

Bioraffinerien

Methode zur Beurteilung von Einsatzstoffen für die thermochemische Biomassevergasung



Inhalt



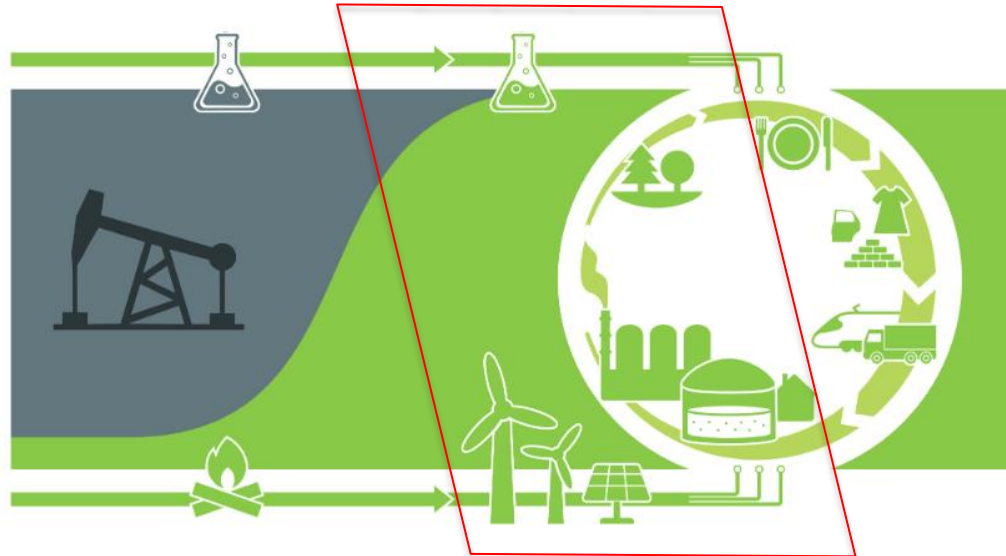
- Einleitung
- Untersuchungsmethode
- Ergebnisse
- Ausblick



Einleitung

Bioraffinerie mit Einsatz von biogenen Rest-/Abfallstoffen

Kombiniert stoffliche und energetische Nutzung von Rest-/Abfallstoffen



Einleitung

Bioraffinerie: thermochemische Umwandlung
biogener Rest-/Abfallstoffen



Einleitung



Forschungsbereich: Beurteilung von Materialien für die thermochem. Biomassevergasung



© Burkhardt 2024



© Netzsch 2024

Einzelpartikelbetrachtung
im Labor
z.B. STA



Festbettuntersuchung im Technikum
z.B. Festbett-Laborvergaser DBFZ

Praxisanlage im
Feld



© LiPro 2024



© DBFZ 2024



Einleitung



Umstellung von Einsatzstoffen in der Praxis durch:

- Umstellung auf klimafreundliche Einsatzstoffe
- verstärkt Nutzungskonkurrenz
- wirtschaftliche bzw. versorgungssichere Alternativen
- Kaskadennutzung potentieller Einsatzstoffen: stofflich vor energetisch



© Burkhardt 2024

Herausforderungen bei der Brennstoffumstellung

- Entgasungsverhalten: Koksverweilzeit in den Reaktionszonen, Gasmenge/-qualität
- Reaktionsverhalten: Wärmeentwicklung/-verteilung im Reaktor Gasmenge/-qualität
- Asche(schmelz)verhalten: Ascheschmelzpunkt/-menge
Aschetransport im bzw. aus dem Reaktor



© LiPro 2024



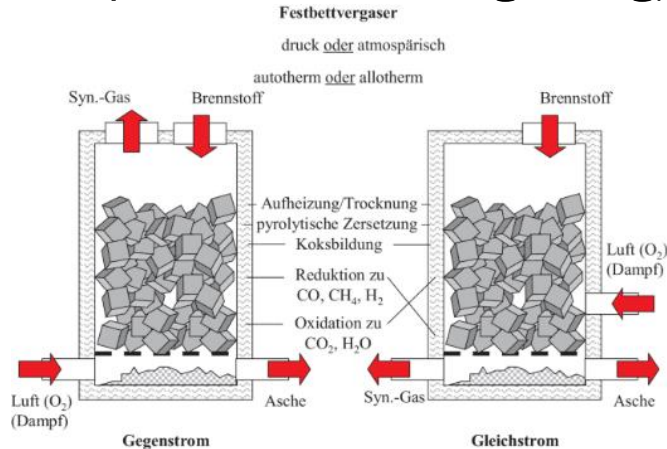
© DBFZ 2024



Untersuchungsmethode



Verhalten von biogenen Rest-/Abfallstoffen in thermochemischen Prozessen (am Beispiel Biomassevergasung) ?



© Springer, Regenerative Energiesysteme, Kapitel Biomasse 2024, https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-658-23488-1_7

Reaktion	$\Delta H_{R,0}$ in kJ/mol	Bemerkung	
Verbrennung			
R 1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-406,3	
R 1a	$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$	-246,7	
R 2	$2 CO + O_2 \rightarrow CO_2$	-565,9	
R 3	$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	-483,7	
R 4	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-802,3	
Vergasung			
R 5	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	+ 159,6	Boudouard-Reaktion
R 6	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+ 118,5	Heterogene Wassergasreaktion
R 6a	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + \frac{1}{2} H_2$		
R 7	$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$	+ 77,3	Heterogene Wassergasreaktion
R 7a	$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + \frac{1}{2}(2) H_2$		
R 8	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	- 87,7	Heterogene Methanbildung
R 9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41,1	Homogene Wassergasreaktion
R 10	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 206,2	Homogene Methanbildung
R 11	$2 CO + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	- 247,3	Homogene Methanbildung
R 12	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	- 165,0	Homogene Methanbildung
Pyrolyse			
R 13	$CH_2O \rightarrow (1-y) C + y CO + \frac{1}{2} H_2$	+ 17,4*	* Gasflammkohle: x = 0,874, y = 0,0794
R 14	$CH_2O \rightarrow (1-y-\frac{1}{2}y) C + y CO + \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} CH_4$	+ 8,1*	
R 15	$CH_2O \rightarrow (1-\frac{1}{2}y-\frac{1}{2}y) C + \frac{1}{2} CO + \frac{1}{4} CO_2 + \frac{1}{4} H_2 + \frac{1}{2} CH_4$		

$\Delta H_{R,0}$ = Standard-Reaktionsenthalpie (25 °C, 1,01325 bar, Basis reiner C: $\Delta H_f^{298K} = 0$ kJ/mol; Koks-C: $\Delta H_f^{298K} = 12,8$ kJ/mol)

© SpringerLink, Stoffliche Nutzung von Braunkohle, Kapitel Prozesse der thermochemischen Konversion 2024, https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-46251-5_15

➤ Komplexe Reaktionen in mehreren Reaktionszonen in einem Reaktor!



Untersuchungsmethode



Entzerren der Komplexität in der Reaktionszone durch:

- Gegenüberstellung der:
 - „Gesamtreaktion“: Vergasung Brennstoff m. d. jew. Vergasungsmittel (CO_2 , H_2O , O_2)
 - **Einzelreaktionen:** Pyrolyse (Koksherstellung), Koksvergasung mit CO_2 , H_2O , O_2
- **Ableitung von Kennzahlen** zur Brennstoffcharakterisierung aus den Einzelreaktionen zur „Vorhersage“ des thermochemischen Verhaltens des Brennstoffs bei der „Gesamtreaktion“



Untersuchungsmethode



Methodenentwicklung und -einsatz Förderprojekten:

- OpToKNuS, FKZ: 03KB163A
- KeVergAv, FKZ: 03EI5416
- BioH2, FKZ: 03EI5472D

**Danke an die Fördermittelgeber (BMWK, PtJ)
und Ronny Neuenfeldt**

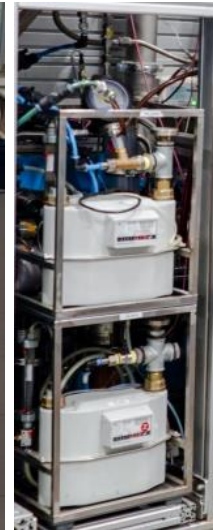
Methodengrundlagen:

- reproduzierbare Versuche mit homogenen Brennstoffen am Festbett-Laborvergaser
- vollständige und repräsentative Produktgasanalytik hinsichtlich:
Zusammensetzung (N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) und Gasmenge
- messtechnisch ermittelte, geschlossene Massenbilanz für Reaktor und Reaktionsgleichung



Untersuchungsmethode

Equipment: Festbett-Laborvergaser + Analytik



Untersuchungsmethode

Equipment: Festbett-Laborvergaser + Analytik



- Vergasungsmittelart:
Luft, O₂, H₂O (g), CO₂, N₂
- Vergasungsmittelmenge:
je Gas < 3,5 m³ h⁻¹
- Temperatur u. Druck:
bis 950 °C bei 20 bar
- Reaktionsvolumen:
Zylinder 100x500 mm



- Gasqualität:
H₂, CO₂, CO, N₂,
O₂, CH₄, C₂H₆,
C₂H₄
- Gasmenge



Ergebnisse



Pyrolyse

BR- Versuchsnummer	Massebilanz										
	Input		Output								
	Brennstoff	Koks	Gas (trocken, i.N.)		Kondensate gesamt		Wasser im Gas		Teer/Öl im Gas		
	Masse	Masse	Masse		berechnet		berechnet		berechnet		
	Referenzbrennstoff (Präzisionshackschnitzel M14 P12 P16; Fichte)										
2022-00027	481,3 g	105,4 g	21,9%	93,6 g	19,4%	282,3 g	58,6%	169,0 g	35%	113,23 g	24%
2022-00028	463,5 g	101,2 g	21,8%	89,8 g	19,4%	272,6 g	58,8%	162,9 g	35%	109,64 g	24%
2022-00040	461,1 g	101,3 g	22,0%	93,0 g	20,2%	266,8 g	57,9%	160,4 g	35%	106,46 g	23%
2022-00041	475,2 g	104,6 g	22,0%	98,3 g	20,7%	272,3 g	57,3%	163,3 g	34%	109,09 g	23%
2022-00057	481,2 g	101,6 g	21,1%	88,0 g	18,3%	291,6 g	60,6%	174,4 g	36%	117,20 g	24%
2022-00065	470,1 g	101,9 g	21,7%	84,0 g	17,9%	284,2 g	60,5%	170,9 g	36%	113,31 g	24%
2022-00134	466,7 g	98,1 g	21,0%	84,1 g	18,0%	284,5 g	61,0%	169,2 g	36%	115,28 g	25%
2022-00138	463,3 g	101,4 g	21,9%	85,0 g	18,3%	276,9 g	59,8%	166,4 g	36%	110,54 g	24%

Pyrolyse						
R 13	CH_xO_y	$\rightarrow (1-y)$	$\text{C} + y \text{CO} +$	$\frac{y}{2}\text{H}_2$		+ 17,4*
R 14	CH_xO_y	$\rightarrow (1-y-x/8)$	$\text{C} + y \text{CO} +$	$\frac{y}{2}\text{H}_2 + \frac{x}{8}\text{CH}_4$		+ 8,1*
R 15	CH_xO_y	$\rightarrow (1-3/4y-x/8)$	$\text{C} + \frac{y}{2}\text{CO} + \frac{y}{4}\text{CO}_2 + \frac{y}{4}\text{H}_2 + \frac{x}{8}\text{CH}_4$			

* Gasflammkohle:
x = 0,874, y = 0,0794



Ergebnisse



Pyrolyse

BR-Versuchsnummer	Massebilanz										
	Input	Output									
	Brennstoff Masse	Koks Masse	Gas (trocken, i.N.) Masse		Kondensate gesamt berechnet		Wasser im Gas berechnet		Teer/Öl im Gas berechnet		
Referenzbrennstoff (Präzisionshackschnitzel M14 P12 P16; Fichte)											
2022-00027	481,3 g	105,4 g	21,9%	93,6 g	19,4%	282,3 g	58,6%	169,0 g	35%	113,23 g	24%
2022-00028	463,5 g	101,2 g	21,8%	89,8 g	19,4%	272,6 g	58,8%	162,9 g	35%	109,64 g	24%
2022-00040	461,1 g	101,3 g	22,0%	93,0 g	20,2%	266,8 g	57,9%	160,4 g	35%	106,46 g	23%
Testbrennstoff (Strohpellets)											
2023-00070	1101,7 g	289,4 g	26,3%	294,2 g	26,7%	518,1 g	47,0%	320,2 g	29%	197,9 g	18%
2023-00071	1114,51 g	299,6 g	26,9%	293,8 g	26,4%	521,1 g	46,8%	325,4 g	29%	195,7 g	18%
Testbrennstoff (Buchenhackschnitzel)											
2023-00074	988,35 g	235,2 g	23,8%	- g	-	- g	-	- g	-	- g	-
2023-00075	963,26 g	228,1 g	23,7%	470,3 g	48,8%	264,9 g	27%	125,2 g	13%	139,65 g	14%

Pyrolyse							
R 13	CH_xO_y	$\rightarrow (1-y)$	$\text{C} + y \text{CO} +$	$\frac{1}{2}\text{H}_2$	$+ 17,4^*$	* Gasflammkohle: $x = 0,874, y = 0,0794$	
R 14	CH_xO_y	$\rightarrow (1-x/y)$	$\text{C} + y \text{CO} +$	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{8}\text{CH}_4$	$+ 8,1^*$		
R 15	CH_xO_y	$\rightarrow (1-3/4y-x/y)$	$\text{C} + \frac{1}{2}\text{CO} + \frac{1}{4}\text{CO}_2 + \frac{1}{4}\text{H}_2 + \frac{1}{8}\text{CH}_4$				



Ergebnisse



CO₂-Vergasung

Reaktion		$\Delta H_{R,0}$ in kJ/mol	Bemerkung
Verbrennung			
R 1	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	- 406,3	
R 1a	$2 C + O_2 \rightarrow 2 CO$	- 246,7	
R 2	$2 CO + O_2 \rightarrow CO_2$	- 565,9	
R 3	$2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O$	- 483,7	
R 4	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	- 802,3	
Vergasung			
R 5	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO$	+ 159,6	Boudouard-Reaktion
R 6	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+ 118,5	Heterogene Wassergasreaktion
R 6a	$CH_x + H_2O \leftrightarrow CO + (\frac{x}{2}+1) H_2$		
R 7	$C + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$	+ 77,3	Heterogene Wassergasreaktion
R 7a	$CH_x + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + (\frac{x}{2}+2) H_2$		
R 8	$C + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4$	- 87,7	Heterogene Methanbildung
R 9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	- 41,1	Homogene Wassergasreaktion
R 10	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	- 206,2	Homogene Methanbildung
R 11	$2 CO + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	- 247,3	Homogene Methanbildung
R 12	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$	- 165,0	Homogene Methanbildung
Pyrolyse			
R 13	$CH_xO_y \rightarrow (1-y) C + y CO + \frac{x}{2} H_2$	+ 17,4*	* Gasflammkohle: x = 0,874, y = 0,0794
R 14	$CH_xO_y \rightarrow (1-y-x/8) C + y CO + \frac{x}{4} H_2 + x/8 CH_4$	+ 8,1*	
R 15	$CH_xO_y \rightarrow (1-3/4y-x/8) C + 1/2 CO + 1/4 CO_2 + x/4 H_2 + x/8 CH_4$		



Ergebnisse



CO₂-Vergasung

		Massebilanz							
BR-Versuchsnummer	Koks aus Versuch	Input		Output					
		Koks im Reaktor Masse	Vergasungs- mittel (CO ₂)	Koks im Reaktor Masse	Gas CO ₂ -Vergasung (tr., i.N.) 850°C	Kondensat	Differenz: Out-In		
Referenzbrennstoff (Präzisionshackgut M14 P12 P16; Fichte)									
2022-00047	2022-00041	102,6 g	431,2 g	66,4 g	65%	463,2 g	0,0 g	-4,3 g	-0,8%
2022-00048	2022-00040	99,4 g	419,1 g	67,2 g	68%	446,1 g	0,0 g	-5,2 g	-1,0%
2022-00058	2022-00057	101,1 g	428,8 g	72,0 g	71,2%	457,9 g	0,0 g	0,0 g	0,0%
2022-00126	2022-00065	99,0 g	446,1 g	70,9 g	71,6%	471,9 g	0,0 g	-2,3 g	-0,4%



Ergebnisse



CO₂-Vergasung

		Massebilanz							
BR-Versuchsnummer	Koks aus Versuch	Input		Output				Differenz: Out-In	
		Koks im Reaktor Masse	Vergasungsmittel (CO ₂)	Koks im Reaktor Masse	Gas CO ₂ -Vergasung (tr., i.N.) 850°C	Kondensat			
Referenzbrennstoff (Präzisionshackgut M14 P12 P16; Fichte)									
2022-00047	2022-00041	102,6 g	431,2 g	66,4 g	65%	463,2 g	0,0 g	-4,3 g	-0,8%
2022-00048	2022-00040	99,4 g	419,1 g	67,2 g	68%	446,1 g	0,0 g	-5,2 g	-1,0%
2022-00058	2022-00057	101,1 g	428,8 g	72,0 g	71,2%	457,9 g	0,0 g	0,0 g	0,0%
2022-00126	2022-00065	99,0 g	446,1 g	70,9 g	71,6%	471,9 g	0,0 g	-2,3 g	-0,4%
Testbrennstoff (Strohpellets)									
2023-00103	2023-00070	305,0 g	622,2 g	235,1 g	77,1%	690,2 g	0,0 g	-1,9 g	-0,2%
2023-00105	2023-00071	316,1 g	641,5 g	242,1 g	76,6%	719,8 g	0,0 g	4,3 g	0,4%
Testbrennstoff (Buchenhackschnitzel)									
2023-00046	2023-00043	206,8 g	599,5 g	133,42 g	64,5%	667,5 g	0,0 g	-5,4 g	-0,7%
2023-00055	2023-00050	236,7 g	616,2 g	159,41 g	67,3%	685,2 g	0,0 g	-8,3 g	-1,0%

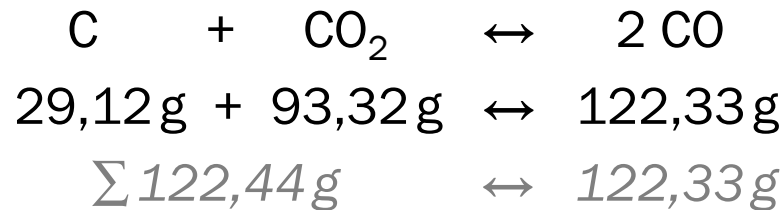


Ergebnisse



CO₂-Vergasung

		Massebilanz							
BR-Versuchsnummer	Koks aus Versuch	Input		Output					
		Koks im Reaktor Masse	Vergasungs- mittel (CO ₂)	Koks im Reaktor Masse	Gas CO ₂ -Vergasung (tr., i.N.) 850°C	Kondensat	Differenz: Out-In		
Referenzbrennstoff (Präzisionshackgut M14 P12 P16; Fichte)									
2022-00047	2022-00041	102,6 g	431,2 g	66,4 g	65%	463,2 g	0,0 g	-4,3 g	-0,8%
2022-00048	2022-00040	99,4 g	419,1 g	67,2 g	68%	446,1 g	0,0 g	-5,2 g	-1,0%
2022-00058	2022-00057	101,1 g	428,8 g	72,0 g	71,2%	457,9 g	0,0 g	0,0 g	0,0%
2022-00126	2022-00065	99,0 g	446,1 g	70,9 g	71,6%	471,9 g	0,0 g	-2,3 g	-0,4%



➤ Datensammlung für unterschiedliche Brennstoffe in „Vollanalyse“

Brennstoff (Art, Aufbereitung)		Pyrolyse Brennstoff	CO ₂ - Vergasung Koks	O ₂ - Vergasung Koks	H ₂ O - Vergasung Koks	Luft- Vergasung Brennstoff	...
Holzhack- schnittel	G30, G10	X	X	X		X	
Holzpellets	DIN+, torref., ...	X	X			X	
Strohpellets	roh, gewasch., torref., ...	X	X				
...							



- Datensammlung für unterschiedliche Brennstoffe in „Vollanalyse“ (Kompromiss/Abstimmung zwischen Förderprojekt und Datensammlung)
- Weiterer Ausbau der Analysetechnik (Kondensate, Messfehler)
- Ableitung repräsentativer Kennzahlen zur Brennstoffbewertung (derzeit noch zu wenige Daten für finale Definition)
 - Gasbildungsrate?
 - Koksentstehungs-/umsetzungsrate?
- Nutzung der Kennzahlen als Anhaltspunkt/Grundlage in der Praxis bei:
 - Anlageherstellern/-betreibern zu Auslegung/Umstellung/Optimierung von Anlagen
 - Forschungseinrichtungen als Grundlage für Simulationsmodelle oder zum Abgleich



Deutsches Biomasseforschungszentrum

gemeinnützige GmbH



Smart Bioenergy – Innovationen für eine nachhaltige Zukunft

Kontakt:

André Herrmann

wissenschaftlicher Mitarbeiter

Bereich BR, Arbeitsgruppe VSG

andre.herrmann@dbfz.de

+49 341/2434-573

**DBFZ Deutsches
Biomasseforschungszentrum
gemeinnützige GmbH**

Torgauer Straße 116

D-04347 Leipzig

Tel.: +49 (0)341 2434-112

E-Mail: info@dbfz.de

www.dbfz.de