

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 446/2016
(22) Anmeldetag: 27.09.2016
(45) Veröffentlicht am: 15.04.2019

(51) Int. Cl.: **C10L 9/08** (2006.01)
C10L 5/44 (2006.01)
B29C 47/38 (2006.01)
B29C 47/82 (2006.01)
B29C 47/86 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 2016257027 A1
EP 2388305 A2
US 2008217444 A1

(73) Patentinhaber:
Universität für Bodenkultur Wien
1180 Wien (AT)

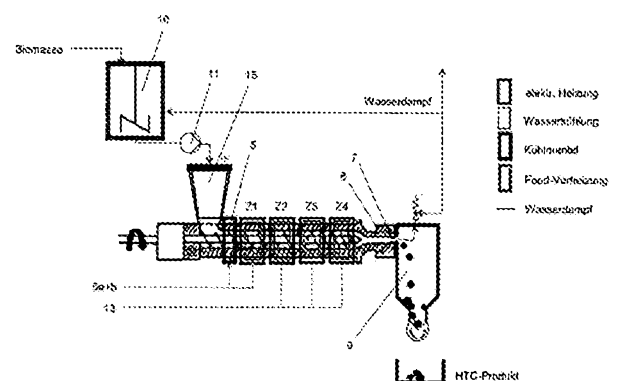
(72) Erfinder:
Pfeifer Christoph
1140 Wien (AT)
Tondl Gregor
1190 Wien (AT)

(74) Vertreter:
Häupl & Ellmeyer KG, Patentanwaltskanzlei
Wien

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von Hydrothermalsynthesen

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Extruders, umfassend einen Extruderzylinder (1), zumindest eine darin angeordnete Extruderschnecke (2), einen Feedeinlass (3) zur Zufuhr von Biomasse als Feed, einen Wassereinlass (4) und eine Düse (6) zur Abgabe von Reaktionsprodukten, zur Durchführung von hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen, dadurch gekennzeichnet, dass

- a) im Extruderzylinder (1) nach der Einmündung (3) des Feeds, in Strömungsrichtung gesehen, ein gekühlter Abschnitt (5) als Kondensationsbarriere zum Kondensieren von Wasserdampf vorgesehen ist; und entweder
 - b1) vor dem Auslass (7) der Extruderdüse (6) ein zweiter, als weitere Kondensationsbarriere dienender gekühlter Abschnitt (8) vorgesehen ist, um das Prozesswasser innerhalb des Extruders zu halten; oder
 - b2) die Extruderdüse (6) in einen Drucktank (9) mündet, in dem das im Extruder geführte, heiße Reaktionsgemisch auf einen geringeren Druck gebracht wird, wodurch das Prozesswasser verdampft und so im Drucktank (9) von den Reaktionsprodukten im Reaktionsgemisch abgetrennt wird.



Figur 5

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung von Hydrothermalsynthesen, genauer gesagt zur Durchführung von hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen ("hydrothermal carbonization", HTC).

STAND DER TECHNIK

[0002] Hydrothermale Karbonisierung ist ein chemisches Verfahren zur einfachen Herstellung von als Hydrokohle oder "Hydrochar" bezeichnetem, torfähnlichem Material mittels Verkohlung von Biomasse unter hydrothermalen Bedingungen, d.h. in Gegenwart von Wasser bei Temperaturen von typischerweise etwa 180-220 °C und Drücken um von 10-25 bar, wobei die bei der natürlichen Braunkohle-Bildung ("Inkohlung") ablaufenden Prozesse technisch nachgeahmt werden.

[0003] HTC weist eine ganze Reihe von Vorteilen auf. Einerseits ist die Kohlenstoff-Effizienz bei der Umwandlung von Biomasse in Brennstoffe üblicherweise recht gering (bei alkoholischer Gärung etwa 67 %, bei anaerober Digestion zu Biogas rund 50 % und bei der Holzverkohlung zur Herstellung von Holzkohle rund 30 %). Durch HTC wird hingegen nahezu der gesamte in der Biomasse enthaltene Kohlenstoff für die Brennstoffherzeugung nutzbar. Weiters ist die Reaktion stark exotherm (mit einer Reaktionsenthalpie für Cellulose von rund -300 kJ/mol), woraus nicht nur ein geringer Energiebedarf resultiert, sondern auch rund ein Drittel des in der (trockenen) Biomasse enthaltenen Heizwerts bereits während der Karbonisierung freigesetzt und als Abwärme nutzbar wird, was insgesamt eine positive Energiebilanz ergibt. Darüber hinaus kann auf diese Weise künstlicher Humus erzeugt werden, der zur Bodenverbesserung für Pflanzenwachstum genutzt werden kann. Die erzeugte Hydrokohle kann als Träger für Nährstoffe und Dünger genutzt werden und bewirkt im Boden einerseits Wasserspeicherung aufgrund der Porosität der Hydrokohle und dient andererseits als Kohlenstoffquelle. Es kann aber auch von einer langfristigen Kohlenstoffsenke von mehreren Jahrzehnten bzw. Jahrhunderten im Boden ausgegangen werden. Und schließlich ist das erhaltene feste Produkt auch zur Herstellung von Brennstoffzellen, Kohlenstoff-Nanostrukturen oder auch zur späteren Vergasung und Verbrennung einsetzbar.

[0004] Für die Durchführung von HTC-Reaktionen sind Druckreaktoren, wie z.B. Parr-Reaktoren, vonnöten, und für eine kontinuierliche Betriebsweise werden vorzugsweise Rohrreaktoren eingesetzt, darunter in jüngster Zeit auch Extruder. So offenbart die WO 2014/145731 A1 die Verwendung eines Doppelschneckenextruders, in den Biomasse als Feedmaterial eingespeist wird, wie dies am besten in der dortigen Fig. 5A dargestellt ist, die hierin als Fig. 1 wiedergegeben wird. Ein über einen Trichter 40 in den Extruder 80 eingeleiteter Biomassefeed wird über einen Wassereinlass 60 mit Heißwasser versetzt, das zuvor in einem Boiler 50 auf Temperaturen über 300 °C erhitzt wurde, wobei Drücke von über 200 bar entstehen. Die Extruderzylinder 85 können unabhängig voneinander gekühlt und beheizt werden, um die darin ablaufenden HTC-Reaktionen zu steuern, bevor das HTC-Produkt am Ende der Zylinder aus dem Extruder austritt.

[0005] Der Nachteil dieser Ausführungsform liegt einerseits darin, dass nur ein relativ geringer Durchsatz erzielbar ist, und andererseits darin, dass die Reaktionsprodukte mitunter einen sehr hohen Wassergehalt aufweisen, was sie beispielsweise zur Verwendung als Brennstoffe ungeeignet macht, so dass ein zusätzlicher Trocknungsschritt erforderlich ist.

[0006] Ziel der Erfindung war die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung von HTC-Produkten wie etwa Hydrokohle unter Verwendung eines Extruders.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0007] Dieses Ziel erreicht die vorliegende Erfindung in einem ersten Aspekt durch Bereitstellung der Verwendung eines Extruders, umfassend einen Extruderzylinder, zumindest eine darin angeordnete Extruderschnecke, einen Feedeinlass zur Zufuhr von Biomasse als Feed, einen

Wassereinlass und eine Düse zur Abgabe von Reaktionsprodukten, zur Durchführung von hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen, mit dem Kennzeichen, dass

[0008] a) im Extruderzylinder nach der Einmündung des Feeds, in Strömungsrichtung gesehen, ein gekühlter Abschnitt als Kondensationsbarriere zum Kondensieren von Wasserdampf vorgesehen ist; und

[0009] b1) vor dem Auslass der Extruderdüse ein zweiter, als weitere Kondensationsbarriere dienender gekühlter Abschnitt vorgesehen ist, um das Prozesswasser innerhalb des Extruders zu halten; und/oder

[0010] b2) die Extruderdüse in einen Drucktank mündet, in dem das im Extruder geführte, heiße Reaktionsgemisch auf einen geringeren Druck gebracht wird, wodurch das Prozesswasser verdampft und so im Drucktank von den Reaktionsprodukten im Reaktionsgemisch abgetrennt wird.

[0011] Auf diese Weise werden die Reaktionsprodukte bereits bei ihrem Austritt aus dem Extruder vom größten Teil des Prozesswassers befreit, so dass in den meisten Fällen kein zusätzlicher Trocknungsschritt durchgeführt zu werden braucht. Dabei sind je nach dem Wassergehalt der als Feed eingesetzten Biomasse unterschiedliche Reaktionsführungen zu bevorzugen. Zu Biomasse, die bereits einen sehr hohen Wassergehalt, z.B. über 50 %, aufweist, wie dies etwa bei Klärschlamm, Gülle oder dergleichen der Fall ist, braucht mitunter kein zusätzliches Wasser zugesetzt zu werden, um der Biomasse eine geeignete Konsistenz für die HTC-Reaktionen zu verleihen. Ein solcher Feed wird direkt - vorzugsweise mittels einer Pumpe - in den Extruder zudosiert und ein Rücklauf des Wassers mittels der ersten oder einzigen Kondensationsbarriere im Extruder verhindert.

[0012] Ob auch am Ende des Extruders eine zweite Kondensationsbarriere vorgesehen ist, hängt wiederum vom Wassergehalt der Biomasse ab. Bei sehr hohem Wassergehalt ist es vorteilhaft, das Wasser kontinuierlich abziehen, zu welchem Zweck eine Kombination aus den Merkmalen a) und b2) zu bevorzugen ist, was eine völlig kontinuierliche Reaktionsführung erlaubt. Bei niedrigem Wassergehalt ist zumeist eine gewisse Menge an Wasser zur Biomasse zuzusetzen, weswegen in bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung in einem getrennten, gegebenenfalls beheizbaren, Mischbehälter eine wässrige Lösung, Suspension oder Aufschlammung der Biomasse hergestellt und als Feed in den Extruder zugeführt wird. Auch in diesem Fall kann völlig kontinuierlich gearbeitet werden, indem mittels einer Kombination aus a) und b2) das Prozesswasser fortwährend von den Reaktionsprodukten abgezogen wird. Das abgetrennte Prozesswasser wird gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise zum Mischbehälter rezykliert und erneut zur Herstellung von frischer Biomasselösung, -suspension oder -aufschlammung verwendet.

[0013] In Fällen, bei denen die Biomasse entweder einen mittelhohen Wassergehalt aufweist, so dass kein oder nur eine geringe Menge an Wasser zuzusetzen ist, kann die vorliegende Erfindung aus einer Kombination aus Merkmal a) und Merkmal b1) bestehen, so dass das Wasser aufgrund der Wirkung der zweiten Kondensationsbarriere für eine bestimmte Zeit im Reaktor gehalten wird, um so eine gewünschte Konsistenz oder Viskosität der Biomasse einzustellen, bevor es durch Abschalten der Kühlung des zweiten gekühlten Abschnitts zusammen mit den Reaktionsprodukten aus dem Extruder abgelassen wird, was eine semikontinuierliche oder auch kontinuierliche Verfahrensführung ermöglicht - je nachdem, ob das intermittierend zusammen mit dem Prozesswasser abgelassene Reaktionsprodukt verworfen oder einem Trocknungsschritt unterzogen und gewonnen wird.

[0014] In bestimmten bevorzugten Ausführungsformen können gemäß vorliegender Erfindung auch sowohl Merkmal b1) als auch Merkmal b2) verwirklicht sein, wobei erneut durch Abschalten der Kühlung des zweiten, als Kondensationsbarriere dienenden gekühlten Abschnitts das Prozesswasser intermittierend aus dem Extruder abgelassen werden kann, dabei aber stets zusammen mit den Reaktionsprodukten in den Drucktank gelangt, wo es sogleich von Letzteren abgetrennt und besonders bevorzugt erneut rezykliert wird. Auf diese Weise wird wiederum

durchwegs, und kontinuierlich, ein im Wesentlichen trockenes Produkt erhalten, das beispielsweise als Brennstoff einsetzbar sein kann.

[0015] Vorzugsweise ist der Extruder ein Einschneckenextruder, da bei hohem Wassergehalt der Biomasse, z.B. über 50 % oder sogar über 70 %, und entsprechend niedriger Viskosität des Reaktionsgemischs im Extruder der Schlupf eines Doppelschneckenextruders zu hoch wäre, um für eine kontinuierliche Förderung des Reaktionsgemischs zu sorgen.

[0016] Der Innenraum des Zylinders, in dem die hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen ablaufen, ist gemäß vorliegender Erfindung vorzugsweise in mehrere, getrennt voneinander beheizbare und/oder kühlbare Reaktionszonen unterteilt, um darin gezielt unterschiedliche Reaktionen ablaufen zu lassen. Dadurch ist das erfindungsgemäße Verfahren flexibler an einen variierenden Biomassefeed anpassbar.

[0017] Das Beheizen der Reaktionszonen erfolgt dabei vorzugsweise elektrisch, das Kühlen hingegen vorzugsweise mittels Öl- und/oder Wasserkühlung.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0018] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von konkreten Ausführungsbeispielen und unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben, die Folgendes zeigen:

- [0019]** Fig. 1 ist eine Darstellung eines zur Durchführung von HTC-Reaktionen verwendeten Extruders nach dem Stand der Technik;
- [0020]** Fig. 2 ist eine Darstellung einer vergleichsweise einfachen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0021]** Fig. 3 zeigt einen gemäß vorliegender Erfindung an einen Extruder angeschlossenen Drucktank;
- [0022]** Fig. 4 zeigt eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung; und
- [0023]** Fig. 5 ist eine Darstellung einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0024] Der vorliegenden Erfindung liegt die Idee zugrunde, den Verbleib des im HTC-Verfahren enthaltenen Prozesswassers zu steuern. Die Erfinder haben herausgefunden, dass es dazu erforderlich ist, zwischen dem Feedeinlass und der/den Reaktionszone(n) des Extruders eine Kondensationsbarriere vorzusehen, an der sich der Wasserdampf abschlagen kann. Soll dieser für eine bestimmte Zeit gänzlich innerhalb des Extruders gehalten werden, so ist eine weitere Kondensationsbarriere am Ende des Extruderzylinders oder kurz davor erforderlich. Andererseits aber kann das Wasser aber auch zusammen mit dem HTC-Produkt abgelassen werden, solange unmittelbar darauf eine Abtrennung des Wasserdampfs erfolgt, um Produkte mit niedrigem Wassergehalt oder sogar im Wesentlichen trockene HTC-Produkte zu erhalten.

[0025] Fig. 2 ist eine Darstellung einer vergleichsweise einfachen Ausführungsform der Erfindung und zeigt einen Extruderzylinder 1 mit einer Extruderschnecke 2, einem Feedeinlass 3, der gleichzeitig als Wassereinlass 4 dient, da beide einem Mischbehälter 10 zugeführt, vermischt und - hier: drucklos - in den Extruder eingeleitet werden. Der Biomassefeed stammt aus einem Vorratsbehälter 14, aus dem er mittels eines weiteren Schneckenförderers (durch Pfeile angedeutet) in den Mischbehälter 10 gelangt.

[0026] Der Extruderzylinder 1 ist über seine Länge in vier Reaktionszonen Z1 bis Z4 unterteilt, und die Balken 5 und 8 symbolisieren die oben erwähnten, als Dampfsperren dienenden Kondensationsbarrieren. Barriere 5 wird im hier dargestellten Beispiel konkret dadurch realisiert, dass Zone 1 mittels äußerer und innerer Kühlmäntel, die mit Kühlflüssigkeit, hier: Wasser, über Leitungen 5a bzw. 5b auf einer deutlich niedrigeren Temperatur, z.B. 70 °C, gehalten wird als

die drei stromabwärtigen Reaktionszonen Z2 bis Z4. Tatsächlich dient in diesem Fall somit Zone Z1 als Kondensationsbarriere 5.

[0027] Alle vier Reaktionszonen Z1 bis Z4 sind allerdings auch mit einer - hier: elektrischen - Heizung ausgestattet, und die Zonen Z2 bis Z4 werden über Leitungen 13 mit einem unterschiedlichen Kühlmedium, wie z.B. Öl, gekühlt, um die Temperaturen darin exakt und auf höherem Niveau als in Zone Z1 steuern zu können. Das Reaktionsgemisch wird mittels Rotation der Schnecke 2 weiterbefördert und gelangt schließlich zur Extruderdüse 6 samt Auslass 7, wo spätestens die (hier nur schematisch dargestellte) zweite Kondensationsbarriere 8 vorzusehen wäre. Dies kann beispielsweise durch Kühlung der Extruderdüse 6 selbst oder durch Vorsehen eines weiteren gekühlten Abschnitts, z.B. einer weiteren gekühlten Reaktionszone, unmittelbar vor der Düse 6 erfolgen.

[0028] Alternativ dazu kann das Prozesswasser gemäß vorliegender Erfindung zusammen mit dem erzeugten HTC-Produkt am Düsenkopf 7 aus dem Extruder 1 abgelassen werden, falls das Gemisch unmittelbar danach in einen Drucktank 9 gelangt, in dem das Reaktionsgemisch expandieren gelassen und so auf einen geringeren Druck gebracht wird, wodurch das Prozesswasser verdampft und von den HTC-Produkten abgetrennt wird. Eine solche Anordnung ist in Fig. 3 schematisch dargestellt, wobei der geschlungene Pfeil den abgetrennten Wasserdampf symbolisiert.

[0029] Fig. 4 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, die jener in Fig. 2 ähnelt. Wiederum ist eine als Kondensationsbarriere 5 dienende gekühlte Zone Z1 vorgesehen. Die zweite Kondensationsbarriere 8 fehlt in dieser Darstellung, da das Reaktionsgemisch analog zu Fig. 2 in einen (hier nicht dargestellten) Drucktank 9 gelangt. Zum Unterschied zu Fig. 2 erfolgt die Einspeisung des Feeds, d.h. des im Mischbehälter 10 bereiteten Gemischs aus Biomasse und Wasser, in der Ausführungsform von Fig. 4 jedoch nicht drucklos, sondern über eine Pumpe 11 und einen unter Druck stehenden Fülltrichter 15, was höhere Durchsätze erlaubt als bei druckloser Feedzufuhr.

[0030] Fig. 5 zeigt schließlich eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, in der erneut die Feedzufuhr unter Druck über Pumpe 11 und Fülltrichter 15 erfolgt, und das Gemisch schließlich in einen Drucktank 9 gelangt. Zum Unterschied zu Fig. 4 ist hier jedoch eine mittels Kühlflüssigkeit an 5a und 5b doppelt gekühlte Zone als Kondensationsbarriere 5 vor der ersten Reaktionszone Z1 vorgesehen, wobei das Kühlwasser aus 5a nur die zusätzliche Zone 5 kühlt, während jenes aus 5b auch zur Kühlung von Reaktionszone Z1 herangezogen wird. Die Zonen Z2 bis Z4 werden hingegen wiederum nur mittels Öl über Leitung 13 gekühlt.

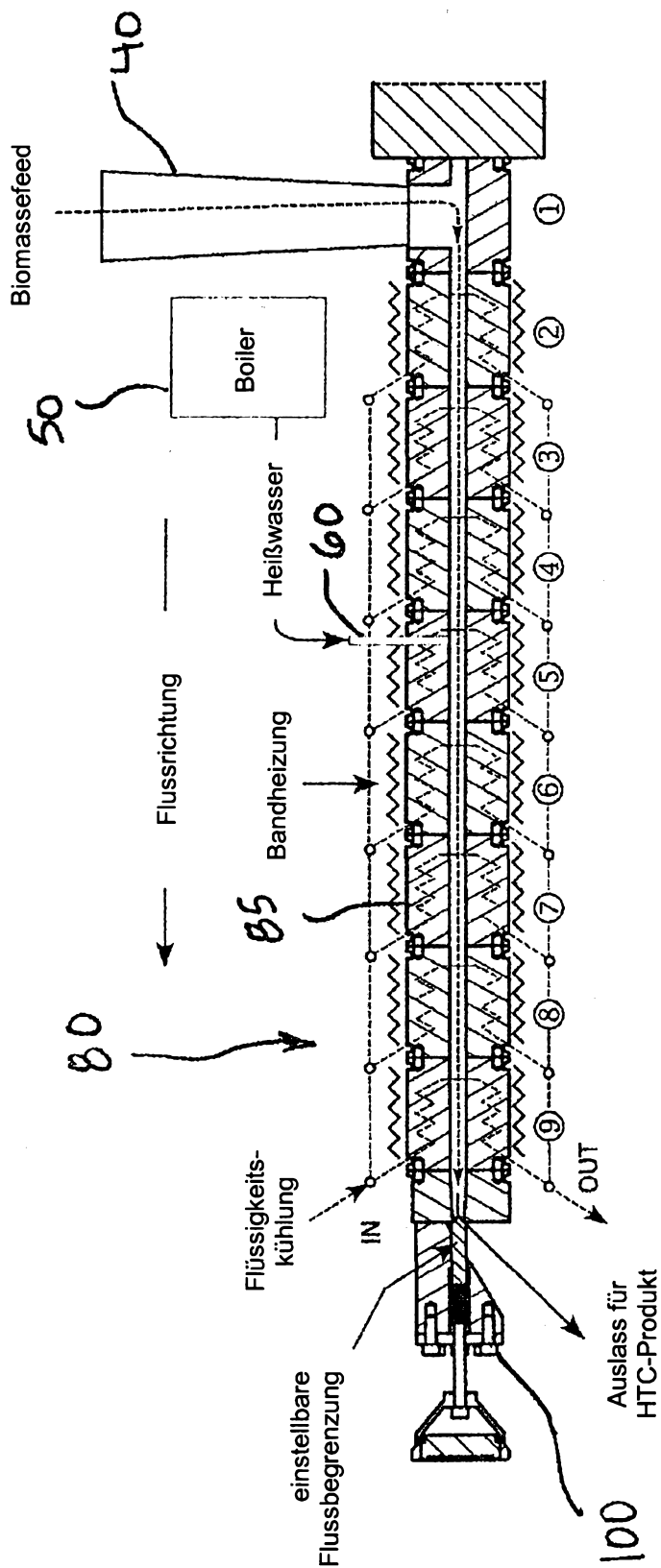
[0031] Vor allem aber kann in der hier dargestellten Ausführungsform der im Drucktank 9 von den HTC-Produkten abgetrennte Wasserdampf in den Mischbehälter 10 rezykliert werden, was speziell bei der Karbonisierung von Biomasse mit niedrigem Wassergehalt von Vorteil ist.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Extruders, umfassend einen Extruderzylinder (1), zumindest eine darin angeordnete Extruderschnecke (2), einen Feedeinlass (3) zur Zufuhr von Biomasse als Feed, einen Wassereinlass (4) und eine Düse (6) zur Abgabe von Reaktionsprodukten, zur Durchführung von hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen, **dadurch gekennzeichnet**, dass
 - a) im Extruderzylinder (1) nach der Einmündung (3) des Feeds, in Strömungsrichtung gesehen, ein gekühlter Abschnitt (5) als Kondensationsbarriere zum Kondensieren von Wasserdampf vorgesehen ist; und entweder
 - b1) vor dem Auslass (7) der Extruderdüse (6) ein zweiter, als weitere Kondensationsbarriere dienender gekühlter Abschnitt (8) vorgesehen ist, um das Prozesswasser innerhalb des Extruders zu halten; oder
 - b2) die Extruderdüse (6) in einen Drucktank (9) mündet, in dem das im Extruder geführte, heiße Reaktionsgemisch auf einen geringeren Druck gebracht wird, wodurch das Prozesswasser verdampft und so im Drucktank (9) von den Reaktionsprodukten im Reaktionsgemisch abgetrennt wird; oder beides.
2. Verwendung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass sowohl Merkmal b1) als auch Merkmal b2) verwirklicht sind, wobei die Kühlung des zweiten, als Kondensationsbarriere dienenden gekühlten Abschnitts (8) abschaltbar ist, wodurch das Prozesswasser jeweils für eine definierte Zeitspanne innerhalb des Extruders gehalten wird, aber intermittierend daraus abgelassen wird.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass in einem getrennten, gegebenenfalls beheizbaren, Mischbehälter (10) eine wässrige Lösung, Suspension bzw. Aufschlammung von Biomasse hergestellt und als Feed in den Extruder zugeführt wird.
4. Verwendung nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Feedzufuhr in den Extruder mittels einer Pumpe (11) erfolgt.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Prozesswasser gemäß Merkmal b2) von den Reaktionsprodukten abgetrennt, anschließend zum Mischbehälter (10) rezykliert und dort erneut zur Herstellung von frischer Biomasselösung, -suspension oder -aufschlammung verwendet wird.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Extruder ein Einschneckenextruder ist.
7. Verwendung nach einem der vorangegangenen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Innenraum des Zylinders (1), in dem die hydrothermalen Karbonisierungsreaktionen ablaufen, in mehrere, getrennt voneinander beheizbare und/oder kühlbare Reaktionszonen (Z1 bis Z4) unterteilt ist.
8. Verwendung nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beheizen der Reaktionszonen (Z1 bis Z4) elektrisch erfolgt.
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kühlen der Reaktionszonen (Z1 bis Z4) mittels Öl- und/oder Wasserkühlung erfolgt.

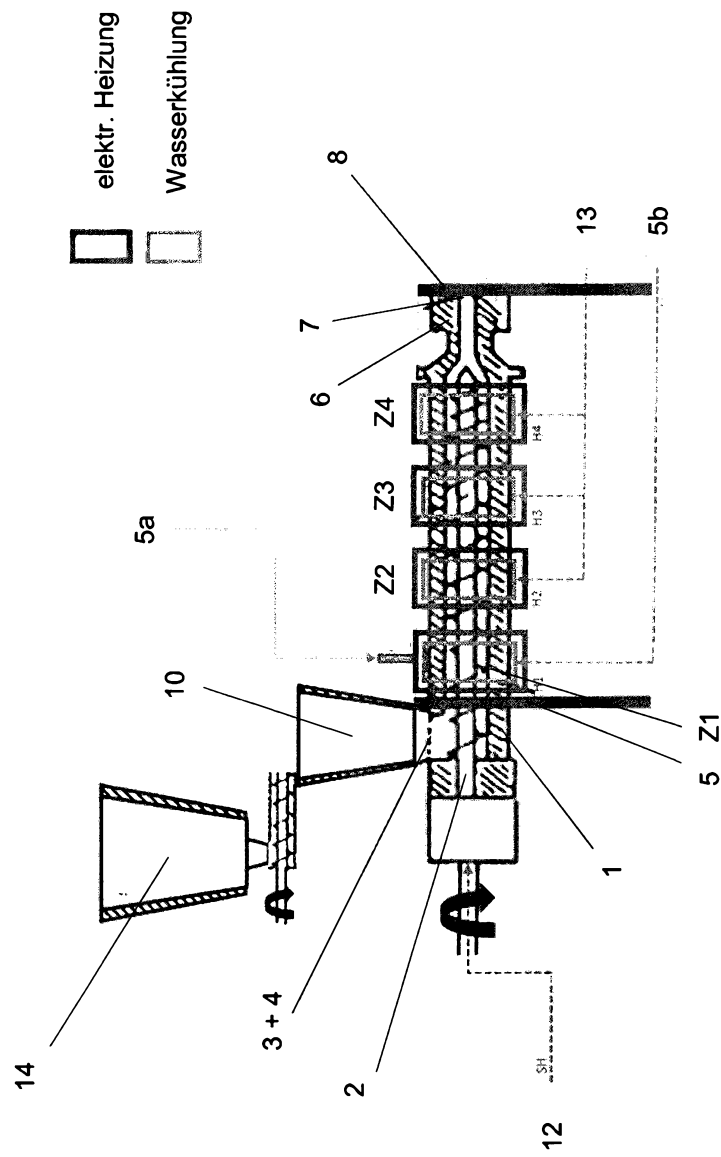
Hierzu 5 Blatt Zeichnungen

1/5



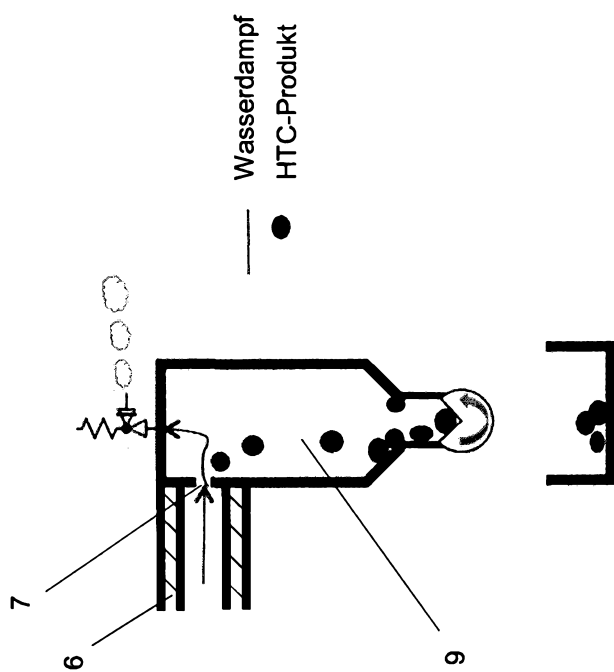
Figur 1
(Stand der Technik)

2/5



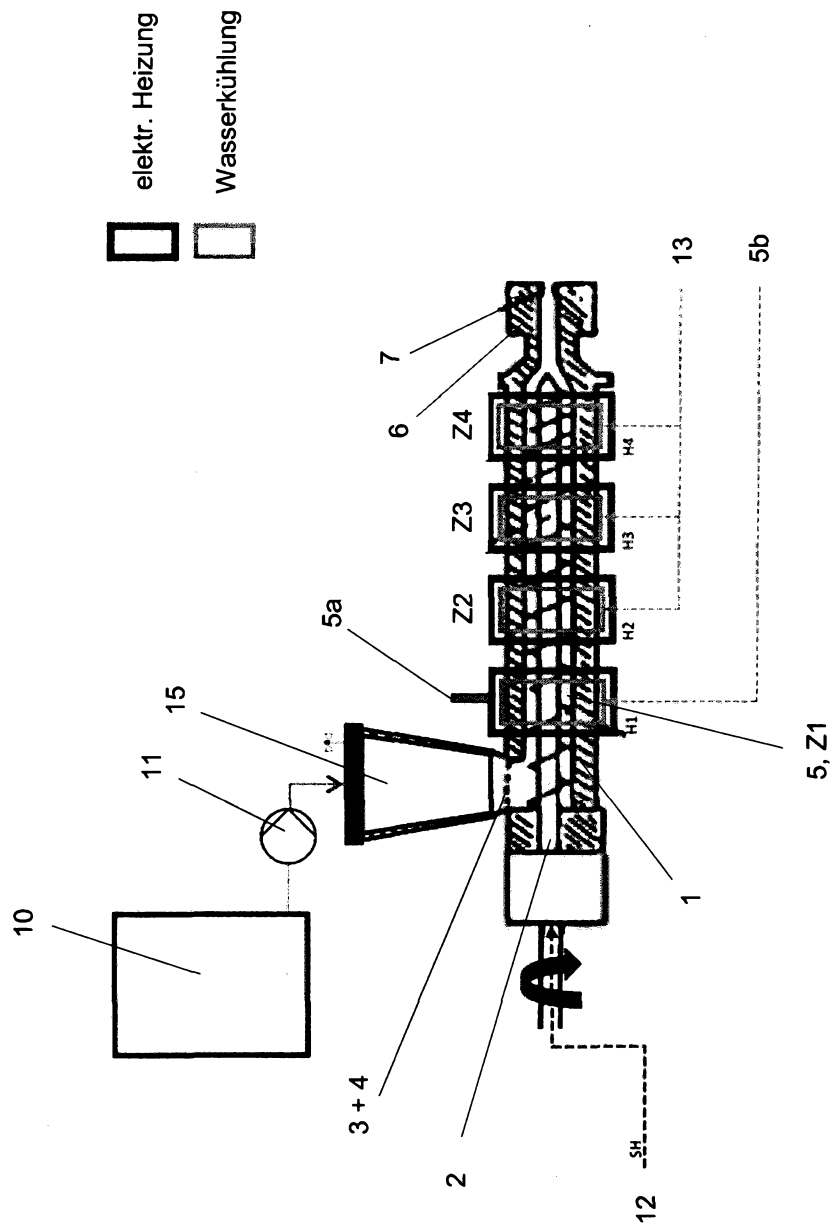
Figur 2

3/5



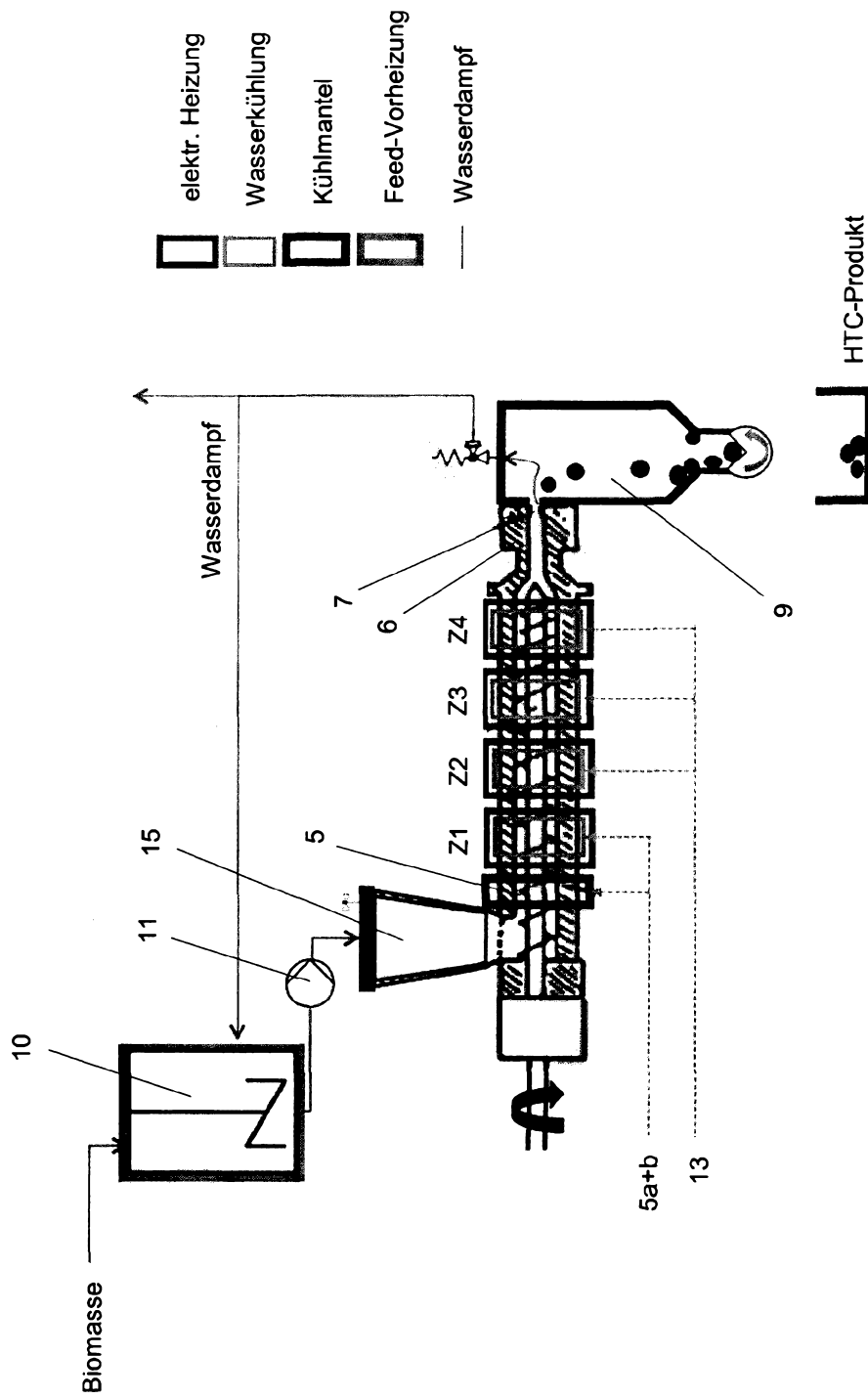
Figur 3

4/5



Figur 4

5/5



Figur 5