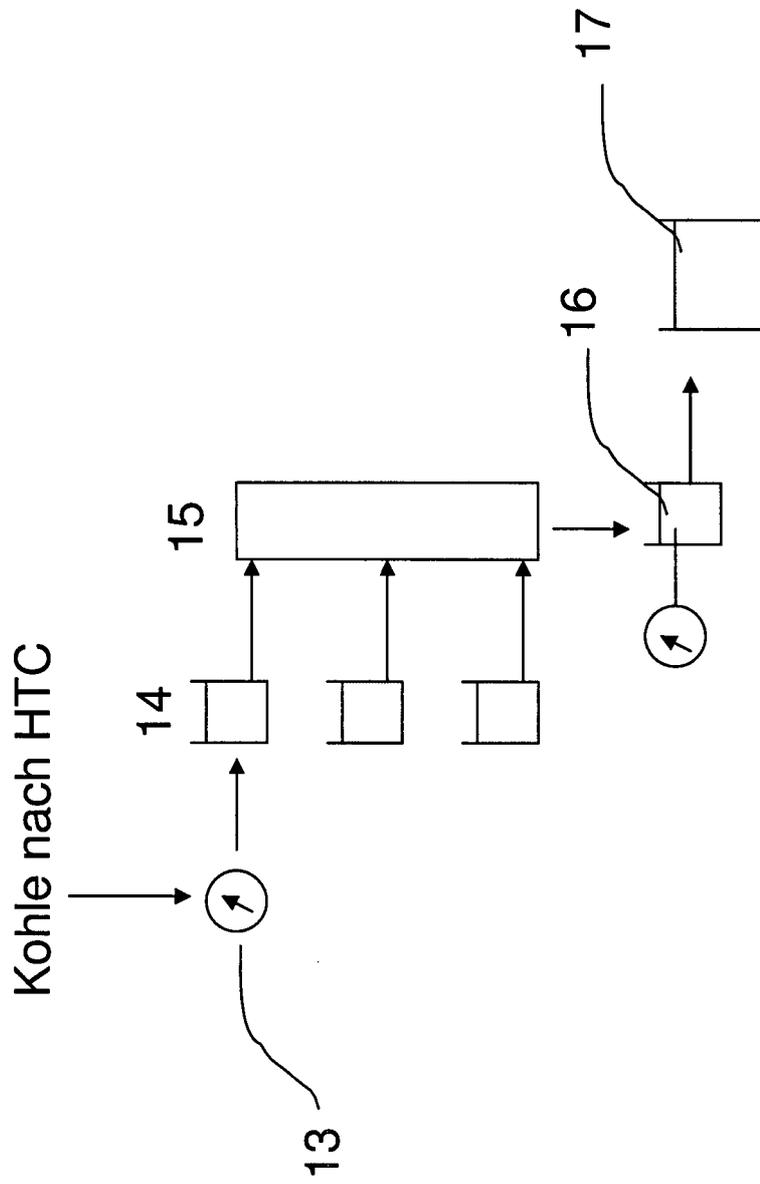
Anhängende Zeichnungen



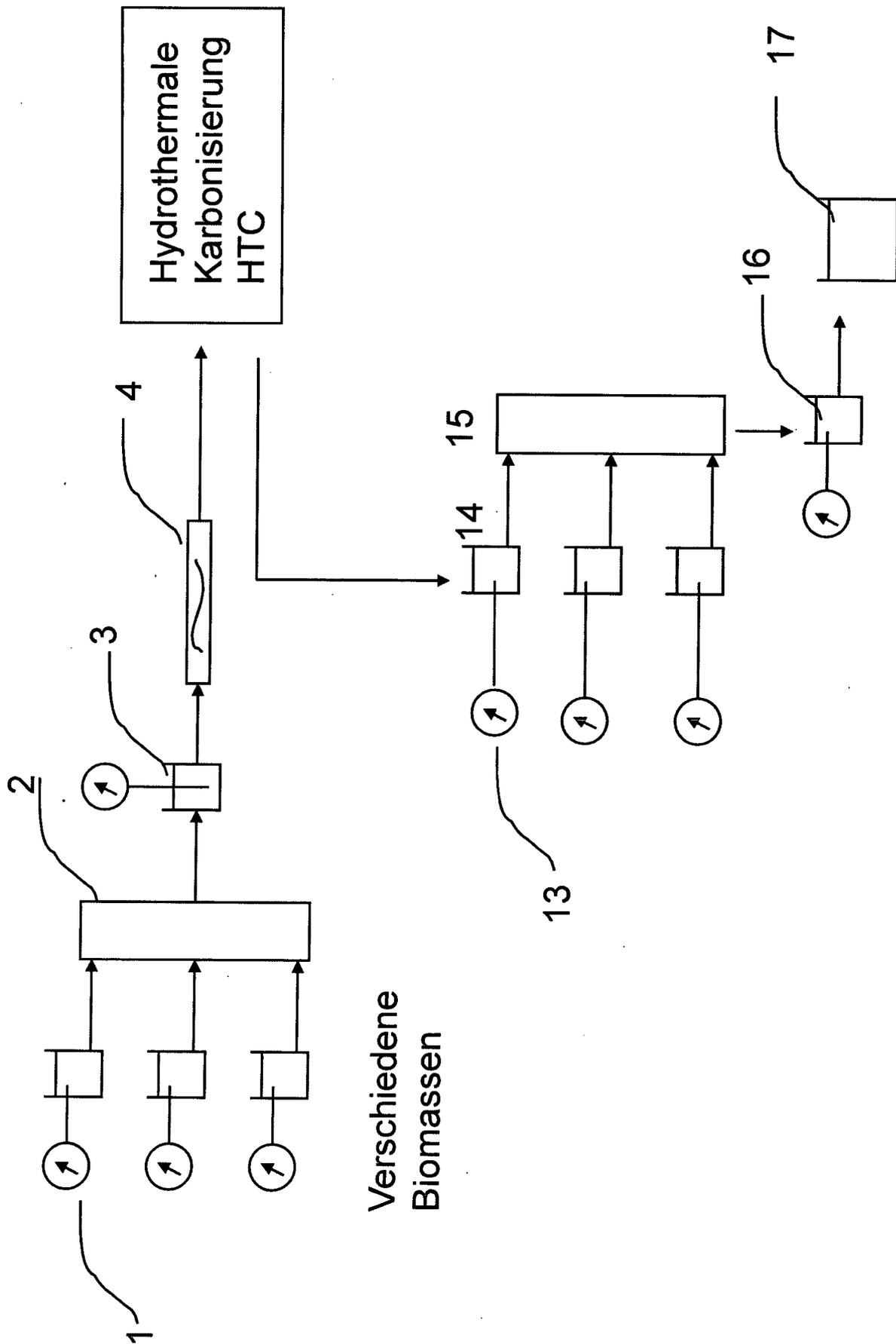
Zeichnung 1



Zeichnung 2



Zeichnung 3



Verschiedene
Biomassen

Zeichnung 4