
Experimentelle Untersuchung des Chemical Looping Verfahrens an einer 1 MW Versuchsanlage

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaft (Dr.-Ing.)
Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Matthias Orth, geboren in Offenbach
D17 – Fachbereich Maschinenbau der Technischen Universität Darmstadt
Januar 2014, Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



EST

D17 – Technische Universität Darmstadt

Experimentelle Untersuchung des Chemical Looping Verfahrens an einer 1 MW Versuchsanlage

Vom Fachbereich Maschinenbau zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.) genehmigte Dissertation, vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Matthias Orth

Geboren in Offenbach

Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Bernd Epple
Nebenberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Krumm

Tag der Einreichung: 05.11.2013

Tag der Prüfung: 15.01.2014

Veröffentlichung: Darmstadt 2014

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt habe. Sämtliche aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und noch nicht veröffentlicht.

Darmstadt, den 27. August 2014

Abstract

Im Zeichen des Klimawandels haben sich führende Industrienationen geeinigt, ihre jeweiligen CO₂-Emissionen signifikant zu senken. Diese Reduktionsziele können nur erreicht werden, wenn die Emissionen bei der Energieerzeugung deutlich gesenkt werden. In der vorliegenden Arbeit wird das sogenannte Chemical Looping Verfahren untersucht, bei dem Energie aus fossilen Energieträgern gewonnen und das dabei entstehende CO₂ abgeschieden wird. Die aktuelle Forschung im Bereich Chemical Looping konzentriert sich vor allem auf den Labormaßstab und kleinere Versuchsanlagen. Aus diesem Grund wurde an der Technischen Universität Darmstadt eine Versuchsanlage im 1 MW Maßstab errichtet. Die Anlage besteht aus zwei miteinander gekoppelten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren mit einer Höhe von über 11 m. Ziel dieser Anlage ist es, das Verfahren im semi-industriellen Maßstab und mit kommerziell verfügbarer Technologie zu demonstrieren und die Effizienz des Verfahrens unter diesen Umständen zu untersuchen. In dieser Arbeit werden zunächst einige Versuche mit Ilmenit – dem verwendeten Sauerstoffträger – beschrieben. Weiterhin werden Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme der 1 MW Versuchsanlage dokumentiert und die Ergebnisse der ersten Versuchsreihen dargestellt und ausgewertet. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass das Chemical Looping Verfahren in einer derartigen Anlagenkonfiguration betrieben und das CO₂ sicher abgeschieden werden kann.

Attempting to counteract the consequences of climate change, leading industrial nations have agreed on reducing their CO₂ emissions significantly. To reach these reduction goals, it is essential to reduce the CO₂ emissions in the field of energy conversion. This PHD thesis covers the field of chemical looping combustion, a technology that uses fossil fuels for energy conversion with inherent capture of CO₂. Since the research regarding chemical looping had so far focused mainly on lab scale or small scale experiments, a 1 MW pilot plant has been erected at Technische Universität Darmstadt in order to investigate the process in a semi-industrial scale and to check the process efficiency with commercially usable equipment. This pilot consists of two interconnected fluidized bed reactors and has an overall height of more than 11 m. In this thesis, some experiments with ilmenite – used as the oxygen carrier – are explained. Furthermore, the design, erection and commissioning of the pilot plant are presented as well as the results of the first test campaigns. The evaluation of the latter proves that the process can be handled in the design configuration and that CO₂ can be safely captured in a pilot plant of this scale.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis.....	VI
Nomenklatur	VII
1 Einleitung	1
1.1 Carbon Capture and Storage.....	1
1.2 Politischer Hintergrund	2
1.3 Motivation	3
1.4 Inhalt der Arbeit.....	4
2 Verfahren zur Kohlendioxid-Abscheidung.....	5
2.1 Pre-combustion Technologien.....	5
2.1.1 IGCC-Prozess	5
2.2 Post-combustion Technologien.....	7
2.2.1 Amin-Wäsche.....	7
2.2.2 Chilled Ammonia Verfahren.....	8
2.2.3 Carbonate Looping	9
2.3 Oxyfuel Technologien	10
2.3.1 Oxyfuel Feuerung mit kryogener Luftzerlegung	10
2.3.2 Membranverfahren	11
2.3.3 Chemical Looping Verfahren.....	12
2.4 Transport von CO ₂	12
2.4.1 Transport per Pipeline.....	13
2.4.2 Transport per Schiff	13
2.4.3 Kosten des CO ₂ -Transports.....	13
2.5 Verwertung von CO ₂	14
2.5.1 Herstellung von Kraftstoffen	14
2.5.2 Verwendung als Edukt in der Industrie	14
2.5.3 Sonstige Verwertungsmöglichkeiten	15
2.6 Lagerung von CO ₂	15
2.6.1 Lagerung in salinen Aquiferen.....	15
2.6.2 Lagerung in explorierten Erdöl- und Erdgasfeldern oder Kohleflözen	16
2.6.3 Lagerung in Ozeanen	16
3 Chemical Looping Verfahren	18
3.1 Grundlagen der Wirbelschichttechnologie	19
3.2 Chemical Looping mit gasförmigen Brennstoffen	21
3.3 Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung	21
3.4 CLOU-Prozess.....	23
3.5 Sauerstoffträger	24
3.5.1 Ilmenit.....	27
3.5.2 Reaktionskinetik	28
3.5.3 Stand der Technik	30
4 Versuche im 4 kW Batchreaktor.....	33
4.1 Aufbau des 4 kW Batchreaktors.....	33

4.2	Bestimmung der Reaktivität des verwendeten Ilmenits	35
4.2.1	Versuchsdurchführung.....	35
4.2.2	Ergebnisse.....	37
4.3	Bestimmung des Agglomerationsverhaltens des verwendeten Ilmenits	44
4.3.1	Versuchsdurchführung.....	44
4.3.2	Ergebnisse.....	47
5	Auslegung und Aufbau der 1 MW Versuchsanlage.....	51
5.1	Auslegung der 1 MW Versuchsanlage.....	55
5.1.1	Massenbilanz	57
5.1.2	Energiebilanz	58
5.2	Luftreaktor.....	60
5.3	Brennstoffreaktor	62
5.4	Carbon Stripper	65
5.5	LE-Zyklon	67
5.6	Nachoxidation.....	68
5.7	Peripherie.....	69
5.7.1	Kohlesystem.....	69
5.7.2	Dampfsystem.....	70
6	Inbetriebnahme der 1 MW Versuchsanlage.....	71
6.1	Inbetriebnahme des Luftreaktors.....	71
6.2	Inbetriebnahme Brennstoffreaktor	72
6.3	Überprüfung des Brennstoffreaktorzyklons.....	73
6.4	Inbetriebnahme der Kopplung.....	76
6.5	Inbetriebnahme der Nachoxidation.....	77
7	Versuche in der 1 MW Chemical Looping Anlage	79
7.1	Versuchsdurchführung	79
7.2	Aufheizprozess	80
7.3	Wichtige Kenngrößen der Versuchsauswertung.....	81
7.4	Druck- und Temperaturprofile der Versuchsanlage	83
7.5	Ergebnisse der Kohlevergasung mit Luft und Dampf.....	85
7.6	Ergebnisse der Kohlevergasung mit Dampf und Stickstoff	92
7.6.1	Massenbilanzierung 04.04.12.....	94
7.6.2	Ergebnisse 04.12.12.....	96
7.7	Ergebnisse der Kohlevergasung mit Luft, Dampf und CO ₂	99
7.7.1	Massenbilanzierung 18.12.12.....	100
7.7.2	Ergebnisse 18.12.12.....	103
7.8	Diskussion der Ergebnisse.....	107
7.9	Vergleich der Ergebnisse	110
7.10	Optimierung der 1 MW Versuchsanlage.....	112
7.10.1	Einsatz größerer Kohlepartikel	112
7.10.2	Erhöhung des Massenstroms zwischen den Reaktoren	115
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
	Anhang.....	CXX
	Literaturverzeichnis.....	CXXV

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachtes Verfahrensschema des IGCC-Prozesses	6
Abbildung 2: Vereinfachtes Verfahrensschema der MEA-Wäsche.....	7
Abbildung 3: Vereinfachtes Verfahrensschema des Carbonate Looping Verfahrens.....	9
Abbildung 4: Vereinfachte Verfahrensschemata von Membranverfahren zur Luftzerlegung	11
Abbildung 5: Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens.....	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschicht.....	20
Abbildung 7: Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens für Kohle.....	23
Abbildung 8: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Ilmenits	33
Abbildung 9: Schematischer Aufbau des 4 kW Batchreaktors	34
Abbildung 10: Temperaturverlauf der fünften Versuchsreihe im 4 kW Batchreaktor	36
Abbildung 11: Sauerstoffkonzentration im Abgas des 4 kW Reaktors (5. Versuchsreihe, 4. Zyklus).....	37
Abbildung 12: Entwicklung der Bettmasse im 4 kW Reaktor (5. Versuchsreihe, 1. Zyklus).....	38
Abbildung 13: Sauerstoffkonzentration im Abgas des 4 kW Reaktors während der 5. Versuchsreihe.....	39
Abbildung 14: Sauerstofftransport durch Ilmenit im 4 kW Reaktor (5. Versuchsreihe).....	40
Abbildung 15: Sauerstoffkonzentration im Abgas im 4 kW Reaktor während eines Redox Zyklus (5. Versuchsreihe).....	41
Abbildung 16: Abgaskonzentrationen im 4 kW Reaktor während eines Reduktionszyklus der 3. Versuchsreihe	42
Abbildung 17: Abgaskonzentrationen im 4 kW Reaktor während eines Reduktionszyklus der 1. Versuchsreihe	43
Abbildung 18: Prinzip der Härtebestimmung der Agglomerate	46
Abbildung 19: Kumulierte Partikelgrößenverteilung des Ilmenits im Ausgangszustand und nach der 2. Versuchsreihe	47
Abbildung 20: Verfahrensschema der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt.....	51
Abbildung 21: Vereinfachter Aufbau des L-Valves der 1 MW Versuchsanlage.....	52
Abbildung 22: Mechanismus der Partikeltrennung nach dem Brennstoffreaktor der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt	54
Abbildung 23: Schema der Energiebilanz der 1 MW Versuchsanlage	58
Abbildung 24: Vereinfachte, schematische Darstellung des Luftreaktors der 1 MW Versuchsanlage	61
Abbildung 25: Vereinfachte, schematische Darstellung des Brennstoffreaktors der 1 MW Versuchsanlage	63
Abbildung 26: Schematische Darstellung des 1. Schusses des Brennstoffreaktors.....	64
Abbildung 27: Gasgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor der 1 MW Versuchsanlage in Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes.....	65
Abbildung 28: Sinkgeschwindigkeiten von Kohle und Ilmenit abhängig vom Partikeldurchmesser .	66
Abbildung 29: Schematischer Aufbau des LE-Zyklons.....	67
Abbildung 30: Vereinfachte, schematische Darstellung der Nachoxidation.....	68

Abbildung 31: Betttemperatur des Luftreaktors während der Inbetriebnahme	71
Abbildung 32: Temperaturverlauf während des zweiten Inbetriebnahmeversuchs des Luftreaktors	72
Abbildung 33: Verlust an Bettmaterial während der Inbetriebnahme des Brennstoffreaktors	73
Abbildung 34: Konfiguration des Brennstoffreaktors während der Überprüfung des Zyklons	74
Abbildung 35: Abscheideeffizienz des Brennstoffreaktorzyklons bei variabler Leerrohrgeschwindigkeit	75
Abbildung 36: Schematischer Aufbau des modifizierten Loop Seals nach Abschluss der Inbetriebnahme	75
Abbildung 37: Kennlinie der Förderschnecke für kaltes Ilmenit.....	76
Abbildung 38: Druckverlauf der während der gekoppelten Inbetriebnahme der 1 MW Versuchsanlage	77
Abbildung 39: Gaskonzentrationen und O ₂ -Eindüsung während der Inbetriebnahme der Nachoxidation	78
Abbildung 40: Kumulierte Partikelgrößenverteilung von gemahlener Kohle und getrocknetem Ilmenit.....	80
Abbildung 41: Exemplarisches Temperatur- und Druckprofil des Luftreaktors	84
Abbildung 42: Exemplarisches Temperatur- und Druckprofil des Brennstoffreaktors.....	85
Abbildung 43: Druck und Temperatur in den Reaktoren und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12	86
Abbildung 44: Abgaszusammensetzung und Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12.....	88
Abbildung 45: Sauerstoffbedarf, Sauerstoffbilanz, Kohleeintrag, Kohlenstoffumsatz und Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12	90
Abbildung 46: Bilanzierung von Sauerstoff und Kohlendioxid im Luftreaktor am Versuchspunkt 04.06.12.....	91
Abbildung 47: Stöchiometrisches Luftverhältnis und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.12.12.....	93
Abbildung 48: Sauerstoffkonzentration im Abgas des Brennstoffreaktors am Versuchspunkt 04.12.12.....	95
Abbildung 49: Druck und Temperatur in den Reaktoren am Versuchspunkt 04.12.12	96
Abbildung 50: Abgaskonzentration, Sauerstoffbedarf und Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.12.12	97
Abbildung 51: Abgaskonzentration nach dem Luftreaktor am Versuchspunkt 04.12.12.....	98
Abbildung 52: Vorgehensweise der Massenbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12.....	100
Abbildung 53: Fehler der Massenbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12 in Abhängigkeit des angenommenen Kohleumsatzes.....	102
Abbildung 54: Druck und Temperatur in den Reaktoren und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12	103
Abbildung 55: Stöchiometrisches Luftverhältnis im Brenner und globales Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12	104

Abbildung 56: Abgaszusammensetzung nach dem Brennstoffreaktor und stöchiometrisches Luftverhältnis am Versuchspunkt 18.12.12	105
Abbildung 57: Sauerstoffbedarf, Sauerstoffbilanz, Kohleumsatz und stöchiometrisches Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12	106
Abbildung 58: Vergleich des Sauerstoffbedarfs der unterschiedlichen Versuchspunkte	108
Abbildung 59: Vergleich des Kohlenstoffumsatzes der verschiedenen Versuchspunkte	109
Abbildung 60: Vergleich des Sauerstofftransportes über Ilmenit der verschiedenen Versuchspunkte	110
Abbildung 61: Sinkgeschwindigkeit von Kohlepartikeln in Luft in Abhängigkeit der Partikeldichte	113
Abbildung 62: Vereinfachtes Schema der modifizierten 1 MW Versuchsanlage	115
Abbildung 63: Gaskonzentrationen im Abgas der 4 kW Versuchsanlage während der 3. Versuchsreihe.....	CXXI
Abbildung 64: Gaskonzentrationen im Abgas der 4 kW Versuchsanlage während der 1. Versuchsreihe.....	CXXI
Abbildung 65: Ergebnisse der Härtebestimmung der Agglomerate am 4 kW Versuchsreaktor. Verändert übernommen aus [102].....	CXXII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der Versuchsreihen zur Reaktivitätsbestimmung von Ilmenit	36
Tabelle 2: Durchgeführte Versuche zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im 4 kW Batchreaktor	45
Tabelle 3: Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im 4 kW Batchreaktor	47
Tabelle 4: Ergebnisse der Härtebestimmung der Agglomerate	49
Tabelle 5: Kohlezusammensetzung "Calenturitas"	56
Tabelle 6: Auslegungsdaten der 1 MW Versuchsanlage	57
Tabelle 7: Errechnete Abgaszusammensetzung (vol %) nach den Reaktoren der 1 MW Versuchsanlage im Auslegungsfall	58
Tabelle 8: Inventar, Verweilzeit und Druckverlust in den Reaktoren im Auslegungsfall	59
Tabelle 9: Leerrohrgeschwindigkeiten im Luftreaktor der 1 MW Versuchsanlage im Auslegungsfall	62
Tabelle 10: Eingangsströme in den Brennstoffreaktor im Volllast-Auslegungsfall	62
Tabelle 11: Fluidisierungsmedien von Reaktoren und Carbon Stripper in der ersten Versuchsreihe	79
Tabelle 12: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 04.06.12	86
Tabelle 13: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 04.12.12	94
Tabelle 14: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 18.12.12	99
Tabelle 15: Ergebnisse der Stickstoffbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12	101
Tabelle 16: Position der Druckmessungen der 1 MW Versuchsanlage	CXXII
Tabelle 17: Position der Temperaturmessungen der 1 MW Versuchsanlage	CXXII
Tabelle 18: Technische Daten der Gasanalyse des Luftreaktors	CXXIII
Tabelle 19: Technische Daten der Gasanalyse des Brennstoffreaktors	CXXIII
Tabelle 20: Technische Daten der Gasanalyse der Nachoxidation	CXXIV
Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des Ilmenits	CXXIV

Nomenklatur

Symbol	Beschreibung	Dimension
Lateinische Buchstaben		
d_p^*	Dimensionsloser Partikeldurchmesser	-
G	Erdbeschleunigung	$M L^{-1} T^{-2}$
H	Höhe	L
h_i	Spezifische Enthalpie der Komponente i	$L^2 T^{-2}$
\dot{H}_i	Enthalpiestrom der Komponente i	$M L^2 T^{-3}$
$\dot{m}_{C/i,aus}$	Anteiliger Massenstrom an C in der Komponente i	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{C/i,ein}$	Anteiliger Massenstrom an C in der Komponente i	$M T^{-1}$
\dot{m}_i	Massenstrom der Komponente i	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{Ilmenit}$	Massenstrom vom Luft- zum Brennstoffreaktor	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{Ilmenit}^*$	Massenstrom vom Brennstoff- zum Luftreaktor	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{O/i,aus}$	Anteiliger Massenstrom an O in der Komponente i	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{O_2,ein}$	Massenstrom an Sauerstoff in den Brennstoffreaktor	$M T^{-1}$
$\dot{m}_{O_2,min,i}$	Sauerstoffstrom zur Oxidation der Komponente i	$M T^{-1}$
m_{ox}	Masse von Ilmenit im oxidierten Zustand	M
m_{red}	Masse von Ilmenit im reduzierten Zustand	M
$O_{2,min,Kohle}$	Sauerstoffbedarf der Kohle	$M M^{-1}$
\dot{Q}_i	Wärmebilanz des Aggregats i	$M L^2 T^{-3}$
$\dot{Q}_{i,Verlust}$	Wärmeverlust des Aggregats i	$M L^2 T^{-3}$
R_o	Sauerstofftransportkapazität Ilmenit	M
u_{CS}	Leerrohrgeschwindigkeit im Carbon Stripper	$L T^{-1}$
\dot{u}_t^*	Dimensionslose Sinkgeschwindigkeit	-
$u_{t,i}$	Sinkgeschwindigkeit der Komponente i	$M T^{-1}$
$\dot{V}_{CO_2,Aus}$	Austretender Volumenstrom an CO_2	$M^3 T^{-1}$
$\dot{V}_{CO_2,Ein}$	Eintretender Volumenstrom an CO_2	$M^3 T^{-1}$
$\dot{V}_{RG,trocken}$	Trockener Abgas-Volumenstrom	$M^3 T^{-1}$
x_C	Kohleumsetzung im Brennstoffreaktor	-
$x_{CO_2,BR}^*$	Korrigierter Anteil von CO_2 im Abgas des	-
$x_{i,BR}$	Anteil der Komponente i im Abgas des Brennstoffreaktors	-
x_O	Sauerstofftransport durch Ilmenit	-

Griechische Buchstaben

Δ	Differenz	-
H	Wirkungsgrad	-
Λ	Stöchiometrisches Luftverhältnis	-
μ	Dynamische Viskosität	$M L^{-1} T^{-1}$
ρ_i	Dichte der Komponente i	$M L^{-3}$
Φ_S	Sphärizität	-
Φ_0	Sauerstoffbedarf der Kohle	$M M^{-1}$
Ω_{OD}	Sauerstoffbedarf der Nachoxidation	-
Ω_{OD}^*	Modifizierter Sauerstoffbedarf der Nachoxidation	-

Chemische Verbindungen

$[H_2N-CO-O]NH_4$	Harnstoff	-
Al_2O_3	Aluminiumoxid	-
C	Kohlenstoff	-
$CaCO_3$	Calciumcarbonat	-
CaO	Calciumoxid	-
CaS	Calciumsulfid	-
$CaSO_4$	Calciumsulfat	-
CH_3OH	Methanol	-
CH_3OH_3C	Dimethylether	-
CH_4	Methan	-
CO	Kohlenmonoxid	-
CO_2	Kohlendioxid	-
CuO	Kupferoxid	-
DEA	Diethanolamin	-
Fe	Eisen	-
Fe_2O_3	Hämatit	-
Fe_2TiO_5	Pseudobrookit	-
Fe_3O_4	Magnetit	-
FeO	Wüstit	-
$FeTiO_3$	Ilmenit	-
H_2	Wasserstoff	-

H ₂ O	Wasser (flüssig oder gasförmig)	-
H ₂ S	Schwefelwasserstoff	-
MDEA	Methyldiethanolamin	-
MEA	Monoethanolamin	-
MgO	Magnesiumoxid	-
MnO ₃	Manganoxid	-
N ₂	Stickstoff	-
N ₂ O	Distickstoffmonooxid	-
NH ₃	Ammoniak	-
NiO	Nickeloxid	-
NO	Stickoxid	-
NO ₂	Stickstoffdioxid	-
NO _x	Stickoxide (x=1, 2)	-
O ₂	Sauerstoff	-
SF ₆	Schwefelhexafluorid	-
SO ₂	Schwefeldioxid	-
SO _x	Schwefeloxide (x=1, 2, 3)	-
TiO ₂	Titandioxid	-
ZrO ₂	Zirkoniumoxid	-

Abkürzungen

BR	Brennstoffreaktor	-
CAS	Chemical abstracts service	-
CCS	Carbon Capture and Storage	-
CLC	Chemical Looping Verfahren	-
CLOU	Chemical Looping with Oxygen Uncoupling	-
CS	Carbon Stripper	-
EGR	Enhanced gas recovery	-
EOR	Enhanced oil recovery	-
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe	-
GuD	Gas- und Dampf-Kombikraftwerk	-
IEA	International Energy Agency	-
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle	-
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change	-



LE-Zyklon	Zyklon des Brennstoffreaktors mit niedriger Effizienz	-
LNG	Liquified natural gas	-
LPG	Liquified petroleum gas	-
LR	Luftreaktor	-
LZA	Luftzerlegungsanlage	-
PFC	Perfluorcarbon	-
POC	Nachoxidationsstufe (engl. post oxidation chamber)	-
PSD	Partikelgrößenverteilung (engl. Particle size distribution)	-
Redox	Zyklus aus Reduktion und Oxidation	-
RFCS	Research Fund for Coal and Steel	-
TUD	Technische Universität Darmstadt	-

1 Einleitung

Laut dem "4. Assessment Report" des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ (IPCC) von 2007 ist die Erwärmung des globalen Ökosystems eindeutig nachweisbar. Die Auswirkungen des Klimawandels zeigen sich beispielsweise durch einen Anstieg der globalen Oberflächentemperatur, das Abschmelzen der Gletscher und Polkappen oder den Anstieg des mittleren Meeresspiegels [1]. Diese Auswirkungen sind sehr wahrscheinlich die Konsequenz des Anstiegs der anthropogenen Treibhausgasemissionen seit Beginn der Industrialisierung [1]. Im Kyoto-Protokoll werden folgende Treibhausgase gelistet: Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Stickstoffdioxid (N_2O) Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW), Perfluorcarbone (PFC) und Schwefelhexafluorid (SF_6) [2]. Den größten Anteil an den anthropogenen Treibhausgasemissionen hat das Treibhausgas CO_2 , welches unter anderem bei der Verbrennung fossiler Energieträger entsteht. Die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre ist in den vergangenen Jahren von dem vorindustriellen Wert von 280 ppm auf 397 ppm im Februar 2013 angestiegen [3]. Vor dem Hintergrund eines steigenden Energieverbrauchs, werden Überlegungen angestellt, wie die CO_2 -Emissionen in den kommenden Jahren gesenkt werden können. Der Industriezweig der Stromerzeugung ist einer der größten Emittenten von CO_2 , da die Stromerzeugung zu großen Teilen auf fossilen Energieträgern aufbaut. Nach einem Szenario der „International Energy Agency“ steigt der Energieverbrauch bis zum Jahr 2035 zudem um über ein Drittel an [4]. Um den Auswirkungen steigender Treibhausgasemissionen entgegen zu wirken, verpflichten sich die ratifizierenden Staaten im Kyoto-Protokoll ihre jeweiligen CO_2 Emissionen in den folgenden Jahren zu senken um einen weiteren Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre zu verhindern. Um diese gesetzten Reduktionsziele zu erreichen, ist es zwingend nötig die CO_2 Emissionen bei der Stromerzeugung zu reduzieren. Da der Einsatz von erneuerbaren Energieträgern im Grundlastbetrieb aktuell noch nicht möglich ist, müssen die CO_2 Emissionen beim Einsatz fossiler Energieträger gesenkt werden. Ein erfolgsversprechender Ansatz hierfür ist das sogenannte „Carbon Capture and Storage“ (CCS).

1.1 Carbon Capture and Storage

CCS ist eine vielversprechende Möglichkeit, die CO_2 -Emissionen im Bereich der Energieerzeugung zu reduzieren. Im Rahmen der Stromerzeugung, der größten anthropogenen CO_2 -Quelle, wird genauso viel CO_2 emittiert wie im gesamten restlichen Industriesektor zusammen [5]. Die Idee des CCS ist, das bei der Verbrennung von fossilen oder erneuerbaren Energieträgern entstehende CO_2 abzutrennen und so zu lagern, dass es für sehr lange Zeit nicht in die Atmosphäre gelangen kann [5]. Insofern das CO_2 sicher und langfristig gelagert werden kann, reduziert dies die Emissionen des Treibhausgases. Das CO_2 kann durch verschiedene technische Prozesse vor, nach oder während der Verbrennung abgeschieden werden. Im Anschluss an die Abtrennung muss das CO_2 zu einer geeigneten Lagerstätte transportiert werden. Für diesen Transport kommen prinzipiell verschiedene

Möglichkeiten wie zum Beispiel Lastwagen, Schiffe oder Pipelines in Frage. Einer der Kernpunkte dieser Technologie ist die angesprochene langfristige und sichere Speicherung des abgetrennten CO₂. Auf diesem Gebiet bestehen schon mehrjährige Erfahrungen, zum Beispiel bei der Verwendung von CO₂ in der Erdölförderung.

1.2 Politischer Hintergrund

Mit dem Beschluss 94/69/EG der Klimarahmenkonferenz wurde 1993 erstmals die multilaterale Einigung erzielt, die Konzentration der Treibhausgase in der Atmosphäre auf einem Niveau zu stabilisieren, dass keine Gefahr für das anthropogene Klimasystem besteht [6]. Dieser Beschluss wurde in den folgenden Jahren weiter ausgearbeitet und führte im Jahr 1997 schließlich zu dem sogenannten „Kyoto-Protokoll“ [2]. Beim Kyoto-Protokoll handelt es sich um ein Zusatzprotokoll zur Ausgestaltung der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen, welches am 16.02.2005 in Kraft trat. In dieser multilateralen Vereinbarung verpflichteten sich die ratifizierenden Staaten, ihre anthropogenen CO₂-Emissionen in den darauffolgenden Jahren zu reduzieren. Im Durchschnitt vereinbarten die Staaten, ihre Emissionen in der ersten Verpflichtungsperiode (2008 – 2012) um 5,2 Prozent zu reduzieren [2]. Trotz dieser Vereinbarung konnte das Kyoto-Protokoll nur mühsam ratifiziert werden, da verschiedene Industrieländer die Ratifizierung vorübergehend oder endgültig verweigerten. Heute (Stand 2013) ist die USA das einzige Industrieland, das die Ratifizierung des Kyoto-Protokolls immer noch ablehnt. Andere Industrienationen, wie zum Beispiel Kanada, verweigerten die Ratifizierung in erster Instanz, revidierten diese Haltung jedoch später [7].

Im Jahr 2007 veröffentlichte die Europäische Kommission eine Mitteilung mit dem Titel „Begrenzung des globalen Klimawandels auf 2°C – Der Weg in die Zukunft bis 2020 und darüber hinaus“. Inhalt dieser Mitteilung war die Ausgabe neuer Reduktionsziele von 20 % bis 2020 und 60 – 80 % bis 2050. Die Europäische Kommission erklärte weiterhin, dass die Realisierung der angestrebten Reduktionsziele technisch möglich und dass der dadurch entstehende Nutzen deutlich größer als deren Kosten seien. Die Erklärung beinhaltet darüber hinaus die Aufforderung, sämtliche Möglichkeiten der Emissionsminderung auszuschöpfen [8].

Ein Teil der möglichen Emissionsminderungen im Energiesektor kann durch primäre Maßnahmen wie zum Beispiel Wirkungsgradsteigerung oder Brennstoffwechsel realisiert werden. Um das Potential jedoch vollständig auszuschöpfen, muss die Abscheidung von CO₂ und dessen anschließende Lagerung eingeführt werden. Ein wesentlicher Bestandteil dieser Technologie ist die sichere und dauerhafte Lagerung von CO₂ in geologischen Formationen, welche jedoch noch umstritten ist.

Im Jahr 2009 erließen das Europäische Parlament und die Europäische Kommission zu diesem Thema die Richtlinie 2009/31/EG über die geologische Speicherung von Kohlendioxid [9]. Im Rahmen dieser Richtlinie wird den Mitgliedsländern das Recht gewährt, gemäß den in der Richtlinie

verankerter Regeln Speicherstätten für CO₂ auf ihrem Territorium auszuwählen. Um solche Speicherstätten genehmigen zu dürfen, werden umfangreiche Sicherheitsmaßnahmen, wie ein detaillierter Überwachungsplan oder routine- und nicht routinemäßige Kontrollen durch die zuständigen Behörden vorgeschrieben. Darüber hinaus gewährt die Richtlinie den Mitgliedsstaaten ebenso das Recht, keinerlei Speicherstätten auf deren Hoheitsgebiet zuzulassen. Die Speicherung von CO₂ in einer Wassersäule wird durch die Richtlinie verboten [9].

Im Jahr 2012 wurde die Richtlinie in Deutschland – nach mehreren gescheiterten Versuchen – im sogenannten „CCS-Gesetz“ umgesetzt. Das am 24.08.2012 in Kraft getretene Gesetz lässt eine geologische Speicherung von CO₂ in Deutschland generell zu. Den Bundesländern wird jedoch das Recht gewährt, auf ihrem eigenen Hoheitsgebiet zu entscheiden, ob und wo eine Speicherung von CO₂ durchgeführt werden darf [10].

Während die politischen Rahmenbedingungen für eine CO₂-Speicherung also theoretisch erfüllt sind, gibt es in der Bevölkerung wachsenden Widerstand gegen die geologische Speicherung von CO₂ auf deutschem Boden. Zahlreiche Bürgerinitiativen erzeugen bis dato hohen Druck auf die politischen Entscheidungsträger und verhindern so in vielen Bundesländern eine geologische Speicherung von CO₂.

Auf der Klimakonferenz in Doha im Jahr 2012, wurde nach Ablauf des Kyoto-Protokolls eine zweite Verpflichtungsperiode beschlossen, in der die ratifizierenden Staaten ihre CO₂-Emissionen weiter senken wollen. Allerdings werden an der zweiten Verpflichtungsperiode weniger Staaten teilnehmen, als noch an der ersten. Die Mitgliedsländer der europäischen Union wollen die vereinbarten Reduktionsziele erfüllen, andere Industrienationen wie die USA, Russland oder Kanada erklärten jedoch, an der zweiten Verpflichtungsperiode nicht teilzunehmen. [11]

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die gesetzlichen Rahmenbedingungen für den Einsatz von CCS in Deutschland geschaffen wurden, die breite Akzeptanz für diese Technologie in der Bevölkerung augenblicklich jedoch noch fehlt. Im Gegensatz dazu ist die Speicherung von CO₂ in geologischen Formationen in anderen Nationen prinzipiell erlaubt und wird auch durchgeführt. Die CCS-Technologien kommen also sowohl für den Einsatz innerhalb Deutschlands, als auch als Exporttechnologie in Frage. Obwohl weltweit an diesen CCS-Technologien geforscht wird, wollen sich einige Industrienationen nicht auf weitere verbindliche Reduktionsziele für CO₂-Emissionen festlegen lassen. Die politischen Rahmenbedingungen sind daher aktuell noch etwas uneinheitlich.

1.3 Motivation

Um die beschriebenen Umweltauswirkungen zu begrenzen, wird in Deutschland intensiv an CO₂-Abscheideverfahren geforscht. An der Technischen Universität Darmstadt (TUD) wurde im Rahmen des RFCS-Forschungsprojektes „ECLAIR“ („Emission Free Chemical Looping Combustion of Coal“) eine 1 MW Versuchsanlage errichtet, an der das Verfahren des Chemical Loopings untersucht wird. An der Versuchsanlage wird das Chemical Looping Verfahren mit Kohle als Brennstoff und Ilmenit

(FeTiO₃) als Sauerstoffträger erforscht. Wegen des volatilen Gaspreises und der unsicheren langfristigen Versorgung ist davon auszugehen, dass sich die Energieversorgung in Zukunft auch weiterhin auf fossile Brennstoffe, insbesondere auf Kohle, stützen wird. Der große Vorteil des Chemical Looping Verfahrens ist dessen geringer Wirkungsgradverlust. Während konkurrierende Verfahren hohe Wirkungsgradverluste durch die Abscheidung des CO₂ erleiden, liegt der erwartete Wirkungsgradverlust beim Chemical Looping bei lediglich einem Prozentpunkt ohne Kompression und Lagerung. Durch die hohen Wirkungsgradverluste der konkurrierenden Verfahren steigt deren Brennstoffeinsatz, was den erzielten Benefit wieder reduziert. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass natürlich vorkommende Materialien, wie das in dieser Arbeit verwendete Ilmenit, eingesetzt werden können. Die vorliegende Dissertation beschreibt Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme der Versuchsanlage sowie erste Versuchsergebnisse.

1.4 Inhalt der Arbeit

Der Aufbau der vorliegenden Dissertation ist wie folgt. Nach der Einleitung im ersten Kapitel, beschäftigt sich das zweite Kapitel mit der CCS-Technologie, angefangen von den verschiedenen Abscheideverfahren bis zu Transport, Lagerung oder Verwendung des abgeschiedenen CO₂. Im dritten Kapitel wird das Chemical Looping Verfahren inklusive der verschiedenen Varianten desselben vorgestellt. Das vierte Kapitel zeigt Vorversuche, die in einer 4 kW Versuchsanlage an der TU Darmstadt durchgeführt wurden. Kapitel fünf beschreibt den Aufbau der 1 MW Versuchsanlage der TU Darmstadt, in der die Chemical Looping Versuche durchgeführt wurden. Die Ergebnisse der Inbetriebnahme und der Versuche werden in den Kapiteln sechs und sieben vorgestellt. Kapitel acht fasst die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf mögliche kommende Forschungsaktivitäten.

2 Verfahren zur Kohlendioxid-Abscheidung

Es gibt drei prinzipielle Möglichkeiten, CO₂ bei der Verbrennung fossiler Energieträger abzutrennen, „Pre-combustion“ Technologien, „Post-combustion“ Technologien und „Oxyfuel“ Feuerung. Bei den Pre-combustion Technologien wird der Brennstoff vergast und das CO₂ vor Beginn der eigentlichen Verbrennung abgeschieden. Wird der Brennstoff zuerst verbrannt und das entstehende CO₂ im Anschluss an die Verbrennung abgeschieden, spricht man von Post-combustion Technologien. Die dritte Möglichkeit das CO₂ abzuscheiden besteht durch die Oxyfuel Technologie, bei der der Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt wird. Da fossile Energieträger zum überwiegenden Teil aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, entsteht bei der Verbrennung fast ausschließlich CO₂ und Wasser. Wenn das Abgas hinreichend stark abgekühlt wird, kondensiert das Wasser und das Abgas besteht zum überwiegenden Teil aus CO₂.

2.1 Pre-combustion Technologien

Bei der Pre-combustion Technologie wird das CO₂ vor der eigentlichen Verbrennung abgeschieden. Als Brennstoffe kommen sowohl fossile Energieträger wie Kohle als auch regenerative Energieträger wie zum Beispiel Biomasse in Frage.

2.1.1 IGCC-Prozess

Beim IGCC-Prozess (Integrated Gasification Combined Cycle) wird der Brennstoff zuerst vergast und anschließend in einem GuD-Kombikraftwerk verbrannt. Der Brennstoff, meist Kohle, wird mit Dampf und reinem Sauerstoff, aus einer kryogenen Luftzerlegungsanlage, im Vergaser unterstöchiometrisch vergast. Das dabei entstehende Synthesegas besteht überwiegend aus CO und H₂. In der nachgeschalteten Abgasreinigung müssen Asche und bei der Vergasung entstehende Schlacke entfernt werden. Im Anschluss an die Abgasreinigung wird das entstandene CO entsprechend der Wassergas-Shift Reaktion zu CO₂ und H₂ umgewandelt.



Die prinzipielle Funktionsweise des IGCC-Kraftwerks ist – stark vereinfacht – in Abbildung 1 zu sehen.

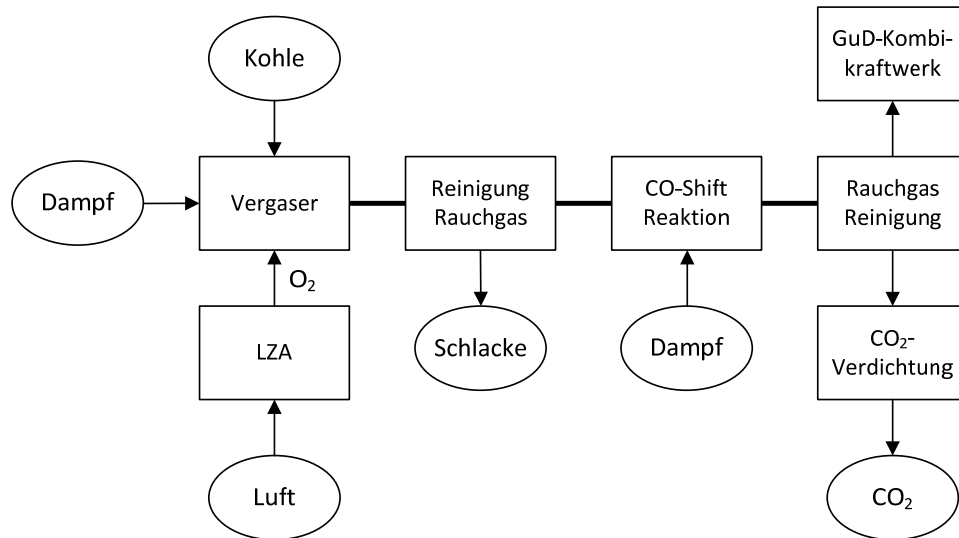


Abbildung 1: Vereinfachtes Verfahrensschema des IGCC-Prozesses

In einer weiteren Abgasreinigung wird sowohl der vorhandene Schwefel abgeschieden als auch das CO₂ vom H₂ getrennt. Dies geschieht im Allgemeinen mit Hilfe einer der nachfolgend beschriebenen physikalischen Lösungsmittel. Beim sogenannten Selexol-Prozess wird eine Mischung aus Dimethylether und Polyethylenglykol eingesetzt um CO₂ und das bei der unterstöchiometrischen Vergasung entstandene H₂S abzutrennen [12]. Der „Rectisol“-Prozess setzt stattdessen gekühltes Methanol (bei ca. -40°C) ein um die beiden Komponenten abzutrennen [13]. Um das CO₂ speichern zu können, muss daran anschließend noch das H₂S vom CO₂ abgetrennt werden. Dies geschieht meist in einer „Claus“-Anlage. Im „Claus“-Prozess wird dem Gemisch aus CO₂ und H₂S Sauerstoff zugesetzt, wodurch das H₂S zu Wasser und elementarem Schwefel reagiert. Auf diese Weise entsteht ein reiner CO₂ Produktstrom. Eine weitere Möglichkeit zum Trennen von CO₂ und H₂ ist die Verwendung Wasserstoff-selektiver Membranen [14]. Das abgetrennte CO₂ kann weiter aufbereitet, verdichtet und gelagert werden, der Wasserstoff kann, mit Stickstoff verdünnt, in der Gasturbine des GuD-Kombikraftwerks verbrannt werden. Untersuchungen zeigen, dass mit dem IGCC-Prozess ca. 90 % des CO₂ bei einem Netto-Wirkungsgrad des Kraftwerks von 36,6 % abgeschieden werden kann [15].

2.2 Post-combustion Technologien

Bei den „Post-combustion“ Technologien wird das CO_2 erst nach der eigentlichen Verbrennung abgeschieden. Der große Vorteil dieser Verfahren besteht darin, dass die CCS Technologie für bestehende Kraftwerke nachgerüstet werden kann, wohingegen für andere Verfahren neue Kraftwerke errichtet beziehungsweise bestehende Kraftwerke umgebaut werden müssen.

2.2.1 Amin-Wäsche

Eine Möglichkeit, CO_2 aus dem Abgas fossiler Kraftwerke abzutrennen, ist der Einsatz von Amin-Lösungen. Die wässrige Amin-Lösung reagiert bei Kontakt mit dem Abgas unter Bildung von Carbamaten, Carbonaten oder Hydrogencarbonaten mit dem CO_2 [16] und bindet dieses so aus dem Abgas. Das am Häufigsten eingesetzte Amin ist Monoethanolamin (MEA), ein primäres Amin [17]. Darüber hinaus werden sekundäre Amine, zum Beispiel Diethanolamin (DEA) [17], tertiäre Amine, zum Beispiel Methyldiethanolamin (MDEA) [18] und sterisch gehinderte Amine wie KS-1 eingesetzt. Der stark vereinfachte Aufbau einer Amin-Wäsche Anlage ist am Beispiel der MEA-Wäsche in Abbildung 2 dargestellt. Eine solche Anlage besteht aus zwei Reaktoren, einem Absorber und einem Stripper. Das Abgas der vorgeschalteten Verbrennung wird in den Absorber eingeleitet, in den gegenläufig CO_2 -arme MEA-Lösung eingebracht wird. Die in den Absorber eingeleitete MEA-Lösung hat beim Eintritt eine CO_2 -Beladung von ca. $0,24 - 0,32 \text{ mol CO}_2/\text{mol Lösung}$ [19]. Im Absorber nimmt die Lösung das im Abgas enthaltene CO_2 auf und verlässt den Reaktor mit einer CO_2 -Beladung von ca. $0,4 - 0,5 \text{ mol CO}_2/\text{mol Lösung}$.

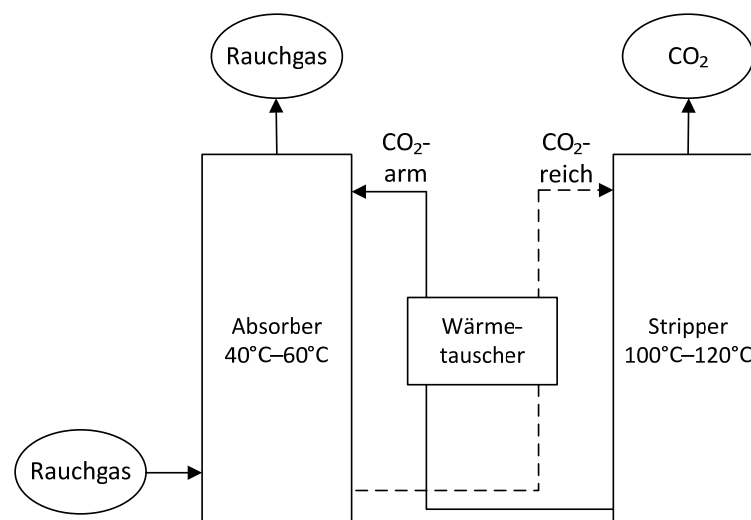


Abbildung 2: Vereinfachtes Verfahrensschema der MEA-Wäsche

Die CO_2 -reiche MEA-Lösung wird in einem Wärmetauscher mit, vom Stripper kommender CO_2 -armer MEA-Lösung, vorgewärmt und in den Stripper eingeleitet. Im Stripper wird die Temperatur

erhöht, wodurch die MEA-Lösung regeneriert und das CO₂ wieder abgegeben wird. Die MEA-Lösung verlässt den Stripper mit geringer CO₂-Beladung [16]. Der große Vorteil der MEA-Wäsche ist, dass das Verfahren seit Jahren industriell angewendet wird und dementsprechend erprobt ist [20], [21]. Im Kraftwerk Niederaußem ging 2009 eine Demonstrationsanlage in Betrieb, in der etwa 1550 Nm³/h Abgas gereinigt werden können, wobei ca. 90 % des enthaltenen CO₂ abgeschieden werden [21]. Die Nachteile der MEA-Wäsche sind die Degenerierung der Lösung durch Schwefeldioxid und Stickoxide sowie die hohen CO₂ Vermeidungskosten. Wenn das Abgas der MEA-Wäsche zugeführt wird, dürfen die Konzentrationen von SO₂ und NO₂ einen Grenzwert von 10 ppm nicht überschreiten. Dies führt zu einer aufwendigen und vergleichsweise teuren Abgasreinigung. Die hohen CO₂ Vermeidungskosten resultieren vor allem aus dem hohen Energiebedarf zur Regenerierung der Lösung. Der Wirkungsgradverlust einer MEA-Anlage gegenüber dem Referenzkraftwerk beträgt laut Oexmann et al. [22] etwa 10,7 Prozentpunkte. Die CO₂ Vermeidungskosten liegen laut Duan et al. bei 59 US\$/t [23]. Ein weiterer großer Nachteil des Verfahrens ist, dass viele Amine gesundheitsgefährdend sind. So ist Monoethanolamin (CAS-Nummer 141-43-5) beispielsweise als gesundheitsschädlich (Gefahrstoffklasse Xn) und ätzend (Gefahrstoffklasse C) eingruppiert.

2.2.2 Chilled Ammonia Verfahren

Eine weitere Möglichkeit zur CO₂-Abscheidung nach der Verbrennung ist das Chilled Ammonia Verfahren. Es handelt sich – analog zur MEA-Wäsche – um einen zweistufigen Prozess mit einer Absorber- und einer Desorber-Einheit. Dabei wird ein System aus NH₃-CO₂-H₂O eingesetzt um das CO₂ aus dem Rauchgas zu absorbieren. Vor der Absorption muss das Rauchgas auf Temperaturen zwischen 0°C und 20°C, idealerweise 0°C bis 10°C, abgekühlt werden. Bei der Abkühlung des Rauchgases kondensiert ein Großteil des Wassers aus, wobei Staubpartikel und Schadstoffe teilweise mit ausgewaschen werden. Im Absorber reagiert das CO₂ im Rauchgas mit der NH₃-CO₂-H₂O Lösung unter der Bildung verschiedener Ammoniumsalze. Die Reaktionsmechanismen im Absorber sind in der Literatur dokumentiert (zum Beispiel [24]). Die Desorption der Ammoniumsalze findet im Desorber bei Temperaturen von 50°C bis 200°C statt. Der Prozessdruck im Desorber beträgt dabei zwischen 3 bar und 200 bar [25].

Die Entwicklung des Verfahrens ist bereits relativ weit fortgeschritten. Aktuell werden Demonstrationsanlagen geplant, mit deren Inbetriebnahme im Jahr 2015 begonnen werden soll. Die Bilanzierung der Anlage sieht vor, dass ca. 90 % des vorhandenen CO₂ abgeschieden werden sollen. Die berechnete CO₂-Reinheit liegt bei 99,5 %. Es gibt darüber hinaus einige größere Versuchsanlagen, wie zum Beispiel die Versuchsanlage in Mountaineer (USA), mit einer Leistung von 54 MW, in der 100.000 Tonnen CO₂ pro Jahr mit dem Prozess abgeschieden werden sollen [26]. Die erwarteten Wirkungsgradverluste des Chilled Ammonia Prozesses liegen zwischen sechs

und elf Prozentpunkten, die geschätzten CO₂-Vermeidungskosten zwischen 14 €/t CO₂ und 36 €/t CO₂ (47 US\$/t CO₂) [24, 27].

2.2.3 Carbonate Looping

Carbonate Looping ist eine vielversprechende Möglichkeit zur CO₂-Abscheidung aus Kraftwerksabgasen. Im Gegensatz zur Amin-Wäsche ist das Verfahren zwar noch nicht industriell erprobt, verspricht dafür aber deutlich geringere Wirkungsgradeinbußen. Das Carbonate Looping Verfahren basiert auf dem Einsatz von natürlichem Kalkstein als Sorbens. Die prinzipielle Funktionsweise des Carbonate Looping Verfahrens ist, stark vereinfacht, in Abbildung 3 dargestellt.

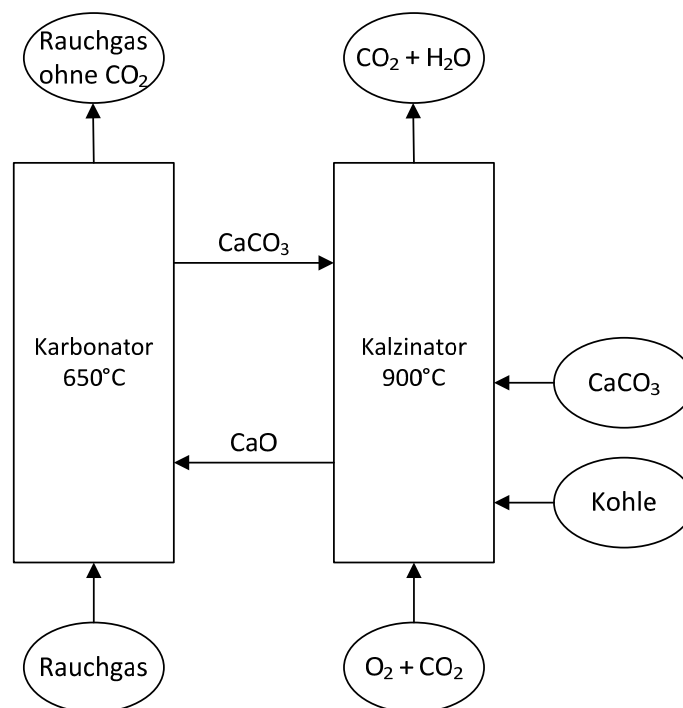


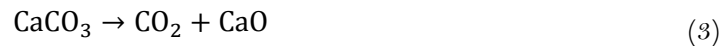
Abbildung 3: Vereinfachtes Verfahrensschema des Carbonate Looping Verfahrens

Eine Carbonate Looping Anlage besteht aus zwei Reaktoren, typischerweise zwei gekoppelten, zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, die der eigentlichen Verbrennung nachgeschaltet sind. Das in der Verbrennung entstandene Abgas wird in den ersten Reaktor, den Karbonator, eingeleitet. Dort reagiert das im Abgas vorhandene CO₂, bei einer Temperatur von ca. 650°C mit dem im Karbonator vorhandenen, CaO.



Das CO₂-ärmere Abgas verlässt den Karbonator und wird in die Umgebung entlassen, während das entstandene CaCO₃ in den zweiten Reaktor, den Kalzinator, transportiert wird. Der Kalzinator wird mit einem Gemisch aus O₂ und rezirkuliertem CO₂ fluidisiert, wodurch die zugegebene Kohle mit

reinem Sauerstoff verbrannt wird. Das rezirkulierte CO₂ wird lediglich zum Kühlen benötigt, da bei einer Fluidisierung mit reinem Sauerstoff die lokalen Verbrennungstemperaturen zu hoch wären. Die Temperatur im Kalzinator beträgt ca. 900°C wodurch sich das chemische Gleichgewicht ändert und das CaCO₃ aufgespalten wird.



Als Sorbens kann beim Carbonate Looping natürlich vorkommender Kalkstein eingesetzt werden. Dies ist ein großer Vorteil des Verfahrens, da Kalkstein sowohl günstig als auch ausreichend verfügbar ist. Da natürlicher Kalkstein eine vergleichsweise geringe Härte aufweist und der Kalkstein mit steigender Zyklenzahl deaktiviert, muss Make-up in Form von CaCO₃ in den Kalzinator gegeben werden. Im Gegensatz zur MEA-Wäsche ist das Carbonate Looping noch nicht großtechnisch erprobt, es gibt jedoch mehrere Pilotanlagen im semi-industriellen Maßstab [28], [29]. Eine der weltweit größten Versuchsanlage steht an der Technischen Universität Darmstadt. Bei der Anlage im Maßstab 1 MW handelt es sich um dieselbe Versuchsanlage, in der auch die – in dieser Arbeit beschriebenen – Chemical Looping Versuche durchgeführt werden. Die Versuchsanlage kann mit geringen Umbaumaßnahmen für beide Verfahren verwendet werden. Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass Carbonate Looping Anlagen gut zur CO₂-Abscheidung geeignet sind. Der Wirkungsgradverlust beträgt, ohne Kompression und Lagerung, lediglich 2,75 % [30] bei CO₂-Abscheideraten von über 90 % [31]. Der größte Teil des Wirkungsgradverlustes resultiert aus der Erzeugung des reinen Sauerstoffs mittels kryogener Luftzerlegung.

2.3 Oxyfuel Technologien

Die Oxyfuel-Technologie basiert auf der Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff. Da Kohle zum überwiegenden Teil aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, entstehen bei deren Verbrennung fast ausschließlich CO₂ und H₂O. Nach der Kondensation von Wasser bleibt ein sehr reiner CO₂-Strom übrig. Mit Ausnahme des Chemical Loopings wird der Energieträger dabei mit molekularem, gasförmigem Sauerstoff verbrannt. Es gibt aktuell drei verschiedene Möglichkeiten diesen reinen Sauerstoff für die Verbrennung herzustellen: Kryogene Luftzerlegung, „Pressure Swing Adsorption“ und Membranverfahren. Beim Chemical Looping Verfahren wird der Sauerstoff durch einen sogenannten Sauerstoffträger bereitgestellt.

2.3.1 Oxyfuel Feuerung mit kryogener Luftzerlegung

Für die Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff werden große Mengen reinen Sauerstoffs benötigt, welcher bei der Oxyfuel Feuerung üblicherweise durch kryogene Luftzerlegung hergestellt wird. Dabei wird Luft so lange abgekühlt, bis die einzelnen Komponenten der Luft bei verschiedenen

Temperaturen kondensieren. Auf diese Weise ist es möglich, die Gase in hoher Reinheit herzustellen. Die Oxyfuel-Feuerung kann prinzipiell entweder als Staubfeuerung oder als Wirbelschichtfeuerung eingesetzt werden. Ein großer Vorteil dieser Technologie ist, dass zu großen Teilen auf existierende Feuerungstechnik zurückgegriffen werden kann. Da bei der Verbrennung von Kohle mit reinem Sauerstoff lokal hohe Temperaturen entstünden, muss ein Teil des entstehenden Abgases rezirkuliert werden um Übertemperaturen zu vermeiden. Die Feuerung erfolgt also faktisch mit einer Mischung aus Sauerstoff und rezirkuliertem Abgas.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass bereits mehrjährige Betriebserfahrung mit dieser Technologie besteht. In Brandenburg betrieb die Firma Vattenfall für mehrere Jahre die Demonstrationsanlage „Schwarze Pumpe“, die Braunkohle mit reinem Sauerstoff verbrannte [32]. Bei der Demonstrationsanlage handelt es sich um eine Staubfeuerung mit einer Leistung von 30 MW. In über 8.500 Betriebsstunden Oxyfuel-Feuerung konnten mehr als 90 % des CO₂ abgeschieden werden [33]. Der erwartete Wirkungsgradverlust des optimierten Oxyfuel-Verfahrens liegt bei ca. 7 – 11 % [34].

2.3.2 Membranverfahren

Im Gegensatz zur konventionellen Oxyfuel-Feuerung wird bei den Membranverfahren der Sauerstoff nicht durch kryogene Luftzerlegung, sondern durch Membrane bereitgestellt. Abbildung 4 zeigt zwei verschiedene Verfahren zur Luftzerlegung mit Membranen.

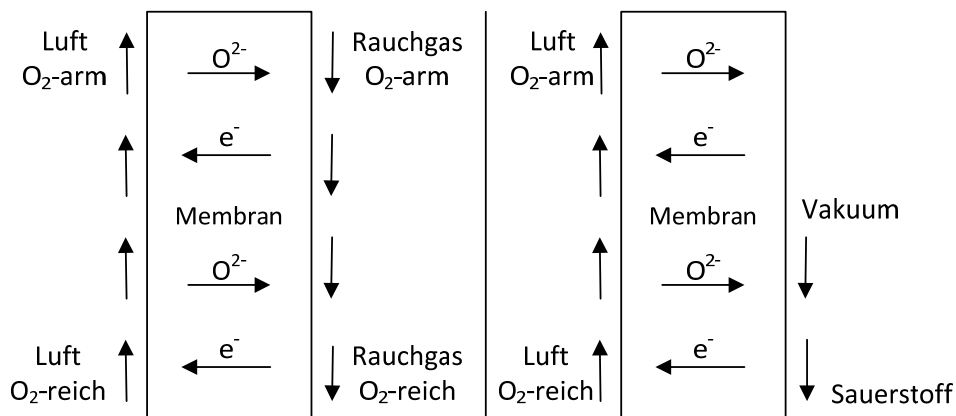


Abbildung 4: Vereinfachte Verfahrensschemata von Membranverfahren zur Luftzerlegung

Die Membrantechnologie basiert auf semipermeablen Materialien, die bei Temperaturen von 700 °C – 900 °C permeabel für Sauerstoff und impermeabel für Stickstoff sind. Ein mögliches Material für das Oxyfuel-Verfahren ist beispielsweise Perowskite (BSCF) [35]. In Abbildung 4 sind zwei verschiedene Möglichkeiten des Membranverfahrens dargestellt. Auf der linken Seite der Abbildung wird analog zur Oxyfuel-Feuerung eine Mischung aus Sauerstoff und rezirkuliertem Abgas verwendet.

Die O₂-reiche Luft und das O₂-arme Abgas strömen im Gegenstrom an der Membran vorbei. Durch die unterschiedlichen O₂-Partialdrücke auf beiden Seiten der Membran diffundiert der ionisierte Sauerstoff durch die Membran [36] und reichert das Abgas so mit Sauerstoff an. Auf der rechten Seite des Bildes befindet sich ein Vakuum statt eines Abgasstroms. Auch in dieser Anordnung diffundiert der Sauerstoff durch die Membran und es entsteht ein reiner Sauerstoffstrom auf der anderen Seite. Da die Membran in diesem Fall nur mit Luft in Kontakt kommt, müssen die Membranwerkstoffe weniger widerstandsfähig gegen korrosive Medien sein. Der Nachteil dieser Variante besteht allerdings darin, dass für die Erzeugung des Vakuums hohe Leistungen in den Verdichtern nötig sind. Das große Problem an der Membrantechnologie ist, dass Ionen-transportierende Membrane zwar fast 100 % des Sauerstoffs abtrennen können, aber noch nicht in größeren Maßstäben gebaut werden können [37]. Der Wirkungsgradverlust der Membranverfahren kann noch nicht fundiert beurteilt werden.

2.3.3 Chemical Looping Verfahren

Das Chemical Looping Verfahren ist eine zweistufig aufgebaute Variante der Oxyfuel Feuerung. Im Unterschied zur konventionellen Oxyfuel Feuerung wird der benötigte Sauerstoff jedoch nicht mittels kryogener Luftzerlegung hergestellt, sondern durch einen Sauerstoffträger bereitgestellt. Der Sauerstoffträger nimmt in einem Reaktor Sauerstoff auf und gibt diesen in einem weiteren Reaktor wieder ab. Dadurch kann der Brennstoff in den zweiten Reaktor eingebracht und mit Sauerstoff umgesetzt werden, ohne dass molekularer Sauerstoff für den Reaktor erzeugt werden muss. Auf diese Weise liegt der Wirkungsgradverlust des Verfahrens signifikant niedriger als bei konkurrierenden Verfahren. Der genaue Wirkungsgradverlust des Verfahrens hängt von dem verwendeten Sauerstoffträger und den Randbedingungen ab. Studien nennen einen erwarteten Nettowirkungsgrad von 41 % bis 42 % [38] und Kosten von 20 – 30 Euro pro Tonne CO₂ [39]. Das Chemical Looping Verfahren wird in Kapitel 3 detailliert beschrieben.

2.4 Transport von CO₂

Obwohl die potentiellen Lagerstätten für CO₂ weit verbreitet sind, muss das abgeschiedene CO₂ zum Teil über weite Entfernungen zu den Lagerstätten transportiert werden. Dafür bieten sich prinzipiell mehrere Möglichkeiten an. Am kostengünstigsten und daher am wahrscheinlichsten ist der Transport per Pipeline (Kapitel 2.4.1) oder Tankschiff (Kapitel 2.4.2). Weitere Möglichkeiten, wie der Transport per LKW, Zug oder Binnenschiff, spielen aufgrund der geringen Zuladung und den damit verbundenen hohen Kosten eine untergeordnete Rolle. Diese Transportmöglichkeiten können nur in sehr kleinem Maßstab angewendet werden. Ein aktuelles Beispiel hierfür ist der Transport von lebensmittelechtem CO₂ für die Lebensmittelindustrie mit kleinen Binnenschiffen [40].

2.4.1 Transport per Pipeline

Pipelines zum Transport von CO₂ werden seit vielen Jahren in den USA eingesetzt um CO₂ von verschiedenen großen Emissionsquellen zu Erdölfeldern zu transportieren und für Enhanced Oil Recovery (EOR) zu verwenden. Allein im westlichen Teil der USA wurden über 2.500 km CO₂-Pipelines gebaut, durch die pro Jahr ca. 50.000 t des Gases transportiert werden [40]. Die Vorteile des Pipelinetransportes liegen vor allem in der jahrelangen Betriebserfahrung mit Pipelines und deren technischer Flexibilität. Pipelines können in praktisch jedem Terrain gebaut und können ebenso auf dem Meeresgrund, wie in dicht besiedelten Gebieten verlegt werden.

Der Transport von CO₂ in Pipelines geschieht entweder unter Druck oder – normalerweise – im überkritischen Zustand. Das Gas wird dabei während des Transports regelmäßig nachverdichtet und kann auf diese Weise über sehr lange Strecken transportiert werden. Der Systemdruck in der Pipeline liegt, abhängig von Länge und Speicherort, bei ca. 100 – 200 bar [41]. Schwierigkeiten beim Transport mittels Pipeline entstehen vor allem durch die geforderte Reinheit des Gases. Um Korrosion an der Pipeline zu vermeiden, darf das CO₂ nur sehr geringe Konzentrationen an Wasser, Sauerstoff, NO_x und SO_x aufweisen. Prinzipiell wäre es auch möglich, die Pipelines korrosionsfest auszuführen, was jedoch erhöhte Kosten nach sich zöge.

2.4.2 Transport per Schiff

Abgesehen von wenigen Schiffen zum Transport von lebensmittelechtem CO₂ [40] gibt es keine nennenswerte Erfahrung zum Transport von CO₂ mit Tankschiffen. Um die zu transportierenden Volumina klein zu halten, müsste das CO₂ für den Transport verflüssigt werden. Der Transport von verflüssigten Gasen mit Tankschiffen wird seit vielen Jahren erfolgreich bei LPG (liquified petroleum gas) und LNG (liquified natural gas) eingesetzt. Prinzipiell kann die dafür existierende kommerziell verfügbare Technik ohne große Änderungen auf den Transport von CO₂ angewendet werden [5]. Bei dem Einsatz von Schiffen zum Transport von CO₂ sind daher keine nennenswerten Probleme zu erwarten.

2.4.3 Kosten des CO₂-Transports

Da die Kosten des Transports signifikant von der zu überbrückenden Distanz, den geologischen Gegebenheiten auf der Strecke und dem Speicherort abhängen, ist es schwierig, allgemeingültige Aussagen zu den Transportkosten zu treffen. Das IPCC nennt Kosten von ca. 10 – 32 US\$/t CO₂ für zu überbrückende Distanzen von 1.000 – 3.000 km für Onshore-Pipelines. Die Kosten für eine Offshore-Pipeline liegen bei derselben Distanz bei ca. 15 – 45 US\$/t CO₂ und bei ca. 14 – 22 US\$/t CO₂ bei dem Transport mit großen Tankschiffen [40]. Generell lässt sich festhalten, dass Onshore-Pipelines in jedem Fall billiger realisiert werden können, als Offshore-Pipelines. Ob eine Onshore-

Pipeline günstiger ist, als ein Transport per Schiff, muss je nach Rahmenbedingungen bewertet werden. In verschiedenen Studien werden geplante und realisierte Projekte miteinander verglichen, ohne jedoch zu einem einheitlichen Ergebnis zu kommen. [42].

2.5 Verwertung von CO₂

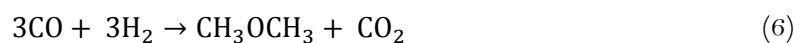
CO₂ ist ein wichtiges Edukt der Chemieindustrie und kommt in zahlreichen Synthese-Prozessen zum Einsatz. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Verwertungsmöglichkeiten für CO₂ vorgestellt, für die auch abgeschiedenes CO₂ aus Kraftwerken eingesetzt werden könnte.

2.5.1 Herstellung von Kraftstoffen

Vor dem Hintergrund stetig steigender Ölpreise wächst das Interesse an der Synthese von Kraftstoffen. Das weltweite Potential zur Synthese dieser Kraftstoffe aus CO₂ wird auf bis zu 10 % der jährlichen CO₂-Produktion geschätzt [43]. Obwohl die Synthese von Kraftstoffen aktuell noch keine große Rolle spielt, gilt dieser Bereich, insbesondere in Kombination mit Wasserstoffproduktion aus erneuerbaren Energien als attraktive Möglichkeit abgeschiedenes CO₂ zu verwerten. Die beiden wichtigsten Optionen sind hierbei die Synthese von CH₃OH (Methanol) oder CH₃OCH₃ (Dimethylether – DME) aus CO. Die Herstellung von CO erfolgt über die sogenannte Reverse Wasser-Gas Shift Reaktion.



Nach der endothermen Erzeugung von CO können mit H₂ Methanol oder DME synthetisiert werden [44].



Die Synthese anderer Kraftstoffe wie zum Beispiel Ethanol oder anderer Kohlenwasserstoffe wie Methan spielt nur eine untergeordnete Rolle. Prinzipiell könnte jedoch die Synthese von Methan eine interessante Option sein, da in vielen Ländern bereits weit verzweigte Erdgasnetze bestehen, über die das synthetisierte Methan vertrieben werden könnte.

2.5.2 Verwendung als Edukt in der Industrie

Die weltweite Nutzung von CO₂ als Edukt in der Chemieindustrie wird derzeit auf ca. 130 Millionen Tonnen pro Jahr geschätzt [45]. Weitere Schätzungen gehen davon aus, dass das Potential zur Nutzung in der Chemieindustrie künftig bis zu 1 % der weltweit emittierten CO₂-Menge betragen

könnte [44]. Die wichtigste Anwendung für CO₂ in der Chemieindustrie ist die Synthese von Harnstoff aus CO₂ und Ammoniak.



Pro Jahr werden ca. 146 Millionen Tonnen Harnstoff produziert, wobei hierfür ca. 107 Millionen Tonnen CO₂ verbraucht werden [45].

Des Weiteren kann CO₂ auch als Industriegas eingesetzt werden. Die Hauptfelder hierfür sind die Verwendung von CO₂ in der Getränkeindustrie zur Herstellung von Kohlensäure oder die Herstellung von Trockeneis als Kühlmittel.

2.5.3 Sonstige Verwertungsmöglichkeiten

Weitere Verwertungsmöglichkeiten ergeben sich beispielsweise durch die Produktion von Mikroalgen. Mikroalgen sind ein sehr schnell wachsender Rohstoff, der zum Beispiel in Biomassenkraftwerken oder als Futtermittel zum Einsatz kommen könnte.

Auf die Nutzung von CO₂ im Rahmen von Enhanced Oil Recovery (EOR) und Enhanced Gas Recovery (EGR) wird in Kapitel 2.6.2 eingegangen.

2.6 Lagerung von CO₂

Aus Kapitel 2.5 wird ersichtlich, dass nur ein geringer Teil des emittierten CO₂ für die Synthese von Kraftstoffen oder als Edukt in der Chemieindustrie verwertet werden kann. Sollte die CCS-Technologie flächendeckend angewendet werden, müsste der größte Teil des anfallenden CO₂ unterirdisch oder in den Ozeanen gespeichert werden. Da die Speicherung in Ozeanen viele Fragen bezüglich der Konsequenzen für das marine Ökosystem aufwirft, wird die geologische Speicherung derzeit favorisiert. In der Europäischen Union ist die Speicherung in Wassersäulen darüber hinaus verboten.

Die wichtigste Fragestellung in Bezug auf geologische Speicherung ist, wie lange die Verweilzeit des Gases in der Speicherstätte ist und welcher Anteil durch Leckagen verloren geht. Studien gehen davon aus, dass mehr als 99 % des gelagerten CO₂ über einen Zeitraum von 1.000 Jahren in der Speicherstätte verbleiben [40].

Die erfolgversprechendsten Lagermöglichkeiten bestehen in salinen Aquiferen (Kapitel 2.6.1), explorierten Öl- oder Gasfeldern (Kapitel 2.6.2) oder in Ozeanen (Kapitel 2.6.3).

2.6.1 Lagerung in salinen Aquiferen

Saline Aquiferen sind tiefliegende, poröse Gesteinsschichten, deren Poren mit Salzwasser gefüllt sind. Wenn das überkritische CO₂ in die salinen Aquiferen gepumpt wird, verdrängt es einen Teil

des Salzwassers aus den Poren und wird so in der Gesteinsschicht gelagert. Um eine sichere und langfristige Lagerung zu gewährleisten, kommen nur diejenigen salinen Aquiferen in Frage, über denen sich eine gasundurchlässige Gesteinsschicht befindet.

Die Lagerung von CO₂ in salinen Aquiferen wird seit 1996 in der Utsira Formation nahe des Sleipner Gasfelds in Norwegen untersucht. Das Erdgas des Sleipner Gasfelds hat einen zu hohen CO₂-Anteil um direkt verwendet werden zu können. Daher wird das CO₂ nach der Förderung des Erdgases abgetrennt und in der Utsira Formation, einer salinen Aquifere 800 m unter dem Meeresspiegel, gelagert. Seit 1996 wird dort jedes Jahr ca. 1 Million Tonnen CO₂ gespeichert. Die Lagerung des Gases und mögliche Leckagen werden aufwendig überwacht. Die Ergebnisse der Überwachung legen nahe, dass das CO₂ für mehrere tausend Jahre sicher gelagert werden kann [46]. Ein weiteres Forschungsvorhaben bezüglich Speicherung in salinen Aquiferen ist das 2004 gestartete Projekt „In Salah“ in Algerien. Im Rahmen des Projekts sollen insgesamt 17 Millionen Tonnen CO₂ gespeichert werden [47].

2.6.2 Lagerung in explorierten Erdöl- und Erdgasfeldern oder Kohleflözen

Die Lagerung von CO₂ in explorierten Öl- oder Gasfeldern ist seit Anfang 1970 Stand der Technik. Das CO₂ wird hierbei in ausgebeutete Öl- oder Gasfelder gepumpt um den Druck in den Lagerstätten und damit die Ausbeute an Öl oder Gas zu erhöhen. Pro Jahr werden aktuell ca. 30 Millionen Tonnen CO₂ in etwa 50 Ölfelder gepumpt und dort gelagert. Die meisten industriell genutzten EOR Projekte befinden sich in Texas (USA); es gibt jedoch auch Forschungsprojekte, in denen die CO₂-Lagerung exakt überwacht und aufgezeichnet wird. Ein Beispiel für ein solches Projekt ist „Weyburn“ in Kanada. Hier werden pro Jahr ca. 1 – 2 Millionen Tonnen gelagert um die Ölausbeute zu erhöhen [48]

Eine weitere Möglichkeit ist die Lagerung in tiefliegenden Kohleflözen, in denen teilweise größere Mengen Flözgas gespeichert sind. Hierbei wird das CO₂ in den Kohleflöz gepumpt und verdrängt dabei das gebundene Flözgas, welches zu großen Teilen aus Methan besteht. Diese Speichermöglichkeit wird aktuell in verschiedenen Forschungsprojekten untersucht [49].

2.6.3 Lagerung in Ozeanen

Aufgrund der Größe der Ozeane und des riesigen Volumens des Wassers, bietet CO₂ Lagerung in Ozeanen ein praktisch unbegrenztes Potential. Das CO₂ könnte mit Schiffen oder Pipelines zu der Lagerstätte transportiert und dort in den Ozean geleitet werden. Je nach Tiefe der Injektion würde das CO₂ entweder im Meerwasser gelöst werden oder sich in CO₂-Seen auf dem Meeresgrund sammeln. Trotz des praktisch unbegrenzten Potentials gibt es bis jetzt nur theoretische Studien

oder Untersuchungen im Labormaßstab. Der Hauptgrund hierfür liegt in den unbekanntem Konsequenzen für das marine Ökosystem. Obwohl bis dato keine Studien zu den Auswirkungen auf Tiefseeorganismen durchgeführt wurden, wird davon ausgegangen, dass zumindest lokale Konsequenzen rund um die Lagerstätten auftreten. Globale Konsequenzen in den Ozeanen, zum Beispiel aufgrund der Verringerung des pH-Wertes, sind nicht absehbar [40]. Wie in Kapitel 1.2 ausgeführt, ist diese Lagermöglichkeit in der Europäischen Union darüber hinaus verboten.

3 Chemical Looping Verfahren

Das Chemical Looping Verfahren wurde erstmals 1949 von Lewis und Gilliland vorgeschlagen um mit Hilfe des Prozesses reines CO_2 herzustellen [50]. Erst über 40 Jahre später schlugen Ishida et al. vor, das Verfahren für die Stromerzeugung zu nutzen [51]. In den letzten Jahren rückte Chemical Looping im Hinblick auf CO_2 -Abscheidung immer stärker in den Fokus verschiedener Forschergruppen. Beim Chemical Looping Verfahren handelt es sich um eine spezielle Art der Oxyfuel Verbrennung, bei der der eingesetzte Brennstoff mit reinem Sauerstoff verbrannt wird. Im Gegensatz zur konventionellen Oxyfuel Verbrennung wird der Sauerstoff jedoch nicht über kryogene Luftzerlegung bereitgestellt, sondern mit Hilfe eines sogenannten Sauerstoffträgers, meist ein Metalloxid, aus der Luft gewonnen. Die vereinfachte Funktionsweise dieses Verfahrens ist in Abbildung 5 dargestellt. Me_xO_y symbolisiert dabei das Metalloxid in oxidierter Form, $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ in reduzierter Form.

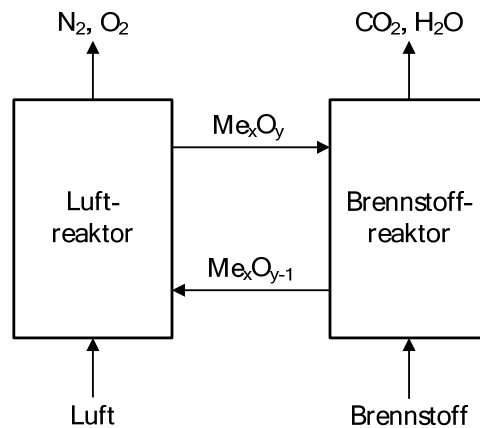


Abbildung 5: Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens

Eine Chemical Looping Anlage besteht im Normalfall aus zwei gekoppelten Wirbelschichtreaktoren, dem Luftreaktor und dem Brennstoffreaktor. Zwischen beiden Reaktoren zirkuliert ein Sauerstoffträger, üblicherweise ein Metalloxid (Me_xO_y). Der Sauerstoffträger wird im Luftreaktor oxidiert und anschließend in den Brennstoffreaktor transportiert. Das Abgas des Luftreaktors besteht daher fast ausschließlich aus Stickstoff, weist jedoch auch gewisse Reste an Sauerstoff auf. Im Brennstoffreaktor findet eine Reaktion zwischen dem im Sauerstoffträger gebundenen Sauerstoff und dem Brennstoff statt. Da der Brennstoff dadurch mit reinem Sauerstoff umgesetzt wird, besteht das Abgas fast ausschließlich aus CO_2 und Wasserdampf. Nach der Kondensation des Wasserdampfs bleibt ein sehr reiner CO_2 -Strom übrig, der weiter gereinigt und dann gelagert oder weiter verwendet werden kann. Als Brennstoff kommen prinzipiell feste, gasförmige und flüssige Brennstoffe in Frage. Die meisten Forschungsprojekte befassen sich entweder mit gasförmigen Brennstoffen (Kapitel 3.2) oder mit der Verbrennung von Kohle (Kapitel 3.3, 3.4). Für das Chemical Looping Verfahren mit flüssigen Brennstoffen wird auf die Literatur verwiesen (zum Beispiel [52]).

Die Umsetzung von Biomasse mit dem Chemical Looping Verfahren ist eine weitere interessante Option, spielt aber zum jetzigen Zeitpunkt noch eine untergeordnete Rolle.

Während die Reaktion im Brennstoffreaktor abhängig vom eingesetzten Brennstoff und dem eingesetzten Sauerstoffträger ist, findet im Luftreaktor immer folgende Oxidationsreaktion statt.



Die Energiegewinnung erfolgt – je nach Sauerstoffträger – über das Auskoppeln von Wärme aus dem Luftreaktor und teilweise auch aus dem Brennstoffreaktor. Weiterhin kann das Abgas aus beiden Reaktoren zur Dampfproduktion genutzt werden. Die Oxidationsreaktion im Luftreaktor ist immer exotherm; die globale Reaktion im Brennstoffreaktor – also die Reduktion des Sauerstoffträgers und die Oxidation des Brennstoffs – kann exotherm oder endotherm sein. Insgesamt ist die freiwerdende Wärme beim Chemical Looping Verfahren immer gleich der freiwerdenden Wärmemenge einer konventionellen Verbrennung desselben Brennstoffs. Der Hauptvorteil des Verfahrens liegt in der Tatsache, dass der Brennstoff zu keinem Zeitpunkt mit Luft in Kontakt kommt und das Abgas dadurch nicht mit N_2 verunreinigt wird. Daraus resultiert eine sehr hohe CO_2 -Konzentration im Abgas. Weiterhin zeichnet sich das Verfahren durch sehr geringe Wirkungsgradverluste aus. Bei einer effizienten Gestaltung des Prozesses hat das Verfahren die potentiell geringsten Wirkungsgradverluste aller Prozesse.

3.1 Grundlagen der Wirbelschichttechnologie

Wird in einem Reaktor ein Bett aus feinen Partikeln von einem aufwärtsgerichtetem Fluid durchströmt, spricht man von einer Wirbelschicht. Wenn die Geschwindigkeit des Gases unterhalb der charakteristischen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} liegt, liegt die Schüttung der Partikel als Festbett vor. Oberhalb dieser Geschwindigkeit, bildet sich eine Wirbelschicht aus und die Partikel befinden sich in einem fluidisierten Zustand. Je nach der Leerrohrgeschwindigkeit des Fluides können sich dabei verschiedene Zustände in der Wirbelschicht ausbilden. Liegt die Geschwindigkeit zwischen der minimalen Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} und der Sinkgeschwindigkeit u_t der Partikel, bildet sich eine stationäre Wirbelschicht aus. Sobald die Leerrohrgeschwindigkeit die Sinkgeschwindigkeit u_t überschreitet, werden die Partikel aus dem Bett ausgetragen und es bildet sich eine zirkulierende Wirbelschicht aus. Die minimale Fluidisierungsgeschwindigkeit u_{mf} beschreibt dabei den Zustand, in dem die Kraft durch das Fluid hinreichend groß wird um die Partikel in der Schüttung aufzulockern. u_t ist die Geschwindigkeit, mit der die Partikel durch das aufwärtsgerichtete Fluid in der Schwebe gehalten werden. Beide Größen sind abhängig von den physikalischen Eigenschaften der Partikel und des Fluids. Die Berechnung der beiden charakteristischen Geschwindigkeiten wird in Kapitel 5.4 erläutert. Der große Vorteil einer zirkulierenden Wirbelschicht liegt in der hohen Kontakteffizienz zwischen den Partikeln und dem

Fluid, weshalb zirkulierende Wirbelschichten oft als chemische Reaktoren eingesetzt werden. Der prinzipielle Aufbau einer zirkulierenden Wirbelschicht ist in Abbildung 6 zu sehen.

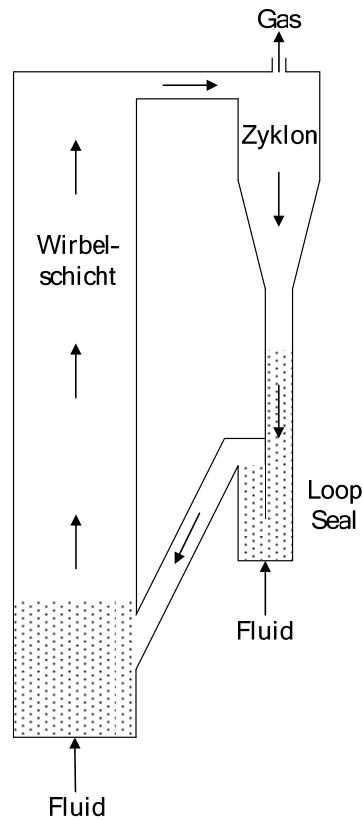


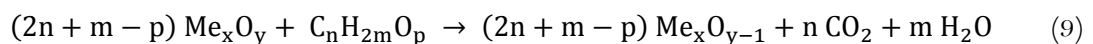
Abbildung 6: Schematische Darstellung einer zirkulierenden Wirbelschicht

In der Wirbelschicht befindet sich ein Bett an Partikeln, das von einem Fluid durchströmt wird. Das Fluid wird üblicherweise über mehrere Düsen in den Reaktor eingebracht und versetzt die Partikel dabei in einen fluidisierten Zustand. Da in einer zirkulierenden Wirbelschicht die Sinkgeschwindigkeit der Partikel überschritten ist, werden die Partikel teilweise aus dem Reaktor ausgetragen. An den Reaktor ist ein Fliehkraftabscheider – üblicherweise ein Zyklon – angeschlossen, in dem die Partikel von dem Fluid getrennt werden. Das Fluid verlässt den Zyklon am sogenannten Tauchrohr, während die Partikel abgeschieden werden und in das sich unter dem Zyklon befindende Loop Seal (deutsch: Umlaufschleuse) fallen. Das Loop Seal wird ebenfalls von einem Fluid durchströmt um die Partikel in einem fluidisierten Zustand zu halten. Da die Fluidisierungsgeschwindigkeit in dem Loop Seal jedoch kleiner ist, als die Sinkgeschwindigkeit der Partikel, werden die Partikel nicht aus diesem ausgetragen, sondern zurück in den Reaktor transportiert. Das Loop Seal wird in dieser Anordnung benötigt um den Druckabschluss zwischen der Wirbelschicht und dem Zyklon herzustellen. In dem Loop Seal bildet sich eine Partikelsäule aus, die verhindert, dass das Fluid von unten durch den Zyklon strömt. Auf diese Weise werden die Partikel vom Fluid im Kreis geführt.

Durch die hohe Kontakteffizienz zwischen Partikeln und Fluid eignen sich zirkulierende Wirbelschichten gut für das Chemical Looping Verfahren. Speziell im Brennstoffreaktor ist die gute Kontakteffizienz entscheidend für die effiziente Umsetzung des Prozesses.

3.2 Chemical Looping mit gasförmigen Brennstoffen

Bei der Verwendung von gasförmigen Brennstoffen für das Chemical Looping Verfahren, werden üblicherweise Kohlenwasserstoffe als Brennstoff eingesetzt. Der Brennstoff reagiert damit im Brennstoffreaktor nach folgender Reaktionsgleichung.



Aktuell werden zwei verschiedene Varianten mit gasförmigen Brennstoffen untersucht: Chemical Looping mit Erdgas [53] oder Chemical Looping mit Synthesegas (CO , H_2) [54]. Das Synthesegas wird hierbei über eine vorgeschaltete Kohlevergasung erzeugt und in den Reaktor eingeleitet.

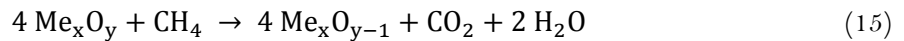
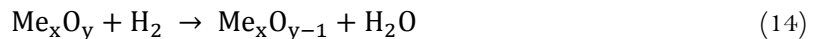
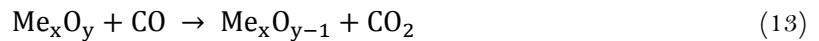
Im Laufe der Zeit wurden verschiedene Reaktorkonzepte für gasförmige Brennstoffe eingesetzt, zum Beispiel zirkulierende Wirbelschichten, Festbettreaktoren oder ein rotierender Reaktor [38]. Der Hauptvorteil des Einsatzes von gasförmigen Brennstoffen ist die einfache Prozessführung durch den gasförmigen Brennstoff. Als nachteilig für den Bau von Großanlagen könnten sich der hohe und sehr volatile Brennstoffpreis und die hohen Anforderungen an den Sauerstoffträger darstellen. Des Weiteren konkurriert das Verfahren prinzipiell mit einem GuD-Kraftwerk und nachgeschalteter CO_2 -Abscheidung. Durch den hohen Wirkungsgrad des GuD-Kraftwerks würde der Wirkungsgradverlust der nachgeschalteten CO_2 -Abscheidung teilweise kompensiert und der Nettowirkungsgrad könnte immer noch über dem Wirkungsgrad fossiler Kraftwerke liegen.

3.3 Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung

Da Kohle, im Vergleich zu Erdgas, ein deutlich günstigerer und weiter verbreiteter Brennstoff ist, konzentriert sich die Forschung aktuell immer mehr auf Chemical Looping mit festen Brennstoffen. Dabei gibt es zwei Alternativen, den CLOU-Prozess (Kapitel 3.4) oder das Chemical Looping Verfahren mit integrierter Kohlevergasung, welches Gegenstand dieses Kapitels ist. Bei beiden Verfahren wird die Kohle direkt in den Brennstoffreaktor eingetragen und dort mit dem Sauerstoffträger umgesetzt. Beim Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung wird die Kohle im Brennstoffreaktor in-situ vergast. Als Vergasungsmedium kommen Wasserdampf, CO_2 oder Gemische aus beiden Gasen in Frage. Bei der Vergasung von Kohle oder dem nach der Pyrolyse zurückbleibendem Koks sind folgende Vergasungsreaktionen relevant [55]:



Der Sauerstoffträger reagiert nun mit den Vergasungsprodukten CO und H₂ und den flüchtigen Bestandteilen, die bei der Pyrolyse ausgetrieben werden (zum Beispiel CH₄). Der überwiegende Teil der Forschung konzentriert sich auf den Einsatz von Metalloxiden als Sauerstoffträger. Es gibt jedoch auch Ansätze andere Materialien, wie zum Beispiel CaSO₄, für den Transport des Sauerstoffs zu verwenden (vgl. Kapitel 3.5). Da die vorliegende Arbeit sich ausschließlich mit der Verwendung eines Metalloxids als Sauerstoffträger befasst, wird der Sauerstoffträger im oxidierten Zustand als Me_xO_y und im reduzierten Zustand als Me_xO_{y-1} bezeichnet. Die dargestellten Gleichungen lassen sich analog auf den Einsatz anderer Materialien übertragen. Die Hauptreaktionen des Sauerstoffträgers sind:



Das im Brennstoffreaktor auftretende Methan entsteht entweder durch die Hydrierung von Kohlenstoff oder stammt aus den flüchtigen Bestandteilen der Kohle.

Die Schwierigkeit bei Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung ist, dass die Vergasung von Kohle deutlich mehr Zeit benötigt, als durch die Verweilzeit im Brennstoffreaktor gegeben ist. Leion et al. [56] beobachten eine Vergasungszeit von mehreren Minuten, wohingegen die Verweilzeit im Brennstoffreaktor für feine Kohle eher im Bereich von wenigen Sekunden bis maximal einer Minute liegt. Um eine adäquate Verweilzeit zu erreichen, müssen die Kokspartikel nach dem Austrag aus dem Brennstoffreaktor wieder in diesen zurückgeführt werden. Die Verweilzeit wird also dadurch erhöht, dass die Kokspartikel den Brennstoffreaktor mehrmals durchlaufen. Da die Ilmenitpartikel jedoch wieder zurück in den Luftreaktor transportiert werden müssen, muss der Koks nach dem Brennstoffreaktor vom Ilmenit getrennt werden. Die Separation von Koks und Sauerstoffträger geschieht meistens in einem sogenannten Carbon Stripper, einer stationären Wirbelschicht. In dieser Wirbelschicht werden die Partikel durch die Fluidisierung im Reaktor getrennt. Die Fluidisierungsgeschwindigkeit dieser Wirbelschicht ist so gewählt, dass leichte Kokspartikel ausgetragen werden, während die schweren Sauerstoffträgerpartikel im Bett verbleiben. Auf diese Weise ist es möglich, die Partikel effizient voneinander zu trennen. Das Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens für Kohle ist in zu Abbildung 7 sehen.

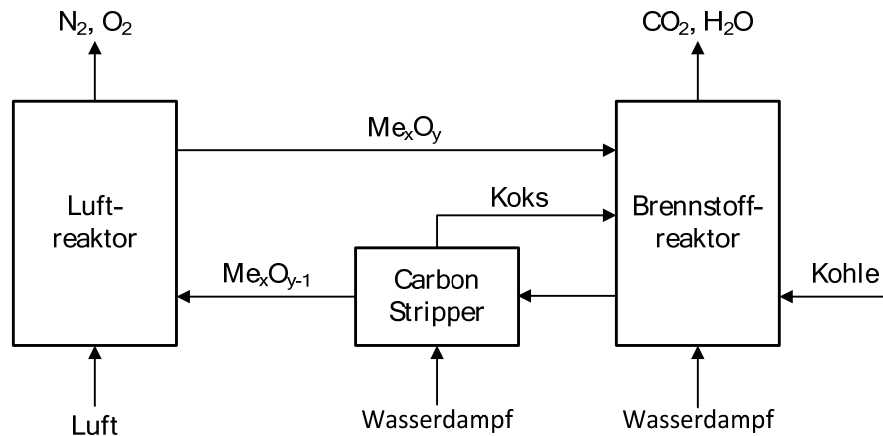


Abbildung 7: Vereinfachtes Verfahrensschema des Chemical Looping Verfahrens für Kohle

Aus dem Verfahrensschema wird deutlich, dass der zwischen den beiden Reaktoren angeordnete Carbon Stripper eine der Schlüsselkomponenten des Systems ist. Eine gut funktionierende Partikeltrennung ermöglicht einen potentiell sehr effizienten Prozess. Studien zeigen, dass Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung potentiell deutlich geringere Wirkungsgradverluste hat als vergleichbare CCS-Technologien [57]. Der Nettowirkungsgrad des Prozesses liegt bei ca. 41 – 42 % [38]. Die größte Verlustquelle des Verfahrens liegt in der unvollständigen Oxidation des Brennstoffs im Brennstoffreaktor, bei der Komponenten wie CO, CH₄ oder H₂ entstehen. Diese entstehenden Komponenten müssen in einer nachgeschalteten Nachoxidationsstufe vollständig oxidiert werden um die Emission der Stoffe zu verhindern und den Heizwert der Komponenten zu verwerten. Um das Abgas nicht mit N₂ zu verunreinigen, wird die Nachoxidationsstufe mit reinem Sauerstoff betrieben. Da die Herstellung des reinen Sauerstoffs mittels kryogener Luftzerlegung geschieht, reduzieren die daraus resultierenden Verluste die Effizienz des Prozesses.

3.4 CLOU-Prozess

Der CLOU-Prozess („Chemical Looping with Oxygen Uncoupling“) ist eine Variante des Chemical Looping Verfahrens für feste Brennstoffe. Das Besondere an diesem Prozess ist, dass ein Sauerstoffträger eingesetzt wird, der im Brennstoffreaktor molekularen Sauerstoff abgibt. Dieser molekulare Sauerstoff wird dabei allein durch die Erhöhung der Temperatur abgegeben, ohne dass das Ilmenit mit anderen Stoffen reagiert. Der freigesetzte Sauerstoff reagiert dann direkt mit dem Brennstoff, wodurch die Reaktionskinetik deutlich schneller ist als bei der integrierten Vergasung von Kohle im Brennstoffreaktor [58]. Die Reaktion des Sauerstoffträgers lautet wie folgt:



Verschiedene Sauerstoffträger werden aktuell hinsichtlich ihrer Eignung für den CLOU-Prozess untersucht. Die vielversprechendsten Sauerstoffträger basieren derzeit auf der Verwendung von Kupfer (zum Beispiel [59]) oder Mangan (zum Beispiel [60]).

Ergebnisse der Chalmers University of Technology in Göteborg zeigen, dass feste Brennstoffe mit dem CLOU-Prozess signifikant schneller umgesetzt werden als mit Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung. Experimente mit einem Sauerstoffträger aus 40 Massenprozent CuO und 60 Massenprozent ZrO₂ ergaben beispielsweise eine um mehr als eine Größenordnung schnellere Umsetzung der Kohle als mit CLC und integrierter Kohlevergasung [59]. Weitere Forschungsergebnisse bestätigen diese Ergebnisse. Adanez et al. [61] untersuchten beispielsweise einen Sauerstoffträger aus 60 Massenprozent CuO und 40 Massenprozent MgAl₂O₄ als Supportmaterial in einem kontinuierlichen 1,5 kW Versuchsreaktor. Bei den Versuchen wurden vier verschiedene Kohletypen bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Dabei konnten CO₂-Einfangraten von bis zu 99,3 % erreicht werden, ohne dass unverbrannter Kohlenstoff verloren ging. Weiterhin errechneten Adanez et al. [61] das benötigte Inventar im Brennstoffreaktor um eine CO₂-Abscheidung von 90 % zu erreichen: Je nach Kohletyp lag dieses zwischen 45 kg/MW und 490 kg/MW, was deutlich geringer ist als bei Chemical Looping mit integrierter Kohlevergasung.

3.5 Sauerstoffträger

Der Wahl des Sauerstoffträgers kommt beim Chemical Looping Verfahren eine besondere Bedeutung zu. Dieser diktiert nicht nur Versuchsbedingungen, wie zum Beispiel die Temperatur im System, sondern beeinflusst auch wesentlich die Effizienz und Performance des Prozesses. Die wichtigsten Anforderungen an Sauerstoffträger sind:

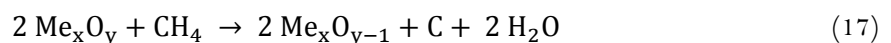
- Eine hohe Sauerstofftransportkapazität um den zirkulierenden Massenstrom zwischen den Reaktoren klein zu halten
- Gute thermodynamische Eigenschaften bezüglich der Umsetzung des Brennstoffes zu CO₂ und H₂O sowie bezüglich der Sauerstoffaufnahme und -abgabe in den Reaktoren
- Ausreichende Festigkeit und insbesondere Widerstand gegen Abrieb durch mechanische oder thermische Beanspruchung
- Geringe Neigung zur Anlagerung von Kohlenstoff auf den Partikeln
- Gute Fluidisierungseigenschaften und geringe Neigung zur Bildung von Agglomeraten
- Wirtschaftliche Attraktivität und ökologische Verträglichkeit

Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, dass die geforderten Eigenschaften von reinen Metallen meist nicht erfüllt werden können [62]. Aus diesem Grund wird als Sauerstoffträger meist

auf eine Kombination zweier Stoffe gesetzt. Ein Stoff fungiert dabei als aktive Phase, die den Sauerstoff zwischen den Reaktoren transportiert; der andere Stoff fungiert als Support-Material und erhöht beispielsweise die mechanische Festigkeit oder die Reaktivität [38].

Prinzipiell können verschiedene Metalloxide als Sauerstoffträger eingesetzt werden. Die Forschung konzentriert sich hierbei vor allem auf Metalloxide auf der Basis von Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Eisen sowie Mischoxide oder natürlich vorkommende Stoffe. Die wichtigsten Sauerstoffträger werden im Folgenden kurz verglichen, weitergehende Informationen finden sich in der Literatur (zum Beispiel [38]).

Nickelbasierte Sauerstoffträger werden vor allem für gasförmige Brennstoffe und im Besonderen für die Umsetzung von CH_4 eingesetzt. Die Sauerstoffträger erzielen hierbei sehr gute Resultate bei Temperaturen von ca. $900 - 1100^\circ\text{C}$. Zur Steigerung der Festigkeit werden als Support-Material meist aluminiumbasierte oder magnesiumbasierte Stoffe eingesetzt. Als problematisch beim Einsatz von nickelbasierten Sauerstoffträgern erweist sich, dass die Materialien sowohl teuer als auch umweltschädlich sind. Bei der Verwendung dieser Sauerstoffträger können karzinogene Substanzen entstehen. Dennoch hat sich der überwiegende Teil der Forschung auf die Verwendung von nickelbasierten Sauerstoffträgern konzentriert, welche aufgrund ihrer guten Eigenschaften vielfach eingesetzt werden. Erste Langzeitversuche haben gezeigt, dass die Sauerstoffträger einen hohen Widerstand gegen Abrieb haben [38]. Des Weiteren konnte keine Neigung zur Bildung von Agglomeraten nachgewiesen werden (zum Beispiel [63, 64]). Obwohl nickelbasierte Sauerstoffträger zu Kohlenstoffablagerungen auf den Partikeln neigen [65], stellt dies kein großes Problem dar, da die Kohlenstoffablagerungen durch CO_2 oder H_2O wieder vergast und die Partikel so gereinigt werden. Der feste Kohlenstoff entsteht bei der Umsetzung von CH_4 nach folgendem Reaktionsmechanismus, für den Nickel katalytisch wirkt.

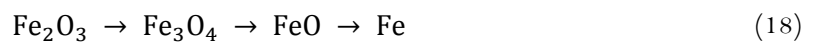


Nickelbasierte Sauerstoffträger werden beispielsweise in der 10 kW Versuchsanlage in Chalmers University of Technology (Göteborg) [66] oder der 120 kW Versuchsanlage der TU Wien eingesetzt [67, 68].

Kupferbasierte Sauerstoffträger zeichnen sich vor allem durch eine hohe Sauerstofftransportkapazität und gute thermodynamische Eigenschaften aus. Sie können dabei sowohl für gasförmige als auch für feste Brennstoffe eingesetzt werden. Kupferbasierte Sauerstoffträger besitzen einen CLOU-Effekt (vgl. Kapitel 3.4), bei dem ein Teil des gebundenen Sauerstoffs gasförmig im Reaktor freigesetzt wird. Die eingesetzten Sauerstoffträger sind gut umweltverträglich und darüber hinaus auch günstiger als beispielsweise nickelbasierte Materialien. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von Kupfer (1085°C) neigen diese Sauerstoffträger jedoch zur Bildung von Agglomeraten. Die Bildung von Agglomeraten kann durch den Einsatz von Mischoxiden verhindert werden, bei denen der

Anteil von CuO im Sauerstoffträger bei unter 20 % liegt und die Temperaturen im Reaktor 800°C nicht überschreiten [38]. In Versuchen konnte nachgewiesen werden, dass sich Kohlenstoff auf den Partikeln absetzen kann [69], was für den Prozess aber keine hohe Relevanz besitzt. Kupferbasierte Sauerstoffträger werden beispielsweise in der Chalmers University of Technology untersucht und deren Eignung konnte sowohl für gasförmige als auch für feste Brennstoffe nachgewiesen werden [70-72].

Eisenbasierte Sauerstoffträger sind sehr günstig und gut umweltverträglich, besitzen aber etwas ungünstigere thermodynamische Eigenschaften. Während die gute Umsetzung des bei der Vergasung entstehenden CO und H₂ in verschiedenen Studien nachgewiesen werden konnte [39], ist die Umsetzung von CH₄ unvollständig. Ein weiterer Nachteil der eisenbasierten Sauerstoffträger ist deren vergleichsweise niedrige Sauerstoff-transportkapazität. Für den späteren Prozess ist dieser Punkt jedoch nicht relevant, da aus prozesstechnischer Sicht ein höherer Massenstrom zwischen den Reaktoren benötigt wird als für den Sauerstofftransport notwendig wäre (vgl. Kapitel 5.1.2). Im oxidierten Zustand liegen die Sauerstoffträger gewöhnlich als Fe₂O₃ (Hämatit) vor und können durch den Brennstoff theoretisch folgendermaßen reduziert werden:



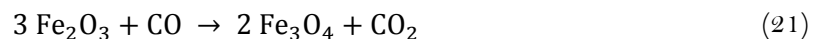
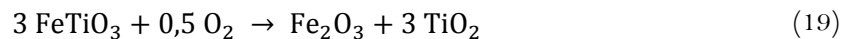
Für das Chemical Looping Verfahren ist jedoch nur die Reduktion von Fe₂O₃ zu Fe₃O₄ (Magnetit) relevant. Wenn die Materialien weiter zu FeO (Wustit) reduziert werden, treten vermehrt Agglomerationsprobleme auf [73, 74]. Zudem ändert sich bei der weiteren Reduktion zu FeO die Abgaszusammensetzung, da H₂ und CO nicht mehr vollständig umgesetzt werden können [75]. Untersuchungen haben ergeben, dass eisenbasierte Sauerstoffträger nicht zu Kohlenstoffanlagerungen auf den Partikeln neigen [76]. Als Supportmaterialien können beispielsweise Al₂O₃ oder TiO₂ eingesetzt werden. Beim Einsatz von TiO₂ als Supportmaterial entsteht in der reduzierten Form Ilmenit (FeTiO₃). Ilmenit, das als natürliches Erz abgebaut wird, wird in Kapitel 3.5.1 näher behandelt. Prinzipiell eignen sich eisenbasierte Sauerstoffträger gut für das Chemical Looping Verfahren und werden hierbei vor allem in der Form von Ilmenit bei der Umsetzung von Kohle eingesetzt.

Manganbasierte Sauerstoffträger sind sehr günstig und darüber hinaus gut umweltverträglich. Des Weiteren ist die Sauerstofftransportkapazität größer, als bei den ebenso günstigen eisenbasierten Materialien. Als Supportmaterial kann zum Beispiel MgO-stabilisiertes ZrO₂ eingesetzt werden. Ähnlich wie eisenbasierte Materialien weisen diese Sauerstoffträger eine gute Reaktivität mit Synthesegas und eine schlechtere Reaktivität mit CH₄ auf [77]. Bei Temperaturen von 800 – 950 °C können über 99,9 % des Synthesegases umgesetzt werden. Manganbasierte Sauerstoffträger wurden beispielsweise in einer 300 W Versuchsanlage untersucht [78]. Allerdings treten bei manganbasierten Sauerstoffträgern Stabilitätsprobleme auf, weshalb diese bis heute keine große

Anwendung in der Forschung finden. Untersuchungen zeigen, dass sich während der Versuche große Anteile feiner Fraktionen bilden [79].

3.5.1 Ilmenit

Ilmenit ist ein natürlich vorkommender, eisenbasierter Sauerstoffträger, der in zahlreichen Ländern (zum Beispiel Norwegen, Australien, Südafrika oder Kanada) bergmännisch abgebaut wird. Weltweit werden jährlich mehrere tausend Tonnen Ilmenit für die Produktion von TiO_2 gewonnen, welches als Grundstoff für die Synthese von Farbstoffen eingesetzt wird. Die chemische Formel des reduzierten Minerals lautet FeTiO_3 ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$). Da Ilmenit ein natürlich vorkommendes Mineral ist, liegt es jedoch nicht in reiner Form vor, sondern enthält je nach Ursprungsort Spuren von Magnesium und verschiedenen anderen Materialien. In oxidierter Form liegt das Mineral als Gemisch aus Fe_2O_3 und TiO_2 vor. Bei der Verwendung als Sauerstoffträger fungiert das Eisenoxid also als aktive Phase und das Titandioxid als inertes Supportmaterial. Analog zu anderen eisenbasierten Sauerstoffträgern wird das oxidierte Material dabei nur zu Magnetit reduziert um der Bildung von Agglomeraten vorzubeugen. Gleichung (19) zeigt die vollständige Oxidation des reduzierten Materials zu Beginn der Versuche, Gleichung (20) die Oxidation und Reduktion des Eisenoxids als aktive Phase des Materials. Gleichung (21) zeigt die Reduktion der aktiven Phase durch CO.



Die theoretische Sauerstofftransportkapazität des Ilmenits läge bei etwa 5 %, wenn das oxidierte Fe_2O_3 vollständig zu FeO reduziert werden könnte [80]. Da es aufgrund thermodynamischer Restriktionen allerdings nur zu Fe_3O_4 reduziert wird, liegt die Sauerstofftransportkapazität bei ca. 3,3 % (vgl. Kapitel 4.2.2).

Frisches Ilmenit hat anfangs eine vergleichsweise geringe Reaktivität, welche aber nach Ende des sogenannten Aktivierungsprozesses – also nach einigen Redoxzyklen – merklich ansteigt [81]. Während der Aktivierung des Ilmenits steigt dessen Porosität und die Oberfläche vergrößert sich [82]. Dadurch steigt die Reaktivität des Ilmenits an und strebt schließlich gegen einen konstanten Wert. Generell besitzt Ilmenit analog zu anderen eisenbasierten Sauerstoffträgern eine hohe Reaktivität gegenüber CO und H_2 und eine etwas geringere Reaktivität gegenüber CH_4 [80].

Im Gegensatz zu vielen synthetischen Sauerstoffträgern kann Ilmenit ohne Vorbehandlung für Chemical Looping eingesetzt werden. Um es verwenden zu können, muss Ilmenit lediglich gemahlen

und getrocknet werden. Ilmenit hat eine Mohshärte von ca. 5 – 6, es ist also nicht davon auszugehen, dass sich das Material in der Wirbelschicht schnell zerkleinert. Da natürliche Materialien zudem deutlich günstiger sind als vergleichbare synthetische Stoffe, wäre auch ein geringer Materialverlust aus dem CLC System weniger problematisch, da das Bettmaterial kostengünstig ersetzt werden kann. Die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Ilmenits ist in Abbildung 8 zu sehen. Für die Versuche wäre etwas gröberes Ilmenit wünschenswert gewesen um die Partikeltrennung im Carbon Stripper zu erleichtern und die Verweilzeit des Materials im System zu erhöhen. Die gewünschte Partikelgrößenverteilung war jedoch nicht erhältlich, da die geringen Mengen von der norwegischen Mine nicht mit der gewünschten Partikelgrößenverteilung bereitgestellt werden konnte. Für großtechnische Anwendungen kann jedoch problemlos eine etwas gröbere Partikelgrößenverteilung gewählt werden.

3.5.2 Reaktionskinetik

Da sowohl die Sauerstoffträger als auch die verwendeten Brennstoffe sehr unterschiedlich sind, ist es nicht möglich eine einheitliche Kinetik für den Chemical Looping Prozess zu bestimmen. Abhängig von den eingesetzten Stoffen ergeben sich signifikante Unterschiede bezüglich Reaktionskinetik und der Vollständigkeit der Oxidation des Brennstoffs. In der Literatur existieren sehr umfangreiche Untersuchungen zu den verschiedenen Sauerstoffträgern. Für die vorliegende Arbeit ist jedoch nur die Kinetik der Umsetzung von Kohle und deren Vergasungsprodukten mit Ilmenit relevant. Für die Reaktionskinetik übriger Sauerstoffträger wird auf die Literatur verwiesen, zum Beispiel für NiO [83], CaSO₄ [84], CuO [85] MnO₃ [86], Fe₂O₃ [87] oder Mischoxide [88].

Die Reaktion des Sauerstoffträgers mit Kohle findet auf zwei verschiedenen Wegen statt: Die direkte Reaktion des festen Sauerstoffträgers mit Kohle- oder Kokspartikeln [72] und die Reaktion des Sauerstoffträgers mit den Vergasungsprodukten der Kohle. Da die Reaktionsgeschwindigkeit von Feststoff-/Feststoffreaktionen sehr langsam ist, spielt dieser Mechanismus nur eine untergeordnete Rolle. Siriwardane et al. [89] untersuchten die Feststoff-Feststoff Reaktivität mit einem CuO Sauerstoffträger. Dabei fiel auf, dass Reaktionen zwischen dem Sauerstoffträger und Kohlenstoff schon ab einer Temperatur von 500°C stattfanden. Die Voraussetzung für diese Reaktionen sind eine hinreichend gute Durchmischung von Sauerstoffträger und Kohle. Über die Reaktivität von Ilmenit und Kohle gibt die Literatur keine Auskunft.

Auch bezüglich der Vergasung von Calenturitas Kohle mit Wasserdampf unter dem Einfluss von Ilmenit finden sich in der Literatur keine Untersuchungen. Es gibt jedoch Experimente mit der kolumbianische Importkohle „El Cerrejon“ in einer Wasserdampfatmosfera unter dem Einfluss von Ilmenit. Keller et al. [90] verglichen die Vergasung dieser Kohlesorte in einem Bett aus Sand mit der Vergasung in einem Bett aus Ilmenit. Dabei wurde deutlich, dass die Geschwindigkeit der Vergasung unter dem Einfluss von Ilmenit etwa doppelt so schnell stattfindet wie in einem inerten

Wirbelbett. Der Grund hierfür liegt darin, dass die entstehenden Produkte von Ilmenit zu CO_2 und H_2O umgesetzt werden. Durch diese Reaktionen verschiebt sich das chemische Gleichgewicht der Vergasung auf die Produktseite. In einer Atmosphäre aus 50 % Dampf und 50 % N_2 wurde die Kohle bei einer Temperatur von 970°C mit einer Rate von knapp 10 % pro Minute vergast. Diese Experimente werden auch von Leion [91] bestätigt, der bei einer südafrikanischen Kohle eine Vergasungsrate von 9,3 %/Minute beobachtete.

Da keine Ergebnisse mit Calenturitas Kohle vorliegen, wird in Kapitel 4.2 die Reaktion der Vergasungsprodukte mit dem verwendeten Sauerstoffträger betrachtet. Bei der Verwendung von Ilmenit als Sauerstoffträger ergibt sich eine Besonderheit bezüglich der Reaktionskinetik. Die Kinetik des frischen Materials unterscheidet sich signifikant von der Kinetik aktivierten Materials. Frisches Ilmenit besitzt eine vergleichsweise geringe Porosität und eine kleine Oberfläche. Innerhalb der ersten 5 – 20 Redoxzyklen – der Aktivierungsphase – vergrößern sich jedoch Oberfläche und Porosität, wodurch sich Kinetik und Sauerstofftransportkapazität ändern [92]. Da die Verweilzeit des Sauerstoffträgers im Prozess sehr lang ist und der Sauerstoffträger viele Redoxzyklen durchläuft, ist die relevante Kinetik die des aktivierten Materials. Neben den experimentellen Ergebnissen existiert eine Studie zur Kinetik des norwegischen Ilmenits.

Abad et al. [93] untersuchten die Kinetik von norwegischem Ilmenit, welches aus derselben Mine stammt, wie das Ilmenit, das in den nachfolgend beschriebenen Versuchen verwendet wurde. Bei dem untersuchten Material handelt es sich um ein Konzentrat des Rohmaterials mit einer Reinheit von 94,3 %. Die übrigen 5,6 % entfallen größtenteils auf MgSiO_3 und MnO_2 . Die Partikelgröße des Materials betrug 150 – 300 μm . Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Material ist also etwas kleiner, als das untersuchte Material, Studien legen allerdings nahe, dass die Partikelgröße keinen wesentlichen Einfluss auf die Kinetik hat [93]. Da die Kinetik des frischen Material für die Anwendung im Chemical Looping Prozess irrelevant ist, untersuchten Abad et al. die Kinetik von vor-oxidiertem Material und aktivierten Material. Das vor-oxidierte Material wurde 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 950°C in Luft oxidiert, das aktivierte Material durchlief vor den Versuchen 30 Redoxzyklen in einem kleinen Versuchsreaktor. Es wurden Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Gaskonzentrationen durchgeführt.

Die kinetischen Daten wurden mit Hilfe zweier kinetischer Modelle errechnet. Abad et al. verwenden zu Beginn der Oxidation / Reduktion das Changing Grain Size Modell (CGSM) bis zu einem Konversionsgrad x_{chr} . Ab dem Konversionsgrad x_{chr} wurde das Shrinking Core Modell (SCM) weiter verwendet. Da in der vorliegenden Dissertation keine kinetischen Berechnungen durchgeführt wurden, wird für die Ergebnisse der Studie auf die Literatur verwiesen [93].

3.5.3 Stand der Technik

Das Chemical Looping Verfahren wird erst seit wenigen Jahren im Zuge der CO₂ – Abscheidung erforscht. Dementsprechend ist der Prozess noch Gegenstand der Forschung. Es existiert auch noch keine Demonstrationsanlage, die kontinuierlich zur Strom- bzw. Dampfproduktion eingesetzt wird. Wie in Kapitel 3 ausgeführt, gibt es verschiedene Varianten innerhalb des Chemical Looping Verfahrens: Chemical Looping mit gasförmigen Brennstoffen, Chemical Looping mit festen Brennstoffen und als Untervariante davon den CLOU Prozess.

Die weltgrößte Pilotanlage zur Erforschung von Chemical Looping mit gasförmigen Brennstoffen mit einer thermischen Leistung von 120 kW steht an der TU Wien. In dieser Versuchsanlage wird an der Optimierung des Verfahrens sowie an der Erprobung von Sauerstoffträgern gearbeitet [53]. Die ersten Versuchsergebnisse der TU Wien sind sehr erfolgsversprechend. Versuche mit Erdgas und NiO-Partikeln als Sauerstoffträger zeigten, dass je nach Versuchsbedingungen bis zu 99 % des Erdgases im Brennstoffreaktor umgesetzt werden können [94]. Darüber hinaus ist ebenso der Einsatz von natürlichen Mineralien wie Ilmenit möglich. Erste Versuche mit Ilmenit als Sauerstoffträger und Synthesegas als Brenngas ergaben gute Resultate. Je nach Versuchsbedingungen konnten bis zu 95 % des Wasserstoffs und 80 % des Kohlenmonoxids umgesetzt werden [53]. Im Jahr 2013 wird an der TU Darmstadt ein Forschungsprojekt, mit Namen „SUCCESS“ gestartet, bei der die existierende 1 MW Versuchsanlage – die Gegenstand dieser Dissertation ist – auf einen Einsatz von gasförmigen Brennstoffen umgerüstet wird. Obwohl sich ein Großteil der Forschung in der Vergangenheit mit gasförmigen Brennstoffen beschäftigt hat, existiert noch keine Betriebserfahrung im semi-industriellen Maßstab. Mit der Erforschung im Maßstab 1 MW wird dieser Schritt vollzogen und eine Versuchsanlage im semi-industriellen Maßstab errichtet. Basierend auf den Ergebnissen der 120 kW Pilotanlage und den erwarteten Ergebnissen der 1 MW Versuchsanlage, könnte sehr wahrscheinlich eine Demonstrations-Anlage dimensioniert und errichtet werden.

Der CLOU-Prozess wird derzeit lediglich in kleineren Versuchsanlage untersucht [95], bis dato sind keine Experimente in Anlagen größeren Maßstabs durchgeführt worden. Bevor eine Demonstrations-Anlage für den CLOU-Prozess dimensioniert werden kann, muss das Verfahren in größeren Versuchsanlagen erforscht werden. Die thermische Leistung dieser Anlagen sollte um mindestens zwei Größenordnungen größer sein um einen hinreichend genauen Scale-up zu ermöglichen.

Für das Chemical Looping Verfahren mit festen Brennstoffen und integrierter Kohlevergasung existierten zu Beginn dieser Dissertation noch keine Ergebnisse im semi-industriellen Maßstab. Die größte zu diesem Zeitpunkt existierende Versuchsanlage war im Jahr 2008 die 10 kW Versuchsanlage der Chalmers University in Göteborg [96]. In der Versuchsanlage wurden

umfangreiche Untersuchungen des Verfahrens mit verschiedenen Kohlen und Sauerstoffträgern durchgeführt. Dabei konnte ca. 75 % des entstehenden CO₂ eingefangen werden [97]. Der Fokus dieser Versuche lag jedoch primär auf der Demonstration des Verfahrens und nicht auf dem Einsatz kommerzieller Wirbelschichttechnologie. Daher war der Brennstoffreaktor der Versuchsanlage als stationäre Wirbelschicht ausgeführt und mit einer elektrischen Beheizung ausgestattet. Parallel zu dem Aufbau der 1 MW Versuchsanlage wurde an der Chalmers University in Göteborg eine 100 kW Versuchsanlage errichtet. In dieser Versuchsanlage wurden ebenfalls Versuche mit Ilmenit als Sauerstoffträger und derselben Kohlesorte durchgeführt. Beide Versuchsanlagen, in Göteborg und Darmstadt wurden im Rahmen des RFCS-Projekts „ECLAIR“ errichtet. Analog zu der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt, basiert die 100 kW Versuchsanlage auf dem Einsatz zweier gekoppelter Wirbelschichtanlagen. Die Anlage ist allerdings nicht auf den autothermen Betrieb im Brennstoffreaktor ausgelegt. Der Brennstoffreaktor ist von einem großen elektrischen Ofen umschlossen, der die Anlage auf Betriebstemperatur halten kann. Erste Ergebnisse der Versuchsanlage sind sehr vielversprechend. Bei einer Versuchsreihe mit der kolumbianischen Importkohle El Cerrejon konnten bis zu 99 % des bei der Vergasung entstandenen CO₂ eingefangen werden. Der Sauerstoffbedarf des Brennstoffreaktors lag dabei zwischen 16 % und 22 % [98].

Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse stellen erste Betriebserfahrungen im semi-industriellen Maßstab von 1 MW dar. Basierend auf den guten Ergebnissen der 10 kW und 100 kW Versuchsanlagen ist die 1 MW Versuchsanlage der nächste Meilenstein auf dem Weg zur Marktreife des Verfahrens. Die Versuchsanlage schließt die Lücke von Laborversuchen zu einem semi-industriellen Maßstab und dem Einsatz kommerziell verfügbarer Wirbelschichttechnologie. Im Gegensatz zu allen anderen Versuchsanlagen ist die 1 MW Versuchsanlage auf den autothermen Betrieb im Brennstoffreaktor ausgelegt. Es ist nicht möglich, den Brennstoffreaktor extern elektrisch zu beheizen. Die benötigte Wärme der endothermen Reaktion kann nicht von außen zugeführt werden. Zudem existieren inzwischen erste Versuchsergebnisse der 3 MW Chemical Looping Versuchsanlage der Firma Alstom in Windsor (USA). Im Unterschied zu der Versuchsanlage in Darmstadt wird in dieser Anlage kein Metalloxid als Sauerstoffträger eingesetzt, sondern CaSO₄ [99]. Bis dato wurden jedoch noch keine detaillierten Ergebnisse der Versuchsanlage veröffentlicht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die umfassendsten Forschungsergebnisse aktuell für Chemical Looping mit gasförmigen Brennstoffen vorliegen. Diese Ergebnisse sind jedoch zum überwiegenden Teil in Versuchsanlagen kleineren Maßstabs durchgeführt worden. Für Chemical Looping mit festen Brennstoffen und integrierter Kohlevergasung sind erste Ergebnisse im semi-industriellen Maßstab erzielt worden.

Verschiedene Hersteller aus dem Kraftwerksbereich haben Road Maps für die künftige Entwicklung der Chemical Looping Technologie entwickelt. Diese Road Maps peilen den Betrieb einer Demonstrations-Anlage für den Zeitraum von 2015 – 2020 an. Die erste kommerziell nutzbare

Chemical Looping Anlage könnte demnach im Zeitraum von 2020 – 2025 zur Verfügung stehen [99, 100].

4 Versuche im 4 kW Batchreaktor

Um das Verhalten des Sauerstoffträgers besser vorherzusagen, wurden Vorversuche in einem 4 kW Versuchsreaktor durchgeführt. In mehreren Versuchsreihen wurden die Reaktivität des Ilmenits sowie dessen Agglomerationsneigung untersucht. Das Ziel der Reaktivitätsuntersuchung war es, die Sauerstofftransportkapazität und die Reaktivität gegenüber den entstehenden Vergasungsprodukten zu untersuchen und mit der Literatur zu vergleichen. Da Feststoffe bei hohen Temperaturen teilweise zur Bildung von Agglomeraten neigen, wurde die Agglomerationsneigung des Ilmenits untersucht. In zehn Versuchsreihen wurden verschiedene Faktoren untersucht und die kritischsten Faktoren für die Bildung von Agglomeraten identifiziert. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden im Folgenden beschrieben. Bei dem verwendeten Ilmenit handelt es sich um Ilmenit aus einer norwegischen Mine (Firma Titania A/S), das auch für die 1 MW Versuche verwendet wurde. Die Partikelgrößenverteilung des Ilmenits ist in Abbildung 8 zu sehen, die chemische Zusammensetzung in Tabelle 21 (Anhang).

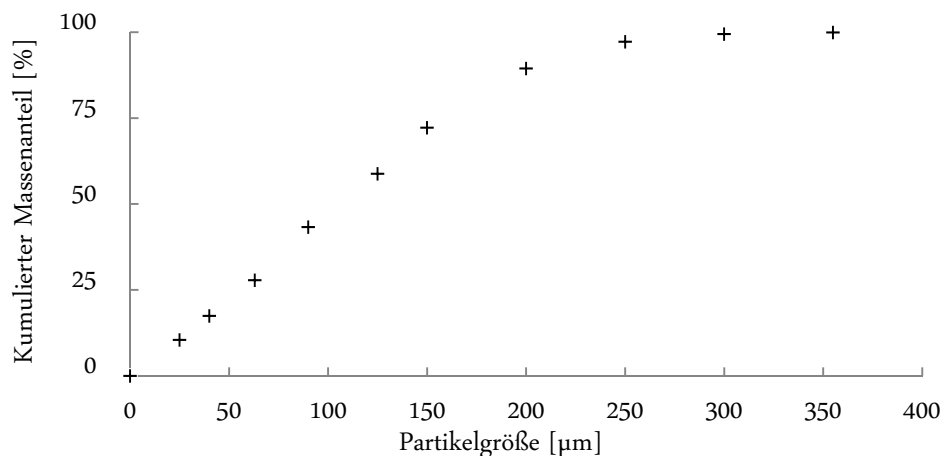


Abbildung 8: Partikelgrößenverteilung des verwendeten Ilmenits

4.1 Aufbau des 4 kW Batchreaktors

Bei dem 4 kW Batchreaktor handelt es sich um einen ca. 2,7 m hohen stationären Wirbelschichtreaktor mit zylindrischem Querschnitt und einem inneren Durchmesser von 56 mm. Der Reaktor wird mittels Strahlungsheizflächen in der Primärgasleitung und dem Reaktionsraum geheizt und kann mit verschiedenen Gasmischen fluidisiert werden. Der vereinfachte schematische Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 9 dargestellt.

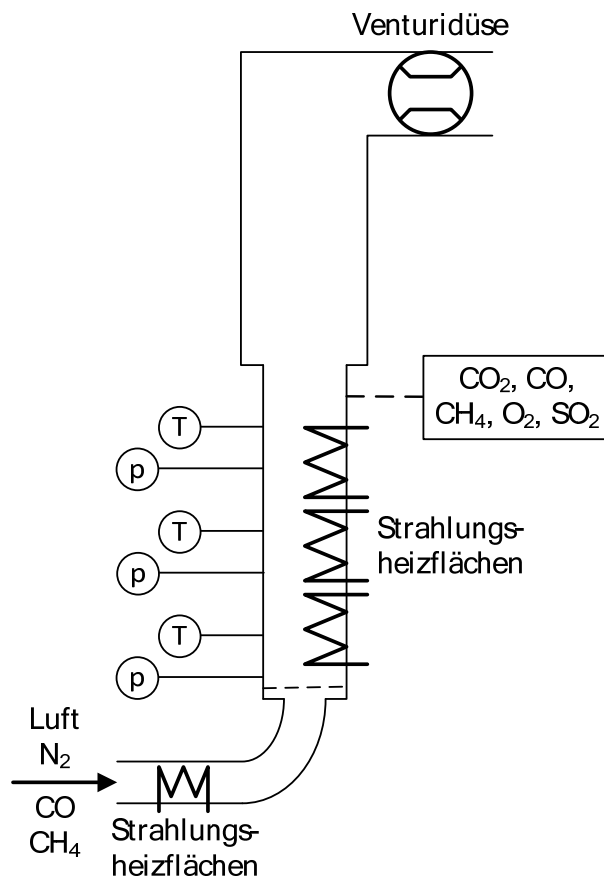


Abbildung 9: Schematischer Aufbau des 4 kW Batchreaktors

Je nach Versuchsbedingungen kann der Reaktor mit beliebigen Gemischen aus Luft, N_2 , CO und CH_4 fluidisiert werden. Das Gasgemisch wird in der Gasvorwärmung auf eine Temperatur von 500°C vorgewärmt und durch den Düsenboden in den Reaktor geleitet. Im Reaktor wird der Reaktionsraum, der eine Höhe von 250 mm hat, mit weiteren Strahlungsheizflächen auf die gewünschte Betriebstemperatur geheizt. Die maximal einstellbare Temperatur im Reaktor ist abhängig von den jeweiligen Versuchsparametern. Wegen der limitierten Heizleistung ist es jedoch nicht möglich den Reaktor auf über 850°C zu betreiben. Die installierte elektrische Heizleistung beträgt 1,9 kW im Reaktor und 2,5 kW in der Vorwärmstrecke, so dass die kumulierte Heizleistung etwa 4 kW beträgt. Beide elektrischen Heizungen sind mit Temperaturreglern ausgestattet um die Reaktionsbedingungen im Reaktor konstant zu halten. Soll die Temperatur im Reaktor weiter gesteigert werden, kann dieser zusätzlich mit Methan geheizt werden, welches in die Primärgasleitung eingeleitet wird. Das Methan wird zusammen mit der Luft vorgeheizt und zündet dann im Reaktionsraum. Direkt oberhalb des Reaktionsraums befindet sich die Gasanalyse zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung. Das entstandene Abgas wird über ein langes, nicht isoliertes Rohr abgekühlt und dessen Volumenstrom mit einer Venturidüse bestimmt. Nach der Bestimmung des Volumenstroms wird das Abgas über einen Filter zum Kamin geleitet.

4.2 Bestimmung der Reaktivität des verwendeten Ilmenits

Ilmenit als natürlich vorkommendes Mineral hat – je nach Bezugsquelle und Zeitpunkt der Förderung – eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung und damit unterschiedliche Stoffeigenschaften. Aus diesem Grund wurden in kleinerem Maßstab Vorversuche durchgeführt um die wichtigsten Eigenschaften wie beispielsweise die Sauerstofftransportkapazität R_0 zu überprüfen. Des Weiteren wurden die Konvertierungsraten des Ilmenits bei der Oxidation mit Luft und der Reduktion mit CO und CH_4 bestimmt. Auf weitergehende Versuche zur Reaktionskinetik des Materials wurde aus Zeitgründen verzichtet. Der Inhalt dieses Kapitels basiert zum Teil auf den Untersuchungen von Holl [101].

4.2.1 Versuchsdurchführung

Insgesamt wurden fünf Versuchsreihen durchgeführt, in denen über einen Zeitraum von jeweils zehn Stunden mehrere Oxidations- und Reduktionszyklen durchgeführt wurden. Das verwendete Bettinventar betrug in allen Versuchen 600 g frisches Ilmenit, was einem Druckverlust von ca. 24 mbar entspricht. Der Reaktor wurde mit den elektrischen Strahlungsheizflächen und der Verbrennung von Methan in Luft auf eine Temperatur von ca. 850°C gebracht. Da der Aufheizvorgang mit Luft durchgeführt wird, lag das Ilmenit zu diesem Zeitpunkt zumindest teilweise oxidiert vor. Das Ilmenit wurde dann abwechselnd mit einer Mischung aus N_2 und einem Brenngas reduziert und mit Luft oxidiert. Als Brenngas wurden die Gase CO und CH_4 eingesetzt, die auch bei der Vergasung von Kohle entstehen. Versuche mit H_2 waren aufgrund der fehlenden Abgasanalytik für H_2 und Wasserdampf nicht zielführend möglich. Zwischen den Oxidations- und Reduktionszyklen erfolgte eine Spülung mit Stickstoff um eine direkte Reaktion des brennbaren Gases mit Luft zu vermeiden. Insgesamt wurden fünf Versuchsreihen mit unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Versuchsbedingungen der einzelnen Versuchsreihen.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen der Versuchsreihen zur Reaktivitätsbestimmung von Ilmenit

Reihe	Oxidation		Reduktion	
	Dauer	Gas	Dauer	Gas
1	10 min	Luft	10 min	10 % CH ₄ in N ₂
2	27 min	Luft	27 min	10 % CH ₄ in N ₂
3	10 min	Luft	10 min	10 % CO in N ₂
4	10 min	Luft	45 min	10 % CO in N ₂
5	10 min	Luft	10 min	15 % CO in N ₂

In den ersten beiden Versuchsreihen wurde CH₄ als Brenngas eingesetzt, in den darauffolgenden Versuchsreihen CO. Während der ersten vier Versuchsreihen wurde das Material in der Reduktionsperiode mit einem Gemisch aus 90 % N₂ und 10 % Brenngas fluidisiert; in der fünften Versuchsreihe wurde der Anteil an Brenngas auf 15 % erhöht um den Effekt des erhöhten Brenngasanteils zu untersuchen. Der Effekt verlängerter Oxidations- und Reduktionszeiten wurde im Rahmen der ersten vier Versuchsreihen untersucht.

Prinzipiell sind die Abläufe aller Experimente ähnlich, Abbildung 10 zeigt daher exemplarisch den Temperaturverlauf einer der Versuchsreihen.

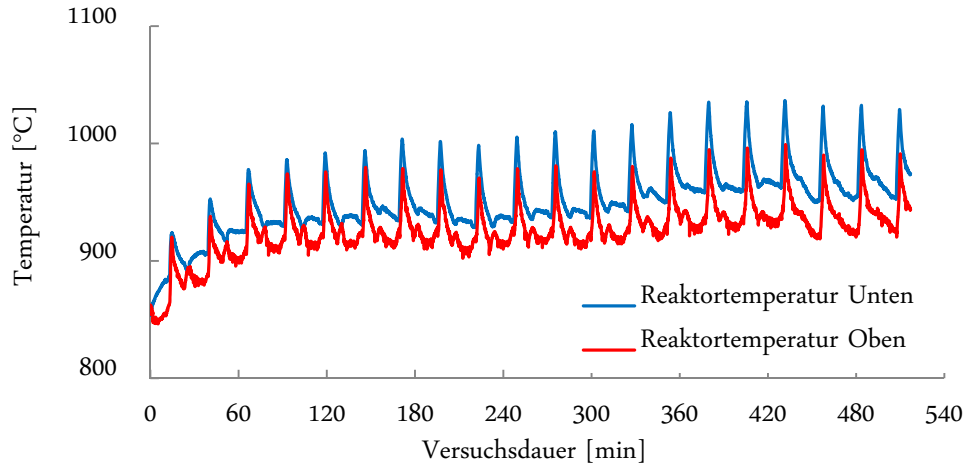


Abbildung 10: Temperaturverlauf der fünften Versuchsreihe im 4 kW Batchreaktor

Der Temperaturverlauf zeigt die einzelnen Redoxzyklen während des Versuches. Bei der exothermen Oxidationsreaktion zeigte sich jeweils ein Peak im Temperaturverlauf, der jedoch nach dem Ende der Oxidation schnell wieder abfiel, da die Heizleistung der Strahlungsheizflächen zu gering war um das hohe Temperaturniveau zu halten. Während des Spülvorgangs und der Reduktion des Ilmenits blieb die Temperatur im Reaktor relativ konstant. Je nach Versuchsreihe variierten die Dauer der Oxidations- und Reduktionszyklen sowie das verwendete Reduktionsgemisch.

4.2.2 Ergebnisse

Die Dauer einer Oxidation in Versuchsreihe fünf betrug zehn Minuten. Abbildung 11 zeigt exemplarisch die Sauerstoffkonzentration im Abgas während eines Oxidationszyklus.

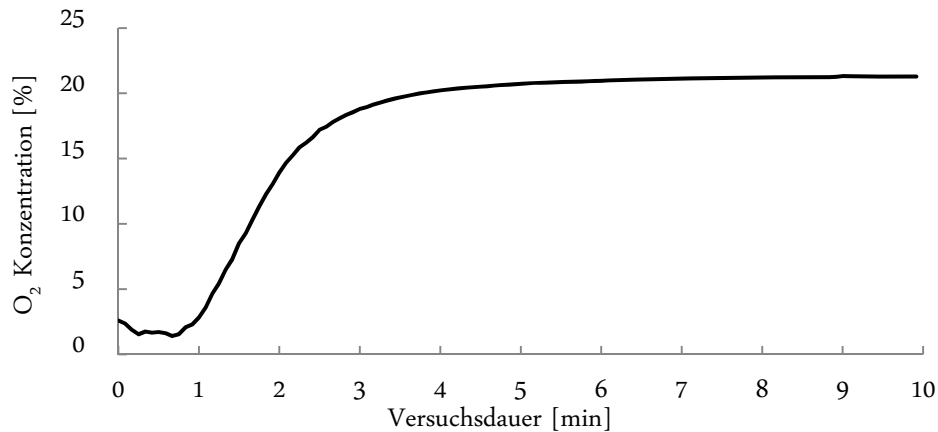


Abbildung 11: Sauerstoffkonzentration im Abgas des 4 kW Reaktors (5. Versuchsreihe, 4. Zyklus)

Es zeigt sich, dass die Sauerstoffkonzentration in der ersten Minute des Zyklus sehr niedrig war und fast der ganze Sauerstoff mit Ilmenit reagierte. In den darauf folgenden zwei Minuten stieg die Sauerstoffkonzentration annähernd linear an und näherte sich anschließend asymptotisch dem Wert 20,9 % an. Nach ca. vier Minuten betrug die Sauerstoffkonzentration im Abgas bereits über 20 %, es fand also fast keine Reaktion mehr zwischen Ilmenit und Sauerstoff statt. Daraus lässt sich ableiten, dass die Verweilzeit des Ilmenits im Luftreaktor – abhängig vom erforderlichen Oxidationsgrad – idealerweise mindestens zwei bis drei Minuten betragen sollte. Abhängig von dem Massenstrom zwischen beiden Reaktoren und der Sauerstofftransportkapazität des Ilmenits kann dadurch auf das benötigte Inventar im Luftreaktor geschlossen werden.

Abbildung 12 zeigt die Bettmasse im Reaktor während des ersten Redox-Zyklus der fünften Versuchsreihe. Da die Bettmasse nicht gravimetrisch bestimmt werden konnte, musste sie näherungsweise berechnet werden. Dafür wurde die abgegebene bzw. aufgenommene Sauerstoffmasse aus der Volumenstrommessung des Abgases und den gemessenen Abgaskonzentrationen bestimmt. Die Sauerstoffmassen wurden mit dem Anfangsinventar von 600 g verrechnet, Masseverluste durch Fragmentierung des Sauerstoffträgers wurden vernachlässigt.

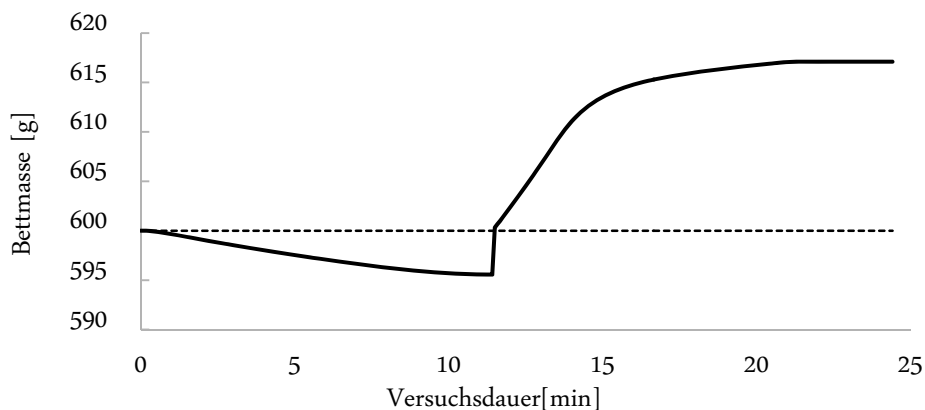


Abbildung 12: Entwicklung der Bettmasse im 4 kW Reaktor (5. Versuchsreihe, 1. Zyklus)

In den ersten 11,5 Minuten fand die Reduktion mit dem Brenngasgemisch statt. Dabei gab das durch die Erwärmung voroxidierte Ilmenit Sauerstoff ab und oxidierte so das Brenngas. Die Sauerstoffabgabe und somit der Verlust an Bettmasse erfolgte dabei fast linear. Insgesamt werden in 11,5 Minuten ca. 4,5 g Sauerstoff abgegeben, was einer mittleren Sauerstoffabgabe von ca. 0,4 g/min entspricht.

Im Anschluss an die Reduktion wurde das Ilmenit etwa 10 Minuten lang mit Luft oxidiert. Während der Oxidation nahm das Ilmenit Sauerstoff auf und die Bettmasse vergrößerte sich. Im Gegensatz zur Reduktionsperiode verlief die Sauerstoffaufnahme jedoch nicht linear. Zu Beginn der Oxidation vergrößerte sich das Bettinventar fast sprunghaft und näherte sich dann asymptotisch einer Bettmasse von ca. 617 g an. Insgesamt wurden in den knapp 10 Minuten der Oxidation 21,5 g Sauerstoff aufgenommen, was einer mittleren Sauerstoffaufnahme von 2,1 g/min entspricht. In den ersten zwei Minuten der Oxidation werden dabei schon 13,1 g Sauerstoff aufgenommen, was einer mittleren Sauerstoffaufnahme von 6,6 g/min entspricht. Der Vergleich der Oxidation mit der Reduktion des Ilmenits zeigt, dass die Oxidation des Sauerstoffträgers deutlich schneller verläuft als dessen Reduktion. Die Verweilzeit des Materials im Brennstoffreaktor muss also deutlich länger sein als im Luftreaktor.

Abbildung 13 zeigt die gemessene Sauerstoffkonzentration im Abgas während der fünften Versuchsreihe. Es ist zu sehen, dass sich während der Reduktion kein Sauerstoff im Abgas befand. Nach dem Spülen mit Stickstoff stieg die Sauerstoffkonzentration schnell an und erreichte nach wenigen Minuten den Wert 20,9 %, also den Anteil an Sauerstoff in der Luft.

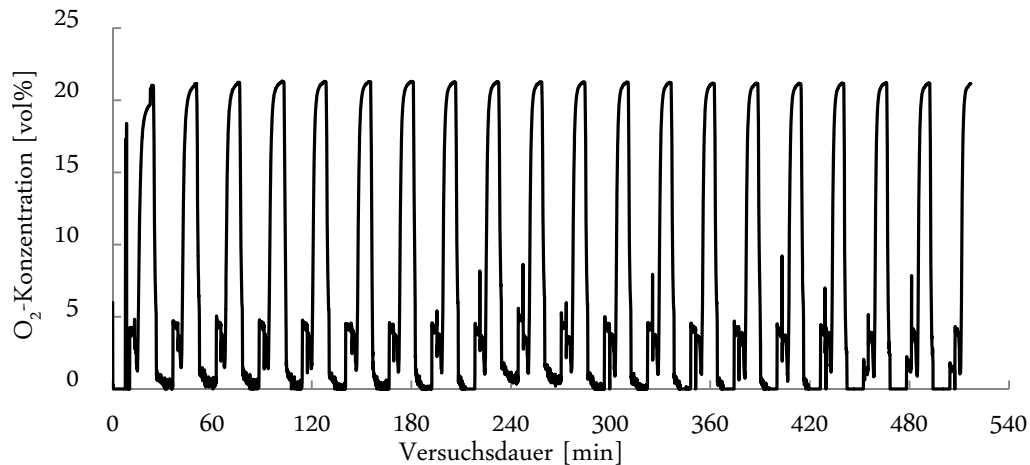


Abbildung 13: Sauerstoffkonzentration im Abgas des 4 kW Reaktors während der 5. Versuchsreihe

Ausgehend von diesen Messungen kann die Sauerstoffbilanz der Versuchsreihe geschlossen und daraus die Sauerstofftransportkapazität berechnet werden. Die Sauerstofftransportkapazität von Sauerstoffträgern berechnet sich wie folgt [80].

$$R_0 = \frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{red}}} \quad (22)$$

Der Term $m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}$ beschreibt dabei die Masse an Sauerstoff, die durch das Ilmenit gebunden wird. Die theoretisch mögliche Sauerstofftransportkapazität des Ilmenits liegt bei etwa 5,0 %. Experimentelle Untersuchungen haben jedoch ergeben, dass die reale Sauerstofftransportkapazität R_0 des Ilmenits bei ca. 4,0 % für frisches und 3,3 % für aktiviertes Material liegt. Der Wert von 3,3 % entspricht dabei der der Sauerstoffaufnahme bei der Oxidation von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 [81]. Die Massen im oxidierten und reduzierten Zustand berechnen sich aus dem Abgasvolumenstrom und den gemessenen Abgaskonzentrationen. Abbildung 14 zeigt exemplarisch den errechneten Sauerstofftransport der Versuchsreihe drei. R_0 wurde dabei für jeden Redox-Zyklus einzeln bestimmt.

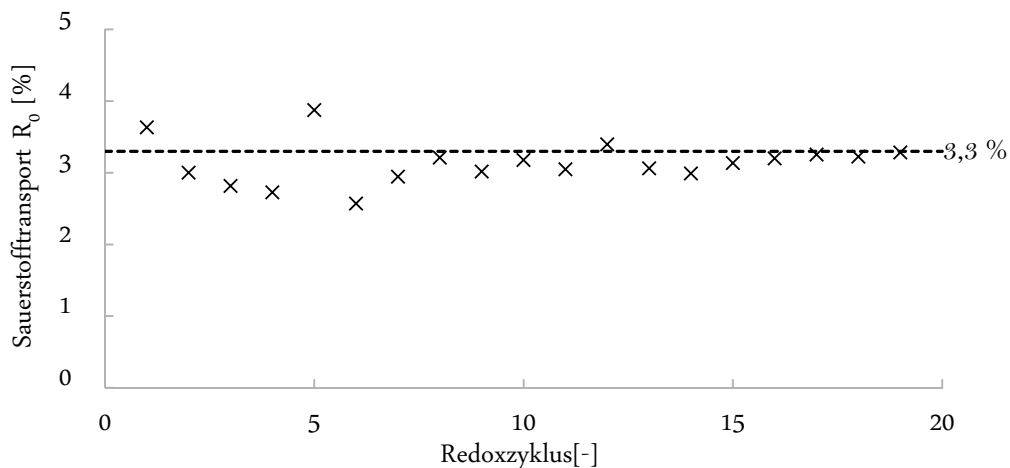


Abbildung 14: Sauerstofftransport durch Ilmenit im 4 kW Reaktor (5. Versuchsreihe)

Abbildung 14 zeigt beispielhaft den errechneten Sauerstofftransport der einzelnen Redox-Zyklen der dritten Versuchsreihe. Die gestrichelte Linie im Diagramm symbolisiert den in der Literatur beschriebenen Wert von 3,3 % für aktiviertes Ilmenit. Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass der Sauerstofftransport ab dem achten Redox-Zyklus sehr genau auf dem Wert von 3,3 % liegt. Der in der Literatur publizierte Wert für aktiviertes Ilmenit konnte also durch die Experimente bestätigt werden.

Obwohl die Sauerstofftransportkapazität des frischen Ilmenits laut der Literatur bei ca. 4 % liegen sollte, lag dieser in den durchgeführten Experimenten meist unter dem Wert von aktiviertem Ilmenit. Der Grund hierfür könnte in den Versuchsbedingungen liegen. Durch den verhältnismäßig langen Aufheizprozess könnte das Ilmenit zu Beginn der Versuche fast vollständig oxidiert gewesen sein. Im Oxidationszyklus kann also maximal so viel Sauerstoff aufgenommen werden, wie in dem jeweils vorangegangenen Reduktionszyklus abgegeben wurde. Da die Reduktionsperioden relativ kurz waren, könnte es sein, dass der Oxidationsprozess – und damit die Sauerstofftransportkapazität – durch die unvollständige Reduktion limitiert war. Wenn während der Reduktionsperiode also nur wenig Sauerstoff abgegeben wird, kann dementsprechend auch nur wenig Sauerstoff wieder aufgenommen werden. Da die Reaktivität des Materials innerhalb der ersten Zyklen generell zunimmt, könnte dieser Effekt im Laufe des Experiments schwächer geworden sein, weshalb der Sauerstofftransport im Laufe des Experiments anstieg. Zur Bestätigung dieser These sind allerdings weitere Versuche nötig.

Während der Versuchsreihe konnte ein weiterer Effekt von Sauerstoffträgern beobachtet werden. Abbildung 15 zeigt exemplarisch die im Abgas gemessene Sauerstoffkonzentration eines Redox-Zyklus.

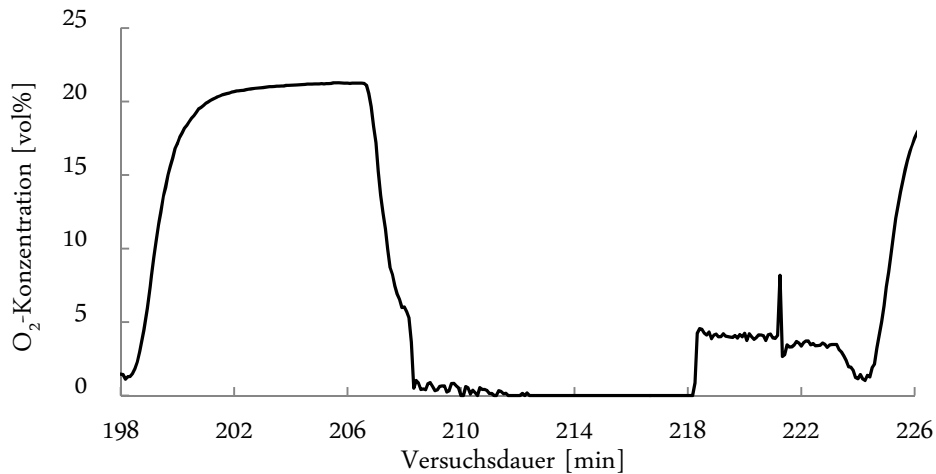


Abbildung 15: Sauerstoffkonzentration im Abgas im 4 kW Reaktor während eines Redox Zyklus (5. Versuchsreihe)

Der Redox-Zyklus kann in drei Phasen unterteilt werden: Oxidation (Minute: 198 – 208), Reduktion (Minute 208 – 218) und Spülung mit Stickstoff (Minute 218 – 224). Es zeigt sich, dass die Sauerstoffkonzentration im Abgas während des Spülvorgangs nicht – wie erwartet – auf 0 % zurückging, sondern sich auf einem Wert von ca. 4 % stabilisierte. Aus diesen Messergebnissen, die in allen Versuchsreihen reproduzierbar gemessen wurden, lässt sich schließen, dass Ilmenit einen anteiligen CLOU-Effekt besitzen könnte (vgl. Kapitel 3.4). Es kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, welchen Anteil der CLOU-Effekt am gesamten Sauerstofftransport hat, da der Stickstoff-Spülstrom nicht exakt gemessen wurde. Der CLOU-Effekt, der in den beschriebenen Experimenten gemessen wurde, konnte auch in Versuchen anderer Forschungseinrichtungen beobachtet werden.

Hinsichtlich der Reaktivität des Ilmenits gegenüber den verschiedenen Brenngasen ergaben sich die folgenden Ergebnisse. Abbildung 16 zeigt exemplarisch die Abgaskonzentrationen eines Reduktionszyklus der dritten Versuchsreihe. Der Batchreaktor wurde in diesem Fall mit einem Gemisch aus 90 % N₂ und 10 % CO fluidisiert. Die vollständigen Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 63 (Anhang) dargestellt.

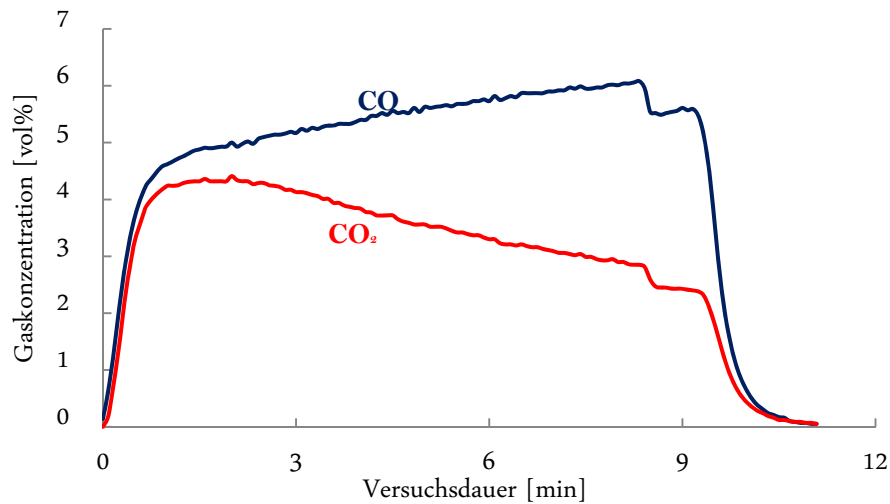


Abbildung 16: Abgaskonzentrationen im 4 kW Reaktor während eines Reduktionszyklus der 3. Versuchsreihe

Das Diagramm zeigt die Abgaskonzentrationen von CO und CO₂ während der 10-minütigen Reduktionsphase. Nach dem Start der Fluidisierung mit dem Brenngasgemisch stieg die Abgaskonzentration von CO₂ schnell auf einen Wert von ca. 4 % an; die Konzentration an CO auf ca. 4,5 %. Daraus lässt sich ableiten, dass anfangs etwa die Hälfte des CO zu CO₂ konvertiert wurde. Höhere Konvertierungsraten können in dem Batchreaktor nicht erreicht werden, da die Kontakteffizienz zwischen dem Ilmenit und dem Brenngas im Reaktor scheinbar zu gering ist. Im Laufe der Reduktion sank die CO₂-Konzentration auf ca. 2,5 % und die CO Konzentration stieg auf ca. 6 %, da der Oxidationsgrad des Ilmenits abnahm, was die Kontakteffizienz zusätzlich verschlechtert.

Abbildung 17 zeigt exemplarisch die Abgaskonzentrationen eines Reduktionszyklus der ersten Versuchsreihe. Das Ilmenit wurde in diesem Fall mit einem Gemisch aus 90 % N₂ und 10 % CH₄ fluidisiert. Die vollständigen Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Abbildung 64 (Anhang) dargestellt.

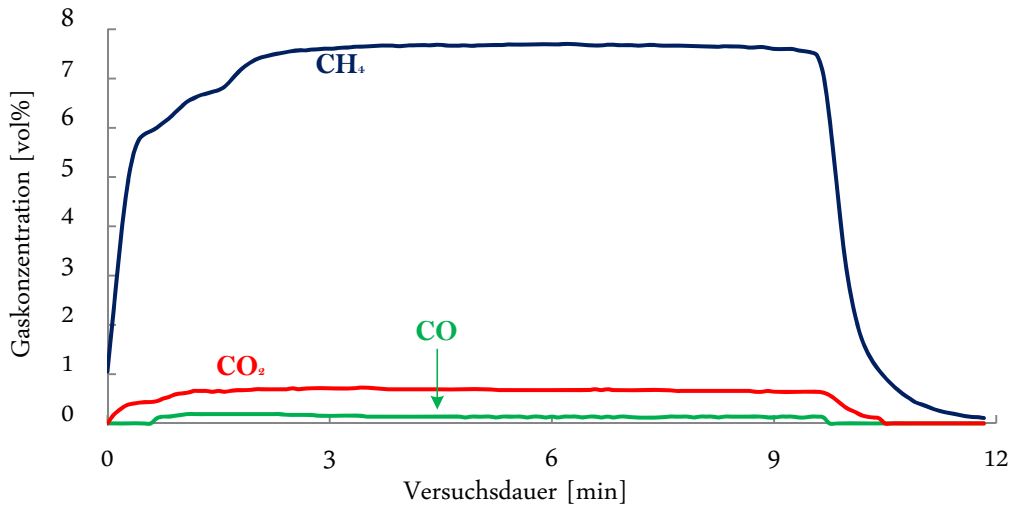


Abbildung 17: Abgaskonzentrationen im 4 kW Reaktor während eines Reduktionszyklus der 1. Versuchsreihe

Das Diagramm zeigt die gemessenen Gaskonzentrationen an CH₄, CO und CO₂. Es fällt auf, dass die CH₄-Konzentration im Abgas zu Beginn des Versuchs auf ca. 7,5 % anstieg und während der 10-minütigen Reduktionsphase konstant blieb. Die CO₂-Konzentration lag bei ca. 0,7 % und es entstanden ebenfalls ca. 0,2 % CO. Daraus lässt sich ableiten, dass – verglichen mit Versuchsreihe 3 – deutlich weniger CH₄ zu CO₂ konvertiert wurde als CO zu CO₂. Weiterhin fällt auf, dass eine signifikante Menge CO im Abgas gemessen werden konnte, was auf eine unvollständige Konvertierung des CH₄ schließen lässt. Die Tatsache, dass die Abgaskonzentrationen während der Reduktion konstant blieben, unterstreicht, dass wesentlich weniger Brenngas umgesetzt werden konnte als in der ersten Versuchsreihe. Der abfallende Oxidationsgrad des Ilmenits spielt wegen der geringen Konvertierungsrate offensichtlich nur eine sehr untergeordnete Rolle.

Zusammenfassend zeigen die beiden Versuchsreihen deutlich, dass die Reaktivität des Ilmenits gegenüber CO signifikant besser ist als gegenüber CH₄. Aufgrund fehlender Abgasanalytik konnte die Reaktivität gegenüber H₂ nicht überprüft werden. Es ist damit zu rechnen, dass die Reaktivität gegenüber beiden Brenngasen noch deutlich zunimmt, wenn die Temperatur weiter gesteigert wird. Die Auslegungstemperatur des Brennstoffreaktors von 970°C konnte während der Versuche nicht erreicht werden.

4.3 Bestimmung des Agglomerationsverhaltens des verwendeten Ilmenits

Im 4 kW Batchreaktor wurden Versuche zum Agglomerationsverhalten des verwendeten Ilmenits durchgeführt. Wegen der Neigung einiger Feststoffe zur Bildung von Agglomeraten, wurden Versuche durchgeführt um wesentliche Einflussfaktoren auf die Agglomeratbildung zu identifizieren. Die untersuchten Einflussfaktoren sind: Temperatur, Versuchsdauer, Oxidationsgrad des verwendeten Materials und Defluidisierung des Betts. Der Inhalt des Kapitels basiert zum Teil auf Untersuchungen von Hünseler [102].

4.3.1 Versuchsdurchführung

Insgesamt wurden zehn Versuche durchgeführt um das Agglomerationsverhalten zu bestimmen, wobei alle Versuche, mit Ausnahme des zehnten Versuchs, mit einem Inventar von 600 g frischem Ilmenit durchgeführt wurden. Vor Beginn der Versuche wurde das Inventar gesiebt um grobe Verunreinigungen über 710 μm zu entfernen. Hierbei wurde die PSD im Vergleich zu Abbildung 8 nicht verändert. Der Batchreaktor wurde mit Hilfe der elektrischen Heizung auf Betriebstemperatur gebracht; ab einer Temperatur von ca. 600°C wurde zusätzlich mit Methan gefeuert. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurden die entsprechenden Versuchsbedingungen eingestellt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche.

Tabelle 2: Durchgeführte Versuche zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im 4 kW Batchreaktor

Punkt	Temp. [°C]	Dauer [min]	Beschreibung
1	820	90	Fluidisierung mit Luft
2	880	90	Fluidisierung mit Luft
3	950	90	Fluidisierung mit Luft und Methan
4	950	240	Fluidisierung mit Luft und Methan
5	880	70	Reduktion mit 10 % CO in N ₂ ; Abkühlen des Reaktors in N ₂ -Atmosphäre
6	950	Red. 70 Ox. 170	1 Redox-Zyklus: Reduktion mit 10 % CO in N ₂ , anschließende Oxidation mit Luft
7	950	Red. 70 Ox. 170	2 Redox-Zyklen: Reduktion mit 10 % CO in N ₂ , anschließende Oxidation mit Luft
8	950	90	Fluidisierung mit Luft, Defluidisierung des Betts in oxidiertem Zustand für 15 min
9	950	90	Fluidisierung mit N ₂ , Defluidisierung des Betts in reduziertem Zustand für 15 min
10	950	Red. 70 Ox. 70	4 Redox-Zyklen: Reduktion mit 10 % CO in N ₂ , anschließende Oxidation mit Luft

Der Batchreaktor wurde in allen Versuchen mit einer Geschwindigkeit von ca. 0,5 m/s fluidisiert um den Partikelverlust aus dem Reaktor zu minimieren. Nach Abschluss der Versuche wurde der Reaktor entleert und die Partikelgrößenverteilung des Inventars bestimmt. Grobe Agglomerate wurden abgesiebt, vermessen und einer Härtebestimmung unterzogen.

In den ersten drei Versuchen wurde der Einfluss der Temperatur auf das Agglomerationsverhalten untersucht. Dabei wurde die Temperatur in drei Schritten von 820°C auf 950°C angehoben. Während die ersten beiden Versuche mit der elektrischen Vorheizung durchgeführt wurden, musste ab dem dritten Versuch Methan zugeführt werden um die Temperatur von 950°C erreichen zu können. Der vierte Versuch wurde erneut bei einer Temperatur von 950°C durchgeführt. Im Unterschied zu den ersten drei Versuchen wurde die Temperatur jedoch über einen Zeitraum von 240 Minuten (anstatt 90 Minuten) gehalten um den Einfluss der Verweilzeit im heißen Medium zu untersuchen. Im Rahmen der Versuche fünf bis sieben und zehn wurde das Ilmenit einer wechselnden Anzahl von Redoxzyklen ausgesetzt. Das Ilmenit wurde hierbei mit Luft oxidiert und mit einem Gemisch aus 90 % N₂ und 10 % CO reduziert. Der zehnte Versuch konnte aus

Zeitgründen nicht an einem Tag durchgeführt werden. Bei diesem Versuch durchlief das frische Ilmenit zwei Redoxzyklen, bevor der Reaktor abgekühlt wurde. Am darauffolgenden Tag wurde dasselbe Ilmenit wieder aufgewärmt und zwei weitere Redoxzyklen damit durchgeführt. Die Versuche acht und neun dienten der Untersuchung der Defluidisierung des Betts. In beiden Versuchen wurde die Fluidisierung des Reaktors bei einer Temperatur von etwa 950°C für 15 Minuten ausgeschaltet. Das Ilmenit lag dabei einmal im oxidierten und einmal im reduzierten Zustand vor. Durch das Ausschalten der Fluidisierung stieg die Temperatur im Reaktor während der Versuche auf ca. 1050°C . Nach 15 Minuten wurde die Fluidisierung wieder eingeschaltet und der Reaktor abgekühlt.

Im Anschluss an die Versuche wurden die Agglomerate abgesiebt, vermessen und einer qualitativen Härtebestimmung unterzogen. Dafür wurde ein Metallkegel mit einer Kraft von 100 mN in das Agglomerat getrieben und die Eindringtiefe bestimmt. Der vereinfachte Aufbau der Härtebestimmung ist in Abbildung 18 zu sehen.

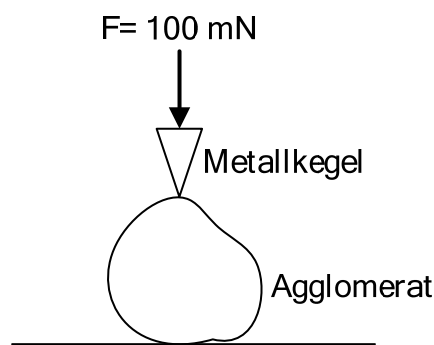


Abbildung 18: Prinzip der Härtebestimmung der Agglomerate

Da viele Agglomerate sehr porös und instabil waren, konnte die Härte nur qualitativ bestimmt werden. Normalerweise wird die Probe langsam mit der maximalen Kraft von 100 mN belastet und die Eindringtiefe bestimmt. Da die Agglomerate jedoch porös waren, zerbrachen alle Proben, bevor die maximale Kraft von 100 mN erreicht war. Während eine geringe Eindringtiefe also im Normalfall ein Zeichen für eine große Härte ist, bedeutet eine geringe Eindringtiefe in diesem speziellen Fall, dass die Probe schon bei einer geringen Eindringtiefe und damit einer geringen Kraft zerbrach. Je geringer also die gemessene Eindringtiefe, desto geringer die qualitative Härte des Agglomerats.

4.3.2 Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Ergebnisse der Experimente zur Bestimmung des Agglomerationsverhaltens im 4 kW Batchreaktor

Punkt	d ₅₀ Ilmenit	Agglomerate	
		Größe	Härte
Ausgangszustand	128 µm	-	-
1	124 µm	-	-
2	121 µm	3 – 8 mm	Sehr weich
3	118 µm	5 – 10 mm	Sehr weich
4	119 µm	20 – 30 mm	Sehr weich
5	105 µm	-	-
6	109 µm	8 – 10 mm	Sehr weich
7	125 µm	25 – 35 mm	Weich
8	105 µm	10 – 35 mm	Hart
9	107 µm	20 – 30 mm	Hart
10	106 µm	25 – 35 mm	Mittel

In der Tabelle sind der mittlere Partikeldurchmesser d₅₀ sowie Größe und qualitative Härte der entstandenen Agglomerate aufgetragen. Der mittlere Partikeldurchmesser im Ausgangszustand betrug 128 µm. Generell lässt sich festhalten, dass die Partikelgröße bei allen Versuchen abnahm, das heißt, der mittlere Partikeldurchmesser d₅₀ wurde kleiner. Abbildung 19 zeigt exemplarisch die Partikelgrößenverteilung des Ausgangszustands und des Ilmenits nach dem zweiten Versuch. In allen Versuchen traten zwei gegensätzliche Effekte auf.

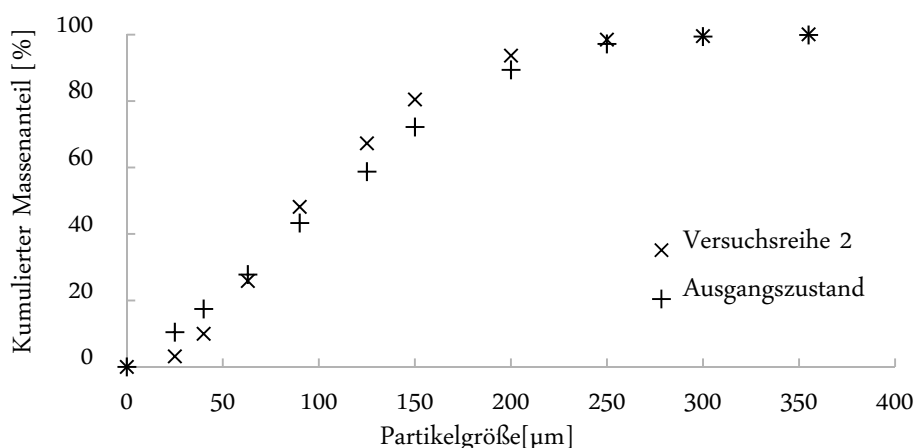


Abbildung 19: Kumulierte Partikelgrößenverteilung des Ilmenits im Ausgangszustand und nach der 2. Versuchsreihe.

Zum einen ging der Feinanteil des Ilmenits verloren. Trotz der geringen Fluidisierungsgeschwindigkeit reduzierte sich der Anteil der Partikel unter 25 µm auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Anteils. Dadurch stieg der mittlere Partikeldurchmesser theoretisch an, da vor allem die feinen Fraktionen aus dem Reaktor ausgetragen wurden. Weiterhin konnte bei allen Versuchsreihen beobachtet werden, dass der Anteil der größeren Fraktionen – etwa ab einer Größe von 150 µm – abnahm. Aus Abbildung 19 wird deutlich, dass trotz der geringen Geschwindigkeit eine Verschiebung von groben Fraktionen zu feineren Fraktionen stattfand, die nur durch Fragmentierung der groben Fraktionen zu erklären ist. Durch die Fragmentierung der größeren Fraktionen sinkt der mittlere Partikeldurchmesser. Insgesamt lässt sich beobachten, dass der mittlere Partikeldurchmesser in allen Versuchen kleiner wurde. Der Effekt der Fragmentierung beeinflusst den Partikeldurchmesser also stärker als der Verlust der Feianteile.

Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die Temperatur den geringsten Einfluss auf das Agglomerationsverhalten hat (Versuche 1 – 3). Hierbei gilt allerdings die Einschränkung, dass der Einfluss der Temperatur aufgrund der Infrastruktur des Reaktors nur bis zu einer Temperatur von 950°C untersucht werden konnte. Es zeigt sich, dass sich bei Temperaturen von 950°C nur sehr kleine Agglomerate bildeten, die so weich und porös waren, dass fast alle Agglomerate schon beim Sieben zerfielen. Ein Vergleich des mittleren Partikeldurchmessers der Versuche eins bis drei macht deutlich, dass die Erhöhung der Temperatur im oxidierten Zustand ebenfalls nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße hat.

Auch die Versuchsdauer hat nur einen vergleichsweise geringen Einfluss auf das Agglomerationsverhalten des Ilmenits. Aus einem Vergleich der Versuche drei und vier wird ersichtlich, dass durch das Anheben der Versuchsdauer von 90 Minuten auf 240 Minuten zwar größere Agglomerate entstanden, diese jedoch ebenso weich, porös und instabil waren. Der Vergleich beider Versuche zeigt weiterhin nur geringe Unterschiede in der Änderung der Partikelgröße. Der Sauerstoffträger scheint im oxidierten Zustand nur eine geringe Agglomerations- und Abrasionsneigung zu besitzen.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Oxidationsgrad und die Anzahl der durchlaufenen Zyklen einen moderaten Einfluss auf das Agglomerationsverhalten des Ilmenits haben. Im fünften Versuch wurde das Inventar zuerst reduziert und dann in inerter Atmosphäre abgekühlt. Dabei konnte keine Agglomeratbildung beobachtet werden. Während der Versuche sechs, sieben und zehn durchlief das Ilmenit unterschiedlich viele Redox-Zyklen, wobei sich in allen drei Versuchen Agglomerate bildeten. Mit steigender Zyklenzahl konnten sowohl größere als auch härtere Agglomerate gefunden werden. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass sich der mittlere Partikeldurchmesser im Vergleich zum Ausgangszustand signifikant verkleinerte. Der Grund hierfür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit darin, dass reduziertes Ilmenit eine deutlich geringere Härte und damit einen geringeren Widerstand gegen Abrasion aufweist.

Den größten Einfluss auf das Agglomerationsverhalten des Ilmenits hat die durchgehende Fluidisierung der Wirbelschicht. Im Rahmen der Versuche 8 und 9 wurde die Wirbelschicht für jeweils 15 Minuten defluidisiert. Das verwendete Ilmenit lag hierbei einmal im oxidierten und einmal im reduzierten Zustand vor. Wie in Tabelle 3 zu sehen, bildeten sich während der Defluidisierung Agglomerate, die signifikant härter waren als die Agglomerate der vorigen Versuche, was durch die qualitative Härtebestimmung bestätigt wird. Die Ergebnisse dieser Härtebestimmung sind nachfolgend dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Härtebestimmung der Agglomerate

Versuch	Eindringtiefe
Versuch 4	10 μm
Versuch 7	65 μm
Versuch 8	271 μm
Versuch 9	287 μm
Versuch 10	94 μm

Tabelle 4 zeigt die Eindringtiefe in das jeweilige Agglomerat, bevor dieses durch die Krafteinwirkung zerbrach. Wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, deutet eine geringe Eindringtiefe auf eine geringe Härte hin. Es wird ersichtlich, dass die härtesten Agglomerate in den Versuchsreihen acht und neun entstanden sind. Die Agglomerate der Versuche sieben und zehn haben eine mittlere Härte, wohingegen die Agglomerate des vierten Versuchs sehr weich waren und sehr schnell zerbrachen. Der genaue Verlauf der Eindringtiefe als Funktion der Kraft ist in Abbildung 65 (Anhang) aufgetragen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass bei Ilmenit eine leichte Neigung zur Bildung von Agglomeraten festgestellt werden konnte. Obwohl Temperatur – im Rahmen des untersuchten Temperaturfensters – und Verweilzeit nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen, konnte nach mehreren Redox-Zyklen die Bildung von Agglomeraten beobachtet werden. Das Agglomerationsverhalten bei höheren Temperaturen und längeren Verweilzeiten konnte im Rahmen dieser Versuchsreihen nicht geklärt werden. Ein hohes Agglomerationsrisiko besteht hingegen bei einer Defluidisierung der Wirbelschicht. Hier traten schon nach kurzer Zeit große und harte Agglomerate auf. Für die Auslegung größerer Versuchsanlagen muss darauf geachtet werden, dass der Sauerstoffträger zu jeder Zeit ausreichend fluidisiert ist. Das größte Risiko zur Bildung von Agglomeraten besteht vermutlich im Loop Seal nach dem Brennstoffreaktor. In Loop Seals ist die Fluidisierungsgeschwindigkeit deutlich geringer als im Reaktor und der Sauerstoffträger liegt zu großen Teilen im reduzierten Zustand vor. Des Weiteren scheint Ilmenit schon bei geringen Geschwindigkeiten zu leichten Fragmentierungen zu neigen. Inwieweit dies Auswirkungen auf einen mehrtägigen Versuchsbetrieb hat, konnte nicht abschließend geklärt werden.



5 Auslegung und Aufbau der 1 MW Versuchsanlage

An der Technischen Universität Darmstadt wurde eine 1 MW Versuchsanlage errichtet um das Chemical Looping Verfahren mit Kohle, unter der Verwendung von kommerziell verfügbarer Wirbelschichttechnologie, zu untersuchen. Die Hauptziele der Versuchsanlage sind die Erprobung des Verfahrens im semi-industriellen Maßstab und das Erreichen des autothermen Betriebs im Brennstoffreaktor, also ohne externe Beheizung. Das Schema der 1 MW Versuchsanlage ist in Abbildung 20 zu sehen.

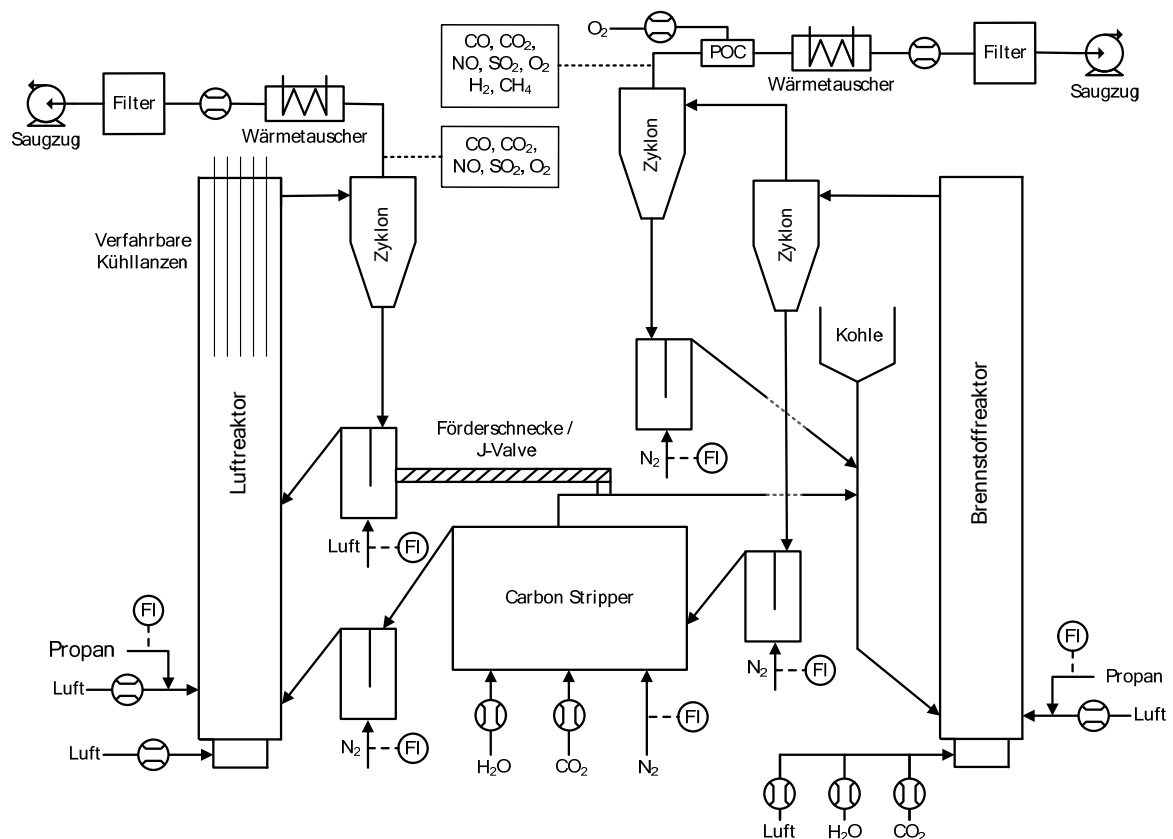


Abbildung 20: Verfahrensschema der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt

Die Versuchsanlage besteht im Wesentlichen aus zwei miteinander gekoppelten Reaktoren, dem Luftreaktor und dem Brennstoffreaktor. Die Oxidation des Sauerstoffträgers findet im Luftreaktor statt, die Vergasung und Umsetzung der Kohle im Brennstoffreaktor. Im Versuchsbetrieb wird der Luftreaktor über zwei separate Gebläse mit Luft versorgt und das zum überwiegenden Teil aus reduziertem Ilmenit bestehende Bettinventar somit fluidisiert und oxidiert. Bei den Gebläsen handelt es sich um das Primärluftgebläse sowie das Verbrennungsluftgebläse des Anfahrbrenners. Der Anfahrbrenner wird mit Propan betrieben und wird vorwiegend zum Aufheizen des Reaktors benötigt. Daneben kann das Gebläse bei ausgeschalteter Propanzufuhr als Sekundärluftgebläse genutzt werden. Aufgrund der benötigten Sauerstoffmenge im Luftreaktor muss dieser mit einem

hinreichend großen Luftstrom fluidisiert werden um das eintretende Ilmenit vollständig zu oxidieren. Die Förderleistung des Primärluftgebläses ist hierfür – je nach Betriebspunkt – nicht ausreichend.

In einem Zyklon, der dem Reaktor nachgeschaltet ist, wird das Abgas vom Feststoff getrennt und der Abgasnachbehandlung zugeführt. Der abgeschiedene Feststoff fällt in das fluidisierte Loop Seal und wird von dort weiter transportiert. Berechnungen haben ergeben, dass durch die hohe Fluidisierung ein höherer Massenstrom an Ilmenit aus dem Reaktor ausgetragen wird, als in den Brennstoffreaktor transportiert werden soll. Daher muss der Massenstrom an oxidiertem Ilmenit nach dem Reaktor aufgeteilt werden. Ein definierter Teilstrom wird in den Brennstoffreaktor gefördert und der restliche Teilstrom wird in den Luftreaktor zurückgeführt. Zum Transport des Materials zum Brennstoffreaktor können zwei verschiedene Aggregate eingesetzt werden, ein Schneckenförderer oder ein L-Valve. Beide Varianten unterscheiden sich signifikant hinsichtlich der Fördercharakteristik und der Eignung für großtechnische Anwendungen. Der Schneckenförderer ist ein Volumenförderer und hat dadurch den großen Vorteil einer linearen Kennlinie. Durch Verstellen der Drehzahl kann der ausgetauschte Massenstrom zwischen den Reaktoren einfach und genau eingestellt werden. Der Nachteil des Schneckenförderers besteht darin, dass er bei großtechnischen Anwendungen nicht eingesetzt werden würde und diese Lösung daher für die Auslegung von Großanlagen ungeeignet ist. Beim L-Valve wird der Massenstrom über die Fluidisierungsgeschwindigkeit im Aggregat beeinflusst. Je größer die Geschwindigkeit im L-Valve, desto höher der transportierte Massenstrom. Weiterhin wird der Massenstrom durch die Druckverhältnisse der beiden Reaktoren beeinflusst. Durch diese Druckdifferenz stellt sich eine treibende Kraft ein, die den Massenstrom beeinflusst. Der vereinfachte Aufbau des L-Valves ist in Abbildung 21 dargestellt.

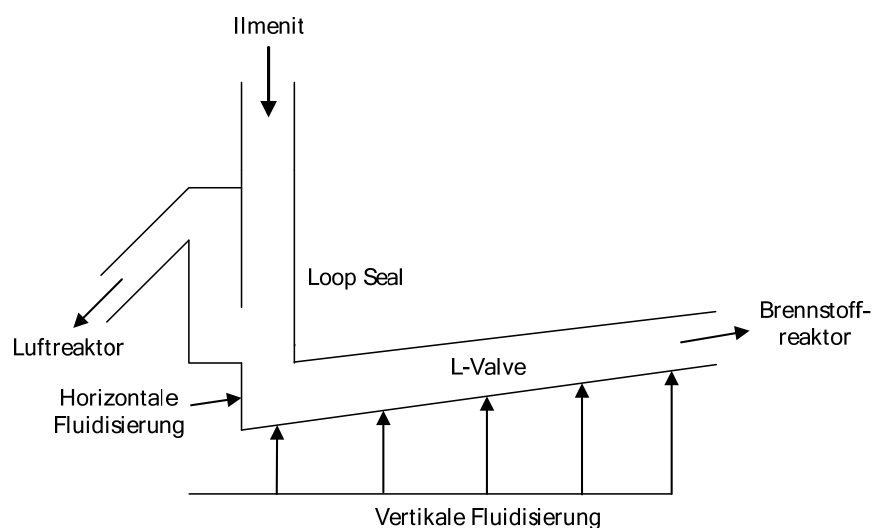


Abbildung 21: Vereinfachter Aufbau des L-Valves der 1 MW Versuchsanlage

Das L-Valve kann über insgesamt sechs Düsen fluidisiert werden, von denen eine horizontal in Achsrichtung und fünf über die Länge des Schenkels angeordnet sind. Aufgrund geometrischer Restriktionen der Versuchsanlage ist das L-Valve um 15° geneigt. Der große Vorteil dieser Lösung ist, dass die Kopplung über L-Valves für spätere Großanlagen praktikabel wäre. Der Nachteil des L-Valves besteht in der deutlich schwierigeren Regelung der Versuchsanlage. Die Kennlinie des L-Valves ist nicht-linear und ist neben der Fluidisierung auch von den Druckverhältnissen in beiden Reaktoren abhängig. Beim Einsatz des L-Valves zur Kopplung der Reaktoren muss dieses daher gegebenenfalls manuell nachgeregelt werden, sobald sich die Bedingungen in den Reaktoren ändern.

Da die Oxidationsreaktion des Ilmenits im Luftreaktor stark exotherm ist, muss im Normbetrieb Wärme aus dem Reaktor ausgekoppelt werden um die Reaktortemperatur konstant zu halten. Aus diesem Grund existieren fünf Kühllanzen, die auf der Spitze des Luftreaktors montiert sind und in den Reaktor eingefahren werden können. Bei den Kühllanzen handelt es sich um Rohr-in-Rohr Konstruktionen, die mit Kühlwasser durchströmt sind. Je nach Eintauchtiefe in den Reaktor wird unterschiedlich viel Wärme aus dem Reaktor ausgekoppelt. Die Kühllanzen sind darauf ausgelegt, je nach Versuchsbedingungen zwischen 600 kW und 700 kW an Wärme auskoppeln zu können.

Die Abgasnachbehandlung des Luftreaktors umfasst einen Wärmetauscher, in dem das Abgas auf ca. 200°C abgekühlt wird sowie einen Gewebefilter zur Entstaubung. Da das Abgas des Luftreaktors potentiell Schadstoffe enthalten könnte, befindet sich am Ende des Abgastraktes ein Saugzuggebläse. Dadurch wird gewährleistet, dass im Abgastrakt ein Unterdruck herrscht und keine Schadstoffe austreten können. Nach dem Saugzuggebläse wird das gereinigte Abgas in den Kamin geleitet.

Der Brennstoffreaktor kann während des Anfahrvorgangs ebenfalls mit Luft versorgt werden, im Versuchsbetrieb soll dieser jedoch mit Dampf fluidisiert werden. Es ist zudem möglich, für die Fluidisierung des Reaktors verschiedene Gemische aus CO_2 , Luft und Dampf zu verwenden. Analog zum Luftreaktor werden die Partikel dadurch aus dem Reaktor ausgetragen und vom entstandenen Abgas getrennt. Die gemahlene Kohle, die im Brennstoffreaktor umgesetzt werden soll, wird in den Rücklauf des Reaktors eindosiert und zusammen mit dem oxidierten Ilmenit in den Brennstoffreaktor eingebracht. Das Ilmenit, das bei der Umsetzung des Brennstoffs reduziert wird, wird zusammen mit nicht vergastem Koks und Bettasche aus dem Reaktor ausgetragen und in den beiden nachgeschalteten Zyklonen vom CO_2 -reichen Abgas getrennt. Das Abgas wird einer Nachoxidationsstufe (POC) zugeführt, in der unverbrannte Bestandteile wie CO , H_2 oder CH_4 mit reinem Sauerstoff nachoxidiert werden. Im Anschluss an die Oxidation erfolgt eine Wassereinspritzung um die Temperatur im Abgastrakt zu senken. Nach der vollständigen Oxidation des Abgases wird dieses – analog zum Luftreaktor – in einem Wärmetauscher abgekühlt und in einem Gewebefilter entstaubt. Da das Abgas des Brennstoffreaktors hohe Konzentrationen an Schadstoffen enthalten kann, wird auch der Abgastrakt dieses Reaktors im Unterdruck betrieben.

Das Saugzuggebläse wird so geregelt, dass sich der komplette Abgastrakt ab dem Zyklon im Unterdruck befindet.

Wie in Kapitel 3.5.2 ausgeführt, ist die benötigte Zeit für die Vergasung der Kohle signifikant höher als deren Verweilzeit im Brennstoffreaktor. Um die erforderliche Verweilzeit im Brennstoffreaktor gewährleisten zu können, müssen die bei der Pyrolyse entstandenen Kokspartikel wieder in den Brennstoffreaktor zurückgeführt werden. Es sind mehrere Umläufe im Brennstoffreaktor nötig, bis die Partikel vollständig vergast sind. Das Material, das aus dem Reaktor ausgetragen wird, besteht also nicht wie beim Luftreaktor aus reinem Ilmenit, sondern aus einem Gemisch aus Ilmenit und Koks. Da das Ilmenit zurück in den Luftreaktor transportiert werden muss um dort oxidiert zu werden und der Koks noch mehrmals in den Brennstoffreaktor zurückgeführt werden muss, ist dem Brennstoffreaktor eine zweistufige Partikeltrennung nachgeschaltet. In dieser Partikeltrennung, deren Mechanismus in Abbildung 22 zu sehen ist, wird das schwere Ilmenit vom leichten Koks getrennt.

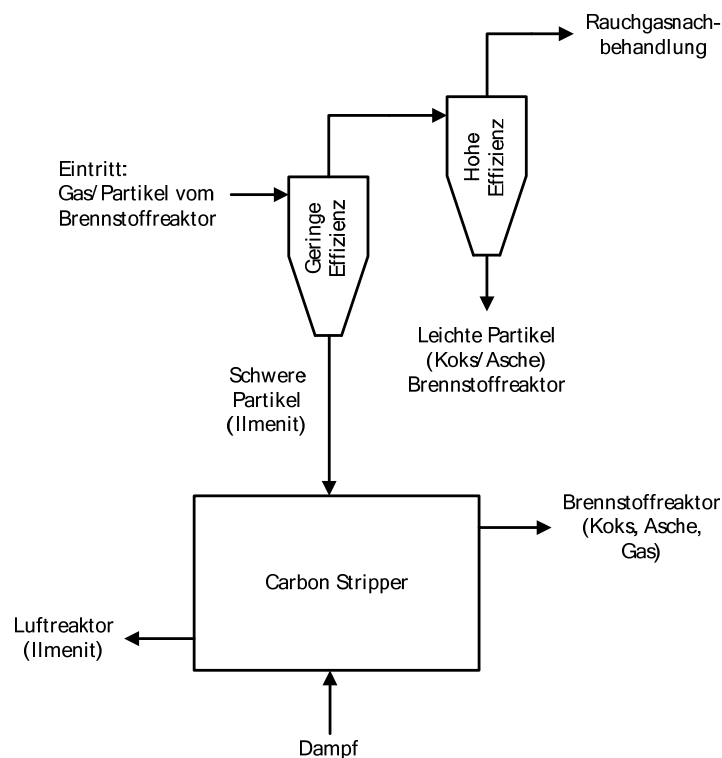


Abbildung 22: Mechanismus der Partikeltrennung nach dem Brennstoffreaktor der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt

Die erste Stufe der zweistufigen Partikeltrennung umfasst zwei, in Reihe geschaltete, Zyclone mit unterschiedlicher Abscheideeffizienz. Der erste Zyklon, der sogenannten LE-Zyklon (aus dem Englischen: low efficiency), hat eine durch verschiedene aktive und passive Maßnahmen reduzierte Effizienz (vgl. Kapitel 5.5). Dadurch werden in diesem Zyklon hauptsächlich die vergleichsweise großen und schweren Ilmenitpartikel abgeschieden und die kleinen, leichten Asche- und

Kokspartikel verlassen den Zyklon zusammen mit dem Abgas. Die Partikelgrößenverteilung beider Feststoffe ist in Abbildung 40 aufgetragen. Da es nicht möglich ist einen Zyklon zu konstruieren in dem ausschließlich Ilmenitpartikel abgeschieden werden, ist dem Zyklon noch eine stationäre Wirbelschicht, der sogenannte Carbon Stripper, nachgeschaltet. In dieser zweiten Stufe der Partikeltrennung wird das Gemisch aus Ilmenit, Koks und Asche mit Dampf fluidisiert. Die Rohrrohrgeschwindigkeit u_{CS} der Wirbelschicht ist so gewählt, dass sie zwischen der Sinkgeschwindigkeit des Ilmenits $u_{t,Ilmenit}$ und des Koks $u_{t,Koks}$ liegt (Gleichung (23)).

$$u_{t,Koks} < u_{CS} < u_{t,Ilmenit} \quad (23)$$

Auf diese Weise werden die leichten Partikel – Koks und Asche – aus dem Carbon Stripper ausgetragen und zurück in den Brennstoffreaktor transportiert, während das schwere Ilmenit im Bett verbleibt und über das Loop Seal in den Luftreaktor transportiert wird. In zirkulierenden Wirbelschichten wird üblicherweise grobe, stückige Wirbelschichtkohle mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,8 mm – 1 mm eingesetzt. Um die Partikeltrennung im Carbon Stripper zu erleichtern, wird im Versuchsbetrieb jedoch keine grobkörnige, sondern fein gemahlene Kohle eingesetzt. Dadurch wird sichergestellt, dass die Fluidisierungseigenschaften hinreichend unterschiedlich sind um Koks und Ilmenit im Carbon Stripper trennen zu können. Die Partikelgrößenverteilungen des Ilmenits und der gemahlene Kohle sind in Abbildung 40 dargestellt.

Die Kopplung des Brennstoffreaktors mit dem Luftreaktor erfolgt also über die Loop Seals und den Carbon Stripper. Im Gegensatz zur Kopplungsschnecke oder zum L-Valve kann der Massenstrom dieser Kopplung schlecht gesteuert werden und stellt sich automatisch ein. Der Massenstrom vom Brennstoffreaktor zum Luftreaktor ist in erster Linie abhängig vom Materialaustrag des Brennstoffreaktors. Weiterhin stellt sich der Füllstand des Carbon Strippers entsprechend dessen Fluidisierung und den Druckverhältnissen ein.

Die leichten Kokspartikel, die im LE-Zyklon nicht abgeschieden werden konnten, werden im zweiten der beiden Zyklone vom Abgas getrennt und in den Brennstoffreaktor zurückgeführt. Dieser Zyklon zeichnet sich durch eine sehr hohe Effizienz aus und sollte daher den überwiegenden Anteil der Kokspartikel abscheiden. Alle Kokspartikel, die in diesen Zyklon nicht abgeschieden werden, gehen verloren und werden im Filter abgeschieden.

5.1 Auslegung der 1 MW Versuchsanlage

Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurde definiert, eine typische Importkohle für die Versuche zu verwenden. Auf diese Weise sollte eine Vergleichbarkeit mit späteren Demonstrationsanlagen gewährleistet werden. Ursprünglich war der Einsatz der kolumbianischen Kohle „El Cerrejon“ geplant, dies musste jedoch im Laufe des Projektes angepasst werden. Die Kohle wurde aus einem

nahegelegenen Kraftwerk bezogen und die gewünschte, sortenreine Kohle war nicht zu jeder Zeit verfügbar. Daher wurde die kolumbianische Importkohle „Calenturitas“ als Auslegungskohle und für die Versuche verwendet. Diese Kohle konnte sortenrein bezogen und für alle späteren Experimente verwendet werden. Tabelle 5 zeigt eine typische Kohlezusammensetzung der Kohle, welche sich vor allem durch einen niedrigen Schwefel- und Aschegehalt auszeichnet.

Tabelle 5: Kohlezusammensetzung "Calenturitas"

Komponente	Anteil [% , roh]
C	64,25
H	0,87
O	13,64
N	1,2
S	0,81
Feuchte	10,4
Asche	8,96
Flüchtige	35,08
Heizwert	25,7 MJ/kg

Die Versuchsanlage wird auf eine thermische Leistung von 1 MW im Brennstoffreaktor ausgelegt, was bei dem unteren Heizwert der Kohle von 25,7 MJ/kg einem Kohlemassenstrom von ca. 140 kg/h entspricht. Vorangegangene Experimente [55] zeigen, dass der limitierende Reaktionsschritt des Chemical Looping Prozesses mit Kohle die Vergasung der Kohle im Brennstoffreaktor ist. Die Kinetik der Reaktionen im Luftreaktor und der übrigen Reaktionen im Brennstoffreaktor ist hinreichend schnell um eine vollständige Reaktion zu ermöglichen. Untersuchungen dieser Reaktionskinetik haben gezeigt, dass hohe Temperaturen der Kohleumsetzung förderlich sind [97, 103], weshalb die Temperatur im Brennstoffreaktor möglichst hoch sein sollte. Als Auslegungstemperaturen wurden 1050°C für den Luftreaktor und 970°C für den Brennstoffreaktor gewählt. Es ist aus prozesstechnischer Sicht erforderlich, ein gewisses Temperaturgefälle zwischen den beiden Reaktoren zu haben, weshalb die Temperatur des Luftreaktors ca. 80 K höher sein sollte als die des Brennstoffreaktors. Höhere Temperaturen im Luftreaktor sind dennoch nicht möglich, da sonst die maximale Betriebstemperatur der Ausmauerung überschritten würde.

Die wichtigsten Auslegungsdaten der 1 MW Versuchsanlage sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Der zu Grunde gelegte Kohlemassenstrom von 140 kg/h entspricht hierbei einer thermischen Leistung von ca. 987 kW. In der folgenden Massen- und Energiebilanzierung wird davon ausgegangen, dass der Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor nicht ideal ist und nur 80 % des eintretenden Kohlenstoffs tatsächlich vergast werden.

Tabelle 6: Auslegungsdaten der 1 MW Versuchsanlage

Auslegungskriterium	Luftreaktor	Brennstoffreaktor	Carbon Stripper
Temperatur	1050°C	970°C	950°C
Betttdruck	100 mbar	100 mbar	150 mbar
Fluidisierung Reaktor	1.200 kg/h Luft	150 kg/h Dampf	150 kg/h Dampf
Fluidisierung Loop Seal	20 kg/h Luft	40 kg/h N ₂	10 kg/h N ₂
Feuerung Reaktor	-	140 kg/h Kohle	-

Bei der gewählten Fluidisierung des Luftreaktors stellt sich eine Luftzahl von $\lambda = 1,23$ ein. Die Luftzahl ist so gewählt, dass auch bei einer vollständigen Umsetzung des Kohlenstoffs im Brennstoffreaktor noch ausreichend Sauerstoff für die Oxidation des Ilmenits zur Verfügung steht. Abgesehen von der Luftzahl des Luftreaktors ist die Fluidisierung der Reaktoren entsprechend den benötigten Leerrohrgeschwindigkeiten gewählt. Die Berechnungen der Leerrohrgeschwindigkeiten sind in den jeweiligen Kapiteln dokumentiert.

5.1.1 Massenbilanz

Einer der wichtigsten Prozessparameter ist der zwischen den Reaktoren zirkulierende Massenstrom \dot{m}_{Ilmenit} . Dieser Massenstrom muss hinreichend groß sein um den erforderlichen Massenstrom an Sauerstoff in den Brennstoffreaktor zu transportieren. Des Weiteren muss ausreichend Sauerstoffträger zwischen den Reaktoren zirkulieren um die Energiebilanz des Brennstoffreaktors auszugleichen. Da die globale chemische Reaktion des Brennstoffreaktors (Umsetzung der Kohle und Reduktion des Ilmenits) endotherm ist, muss zusätzliche Energie bereitgestellt werden um die Wärmebilanz des Brennstoffreaktors auszugleichen. Diese Bereitstellung von Energie geschieht, basierend auf dem Temperaturgefälle zwischen den Reaktoren, durch das zirkulierende Ilmenit. Um autothermen Betrieb zu erreichen muss die Energiebilanz des Brennstoffreaktors vollständig durch den übertragenen Wärmestrom aus dem Luftreaktor ausgeglichen werden. Die Berechnung der Energiebilanz zeigt, dass der zum Ausgleichen der Energiebilanz erforderliche Massenstrom an Ilmenit höher ist als der benötigte Massenstrom zum Transport des Sauerstoffs. Die Energiebilanz des Brennstoffreaktors bestimmt daher den Massenstrom zwischen den Reaktoren (vgl. Kapitel 5.1.2).

Der zum Sauerstofftransport benötigte Massenstrom an Ilmenit berechnet sich wie folgt:

$$\dot{m}_{\text{Ilmenit},\text{min}} \times R_0 = \dot{m}_{\text{Kohle}} \times O_{2,\text{min},\text{Kohle}} \quad (24)$$

Daraus ergibt sich, mit der experimentell bestimmten Sauerstofftransportkapazität von $R_0 = 3,3 \%$ (vgl. Kapitel 4.2.2) ein minimaler Massenstrom von

$$\dot{m}_{\text{Ilmenit,min}} = 8.411 \text{ kg/h} \quad (25)$$

Wenn von der 80%igen Umsetzung des Kohlenstoffs im Brennstoffreaktor ausgegangen wird, ergeben sich folgende rechnerischen Abgaszusammensetzungen nach den Reaktoren (Tabelle 7).

Tabelle 7: Errechnete Abgaszusammensetzung (vol %) nach den Reaktoren der 1 MW Versuchsanlage im Auslegungsfall

Komponente	Luftreaktor	Brennstoffreaktor
N ₂	95,1 %	6,1 %
CO ₂	0 %	20,4 %
H ₂ O	0 %	73,4 %
O ₂	4,9 %	0 %
SO ₂	0 %	0,1 %

Falls der Kohlenstoff im Brennstoffreaktor vollständig umgesetzt werden sollte, müsste im Brennstoffreaktor mehr Ilmenit reduziert werden. Dadurch würde im Luftreaktor mehr Ilmenit oxidiert werden und es ergäbe sich eine Sauerstoffkonzentration von 0,6 Volumenprozent nach dem Reaktor. Sollte die sich daraus ergebende Luftzahl von 1,02 nicht ausreichen um das Ilmenit zu oxidieren, müsste die Fluidisierung des Reaktors entsprechend erhöht werden.

5.1.2 Energiebilanz

Die wichtigsten Prozessgrößen zum Errechnen der Energiebilanz sind in Abbildung 23 zusammengefasst. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um die Stoffströme (Enthalpieströme) sowie die Reaktionsenthalpie der Stoffe. Des Weiteren wurden die erwarteten Verluste der Versuchsanlagen berücksichtigt.

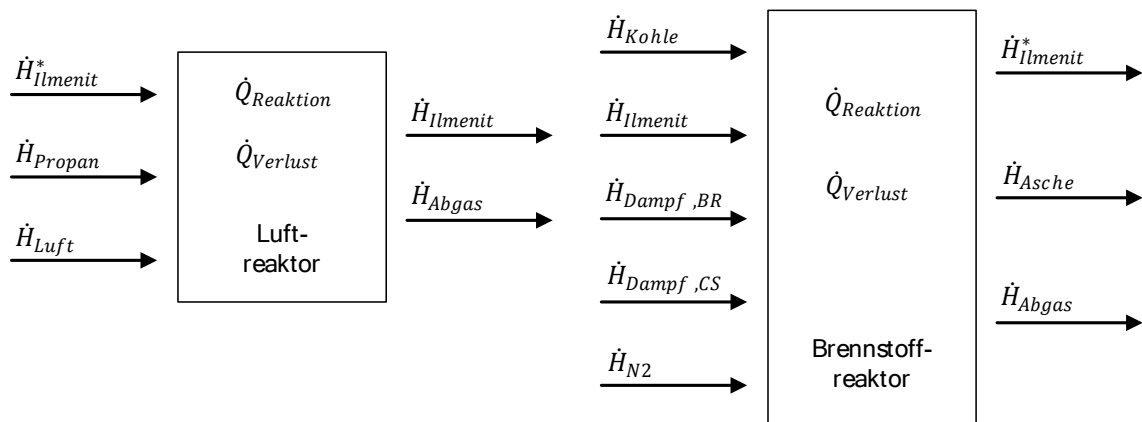


Abbildung 23: Schema der Energiebilanz der 1 MW Versuchsanlage

Die Energiebilanzen der einzelnen Reaktoren berechnen sich wie folgt:

$$\dot{Q}_{LR} = \dot{Q}_{LR,Reaktion} + \dot{Q}_{LR,Verlust} + \sum \dot{H}_i \quad (26)$$

$$\dot{Q}_{BR} = \dot{Q}_{BR,Reaktion} + \dot{Q}_{BR,Verlust} + \sum \dot{H}_i = 0 \quad (27)$$

Wobei $\sum \dot{H}_i$ die Summe der in Abbildung 23 dargestellten Enthalpieströme durch ein- und austretende Massenströme ist. Der Term $\dot{Q}_{i,Reaktion}$ bezieht sich auf alle im jeweiligen Reaktor ablaufenden chemischen Reaktionen, der Term $\dot{Q}_{i,Verlust}$ auf die Wärmeverluste der Reaktoren. Im Wärmeverlust des Brennstoffreaktors sind hierbei die auftretenden Verluste über den Schneckenförderer und den Reaktor zusammengefasst, im Wärmeverlust des Luftreaktors die Verluste von Luftreaktor, Carbon Stripper, Zyklonen und Rohrleitungen. Insgesamt ergeben sich dadurch geschätzte Wärmeverluste von $\dot{Q}_{LR,Verlust} = 28,1 \text{ kW}$ und $\dot{Q}_{BR,Verlust} = 34,1 \text{ kW}$. Die globale Wärmebilanz des Brennstoffreaktors muss Null sein, da diese durch den ausgetauschten Massenstrom zwischen den Reaktoren ausgeglichen wird (vgl. Kapitel 5.1).

Nach dem Schließen der Energiebilanz kann der zirkulierende Massenstrom berechnet werden, der benötigt wird um die Energiebilanz des Brennstoffreaktors auszugleichen. Um die Energiebilanz des Brennstoffreaktors auszugleichen, wird der folgende Massenstrom benötigt:

$$\dot{m}_{Ilmenit,min} = 12.006 \text{ kg/h} \quad (28)$$

Wie bereits vermutet, wird der minimal benötigte Massenstrom zwischen beiden Reaktoren maßgeblich durch die Energiebilanz des Brennstoffreaktors bestimmt; das in den Brennstoffreaktor eintretende Ilmenit wird in diesem daher nur teilweise reduziert.

Für den Auslegungsfall wird von einem Druckverlust von 100 mbar in beiden Reaktoren und einem Inventar von 1000 kg im Carbon Stripper ausgegangen. Ausgehend davon ergeben sich folgende Verweilzeiten in den Reaktoren.

Tabelle 8: Inventar, Verweilzeit und Druckverlust in den Reaktoren im Auslegungsfall

	Luftreaktor	Brennstoffreaktor	Carbon Stripper
Inventar	443 kg	210 kg	1000 kg
Druckverlust	100 mbar	100 mbar	68 mbar
Verweilzeit	153 s	75 s	307 s

Wie aus Abbildung 11 abgeleitet werden kann, sollte die Verweilzeit im Luftreaktor ca. 2 – 3 Minuten betragen. Da der zirkulierende Ilmenit-Massenstrom deutlich größer ist, als für den Sauerstofftransport notwendig, ist die Verweilzeit von 153 Sekunden ausreichend um einen adäquaten Oxidationsgrad sicherzustellen. Im Brennstoffreaktor ist der limitierende Schritt die Kohlevergasung; die Verweilzeit von 75 Sekunden reicht allerdings keinesfalls aus um die Kohle zu

vergasen. Aus diesem Grund ist die funktionierende Partikeltrennung in LE-Zyklon und Carbon Stripper essentiell für die Performance des Verfahrens.

Weiterhin geht aus Tabelle 8 hervor, dass sich in den drei Wirbelschichten der Versuchsanlage etwa 1650 kg Ilmenit befinden. Da sich in den Loop Seals und Rohrleitungen ebenfalls Material befindet, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem konkreten Fall etwa 2.500 kg / MW_{th} Inventar benötigt werden. Im Vergleich zum Chemical Looping Verfahren mit gasförmigen Brennstoffen oder dem CLOU-Prozess ist das benötigte Inventar also sehr hoch. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass einige Komponenten der 1 MW Versuchsanlage, vor allem der Carbon Stripper, deutlich überdimensioniert sind um eine sichere Partikeltrennung gewährleisten zu können.

Ausgehend von dem minimal benötigten Ilmenit-Massenstrom ergibt sich für die Energiebilanz des Luftreaktors:

$$\dot{Q}_{LR} = -246 \text{ kW} \quad (29)$$

Die in der exothermen Reaktion freiwerdende Wärme muss im Versuchsbetrieb durch die Kühllanlagen abgeführt werden. Wie weit die Kühllanlagen dafür in den Reaktor gefahren werden müssen, lässt sich nur schwer berechnen und muss daher experimentell bestimmt werden.

Sollte die Kohle – wie erwartet – nicht vollständig umgesetzt werden können, reduziert sich dadurch der transportierte Sauerstoffstrom zwischen den Reaktoren. Dies hat zur Folge, dass die globale Reaktion im Brennstoffreaktor weniger endotherm wird und sich dadurch der benötigte zirkulierende Massenstrom zwischen beiden Reaktoren verringert. Des Weiteren wird im Luftreaktor weniger Sauerstoff eingebunden, wodurch sich die im Reaktor freiwerdende Wärme verringert. Die für die Auslegung verwendete Annahme einer 80-prozentigen Umsetzung der Kohle im Brennstoffreaktor ist also eher konservativ.

5.2 Luftreaktor

Der Luftreaktor ist ein Wirbelschichtreaktor mit einer Höhe von 8,66 m und einem inneren Durchmesser von 0,59 m. Der Reaktor ist mit einer 3-schichtigen Feuerfestmauerung ausgekleidet und hat einen Außendurchmesser von 1,3 m. Abbildung 24 zeigt die schematische Darstellung des Luftreaktors inklusive Abgasweg und Gebläsen.

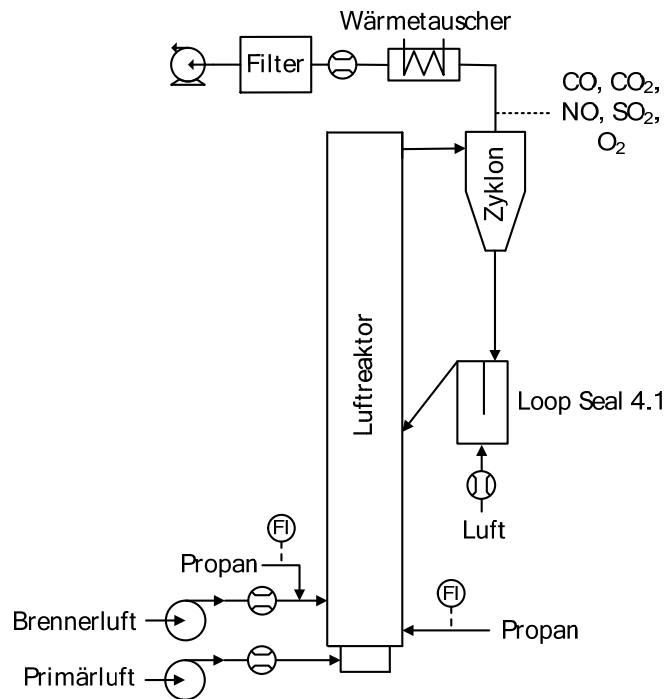


Abbildung 24: Vereinfachte, schematische Darstellung des Luftreaktors der 1 MW Versuchsanlage

Die Druckmesspunkte des Luftreaktors sind in Tabelle 16 (Anhang) zusammengefasst, die Temperaturmesspunkte in Tabelle 17 (Anhang). Die technischen Daten der Gasanalyse inklusive aller Komponenten und Messbereiche im trockenen Rauchgas sind in Tabelle 18 (Anhang) dargestellt. Ausgehend von den Auslegungsdaten (vgl. Kapitel 5.1) kann die Leerrohrgeschwindigkeit im Versuchsbetrieb berechnet werden. Da die Luft im Reaktor Sauerstoff an das reduzierte Ilmenit abgibt, ist die Geschwindigkeit im Reaktor nicht konstant.

Tabelle 9: Leerrohrgeschwindigkeiten im Luftreaktor der 1 MW Versuchsanlage im Auslegungsfall

Höhe im Reaktor	Geschwindigkeit
Oberhalb des Düsenbodens (h = 0 m)	3,4 m/s
Eintritt der Sekundärluft (h = 0,4 m)	4,7 m/s
Verbindung Reaktor – Zyklon (h = 8,7 m)	3,9 m/s

Tabelle 9 zeigt die errechneten Leerrohrgeschwindigkeiten des Luftreaktors im Auslegungsfall unter der Annahme, dass das Ilmenit den Reaktor vollständig oxidiert verlässt. Neben Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung werden alle Volumenströme bestimmt, die in den Reaktor eintreten oder diesen verlassen. Hierbei kommen bei allen eintretenden Massenströmen Blendenmessungen zum Einsatz. Der Abgasstrom wird wegen der zu erwartenden Staubbelastung mit einem Venturirohr gemessen.

5.3 Brennstoffreaktor

Der Brennstoffreaktor ist ein Wirbelschichtreaktor mit einer Höhe von 11,88 m und einem inneren Durchmesser von 0,4 m. Der Reaktor ist, analog zum Luftreaktor, mit einer 3-schichten Feuerfestausmauerung ausgekleidet und hat einen Außendurchmesser von 1 m. Eine detaillierte Beschreibung der Druckmesspunkte befindet sich in Tabelle 16 (Anhang), die Beschreibung der Temperaturmesspunkte in Tabelle 17 (Anhang). Die technischen Daten der Gasanalyse inklusive aller Komponenten und Messbereiche im trockenen Rauchgas sind in Tabelle 19 (Anhang) zusammengefasst.

Die Eingangsströme des Volllast-Auslegungsfalls sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Eingangsströme in den Brennstoffreaktor im Volllast-Auslegungsfall

Eingangsstrom	Massenstrom
Luft Brennstoffreaktor	0 kg/h
Dampf Brennstoffreaktor	150 kg/h
Dampf Carbon Stripper	150 kg/h
Stickstoff Loop Seals	50 kg/h
Kohle	140 kg/h
Propan	0 kg/h
Spülung Anfahrbröner	ca. 50 kg/h

Analog zum Luftreaktor werden alle ein- und austretenden Massenströme des Brennstoffreaktors gemessen. Hierfür kommen für alle eintretenden gasförmigen Massenströme Blendenmessungen zum Einsatz. Lediglich die Brennerspülung und die Fluidisierung der Förderschnecke (beides mit Stickstoff) können nicht exakt gemessen, sondern nur über Rotameter abgeschätzt werden. Der Abgasstrom wird wegen der Partikelbelastung mit einem Venturirohr gemessen. Der eintretende

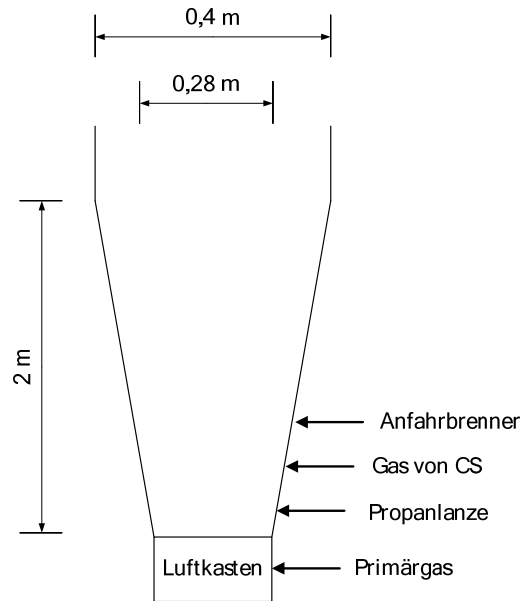


Abbildung 26: Schematische Darstellung des 1. Schusses des Brennstoffreaktors

Der Reaktor hat am Düsenboden einen Durchmesser von 280 mm und verbreitert sich auf den ersten zwei Metern auf 400 mm. Dadurch wird gewährleistet, dass die Gasgeschwindigkeit im Versuchsbetrieb auch im unteren Teil hinreichend hoch ist um einen ausreichenden Partikelaustrag zu gewährleisten. Unmittelbar oberhalb des Düsenbodens kann eine Propanlanze in den Reaktor gefahren werden, die aber während der in der vorliegenden Dissertation vorgestellten Versuche außer Betrieb war. Das Gas des Carbon Strippers wird oberhalb der Propanlanze in den Reaktor geleitet, der Anfahrbrenner befindet sich wiederum oberhalb des Anschlusses für das Gas des Carbon Strippers. Der Anfahrbrenner muss während der Versuche mit Luft oder Stickstoff gespült werden um Übertemperaturen am Brenner zu vermeiden.

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, wird sehr feine Kohle für die Feuerung des Reaktors eingesetzt um die Partikeltrennung im Carbon Stripper zu erleichtern. Die Wahl der Kohlegröße birgt jedoch auch ein gewisses Risiko. Da die gemahlene Kohle hohe Feinanteile besitzt, besteht die Gefahr, dass die Kohle bei der Pyrolyse aufbricht und die entstehenden Kokspartikel kleiner sind als das Grenzkorn des Zyklons (ca. 20 μm). Dadurch könnten die Kokspartikel im Zyklon nicht mehr abgetrennt werden und der Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor ginge zurück.

Sollten größere Mengen Koks nicht im Zyklon abgeschieden werden, würde dies nicht nur die Effizienz des Prozesses negativ beeinflussen, sondern auch die Gasgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor. Da durch die Vergasung der Kohle signifikante Mengen an Gas produziert werden, ginge die Geschwindigkeit im Reaktor zurück, wenn weniger Kohle vergast werden würde. Abbildung 27 zeigt die zu erwartenden Gasgeschwindigkeiten im Brennstoffreaktor als Funktion des Kohlenstoffumsatzes auf einer Höhe von 0 m (noch kein Kohlenstoff umgesetzt) und einer Höhe von 11,88 m bei dem jeweiligen Kohlenstoffumsatz. Dem Diagramm liegt die Annahme zu Grunde, dass

alle umgesetzten Komponenten vollständig oxidieren, im Abgas finden sich keine teiloxidierten Komponenten wie zum Beispiel CO.

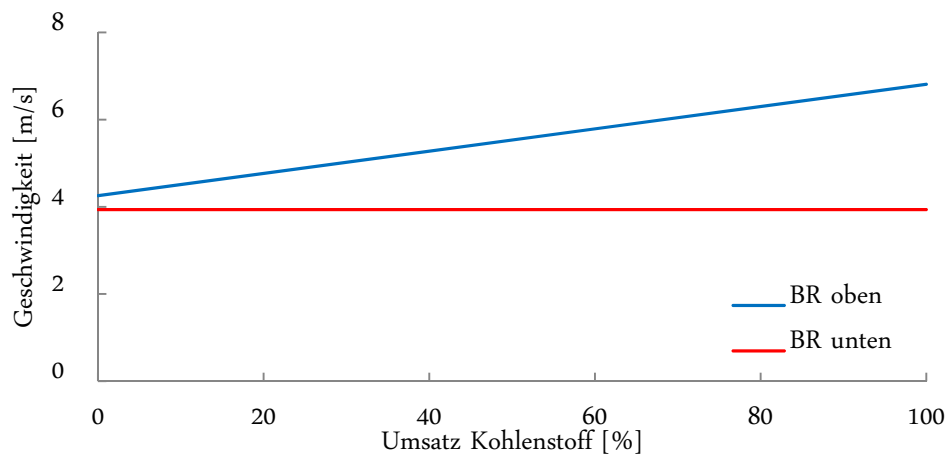


Abbildung 27: Gasgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor der 1 MW Versuchsanlage in Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes

Aus Abbildung 27 wird ersichtlich, dass die Gasgeschwindigkeit im Reaktor signifikant vom Kohlenstoffumsatz beeinflusst wird. Abhängig vom Kohlenstoffumsatz bewegt sich die Gasgeschwindigkeit an der Spitze des Reaktors zwischen 4,3 m/s und 6,8 m/s. Sollte der Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor nicht ausreichen oder die Anlage in Teillast betrieben werden, könnte es nötig sein, den Reaktor mit zusätzlichem Gas zu fluidisieren um die Gasgeschwindigkeit zu erhöhen. Da die Dampfzugabe in den Brennstoffreaktor auf 150 kg/h limitiert ist, müsste in diesem Fall ein Gemisch aus Dampf und CO₂ zur Fluidisierung eingesetzt werden.

5.4 Carbon Stripper

Der Carbon Stripper ist eine stationäre Wirbelschicht mit einer Länge von 1,5 m und einer Breite von 0,5 m. Die Betthöhe des Reaktors beträgt 0,7 m, die Gesamthöhe inklusive Freeboard (ohne Ausmauerung) 1,5 m.

Da das Abgas des Carbon Strippers in den Brennstoffreaktor geleitet wird, muss dieser entweder mit Dampf oder CO₂ fluidisiert werden. Obwohl eine Fluidisierung mit CO₂ prinzipiell möglich ist, wurde der Carbon Stripper während der in dieser Arbeit beschriebenen Versuchskampagnen ausschließlich mit Dampf oder – in einem Fall – mit Stickstoff fluidisiert. Da es die Hauptaufgabe des Carbon Strippers ist, die leichten Kokspartikel von den schweren Ilmenitpartikeln zu trennen, muss dessen Fluidisierungsgeschwindigkeit zwischen den Sinkgeschwindigkeiten u_t von Ilmenit und Koks liegen. Zur Bestimmung der Sinkgeschwindigkeit wird eine Korrelation zwischen der

dimensionslosen Sinkgeschwindigkeit u_t^* und dem dimensionslosen Partikeldurchmesser d_p^* für nicht sphärische Partikel verwendet [104].

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_S}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad (30)$$

Der dimensionslose Partikeldurchmesser errechnet sich aus

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g(\rho_s - \rho_g)g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (31)$$

Aus der dimensionslosen Endgeschwindigkeit u_t^* kann die Endgeschwindigkeit u_t berechnet werden.

$$u_t = u_t^* \left[\frac{\mu(\rho_s - \rho_g)g}{\rho_g^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (32)$$

Unter der Berücksichtigung der Temperatur des Carbon Strippers von ca. 950°C und der Annahme einer Sphärizität von $\phi_S = 0,66$ für Ilmenit und $\phi_S = 0,73$ für Kohlenstaub erhält man die in Abbildung 28 dargestellten Sinkgeschwindigkeiten von Kohle und Ilmenit. Die von der Partikelgröße abhängige Sphärizität ist an die experimentell bestimmte Sphärizität von scharfem Sand angelehnt [105].

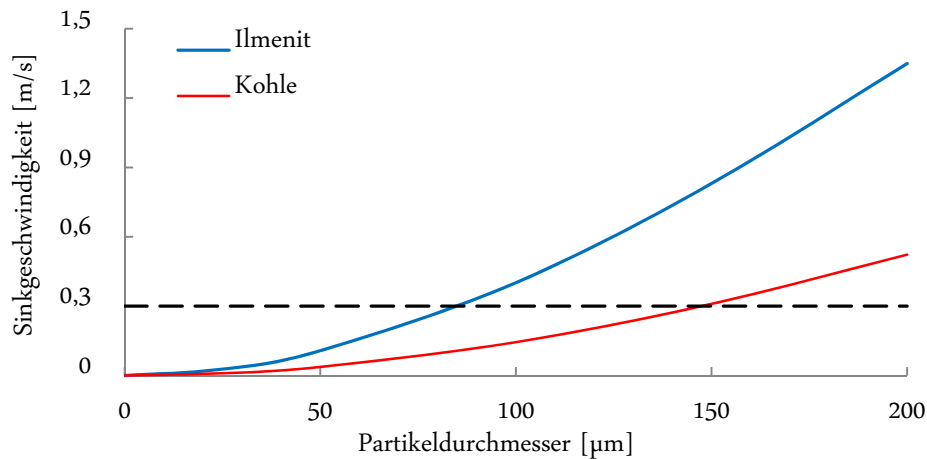


Abbildung 28: Sinkgeschwindigkeiten von Kohle und Ilmenit abhängig vom Partikeldurchmesser

Aus prozesstechnischer Sicht sollte die Fluidisierungsgeschwindigkeit so niedrig wie möglich sein, um wenig Ilmenit auszutragen. Dennoch muss die Geschwindigkeit hoch genug sein um die Kokspartikel idealerweise vollständig aus der Wirbelschicht auszutragen. Ausgehend von den mittleren Partikeldurchmessern und der errechneten Sinkgeschwindigkeit wird die Carbon Stripper Fluidisierungsgeschwindigkeit auf $u_{CS} = 0,3$ m/s festgesetzt. Aus der Partikelgrößenverteilung der Kohle (vgl. Abbildung 40) geht hervor, dass 100 % der gemahlene Kohle kleiner als 150 μm sind.

Die Fluidisierungsgeschwindigkeit ist daher so gewählt, dass die Sinkgeschwindigkeit aller Kohlepartikel überschritten wird (vgl. Abbildung 28), ohne dass signifikante Mengen an Ilmenit ausgetragen werden. Dieser Wert ist hierbei allerdings als Startwert zu betrachten, der optimale Betriebspunkt ist Gegenstand von Parametervariationen während der Versuche. Eine detaillierte Übersicht über die Druckmesspunkte im Carbon Stripper befindet sich in Tabelle 16 (Anhang), eine Übersicht über die Temperaturmesspunkte in Tabelle 17 (Anhang).

5.5 LE-Zyklon

Wie bereits in Kapitel 5.1 angedeutet, kann die Abscheideeffizienz des LE-Zyklons durch verschiedene aktive und passive Maßnahmen verringert werden. Abbildung 29 den schematischen Aufbau des LE-Zyklons. Prinzipiell führt eine verringerte Effizienz dazu, dass das Grenzkorn des Zyklons etwas größer wird, wodurch weniger Partikel im Zyklon abgeschieden werden. Da dies vor allem die feinen Fraktionen betrifft, ist damit zu rechnen, dass weniger Koksartikel abgeschieden werden können und dass die Effizienz des Zyklons andererseits noch hinreichend hoch ist um die schweren Ilmenitpartikel abzuscheiden. Im Rahmen der Designphase wurden von der Firma Alstom Untersuchungen an einem Kaltmodell durchgeführt um verschiedene Maßnahmen zur Verringerung des Abscheidegrads zu untersuchen. Die Verringerung des Abscheidegrads führt weiterhin dazu, dass die Massenstromdichte des zweiten Zyklons erhöht wird, was zu einer verbesserten Effizienz dieses Zyklons führt.

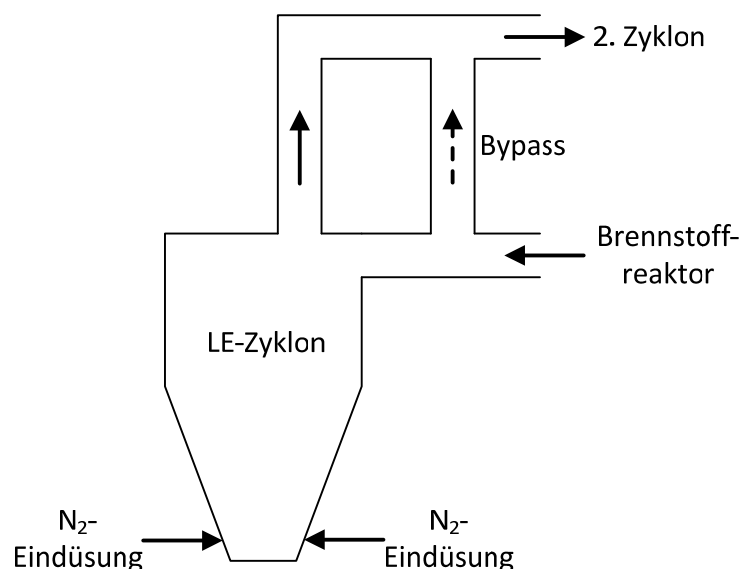


Abbildung 29: Schematischer Aufbau des LE-Zyklons

Wie auf dem Schema zu sehen, gibt es zwei aktive Maßnahmen um die Effizienz des LE-Zyklons zu reduzieren. Vor dem Eintritt in den LE-Zyklon befindet sich ein Bypass, der direkt mit dem Eintritt Brennstoffreaktor-Zyklons verbunden ist. Über diesen Bypass kann eine undefinierte Menge

partikelbeladenes Abgas um den LE-Zyklon geführt werden. Dadurch ergeben sich zwei Effekte: Erstens wird eine gewisse Menge Feststoff direkt in den Brennstoffreaktor-Zyklon und von dort in den Brennstoffreaktor zurückgeführt, wodurch die mittlere Verweilzeit des Koks erhöht wird. Zweitens wird durch den Bypass – wie beschrieben – die Massenstromdichte im Brennstoffreaktor-Zyklon erhöht, was zu einer erhöhten Abscheideeffizienz dieses Zyklons führt. Der Bypass kann im Betrieb nicht geöffnet oder geschlossen werden und muss daher vor Beginn der Versuche eingestellt werden.

Die zweite aktive Maßnahme zur Verringerung der Effizienz ist eine Stickstoff-Eindüsung im konischen Teil des Zyklons. Durch diese Eindüsung werden die Strömungsverhältnisse im Zyklon gestört und damit der Abscheidegrad verringert. Die Eindüsung kann während des Betriebs geöffnet oder geschlossen und der Massenstrom der Eindüsung geändert werden. Auf diese Weise ist es möglich, den Abscheidegrad des Zyklons auch während der Versuche noch anzupassen.

Zusätzlich zu den aktiven Maßnahmen wurden bei der Auslegung des Zyklons verschiedene geometrische Maßnahmen ergriffen um die Effizienz zu verringern. Die Größe des Zyklons wurde im Vergleich zu Auslegungsstandards signifikant reduziert. Weiterhin wurde der Winkel des Konus so modifiziert, dass der Abscheidegrad weiter reduziert wird. Auch die Position des Tauchrohres wurde experimentell untersucht und befindet sich nicht in der – für den Abscheidegrad – optimalen Position.

5.6 Nachoxidation

Die dem Brennstoffreaktor nachgeschaltete Nachoxidationsstufe dient dazu, die unverbrannten Bestandteile des Abgases (vor allem CO , H_2 und CH_4) unter Zugabe von reinem Sauerstoff zu oxidieren. Da der reine Sauerstoff mittels einer kryogenen Luftzerlegung erzeugt werden muss, ist die Nachoxidation ein wesentlicher Einflussfaktor des Wirkungsgradverlusts beim Chemical Looping.

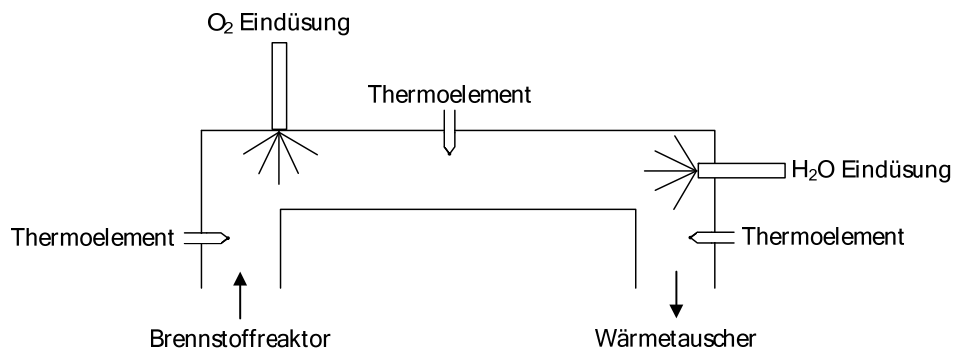


Abbildung 30: Vereinfachte, schematische Darstellung der Nachoxidation

Abbildung 30 zeigt die schematische Darstellung der Nachoxidationsstufe der 1 MW Versuchsanlage. In das Abgas, das den Brennstoffreaktor mit einer Temperatur von ca. 970°C verlässt, wird am Eintritt in die Nachoxidation reiner Sauerstoff eingedüst. Bei den gegebenen Temperaturen und einem ausreichend hohen Sauerstoffüberschuss sollte das Abgas – hinreichende Durchmischung vorausgesetzt – schnell vollständig oxidiert werden. Um einen hohen Sauerstoffüberschuss zu gewährleisten, können bis zu 100 Nm³/h Sauerstoff eingedüst werden. Je nach Abgaszusammensetzung ist ein deutlicher Temperaturanstieg in der Nachoxidation zu erwarten. Bei einer schlechten Umsetzung der Reaktionsprodukte im Brennstoffreaktor könnte der Temperaturanstieg größer als 100 K sein, wodurch die Maximaltemperatur der Mauerung überschritten würde. Um die Temperatur in der Nachoxidation zu kontrollieren, kann nach der Oxidation Wasser eingedüst werden. Die Temperatur innerhalb der Nachoxidation wird mit Hilfe dreier Thermoelemente am Eintritt, nach der Sauerstoffeindüsung und am Austritt überwacht. Weiterhin wird die Gaszusammensetzung nach der Nachoxidation überwacht. Die technischen Daten der Gasanalyse inklusive aller Komponenten und Messbereiche im trockenen Rauchgas sind in Tabelle 20 (Anhang) zusammengefasst.

5.7 Peripherie

Ergänzend zu den Reaktoren werden in den nachfolgenden Kapiteln das Kohlesystem und das Dampfsystem kurz beschrieben.

5.7.1 Kohlesystem

Da für den Versuchsbetrieb große Mengen sortenreiner Kohle benötigt werden, wird die Kohle aus dem naheliegenden „Großkraftwerk Mannheim“ bezogen. Um die Reinheit der Kohle zu gewährleisten, wird diese direkt aus dem jeweiligen Schiff in Big Bags abgefüllt und nach Darmstadt geliefert. Die für die Versuche benötigte Kohle wird mit einer Prallsichtermühle aufgemahlen und mittels pneumatischer Förderung zum Brennstoffreaktor transportiert. Die Mühle hat eine maximale Mahlleistung von 300 kg/h, wobei der Brennstoffeintrag in den Brennstoffreaktor auf 200 kg/h limitiert ist. Nach der Mühle wird der Kohlestaub in zwei in Reihe geschaltete Vorlagebehälter transportiert und von dort in den Reaktor dosiert. Die Dosierung erfolgt über eine Dosierschnecke, die an eine Wägezelle angeschlossen ist. Durch die Zwischenlagerung in zwei Vorlagebehältern wird garantiert, dass der Kohlenstaub mit gleichbleibender Leistung in den Reaktor gefeuert werden kann, ohne dass betriebliche Schwankungen der Kohlemühle die Experimente beeinflussen.

5.7.2 Dampfsystem

Das System zur Bereitstellung des benötigten Prozessdampfes ist zweistufig aufgebaut. Ein mit Propan gefeuerter Dampferzeuger erzeugt Satttdampf bei einer Temperatur von ca. 180°C. Der Dampf wird anschließend mit einem elektrischen Überhitzer auf bis zu 450°C überhitzt. Nach dem Überhitzer wird der Dampf aufgeteilt und zur Fluidisierung des Brennstoffreaktors und des Carbon Strippers eingesetzt. Aufgrund von Berechnungen während der Auslegungsphase ist der maximale Dampfstrom in den Brennstoffreaktor auf 150 kg/h limitiert.

6 Inbetriebnahme der 1 MW Versuchsanlage

Nach dem Ende der Aufbaumaßnahmen wurde jeder der beiden Reaktoren einzeln in Betrieb genommen. Das Ziel der Inbetriebnahme war es, die Funktionsweise der Reaktoren einzeln zu überprüfen und vorhandene Probleme zu identifizieren. Nach der einzelnen Inbetriebnahme der Reaktoren und der Beseitigung der identifizierten Probleme konnte die Versuchsanlage im gekoppelten Zustand in Betrieb genommen und für Versuche freigegeben werden.

6.1 Inbetriebnahme des Luftreaktors

Im Rahmen der Inbetriebnahme des Luftreaktors wurden zunächst alle Aggregate wie Gebläse, Peripheriesysteme und Messtechnik überprüft. Anschließend wurde der mit Ilmenit befüllte Luftreaktor mit Luft fluidisiert und mittels des Anfahrbrenners aufgeheizt. Während des Aufheizvorgangs wurde ersichtlich, dass die Auslegungstemperatur des Luftreaktors mit maximaler Feuerleistung des Anfahrbrenners nicht erreicht werden konnte. Abbildung 31 zeigt den Temperaturverlauf während der Inbetriebnahme des Luftreaktors. Trotz der maximalen Feuerleistung von ca. 450 kW und maximaler Luftvorwärmung konnte die Auslegungstemperatur von 1050°C nicht erreicht werden. Es war nicht möglich, mit reiner Gasfeuerung Temperaturen von über 800°C zu erreichen. Der Temperaturpeak nach ca. 9 Stunden, bei dem 800°C kurzfristig überschritten wurden, resultierte aus einer zusätzlichen Kohlefeuerung des Luftreaktors, die aber im Rahmen des Versuchsbetriebs nicht eingesetzt werden kann. Ohne zusätzliche Brennstoffleistung über die Kohlefeuerung blieb die Temperatur des Luftreaktors bei reiner Feuerung des Anfahrbrenners immer unter 800°C.

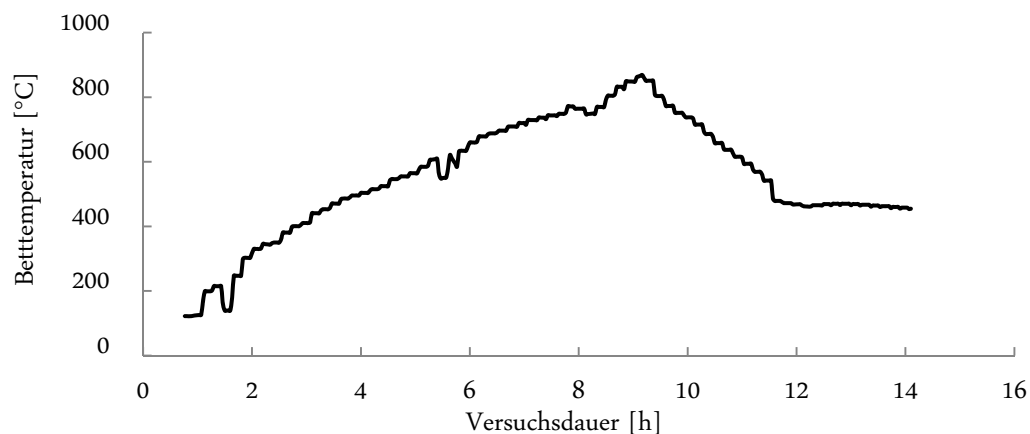


Abbildung 31: Betttemperatur des Luftreaktors während der Inbetriebnahme

Als Konsequenz der ersten Inbetriebnahme wurde eine Propanlanze entworfen, über die zusätzlich Propan in den Reaktor eingedüst werden kann. Die Heizleistung der Propanlanze beträgt ebenso ca.

450 kW, womit die Auslegungstemperatur durch eine kombinierte Feuerung mit Anfahrbrenner und Propananlage sicher erreicht werden kann (vgl. Abbildung 32).

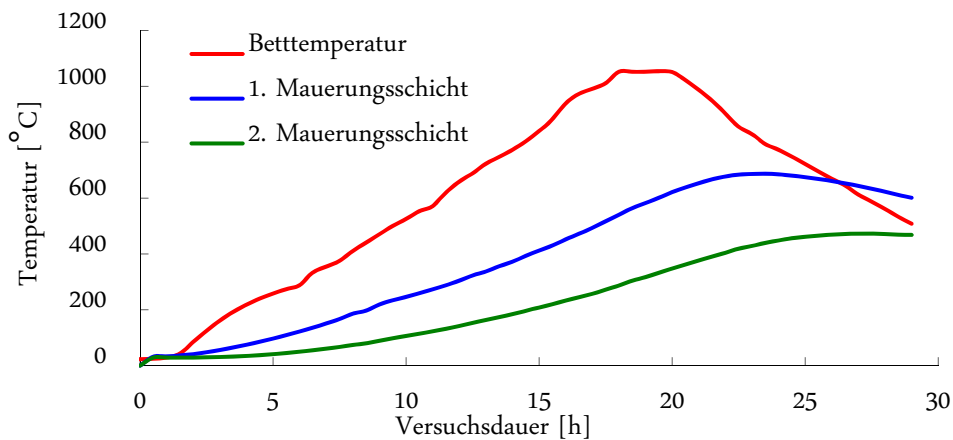


Abbildung 32: Temperaturverlauf während des zweiten Inbetriebnahmeversuchs des Luftreaktors

Abbildung 32 zeigt den Temperaturverlauf des Luftreaktors während der Inbetriebnahme mit Anfahrbrenner und Propananlage. Während dieses Versuchs konnte die Auslegungstemperatur von 1050°C problemlos erreicht und gehalten werden. Im Diagramm ist zu sehen, dass die Auslegungstemperatur erst nach ca. 20 Stunden erreicht werden konnte. Weiterhin zeigt sich, dass der Aufheizvorgang des Reaktors auch nach 24 Stunden noch nicht abgeschlossen war, da die Mauerungstemperaturen noch keinen stationären Wert erreicht hatten.

6.2 Inbetriebnahme Brennstoffreaktor

Nach Abschluss der kalten Inbetriebnahme – inklusive der Inbetriebnahme von Peripherie und Messtechnik – konnte der Reaktor das erste Mal aufgeheizt werden. Um sicherzustellen, dass die avisierten hohen Temperaturen auch ohne Kohlefeuerung erreicht werden können, wurde der Reaktor ebenso mit einer Propananlage ausgerüstet um die Heizleistung entsprechend zu erhöhen. Dadurch konnte die gewünschte Temperatur von ca. 1000°C ohne zusätzliche Kohlefeuerung problemlos erreicht werden. Im Rahmen der Inbetriebnahme wurde jedoch ein unerwartetes Problem identifiziert. Während des Versuchs konnte ein signifikanter Verlust an Bettmaterial über den Zyklon des Brennstoffreaktors beobachtet werden. Abbildung 33 zeigt den Verlust an Bettmaterial während der gesamten Versuchsdauer. Obwohl die Versuchsbedingungen im Laufe des 55 Stunden langen Versuchs ständig geändert wurden, war es nicht möglich, den Materialverlust über den Zyklon zu stoppen. Der Materialverlust konnte über die Änderungen der Versuchsbedingungen zwar beeinflusst, aber nicht verhindert werden.

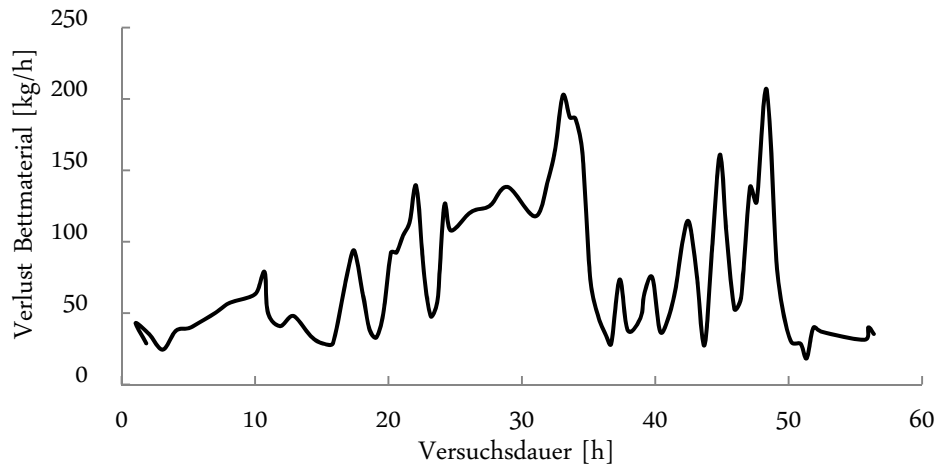


Abbildung 33: Verlust an Bettmaterial während der Inbetriebnahme des Brennstoffreaktors

Eine weitere Auffälligkeit war, dass das Loop Seal unterhalb des Brennstoffs während des Versuchs nicht kontinuierlich gefüllt war. Anhand der Druckverhältnisse in Reaktor und Loop Seal konnte zweifelsfrei festgestellt werden, dass das Loop Seal teilweise ungefüllt war und somit kein Druckabschluss zwischen Reaktor und Zyklon hergestellt war. Die Ursache für die auftretenden Verluste wurde in nachfolgenden Tests untersucht.

6.3 Überprüfung des Brennstoffreaktorzyklons

Die Ergebnisse der Inbetriebnahme des Brennstoffreaktors legten nahe, dass der Verlust an Bettmaterial entweder Resultat eines ungenügend abscheidenden Zyklons oder eines falsch dimensionierten Loop Seals war. Aus diesem Grund wurde zunächst der Abscheidegrad des Zyklons untersucht. Hierzu wurden bei Temperaturen von ca. 200°C vier Batchversuche mit Ilmenit im Brennstoffreaktor durchgeführt. Die Konfiguration des Brennstoffreaktors während der Batchversuche ist in Abbildung 34 zu sehen.

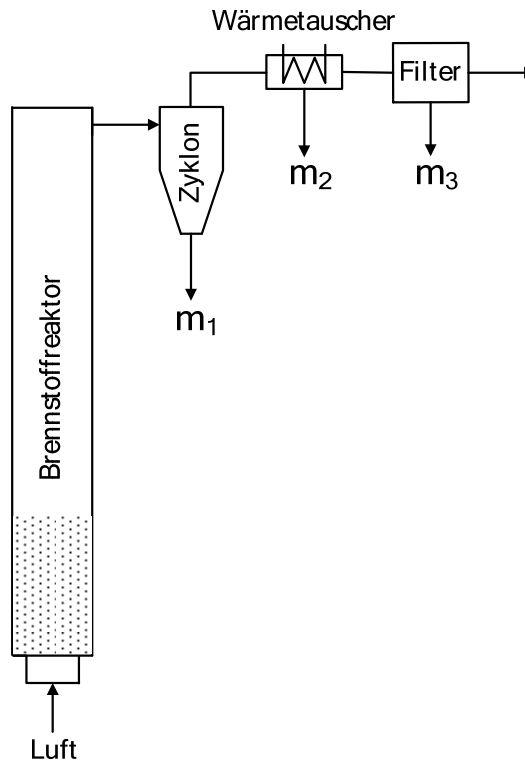


Abbildung 34: Konfiguration des Brennstoffreaktors während der Überprüfung des Zyklons

Der Brennstoffreaktor wurde mit Ilmenit befüllt und dann mit der gewünschten Leerrohrgeschwindigkeit fluidisiert. Wie in Abbildung 34 angedeutet ist, wurde der Reaktor so lange fluidisiert bis dieser fast vollständig entleert war. Die ausgetragenen Partikel wurden entweder im Zyklon abgeschieden oder verließen den Zyklon über das Tauchrohr und konnte aus Filter oder Wärmetauscher abgezogen werden. Aus den verwogenen Massen konnte der Abscheidegrad nach folgender Gleichung rechnerisch ermittelt werden.

$$\eta = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (33)$$

Die Rückföhrleitung zum Reaktor war während der Versuche blockiert, so dass keine Partikel zurück in den Reaktor gefördert werden konnten. Mögliche Masseverluste durch die unvollständige Abscheidung des Filters wurden vernachlässigt Die Ergebnisse der Batchversuche sind in Abbildung 35 dargestellt.

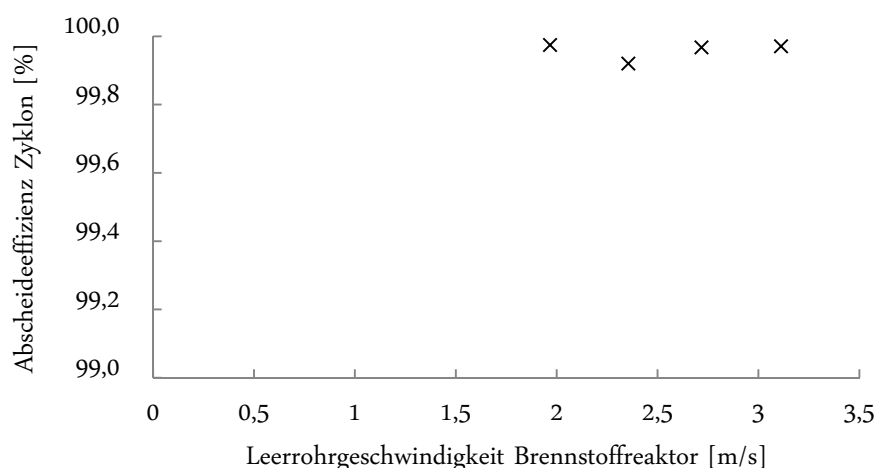


Abbildung 35: Abscheideeffizienz des Brennstoffreaktorzyklons bei variabler Leerrohrgeschwindigkeit

Die Versuche zeigen deutlich, dass die Abscheideeffizienz des Zyklons – unabhängig von der Leerrohrgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor – stets über 99,9 % liegt. Daraus lässt sich ableiten, dass der Verlust an Bettinventar nicht durch einen ungenügenden Abscheidegrad des Zyklons verursacht wurde. In weiteren Versuchen wurde der Zyklon absichtlich von unten fehlangeströmt und der Einfluss auf den Abscheidegrad untersucht. Diese Versuche zeigten – wie zu erwarten – eine Reduktion der Abscheideeffizienz mit steigender Geschwindigkeit der Fehlanströmung. Da der Zyklon eine sehr hohe Abscheideeffizienz besitzt, liegt also die Vermutung nahe, dass der Verlust an Bettmaterial durch ein suboptimales Loop Seal Design und die damit verbundene Fehlanströmung des Zyklons verursacht wurde.

Das Loop Seal wurde in mehreren Versuchsreihen überprüft und schließlich – wie in Abbildung 36 dargestellt – durch den Einbau eines hochwarmfesten Rohres modifiziert.

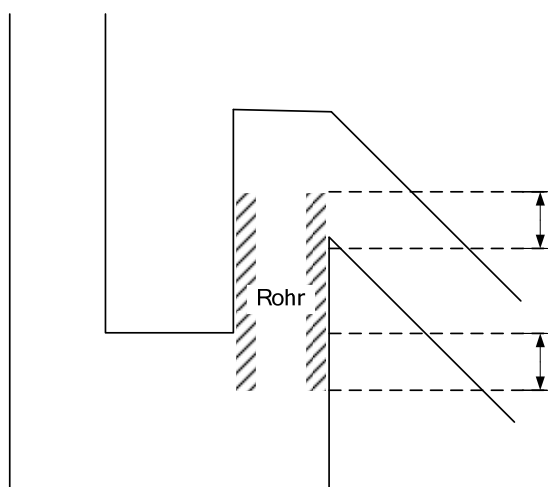


Abbildung 36: Schematischer Aufbau des modifizierten Loop Seals nach Abschluss der Inbetriebnahme

Durch das eingebaute Rohr werden zwei geometrische Eigenschaften des Loop Seals verändert. Erstens wird die Wehrhöhe im Loop Seal deutlich erhöht. Dadurch kann im Loop Seal eine deutlich größere Feststoffsäule aufgebaut werden, wodurch der Druckabschluss zwischen Reaktor und Zyklon besser gewährleistet werden kann. Zweitens wird durch den Einbau des Rohrs der Durchmesser des Risers reduziert. Der Einfluss des geringeren Durchmessers auf das Regelverhalten des Loop Seals ist allerdings unklar.

Nach Abschluss der Inbetriebnahme war es möglich, den Brennstoffreaktor ohne signifikanten Verlust an Bettmaterial zu betreiben, so lange der Druckabschluss zwischen Reaktor und Zyklon gewährleistet und das Loop Seal mit ausreichend Feststoff gefüllt war.

6.4 Inbetriebnahme der Kopplung

Im Rahmen der gekoppelten Inbetriebnahme wurde zunächst die Kennlinie der Förderschnecke mit kaltem Ilmenit aufgenommen. In dieser Versuchsreihe wurde wiederholt Material in den Luftreaktor gefüllt und mittels der Förderschnecke in den Brennstoffreaktor transportiert. Der Brennstoffreaktor war während dieser Versuchsreihe geöffnet, wodurch das geförderte Material unter dem Reaktor aufgefangen und verwogen werden konnte. Abbildung 37 zeigt die gemessenen Datenpunkte sowie die interpolierte Kennlinie der Förderschnecke. Durch die Linearität der Kennlinie kann der zirkulierende Massenstrom zwischen beiden Reaktoren sehr genau eingestellt werden.

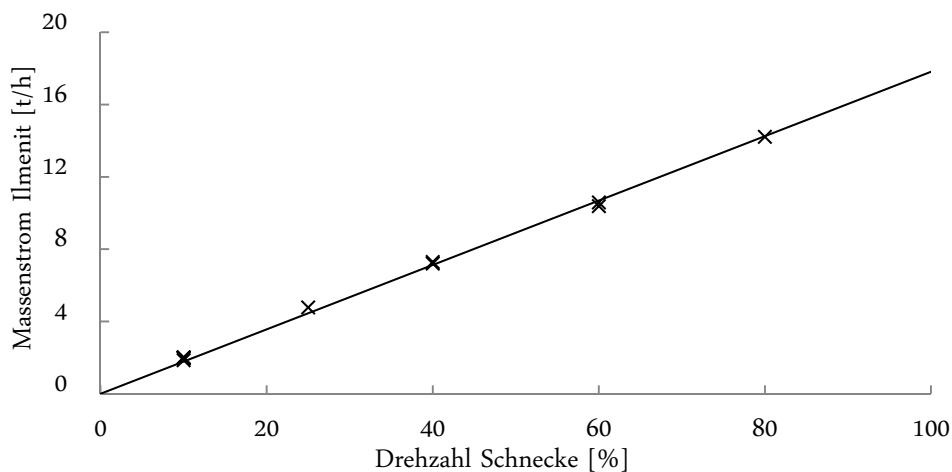


Abbildung 37: Kennlinie der Förderschnecke für kaltes Ilmenit

Im zweiten Teil der Inbetriebnahme der Kopplung wurde der Transport von Material vom Brennstoffreaktor in den Luftreaktor über das Carbon Stripper Loop Seal überprüft. Dafür wurde der Brennstoffreaktor mit Material gefüllt, welches über die Fluidisierung des Brennstoffreaktors und des Loop Seals in den Luftreaktor transportiert wurde. Abbildung 38 zeigt die Drücke der beiden Reaktoren während des Versuchs.

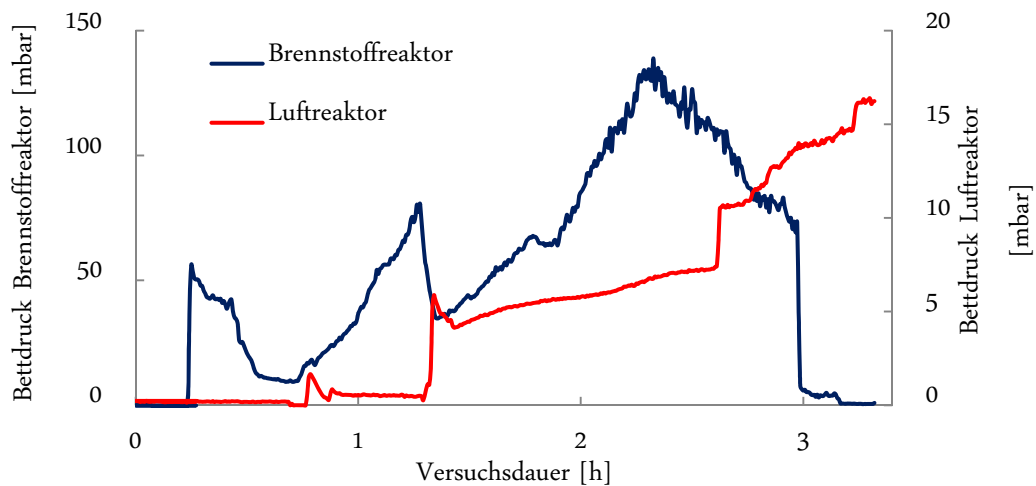


Abbildung 38: Druckverlauf der während der gekoppelten Inbetriebnahme der 1 MW Versuchsanlage

Im Diagramm ist zu erkennen, dass der Brennstoffreaktor zunächst auf ca. 50 mbar aufgefüllt und das Material dann zum Luftreaktor transportiert wurde. Der Druck im Luftreaktor ändert sich durch diesen Materialtransport jedoch zunächst nicht. Der Grund hierfür ist ein gewisses Totvolumen unterhalb der Düsen, das erst gefüllt werden muss, bevor Material über die Druckmessung detektiert werden kann. Nach dem ersten Transportvorgang von Material in den Luftreaktor wurde der Brennstoffreaktor noch zwei weitere Male befüllt, was am wiederholten Druckanstieg im Reaktor beobachtet werden kann. Das Material wurde dann entweder diskontinuierlich oder kontinuierlich in den Luftreaktor transportiert.

Nachdem beide Wege der Kopplung in einzelnen Versuchen in Betrieb genommen wurden, wurde die Versuchsanlage gekoppelt und aufgeheizt. Der kontinuierliche Massenaustausch zwischen beiden Reaktoren konnte dabei im heißen Zustand erfolgreich etabliert werden.

6.5 Inbetriebnahme der Nachoxidation

Die Nachoxidation wurde im Rahmen einer Versuchsreihe im August 2012 erfolgreich in Betrieb genommen [106]. Gegen Ende des eigentlichen Versuchs wurden O_2 -Eindüsung und Wasserkühlung der Nachoxidation gestartet. Abbildung 39 zeigt die Gaskonzentrationen an CO vor und nach der Nachoxidation sowie den Massenstrom an Sauerstoff, der in die Nachoxidation eingedüst wurde.

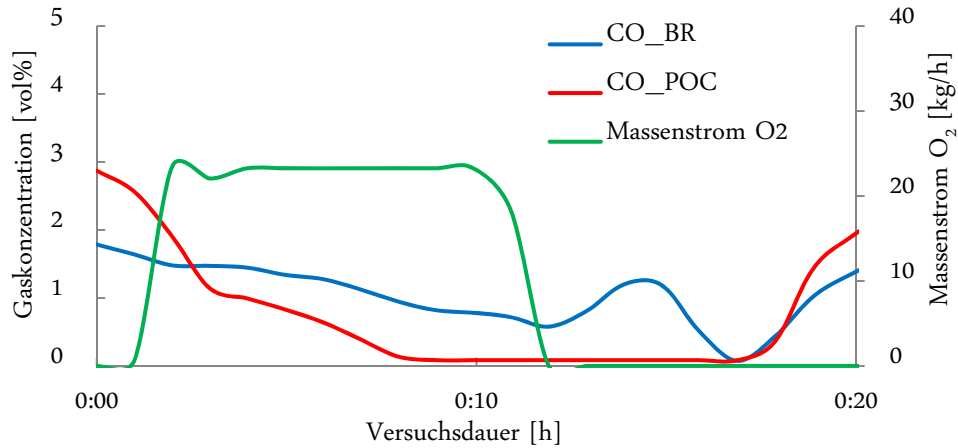


Abbildung 39: Gaskonzentrationen und O₂-Eindüsung während der Inbetriebnahme der Nachoxidation

Vor Beginn der O₂-Eindüsung war die CO-Konzentration nach der Nachoxidation ohne O₂-Eindüsung etwas höher als die CO-Konzentration unmittelbar nach dem Reaktor. Der Grund hierfür lag wahrscheinlich darin, dass unverbrannter Koks aus dem Reaktor ausgetragen und im Abgaskanal mit H₂O oder CO₂ aus dem Abgas weiter vergast wurde. Unmittelbar nach dem Start der O₂-Eindüsung begann die CO-Konzentration nach der Nachoxidation zu sinken und lag nach etwa fünf Minuten nur noch bei knapp über 0 %. Zehn Minuten nach dem Start der O₂-Eindüsung wurde diese wieder gestoppt und die CO-Konzentration nach der Nachoxidation stieg wieder über den Wert der CO-Konzentration nach dem Brennstoffreaktor.

Die Inbetriebnahme der Nachoxidation war demnach erfolgreich und kann im Rahmen der Versuche eingesetzt werden um im Abgas vorhandene Schadstoffe zu verbrennen anstatt diese zu emittieren. Im Rahmen der Inbetriebnahme wurde die Nachoxidation zunächst mit einem hohen stöchiometrischen Luftverhältnis von bis zu 3,5 betrieben. Dieser hohe Sauerstoffüberschuss wurde gewählt um die unverbrannten Komponenten während der Inbetriebnahme sicher umzusetzen. Im Rahmen der folgenden Versuche kann dieser Wert jedoch optimiert werden.

7 Versuche in der 1 MW Chemical Looping Anlage

Nach Abschluss der Inbetriebnahme wurden mehrere Versuchskampagnen an der 1 MW Versuchsanlage durchgeführt. In der ersten Versuchsreihe wurde der Brennstoffreaktor mit einem Gemisch aus Luft und Dampf fluidisiert und in der zweiten Versuchsreihe mit einem Gemisch aus Luft, Dampf und CO₂. In einem weiteren Versuchspunkt wurde der Brennstoffreaktor ausschließlich mit Dampf fluidisiert. Insgesamt wurde die Versuchsanlage für mehrere hundert Stunden betrieben.

7.1 Versuchsdurchführung

Im Rahmen der Chemical Looping Tests wurden mehrere Versuchsreihen mit unterschiedlicher Fluidisierung des Brennstoffreaktors durchgeführt. Alle Versuche werden aufgrund der hohen Temperaturen in den Reaktoren und den damit verbundenen langen Aufheiz- und Abkühlzeiten im 3-Schichtbetrieb durchgeführt. Jeder Versuchszeitraum geht aus diesem Grund über mehrere Tage oder Wochen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden nur einzelne, mehrstündige Versuchspunkte aus den jeweiligen Versuchsreihen detailliert vorgestellt. Diese Punkte sind exemplarisch für die während der Versuchsreihe erzielten Ergebnisse. Daran anschließend werden einige Ergebnisse für wichtige Kenngrößen vorgestellt. Tabelle 11 zeigt eine Übersicht der in dieser Arbeit detailliert vorgestellten Versuche mit den zur Fluidisierung verwendeten Medien.

Tabelle 11: Fluidisierungsmedien von Reaktoren und Carbon Stripper in der ersten Versuchsreihe

Versuchszeitraum	Brennstoffreaktor	Luftreaktor	Carbon Stripper
04.06.12	Luft + Dampf	Luft	Stickstoff
04.12.12	Dampf	Luft	Dampf
18.12.12	Luft + Dampf + CO ₂	Luft	Dampf

Alle Versuchspunkte wurden mit „Calenturitas“, einer typischen kolumbianischen Importkohle durchgeführt (vgl. Kapitel 5.1), welche sich durch einen hohen Anteil an Flüchtigen und einen geringen Schwefelanteil auszeichnet. Die Kohle wurde in der in Kapitel 5.7.1 beschriebenen Prallsichtermühle gemahlen und dem Brennstoffreaktor zugeführt. Die Kohlezusammensetzung ist Tabelle 5 (vgl. Kapitel 5.1) zu entnehmen.

Das verwendete Ilmenit wurde von der norwegischen Firma Titania A/S bezogen und wies als Resultat des bergmännischen Abbaus einen sehr hohen Feuchtegehalt auf. Vor Beginn der Versuche wurde es daher in den Luftreaktor eingefüllt und mit vorgewärmter Luft bei einer Temperatur von etwa 150°C ca. 60 Minuten lang getrocknet. Die chemische Zusammensetzung des Ilmenits ist in Tabelle 21 (Anhang) zu sehen, die Partikelgrößenverteilung von Ilmenit (nach der Trocknung) und gemahlener Kohle ist in Abbildung 40 dargestellt.

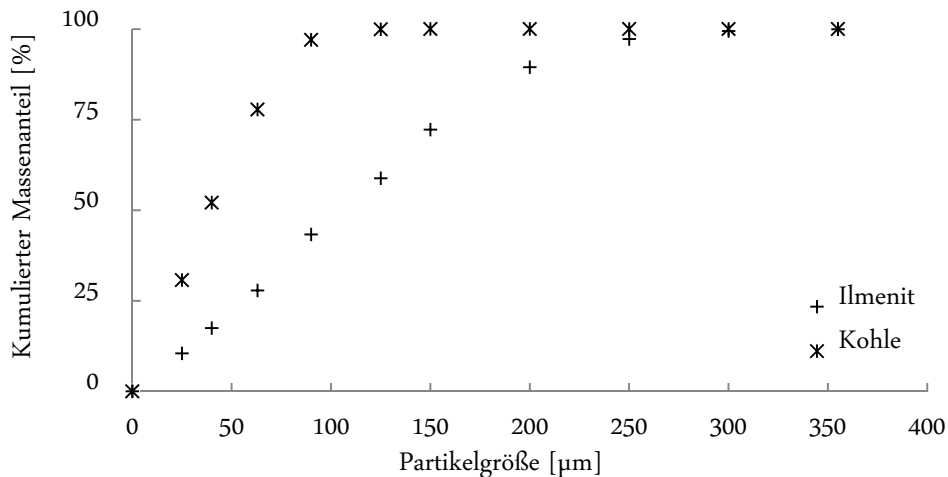


Abbildung 40: Kumulierte Partikelgrößenverteilung von gemahlener Kohle und getrocknetem Ilmenit

Die mittlere Partikelgröße des Ilmenits ist deutlich größer als die der Kohle. Dadurch sollten die Partikel im Carbon Stripper leicht zu trennen sein.

Die Versuchsanlage wird in der Regel vor Beginn der Versuche und während des Aufheizprozesses mit Ilmenit befüllt. Nach dem Aufheizvorgang, welcher im folgenden Kapitel beschrieben wird, werden die entsprechenden Versuchsparameter eingestellt und die verschiedenen Versuchspunkte untersucht. Da sich ein Teil des Materials im Laufe der Versuche durch thermische und mechanische Beanspruchung zerreibt, muss während der Versuche frisches Ilmenit in die Reaktoren nachgefüllt werden um das Bettinventar konstant zu halten. Je nach Versuchspunkt wird das Ilmenit entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich in die Reaktoren dosiert.

Wie in Kapitel 5.5 beschrieben, kann die Effizienz des LE- Zyklons durch verschiedene aktive Maßnahmen beeinflusst werden, welche während der Versuche überwiegend im Einsatz waren.

7.2 Aufheizprozess

Während des Aufheizvorgangs werden sowohl die beiden Reaktoren als auch der Carbon Stripper und die Loop Seals mit Luft fluidisiert. Die Primärluft des Luftreaktors und des Brennstoffreaktors wird mit Strahlungsheizflächen, die um die Luftleitungen angeordnet sind, auf etwa 350°C vorgewärmt. Die Versuchsanlage ist zu Beginn des Aufheizvorgangs entkoppelt, es findet also kein Massenaustausch zwischen beiden Reaktoren statt. Die Kopplung von Luftreaktor zu Brennstoffreaktor erfolgt, wie beschrieben, entweder über die Schnecke oder das L-Valve, welche zu diesem Zeitpunkt noch außer Betrieb sind. Die Kopplung von Brennstoffreaktor und Luftreaktor erfolgt über das Loop Seal 4.5, welches zu diesem Zeitpunkt ebenfalls außer Betrieb, also nicht fluidisiert ist. Sobald die Temperatur im Reaktor und den angeschlossenen Loop Seals 100°C überschreitet, kann der jeweilige Anfahrbrüner der Reaktoren gezündet werden. Ab einer

Temperatur von 200°C – 300°C beginnt der Partikelaustrag aus den Reaktoren und die Versuchsanlage wird durch Starten von Schnecke oder L-Valve und Loop Seal 4.5 gekoppelt. Ab einer Temperatur von ca. 600°C kann zusätzliches Propan über die Propananlagen in die Reaktoren eingeleitet werden. Wenn die Temperatur im Brennstoffreaktor auf über 700 °C gestiegen ist, wird die Propanfeuerung durch Kohle substituiert und der Reaktor mit Kohle geheizt. Da die zum Aufheizen benötigte Kohle einen hohen spezifischen Sauerstoffbedarf hat, ist es während des Aufheizvorgangs nötig, die Primärluft des Brennstoffreaktors mit Sauerstoff anzureichern. Die Anlage wird nun so lange mit Kohle und Propan geheizt, bis die Betriebstemperatur in den Reaktoren erreicht und die Anlage vollständig durchgewärmt ist. Die Fluidisierung des Carbon Strippers kann auf Dampf umgestellt werden, sobald die Temperatur in der Wirbelschicht 150°C überschreitet. Wenn die Betriebstemperatur erreicht ist, kann die Versuchsanlage entsprechend der gewünschten Versuchsparameter eingestellt werden.

Bevor der Versuchsbetrieb beginnen kann, muss die Fluidisierung der Loop Seals im Brennstoffreaktor auf Stickstoff umgestellt werden um keinen zusätzlichen Sauerstoff in den Reaktor zu bringen. Auch die Fluidisierung der Förderschnecke oder des L-Valves wird auf Stickstoff umgestellt. Der Anfahrbrüner des Brennstoffreaktors muss, wenn er nicht betrieben wird, mit Luft bzw. Stickstoff gekühlt werden um thermische Schäden zu vermeiden.

7.3 Wichtige Kenngrößen der Versuchsauswertung

Um die erzielten Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, werden nachfolgend wichtige Kenngrößen definiert.

Eine typische Kenngröße zum Beurteilen von Vergasungsprozessen ist das stöchiometrische Luftverhältnis λ . Es ist charakterisiert durch das Verhältnis des im Prozess vorhandenen Sauerstoffs zu dem für eine vollständige Verbrennung benötigten Sauerstoff. Im vorliegenden Fall bezieht sich das stöchiometrische Luftverhältnis λ auf die Menge Sauerstoff, die zur Verbrennung aller in die Reaktoren eingebrachten Brennstoffe benötigt wird. Bei den meisten Versuchen wurde im Brennstoffreaktor ausschließlich Kohle verbrannt, bei einigen wenigen Versuchen wurde jedoch zusätzlich der Anfahrbrüner betrieben. Durch eine stöchiometrische Verbrennung von Propan im Anfahrbrüner kann während der Versuche weiterhin erreicht werden, dass zusätzliche Wärme in den Reaktor eingebracht wird, ohne dass molekularer Sauerstoff in den Reaktor gelangt.

$$\lambda = \frac{\dot{m}_{\text{O}_2, \text{Ein}}}{\dot{m}_{\text{O}_2, \text{min, Propan}} + \dot{m}_{\text{O}_2, \text{min, Kohle}}} \quad (34)$$

$\dot{m}_{\text{O}_2, \text{Ein}}$ ist dabei die Summe des molekularen Sauerstoffs, der durch Primärluft und Anfahrbrüner in den Reaktor eingeleitet wird. Bei denjenigen Versuchen, bei denen zusätzlich Propan im

Brennstoffreaktor verbrannt wurde, wird in dem jeweiligen Kapitel explizit darauf hingewiesen. In allen anderen Versuchen wurde der Brennstoffreaktor ausschließlich mit Kohle gefeuert.

Eine der Hauptverlustquellen beim Chemical Looping entsteht durch die unvollständige Umsetzung des Koks im Brennstoffreaktor. Dadurch entstehen unverbrannte Gase wie CO, H₂ oder CH₄, die in einer Nachoxidationsstufe vollständig umgesetzt werden müssen. Diese Umsetzung geschieht durch die Zugabe molekularen Sauerstoffs, welcher mittels kryogener Luftzerlegung hergestellt werden muss. Eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung der Güte des Prozesses ist daher der Sauerstoffbedarf der Nachoxidationsstufe. Diese Kenngröße wurde von Forschern der Universität „Chalmers“ aus Göteborg folgendermaßen definiert (zum Beispiel [97]).

$$\Omega_{OD} = \frac{0,5x_{CO,BR} + 0,5x_{H_2,BR} + 2x_{CH_4,BR} + 1,5x_{H_2S,BR}}{\Phi_0 (x_{CO_2,BR} + x_{CO,BR} + x_{CH_4,BR})} \quad (35)$$

Die Kenngröße vergleicht nach dem Brennstoffreaktor den Sauerstoffbedarf um die Komponenten CO, H₂, H₂S und CH₄ vollständig zu oxidieren, mit dem theoretischen Sauerstoffbedarf aller C-haltigen Gase. Dabei werden sowohl die Komponenten CO und CH₄ berücksichtigt, die noch nicht vollständig oxidiert sind, als auch das gemessene CO₂. Bei der Berechnung des Sauerstoffbedarfs in den vorgestellten Experimenten wurde dieser Term leicht abgeändert verwendet. Erstens wurde der Einfluss des Schwefelwasserstoffs vernachlässigt, da die Komponenten mit der vorhandenen Abgasanalytik nicht detektiert werden konnten. Da die Kohle einen sehr geringen Schwefelgehalt hat, ändert diese Vereinfachung den Sauerstoffbedarf aber nur sehr unwesentlich.

Zweitens konnte die im Abgas gemessene Konzentration an CO₂ nicht für die Berechnung verwendet werden, da der Brennstoffreaktor zum Teil mit einer Mischung aus Dampf und CO₂ fluidisiert wurde. Dadurch ist die CO₂-Konzentration am Austritt des Brennstoffreaktors höher, als dies durch den reinen Vergasungsprozess der Fall wäre. Daher wird ein korrigierter Sauerstoffbedarf Ω_{OD}^* eingeführt. Dieser ist wie folgt definiert:

$$\Omega_{OD}^* = \frac{0.5x_{CO,FR} + 0.5x_{H_2,FR} + 2x_{CH_4,FR}}{\Phi_0 (x_{CO_2}^* + x_{CO,FR} + x_{CH_4,FR})} \quad (36)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen Ω_{OD} und Ω_{OD}^* besteht in dem Term $x_{CO_2}^*$. In diesem Term wird im Rahmen der Bilanzierung des Brennstoffreaktors das zur Fluidisierung verwendete CO₂ von der gemessenen Abgaskonzentration subtrahiert.

$$x_{CO_2}^* = \frac{\dot{V}_{CO_2,Aus} - \dot{V}_{CO_2,Ein}}{\dot{V}_{RG,trocken}} \quad (37)$$

Dadurch wird beim korrigierten Sauerstoffbedarf Ω_{OD}^* nur dasjenige CO₂ berücksichtigt, das tatsächlich durch die Umsetzung des Brennstoffs entstanden ist.

Eine weitere Verlustquelle beim Chemical Looping entsteht durch Verlust an Koks aus dem Brennstoffreaktor. Sobald die Kokspartikel kleiner als das Grenzkorn des Zyklons sind, können diese vom Zyklon nicht mehr abgeschieden werden und werden aus dem Reaktorsystem ausgetragen. Durch die unvollständige Umsetzung des Brennstoffs wird die Effizienz des Verfahrens gemindert. Daher kann die Prozessgüte mit Hilfe des Kohlenstoffumsatzes beurteilt werden. Dieser errechnet sich aus einer Bilanzierung des im Brennstoff vorhandenen Kohlenstoffs und wird wie folgt definiert:

$$x_C = \frac{\dot{m}_{C/CO_2,Aus} + \dot{m}_{C/CO,Aus} + \dot{m}_{C/CH_4,Aus}}{\dot{m}_{C,Kohle,Ein} + \dot{m}_{C,Propan,Ein}} \quad (38)$$

Der Term $\dot{m}_{C/i,Aus}$ beschreibt dabei den gravimetrischen Anteil an Kohlenstoff im Stoffstrom der Komponente i .

Auf ähnliche Weise berechnet sich der umgesetzte Sauerstoff x_O . Diese Kennzahl setzt den verbrauchten Sauerstoff mit dem durch die Fluidisierungsluft eingebrachten Sauerstoff ins Verhältnis. Dadurch kann beurteilt werden, welcher Anteil des verbrauchten Sauerstoffs durch den Sauerstoffträger transportiert wurde. Wenn die Kennzahl größer als eins ist, muss Sauerstoff über den Sauerstoffträger transportiert worden sein, da nicht genügend Sauerstoff durch die Luft eingebracht wurde.

$$x_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2/CO_2,Aus}^* + \dot{m}_{O_2/CO,Aus} + \dot{m}_{O_2/H_2O,Aus}^*}{\dot{m}_{O_2,Ein}} \quad (39)$$

Der Term $\dot{m}_{O_2/i,Aus}$ bezeichnet hierbei den gravimetrischen Anteil an Sauerstoff, der den Brennstoffreaktor im Stoffstrom der Komponente i verlässt. Der umgesetzte Sauerstoff wird dabei ausschließlich auf den gasförmig zugeführten Sauerstoff bezogen. Da unklar ist, welcher Anteil des in der Kohle gebundenen Sauerstoffs umgesetzt wird, wird dieser in der Berechnung vernachlässigt.

Analog zum Kohlenstoffumsatz werden bei dieser Kennzahl in den Termen $\dot{m}_{O_2/CO_2,Aus}^*$ und $\dot{m}_{O_2/H_2O,Aus}^*$ nur die Anteile an H_2O und CO_2 berücksichtigt, die durch Umsetzung von Brennstoff generiert wurden. Die durch die Fluidisierung eingebrachten Anteile an CO_2 und H_2O wurden genauso wenig berücksichtigt wie der elementare Wasserstoff, der im Abgas gemessen wurde.

7.4 Druck- und Temperaturprofile der Versuchsanlage

Obwohl die meisten Versuchspunkte bei leicht unterschiedlichen Temperaturen und Bettdrücken durchgeführt wurden, sind die Druck- und Temperaturprofile bei allen Versuchen prinzipiell gleich. Abbildung 41 zeigt ein exemplarisches Druck- und Temperaturprofil des Luftreaktors; Abbildung 42 zeigt ein exemplarisches Druck- und Temperaturprofil des Brennstoffreaktors.

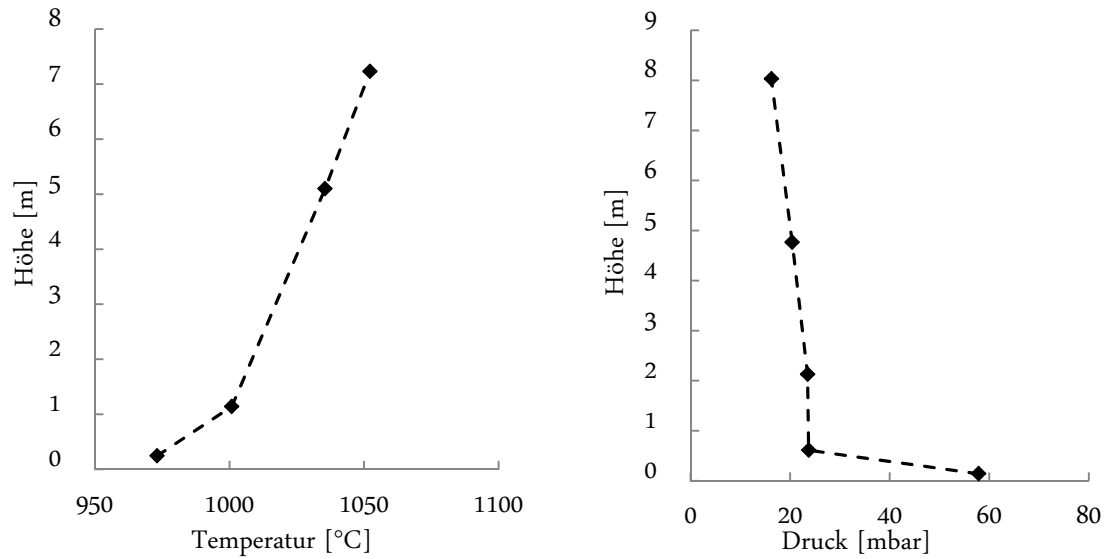


Abbildung 41: Exemplarisches Temperatur- und Druckprofil des Luftreaktors

Die Temperatur im Luftreaktor lag für diesen Versuchspunkt zwischen 970°C und 1050°C. Es zeigt sich allerdings, dass die Temperatur im Luftreaktor über die Höhe nicht konstant ist. Der Grund hierfür ist der kältere Feststoff, der vom Carbon Stripper in den Luftreaktor transportiert wird. Dieser Feststoff wird mit dem Bett des Luftreaktors vermischt und reduziert daher die Temperatur im unteren Teil des Reaktors. Das Material wird beim Transport durch den Reaktor aufgewärmt, weshalb die Temperatur über die Höhe des Reaktors wieder ansteigt. Ein weiterer Grund für die Schieflage der Temperatur liegt in der Verbrennung von Propan im Luftreaktor. Ein Teil des Propan brennt erst im oberen Teil des Reaktors aus und erhöht daher die Temperatur in diesem Bereich.

Das Druckprofil des Luftreaktors zeigt den typischen Verlauf eines Wirbelschichtreaktors. Da der Drucknullpunkt des Luftreaktors hinter dessen Zyklon liegt, beträgt der Druck am oberen Ende des Reaktors immer noch einige Millibar, in diesem Fall ca. 16 mbar.

Das Temperaturprofil des Brennstoffreaktors (Abbildung 42) ist deutlich ausgeglichener als das des Luftreaktors.

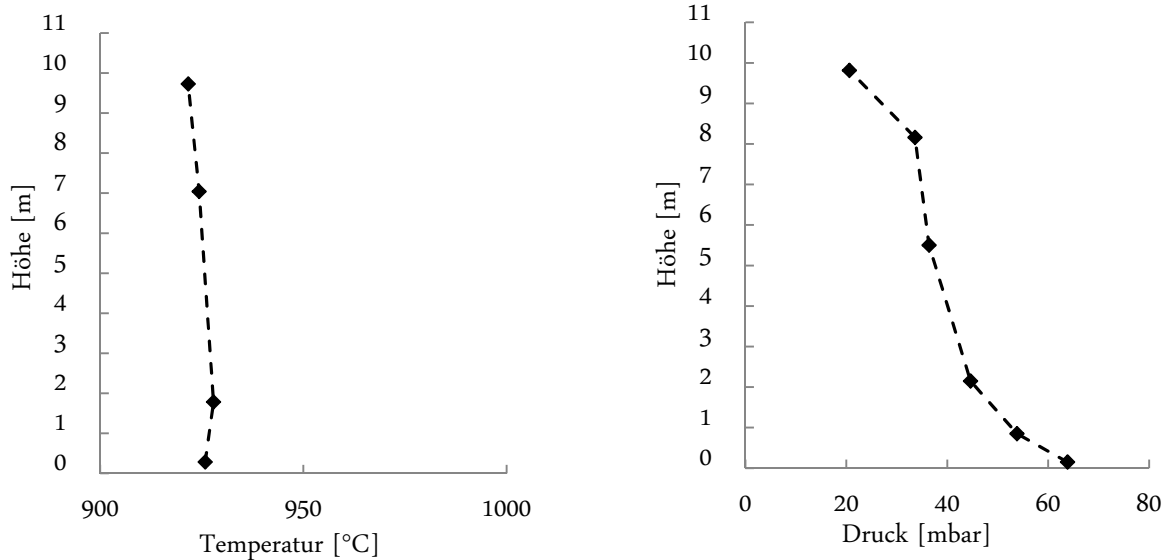


Abbildung 42: Exemplarisches Temperatur- und Druckprofil des Brennstoffreaktors

Der Grund hierfür liegt in dem Versuchspunkt, dem das Profil entnommen ist. Bei reinem Chemical Looping Betrieb, also ohne die Zugabe von Luft, wäre ein reziproker Verlauf zum Luftreaktor zu erwarten. Die Temperatur müsste im Bett höher sein als am oberen Ende des Reaktors, da das heiße Material des Luftreaktors mit dem Bettmaterial vermischt wird. Erst über die Höhe wird das Material langsam durch die endotherme Reaktion abgekühlt. Da der Reaktor im vorliegenden Punkt allerdings zum Teil mit Luft fluidisiert wurde, brennt ein Teil der Kohle im oberen Teil des Reaktors aus und gleicht die Temperatur so an.

Das Druckprofil des Brennstoffreaktors gleicht ebenso dem typischen Verlauf eines Wirbelschichtreaktors. Analog zum Luftreaktor liegt der Drucknullpunkt jedoch hinter dem zweiten Zyklon des Reaktors, weshalb der Druck am oberen Ende des Reaktors noch ca. 20 mbar beträgt.

7.5 Ergebnisse der Kohlevergasung mit Luft und Dampf

Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Versuchskampagne wurde der Brennstoffreaktor mit einer Mischung aus Luft und Dampf fluidisiert. Nach Erreichen der Betriebstemperatur wurde die Primärluft schrittweise durch Dampf substituiert. Die Ergebnisse der Versuchskampagne sollen exemplarisch an dem folgenden Versuchspunkt gezeigt werden, dessen Konfiguration in Tabelle 12 dargestellt ist.

Tabelle 12: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 04.06.12

Fluidisierung der Reaktoren	
Luftreaktor	Luft
Brennstoffreaktor	Luft + Dampf
Carbon Stripper	Dampf
Konfiguration der Versuche	
Bypass LEC	Bypass geöffnet
N ₂ -Eindüsung LEC	Außer Betrieb
Kopplung Reaktoren	Förderschnecke

Die ersten Vergasungsversuche im Brennstoffreaktor wurden mit einem Gemisch aus Luft und Dampf durchgeführt. In dieser frühen Phase der Versuche wurden die beiden Reaktoren über die Förderschnecke miteinander gekoppelt um den ausgetauschten Massenstrom einfacher kontrollieren zu können. Abbildung 43 stellt die Bedingungen während des Versuchs dar. In dem oberen Diagramm ist die Temperatur, im mittleren der Bettdruck in beiden Reaktoren dargestellt. Das untere Diagramm zeigt die wichtigsten Massenströme zum Brennstoffreaktor.

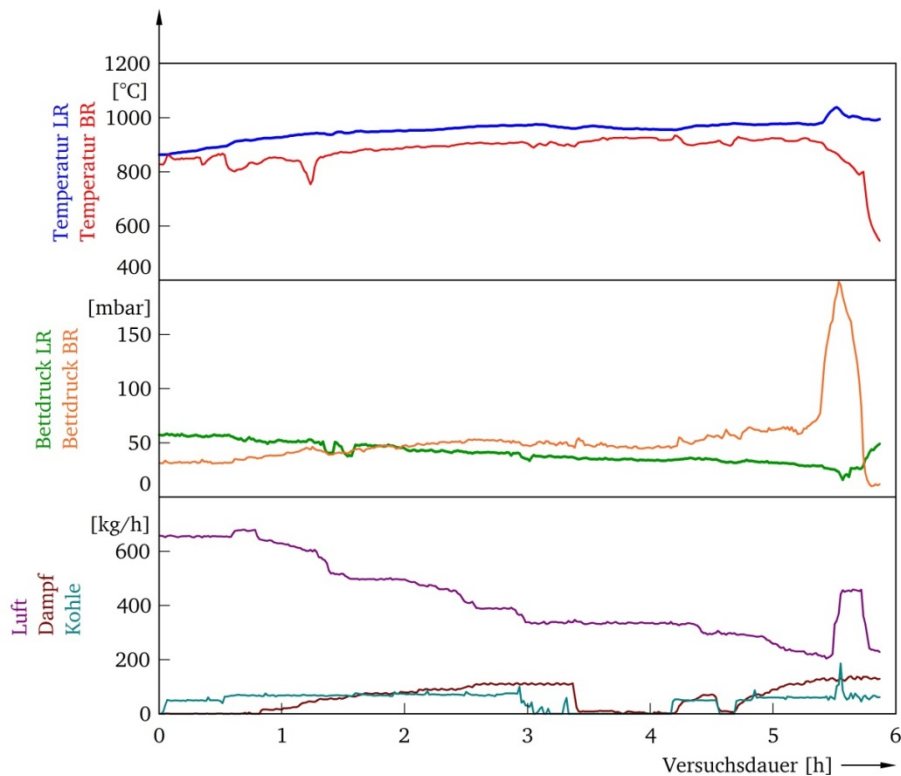


Abbildung 43: Druck und Temperatur in den Reaktoren und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12

Im oberen Diagramm ist die Temperatur in beiden Reaktoren aufgetragen. Bei Versuchsbeginn lag die Temperatur in beiden Reaktoren bei knapp unter 900°C, also relativ niedrig. Um die Temperatur während der Versuche weiter steigern zu können, wurde der Luftreaktor permanent mit dem

Anfahrbrenner und der Propanlanze geheizt. Dadurch erhöhte sich die Temperatur in den darauffolgenden fünf Stunden auf ca. 1000°C im Luftreaktor und 950°C im Brennstoffreaktor. Der Bettdruck des Luftreaktors lag zu Versuchsbeginn bei ca. 60 mbar, der des Brennstoffreaktors bei ca. 30 mbar. Um den Bettdruck des Brennstoffreaktors anzuheben, wurde die Drehzahl der Förderschnecke leicht erhöht. Dadurch wurde im Laufe des Tests mehr Ilmenit über die Schnecke gefördert als über den Rückweg der Kopplung und der Bettdruck im Brennstoffreaktor stieg an. Nach ca. fünf Stunden lag der Bettdruck im Luftreaktor noch bei ca. 30 mbar, der Bettdruck des Brennstoffreaktors war auf ca. 80 mbar angestiegen.

Aus dem untersten Diagramm wird ersichtlich, dass die Primärluft zum Brennstoffreaktor schrittweise abgesenkt und durch Dampf substituiert wurde. Innerhalb der ersten drei Stunden wurde der Luftmassenstrom auf diese Weise in etwa halbiert. Nach ca. drei Stunden musste die Kohlezufuhr zum Reaktor aufgrund einer temporären Verstopfung im Kohlesystem für kurze Zeit gestoppt werden. Während das Kohlesystem überprüft wurde, wurde der Reaktor ausschließlich mit Luft fluidisiert und der Reaktor währenddessen mit Propan auf Betriebstemperatur gehalten. Nachdem die Verstopfung im Kohlesystem gelöst war, wurde die Kohlezufuhr zum Brennstoffreaktor wieder gestartet und dieser wieder mit einem Gemisch aus Luft und Dampf fluidisiert.

Nach ca. 5,5 Stunden war ein starker Anstieg des Bettdrucks im Brennstoffreaktor bei gleichzeitigem Abfall der Temperatur zu beobachten. Der Grund für den starken Anstieg lag darin, dass die Geschwindigkeit im Reaktor aufgrund der Reduzierung der Primärluft zu gering war und die Zirkulation des Feststoffes zwischen den Reaktoren zusammenbrach. Durch die geringe Geschwindigkeit im Brennstoffreaktor wurde weniger Inventar ausgetragen, als über die Förderschnecke in den Reaktor gefördert wird. Dadurch stieg der Bettdruck im Reaktor kontinuierlich an, bis schließlich die Zirkulation zusammenbrach. Da der Brennstoffreaktor im Versuchsbetrieb nicht separat geheizt wurde, sondern die benötigte Wärme über den Feststoffmassenstrom aus dem Luftreaktor bezog, sank die Temperatur des Brennstoffreaktors nach dem Zusammenbruch der Zirkulation. Die Versuchsdaten deuten zudem darauf hin, dass beim Zusammenbruch der Zirkulation das Loop Seal unter dem Zyklon leer lief, was zu einem zusätzlichen Druckanstieg führte.

In Abbildung 44 sind die Gaskonzentrationen am Austritt des Brennstoffreaktors dargestellt.

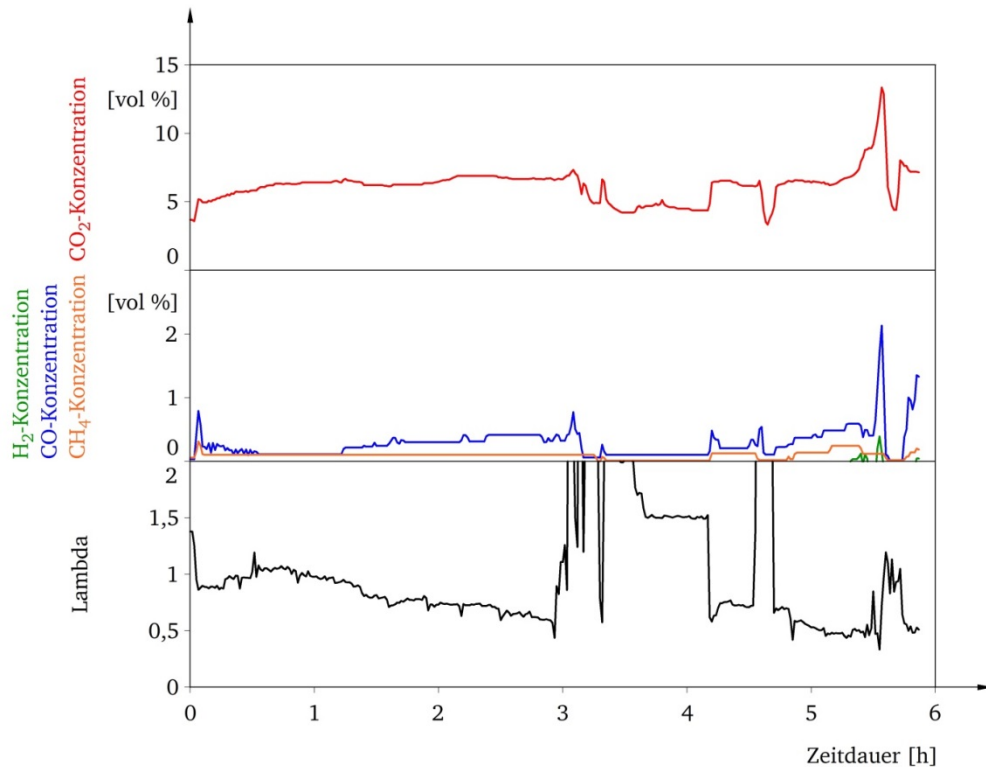


Abbildung 44: Abgaszusammensetzung und Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12

Das unterste Diagramm zeigt den stöchiometrischen Luftbedarf des Brennstoffreaktors. Während der Aufheizphase wurde dieser anfangs noch überstöchiometrisch betrieben, nach dem Start der Kohlezufuhr dann unterstöchiometrisch. In den ersten drei Stunden des Versuchs wurde die Luft langsam reduziert, das Luftverhältnis λ sank dabei auf ca. 0,5. Während der Verstopfung des Kohlesystems wurde der Reaktor überstöchiometrisch mit Propan gefeuert um die Temperatur konstant zu halten. Anschließend wurde die Primärluft weiter reduziert, wodurch das Luftverhältnis auf ca. 0,4 sank.

Im oberen Teil des Diagramms ist die Gaskonzentration nach dem Zyklon des Brennstoffreaktors aufgetragen. Da der Brennstoffreaktor mit Luft und die Loop Seals mit N_2 fluidisiert wurden, bestand das Abgas zu großen Teilen aus Stickstoff und die übrigen Abgaskonzentrationen waren niedrig. Darüber hinaus wurde die Förderschnecke mit Stickstoff fluidisiert, was den Stickstoffanteil im Abgas weiter erhöhte. Während die CO_2 -Konzentration, abgesehen von dem Zeitraum der Reparatur des Kohlesystems, relativ konstant bei 7 % lag, ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Luftverhältnis λ und der gemessenen CO-Konzentration zu sehen. Bei niedrigem λ stieg die CO-Konzentration auf über 0,5 %. Nach 5,5 Stunden ist ein Peak in den Abgaskonzentrationen von CO und CO_2 zu erkennen. Dieser Peak resultierte aus einer temporär erhöhten Kohlezufuhr in den Brennstoffreaktor (vgl. Abbildung 45). Da am Kohlesystem zu diesem Zeitpunkt keinerlei Veränderungen vorgenommen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass

die Verblockung des Kohlesystems doch nicht vollständig gelöst wurde und sich nach 5,5 Stunden eine nicht definierte Menge Kohle löste und in den Reaktor gelangte. Die gemessene CH_4 -Konzentration in den ersten fünf Stunden des Versuchs lag bei ca. 0,05%. Durch das Absenken des Luftverhältnisses auf 0,4 stieg die Konzentration anschließend auf ca. 0,2 %. Ebenso konnte während der ersten fünf Stunden kein Wasserstoff im Abgas gemessen werden. Erst durch das weitere Absenken des Luftverhältnisses auf 0,4 konnte dieser nachgewiesen werden.

Da während der ersten 5 Stunden kaum CH_4 oder H_2 im Abgas nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Kohle in den ersten 5 Stunden des Versuchs überwiegend durch den zugegebenen Luftsauerstoff vergast wurde. Wäre der feste Kohlenstoff überwiegend durch Wasserdampf vergast worden, hätte mehr Wasserstoff im Abgas gemessen werden müssen.

Abbildung 45 fasst die wichtigsten Ergebnisse der Bilanzierung des Brennstoffreaktors zusammen.

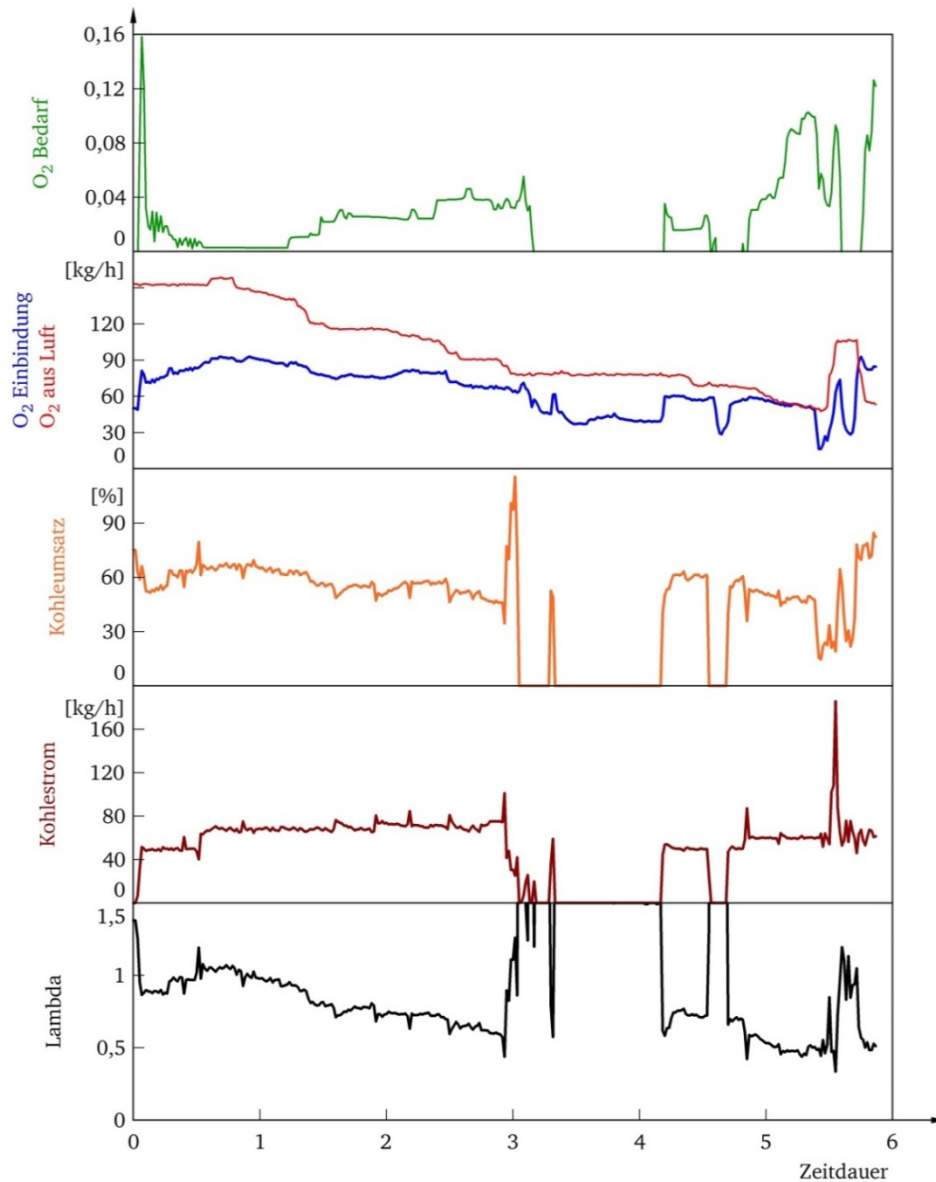


Abbildung 45: Sauerstoffbedarf, Sauerstoffbilanz, Kohleeintrag, Kohlenstoffumsatz und Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.06.12

Im obersten Diagramm ist der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation aufgetragen. Es zeigt sich, dass dieser während des Versuchs zwischen 5 – 10 % lag. Dies ist jedoch, im Hinblick auf die Sauerstoffbilanz des Brennstoffreaktors, die im zweiten Diagramm aufgetragen ist, nicht verwunderlich. Wie aus den Messergebnissen hervor geht, lag der durch die Fluidisierung eingebrachte Luftsauerstoff zu jeder Zeit über dem verbrauchten Sauerstoff. Es wäre also theoretisch möglich gewesen, die umgesetzte Kohle ausschließlich mit Luftsauerstoff zu oxidieren. Im dritten Diagramm ist der umgesetzte Kohlenstoff, im vierten der Kohlestrom zum Brennstoffreaktor zu sehen. Aus diesen Diagrammen geht hervor, dass nur ca. 40 – 60 % des in der Kohle gebundenen

Kohlestoffes umgesetzt werden konnte. Der restliche Kohlenstoff wurde entweder aus der Wirbelschicht ausgetragen oder im Luftreaktor verbrannt.

Abbildung 46 zeigt die Bilanzierung des Luftreaktors. Im oberen Diagramm ist die O_2 -Bilanz, im unteren die CO_2 -Bilanz zu sehen. Bei den berechneten Kurven für O_2 und CO_2 handelt es sich um die Ergebnisse der Massenbilanzierung des Reaktors anhand der Eingangsströme. Die gemessenen Kurven stellen die Ergebnisse der Abgaszusammensetzung und des gemessenen Abgasvolumenstroms dar.

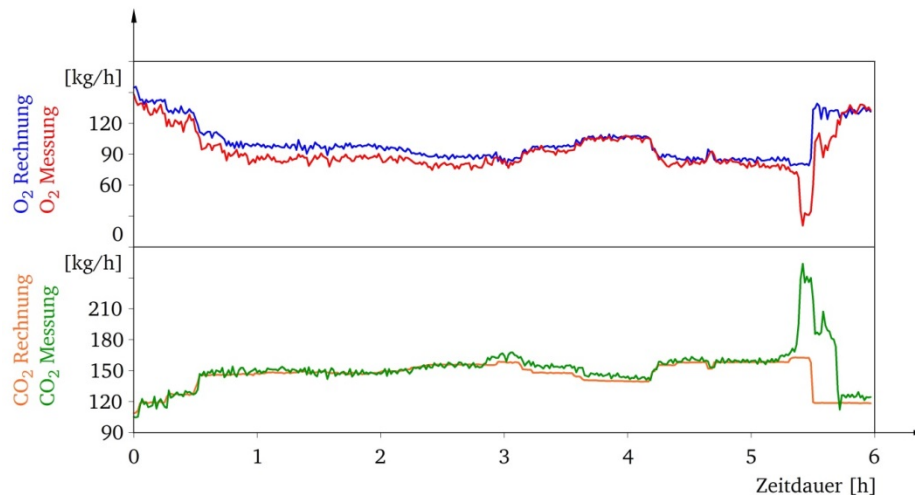


Abbildung 46: Bilanzierung von Sauerstoff und Kohlendioxid im Luftreaktor am Versuchspunkt 04.06.12

Bei einem Vergleich der gemessenen und errechneten O_2 -Bilanz fällt auf, dass die gemessene O_2 -Konzentration im unterstöchiometrischen Betrieb des Brennstoffreaktors immer unterhalb der theoretisch errechneten Konzentration lag. Dafür kann es zwei verschiedene Gründe geben. Einerseits könnten die Messergebnisse fehlerbehaftet sein, andererseits könnte die Differenz in der Sauerstoffbilanz durch die Oxidation von Ilmenit verursacht worden sein. Bei dem Vergleich der gemessenen und errechneten CO_2 -Bilanz wird ersichtlich, dass beide Kurven während der ersten 5,5 Stunden sehr exakt übereinander liegen. Dies spricht dafür, dass die Massenbilanzierung die gemessenen Ergebnisse sehr akkurat beschreibt. Die Messergebnisse im Reaktor sind also sehr exakt und keineswegs fehlerbehaftet. Daraus lässt sich folgern, dass trotz des Sauerstoffangebots im Brennstoffreaktor während des unterstöchiometrischen Betriebs Sauerstoff durch das Ilmenit übertragen wurde. Während des überstöchiometrischen Betriebs, also nach ca. drei Stunden, wurde kein Sauerstoff mehr durch das Ilmenit übertragen. Die Kurven der errechneten und gemessenen Werte liegen für beide Spezies sehr genau übereinander.

Nach ca. 5,5 Stunden, also nach dem Zusammenbruch der Zirkulation, zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen und errechneten Werten. Die Unterschiede ergaben sich aus einem Kohlebypass vom Brennstoffreaktor in den Luftreaktor, der durch die verschobenen

Druckverhältnisse und den fehlenden Massenaustausch zwischen den Reaktoren ausgelöst wurde. Da die Förderschnecke nicht mehr hinreichend gefüllt war, konnte die Kohle durch die teilentleerte Schnecke pneumatisch in den Luftreaktor gefördert werden. Dadurch wurde im Luftreaktor zusätzlich CO_2 erzeugt und O_2 verbraucht.

7.6 Ergebnisse der Kohlevergasung mit Dampf und Stickstoff

Aus vorangegangenen Tests wurde deutlich, dass eine Fluidisierung mit reinem Dampf im Brennstoffreaktor aufgrund der geringen Rohrrohrgeschwindigkeit nicht möglich ist. Nach kurzer Zeit bricht die Zirkulation der Partikel zwischen den beiden Reaktoren zusammen, weil nicht genug Ilmenit vom Brennstoffreaktor in den Luftreaktor transportiert werden kann. Dennoch wurde im Rahmen der letzten Versuchsreihe ein kurzer Test durchgeführt, bei dem der Brennstoffreaktor ausschließlich mit Wasserdampf fluidisiert wurde. Abbildung 47 zeigt einen 12-stündigen Ausschnitt aus der Versuchsreihe. Innerhalb dieses Versuchszeitraums wurde die Primärluft zum Brennstoffreaktor schrittweise reduziert um die Kohle für einen kurzen Zeitraum nur mit Dampf und Stickstoff zu fluidisieren. Im oberen Diagramm sind die wichtigsten Massenströme zum Brennstoffreaktor dargestellt, im unteren das stöchiometrische Luftverhältnis λ .

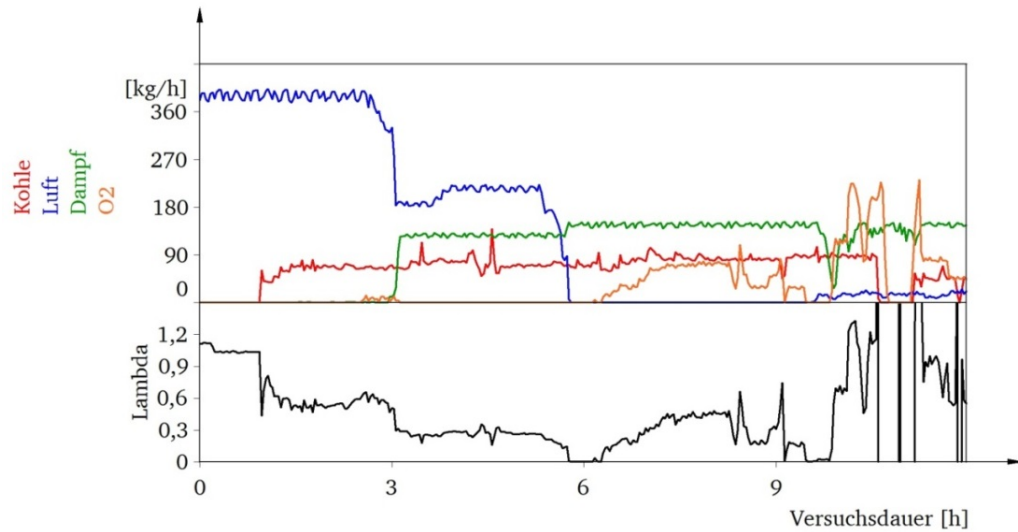


Abbildung 47: Stöchiometrisches Luftverhältnis und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.12.12

Es wird ersichtlich, dass nach dem Start der Kohlezufuhr die Primärluft zum Brennstoffreaktor schrittweise abgesenkt wurde, bis der Reaktor schließlich mit reinem Dampf fluidisiert wurde. Parallel dazu wurde die Leistung des Anfahrbrenners reduziert, bis dieser abgeschaltet und nur noch mit Stickstoff gekühlt wurde. Dadurch ergab sich eine Kohlevergasung in reiner Dampfatmosfera, die allerdings aufgrund der geringen Geschwindigkeit im Reaktor nur etwa 20 Minuten aufrechterhalten werden konnte. Im Anschluss an den Versuch wurde reiner Sauerstoff in das Fluidisierungsmedium gemischt um den im Reaktor verbliebenen Koks langsam zu oxidieren und das Abgas nicht weiter mit Stickstoff zu verdünnen. Das untere Diagramm zeigt das stöchiometrische Luftverhältnis im Brennstoffreaktor, das in der ersten Hälfte des Versuchs langsam abgesenkt wurde. Nach ca. sechs Stunden war die Luftzufuhr zum Reaktor vollständig gestoppt und die Vergasung fand in einer sauerstofffreien Atmosphäre statt.

Um die Zirkulation zwischen den beiden Reaktoren aufrecht zu erhalten, wurde eine kurze Versuchsdauer von 20 Minuten gewählt. Da verschiedene Aggregate während des Versuchs jedoch gekühlt werden mussten, wurden diese mit Stickstoff beaufschlagt. Der Brennstoffreaktor wurde während des Versuchs in Teillast betrieben. Durch diesen Teillastbetrieb und die unvollständige Umsetzung der Kohle im Brennstoffreaktor ergab sich eine N₂-Konzentration im trockenen Abgas von ca. 75 %. Im feuchten Rauchgas lag die N₂-Konzentration bei etwa 38 % und der Dampfanteil bei ca. 50 %. Die Konfiguration der Versuchsanlage während des Versuchspunktes ist in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 04.12.12

Fluidisierung der Reaktoren	
Luftreaktor	Luft
Brennstoffreaktor	Dampf
Carbon Stripper	Dampf
Konfiguration der Versuche	
Bypass LEC	Bypass geöffnet
N ₂ -Eindüsung LEC	Eindüsung aktiv
Kopplung Reaktoren	L-Valve

Die Kopplung der beiden Reaktoren erfolgte während des Versuchs über das L-Valve. Das L-Valve und sämtliche Loop Seals des Brennstoffreaktors wurden mit Stickstoff fluidisiert. Am LE-Zyklon war der Bypass geöffnet und die Stickstoff-Eindüsung in Betrieb um die Massenstromdichte des Brennstoffreaktor-Zyklons zu erhöhen. Brennstoffreaktor und Carbon Stripper wurden mit Dampf fluidisiert.

Während der Versuchsreihe im Dezember 2012 trat in der Gasanalyse des Brennstoffreaktors ein Leck auf. Die Dichtung eines Magnetventils in der Zuleitung zur Gasanalyse brach zu einem unbekanntem Zeitpunkt vor Beginn des Versuchspunktes. Durch den Unterdruck in der Messgasleitung zur Gasanalyse wurde Falschlufft in die Gasanalyse gezogen. Das Problem wurde dadurch verschärft, dass der Ansaugfilter der Gasanalyse durch längere Perioden der Kohlevergasung teilweise mit feinen Kokspartikeln und Teeren verstopft war, was den Unterdruck zusätzlich vergrößerte. Durch das Ansaugen von Falschlufft in die Gasanalyse wurde der Abgasstrom verdünnt und die Messergebnisse verfälscht. Daher wurden die Messergebnisse anhand einer Massenbilanz überprüft und der Fehler rechnerisch kompensiert.

7.6.1 Massenbilanzierung 04.04.12

Da der Brennstoffreaktor und alle angeschlossenen Komponenten entweder mit Stickstoff gekühlt oder mit Dampf fluidisiert wurden, kann die Leckage in die Gasanalyse sehr einfach über eine Sauerstoffbilanz korrigiert werden. Obwohl kein Sauerstoff in den Brennstoffreaktor geleitet wurde, konnte im Abgas ein signifikanter Anteil an Sauerstoff gemessen werden. Abbildung 48 zeigt die im Abgas gemessene Sauerstoff-Konzentration.

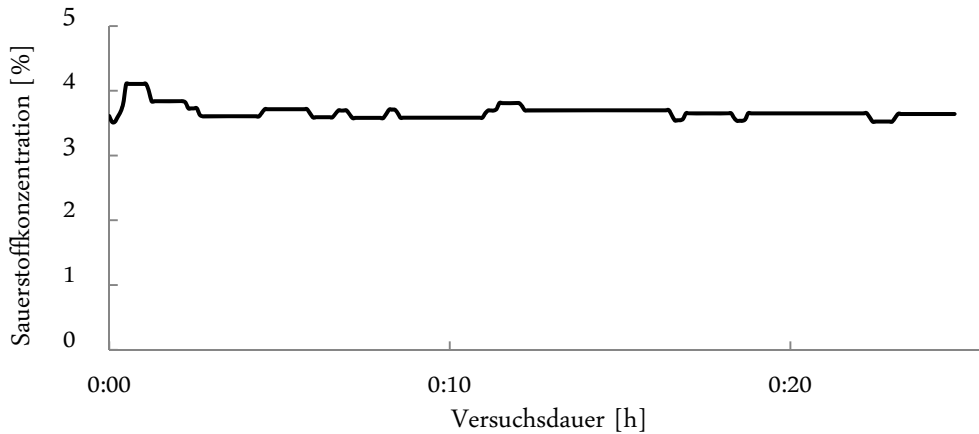


Abbildung 48: Sauerstoffkonzentration im Abgas des Brennstoffreaktors am Versuchspunkt 04.12.12

Es ist zu sehen, dass die Sauerstoffkonzentration während der gesamten Versuchsdauer sehr konstant bei ca. 3,7 % lag. Da sich im Abgas überhaupt kein Sauerstoff befinden dürfte, kann die Abgaszusammensetzung über eine Sauerstoffbilanzierung rechnerisch kompensiert werden. Dafür wird die Sauerstoffkonzentration im Abgas zu null gesetzt und die im Abgas befindliche Falschluff berechnet. Anhand dieser Berechnung können die Ergebnisse anschließend korrigiert werden. Die Bilanzierung zeigt, dass das Messgas der Gasanalyse zu ca. 16 % mit Falschluff verdünnt war.

Im folgenden Kapitel werden die – zum Teil rechnerisch korrigierten – Ergebnisse des Versuchspunktes vorgestellt.

7.6.2 Ergebnisse 04.12.12

Abbildung 49 zeigt die Bedingungen in den Reaktoren während des 20-minütigen Tests.

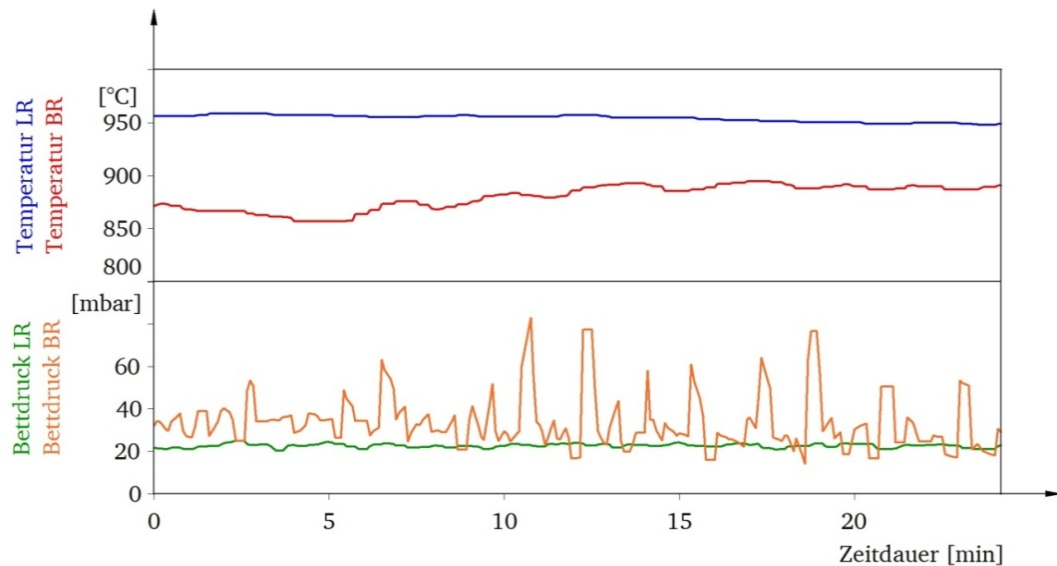


Abbildung 49: Druck und Temperatur in den Reaktoren am Versuchspunkt 04.12.12

Die Temperaturen lagen bei ca. 950°C im Luftreaktor und knapp unterhalb 900°C im Brennstoffreaktor. Der Bettdruck im Luftreaktor lag bei ca. 20 mbar, im Brennstoffreaktor schwankte der Bettdruck zwischen 20 mbar und 70 mbar. Der mittlere Bettdruck des Brennstoffreaktors lag bei etwa 35 mbar. Abbildung 50 zeigt die wichtigsten Ergebnisse der Bilanzierung des Brennstoffreaktors. Im obersten Diagramm sind die Gaskonzentrationen nach dem Zyklon des Reaktors aufgetragen, im mittleren der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation. Das untere Diagramm zeigt den Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor. Die in diesem Diagramm dargestellten Kurven wurden rechnerisch korrigiert um die Falschluff der Gasanalyse zu kompensieren.

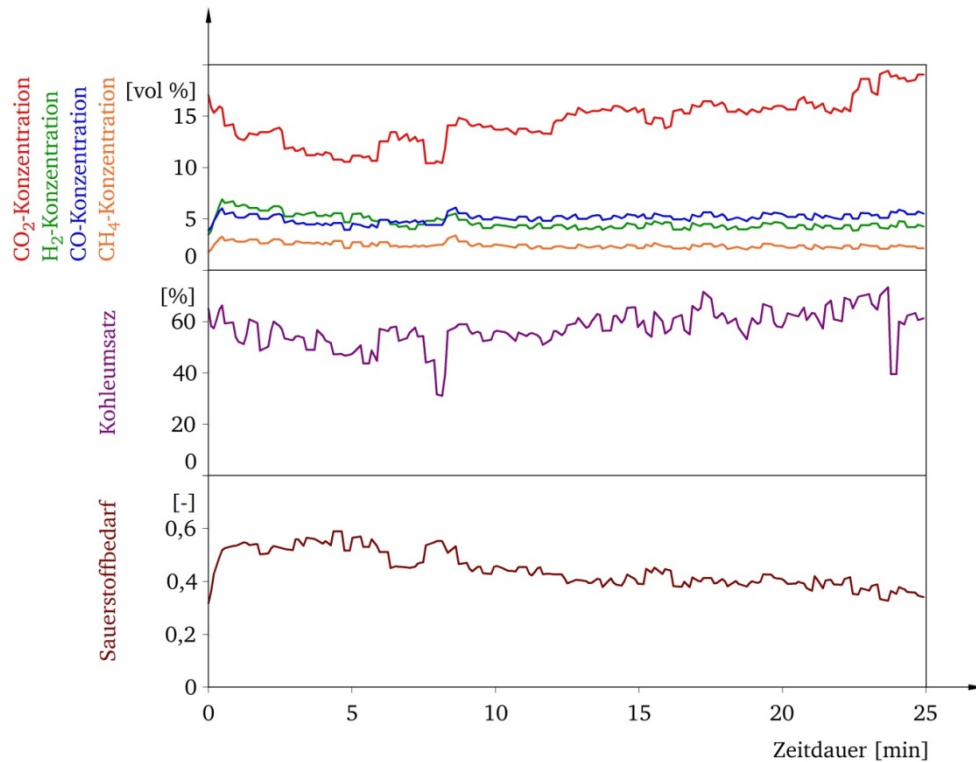


Abbildung 50: Abgaskonzentration, Sauerstoffbedarf und Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 04.12.12

Im Gegensatz zu vorigen Versuchsergebnissen fällt auf, dass die im Abgas gemessene CO₂-Konzentration vergleichsweise niedrig war, obwohl der Reaktor nur mit Dampf fluidisiert wurde. Während des Versuchszeitraums betrug diese zwischen 9 % und 16 % des trockenen Abgases. Der Grund für die niedrige CO₂-Konzentration lag in dem hohen Stickstoffbedarf zum Spülen der verschiedenen Aggregate. Die Loop Seals und das L-Valve wurden mit Stickstoff beaufschlagt und Anfahrbröner und Propanlanze mit Stickstoff gekühlt um thermische Schäden zu vermeiden. Des Weiteren wurde der LE- Zyklon mit Stickstoff betrieben um dessen Effizienz aktiv zu reduzieren. In der Summe ergab sich dadurch eine signifikante Menge an Stickstoff, die in den Reaktor eingebracht wurde.

Als Konsequenz der hohen Stickstoffkonzentration im Brennstoffreaktor wurde die Kinetik der Kohlevergasung verlangsamt, da der Partialdruck an inerten Komponenten im Vergleich zu den anderen Versuchen deutlich erhöht war. Daraus resultierend wurden im Abgas vergleichsweise hohe Konzentrationen an unverbrannten Komponenten gemessen. So betrug die Konzentration an CO bis zu 5 %, an CH₄ bis knapp über 2 % und H₂ bis ca. 6 %. Der Sauerstoffbedarf für die Nachoxidation betrug zu Beginn des Versuchs ca. 56 % und sank in den folgenden 20 Minuten annähernd linear auf 35 % ab. Der Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor lag während des Versuchs zwischen 50 % und 70 %. Im Mittel wurde ca. 57,5 % des eingebrachten Kohlenstoffs umgesetzt.

Anhand der dargestellten Ergebnisse wird deutlich, dass der Versuch beendet werden musste, bevor ein stationärer Zustand erreicht werden konnte; weder die Temperatur im Brennstoffreaktor, noch die Gaskonzentrationen hatten einen stationären Wert erreicht. Aus der Tatsache, dass sowohl die CO_2 Konzentration gegen Ende des Versuchs noch anstieg als auch der Sauerstoffbedarf sank, kann geschlossen werden, dass bei längerer Versuchsdauer bessere Ergebnisse worden wären. Weiterhin wurde der Versuch bei relativ niedrigen Temperaturen und Bettdrücken durchgeführt. Eine Erhöhung der Temperatur und des Bettinventars brächte sehr wahrscheinlich noch eine weitere Verbesserung der Ergebnisse.

Abbildung 51 zeigt die Gaskonzentrationen im Luftreaktor.

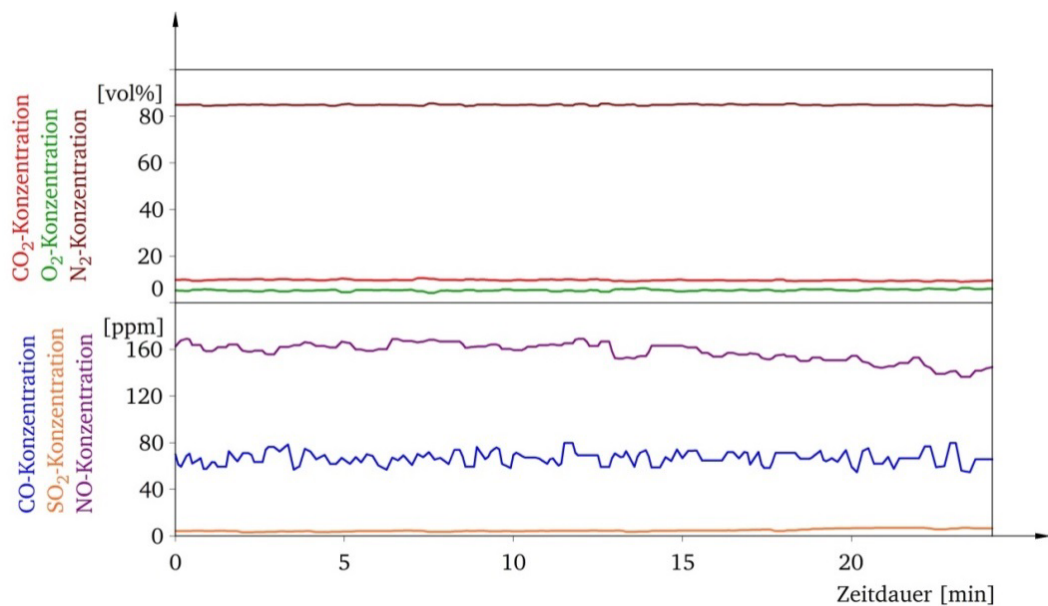


Abbildung 51: Abgaskonzentration nach dem Luftreaktor am Versuchspunkt 04.12.12

Analog zu den vorigen Versuchsergebnissen stellte sich eine Atmosphäre mit reduziertem Sauerstoffgehalt und wenigen Schadstoffen ein. Trotz der kurzen Versuchsdauer konnten erfolversprechende Versuchsergebnisse erzielt werden.

7.7 Ergebnisse der Kohlevergasung mit Luft, Dampf und CO₂

Aus energetischer Sicht könnte es vorteilhaft sein, den Brennstoffreaktor nicht mit Dampf, sondern mit rezirkuliertem Abgas zu fluidisieren. Obwohl es in der 1 MW Versuchsanlage nicht möglich ist Abgas zu rezirkulieren, kann dieses Szenario durch eine Fluidisierung mit einem Gemisch aus Dampf und CO₂ simuliert werden.

Zudem war es bei einer reinen Fluidisierung mit Dampf und Luft nicht möglich, das stöchiometrische Luftverhältnis λ weiter abzusenken und gleichzeitig die Zirkulation zwischen den Reaktoren aufrecht zu erhalten. Durch eine Fluidisierung mit einem Gemisch aus CO₂ und Dampf kann λ bei ausreichender Leerrohrgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor weiter abgesenkt werden.

Im Folgenden wird exemplarisch ein Versuchspunkt vom 18.12.12 detailliert beschrieben, bei dem der Brennstoffreaktor nur mit Dampf und CO₂ betrieben wurde. Um die Temperatur im Reaktor auf dem gewünschten Niveau zu halten, wurde außerdem der Anfahrbrüner auf Minimallast betrieben. Das stöchiometrische Luftverhältnis des Brüners lag dabei knapp unter eins um keinen molekularen Sauerstoff in den Reaktor einzutragen. Die wichtigsten Versuchsparameter des Versuchspunktes sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Konfiguration der 1 MW Versuchsanlage am Versuchspunkt 18.12.12

Fluidisierung der Reaktoren	
Luftreaktor	Luft
Brennstoffreaktor	Luft + Dampf + CO ₂
Carbon Stripper	Dampf
Konfiguration der Versuche	
Bypass LEC	Bypass geöffnet
N ₂ -Eindüsung LEC	Eindüsung aktiv
Kopplung Reaktoren	L-Valve

Während der Versuche am 18.12.12 wurde der Brennstoffreaktor mit einem Gemisch aus Dampf, CO₂ und Luft fluidisiert. Die Kopplung des Luftreaktors mit dem Brennstoffreaktor erfolgte mit dem L-Valve. Das L-Valve und alle Loop Seals des Brennstoffreaktors wurden mit Stickstoff fluidisiert. Am LE-Zyklon des Brennstoffreaktors waren sowohl der Bypass geöffnet als auch die Stickstoff-Eindüsung eingeschaltet um die Massenstromdichte des Zyklons zu erhöhen.

Wie in Kapitel 7.6 beschrieben, trat während der Versuchsreihe im Dezember 2012 in der Gasanalyse des Brennstoffreaktors ein Leck auf. Die Leckage in die Gasanalyse wurde aus diesem Grund rechnerisch kompensiert.

7.7.1 Massenbilanzierung 18.12.12

Da dieser Versuchspunkt – im Gegensatz zu dem Versuch am 04.04.12 – nicht in einer völlig sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt wurde, muss die Leckage in die Gasanalyse auf eine andere Art rechnerisch kompensiert werden. Es wäre theoretisch möglich, dass ein gewisser Teil des im Abgas gemessenen Sauerstoffs von der Luft des Anfahrbrenners stammt. Daher kann die Falschluf nicht einfach über den Sauerstoffanteil im Abgas bestimmt werden.

Um die Messergebnisse korrigieren zu können, wurde die Stickstoffbilanz um den Brennstoffreaktor geschlossen. Da Stickstoff als inerte Komponente nicht an den Reaktionen beteiligt ist, kann über die Bilanzierung des Stickstoffs der Anteil an Falschluf im gemessenen Abgas errechnet werden. Mit den gewonnenen Ergebnissen können dann die übrigen Abgaskonzentrationen korrigiert werden. Um den Anteil an Falschluf zu bestimmen, wird die Massenbilanz zuerst mit einem fiktiven Startwert an Falschluf aufgestellt. Danach wird die Massenbilanz so lange iterativ berechnet, bis die ein- und austretenden Stickstoffströme gleich groß sind. Eine weitere Unsicherheit in den Messergebnissen ergibt sich dadurch, dass im Wärmetauscher des Brennstoffreaktors ebenfalls Undichtigkeiten an den Dichtungen auftraten. Dadurch wurden geringe Mengen an Falschluf in den Wärmetauscher gezogen, die den Massenstrom im Venturirohr leicht erhöhten. Die Vorgehensweise und die Ergebnisse der Massenbilanzierung werden im Folgenden kurz dargestellt. Abbildung 52 zeigt die Vorgehensweise bei der iterativen Bilanzierung des Stickstoffs.

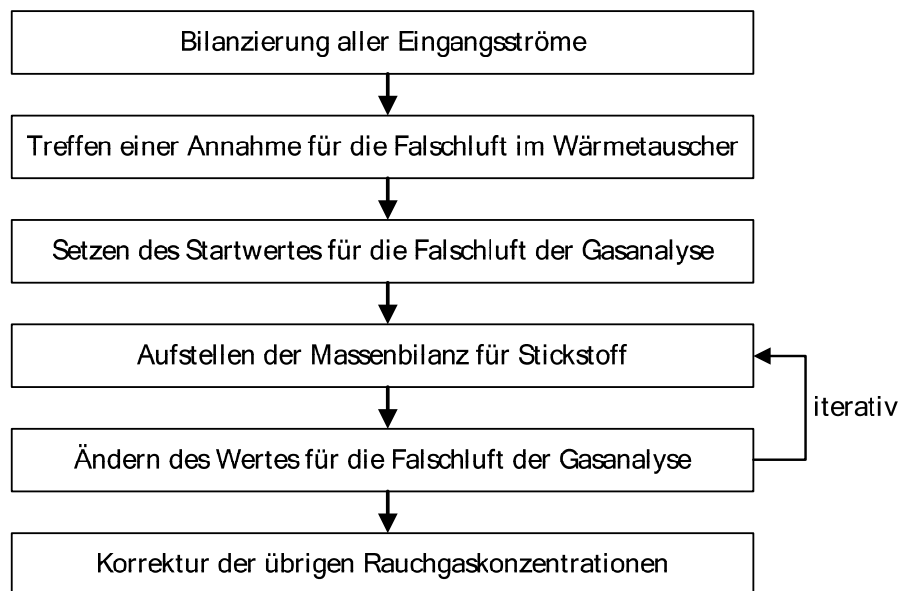


Abbildung 52: Vorgehensweise der Massenbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12

Die Ergebnisse der Bilanzierung sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der Stickstoffbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12

Rechnung Massenbilanz	
Falschluff Wärmetauscher	10 %
Startwert Falschluff Gasanalyse	50 %
Anteil der Falschluff in Gasanalyse	64 %
Ergebnisse Massenbilanz	
Mittlere N ₂ -Konzentration im Abgas	21 %
Mittlere CO ₂ -Konzentration (gemessen)	46 %
Mittlere CO ₂ -Konzentration (korrigiert)	66 %
Fehler	
Fehler N ₂ -Bilanz	0 %
Fehler Massenbilanz (50 % Kohlenstoffumsatz)	7,2 %

In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Stickstoffbilanz dargestellt. Es zeigt sich, dass beträchtliche Mengen an Falschluff in die Gasanalyse gezogen wurden. Nach Korrektur der Abgaskonzentrationen ergibt sich im Abgas eine errechnete Stickstoffkonzentration von ca. 21 %. Die Abgaskonzentration an CO₂ steigt durch die Korrektur von 46 % auf 66 %. Trotz dieser gravierenden Korrekturen ist der Fehler in der globalen Massenbilanz des Brennstoffreaktors relativ niedrig. Die Stickstoffbilanz wurde iterativ gelöst und hat daher – für den Zeitraum der Kohlefeuerung – keinen Fehler. Der gesamte Fehler der Massenbilanz wurde durch einen Vergleich des rechnerischen Abgasmassenstroms und des in dem Venturirohr gemessenen Abgasstroms bestimmt. Um diesen Fehler abschätzen zu können, ist für die Ermittlung des rechnerischen Abgasstroms eine Abschätzung des Kohlenstoffumsatzes im Brennstoffreaktor nötig. Da der feste Koks, der den Reaktor verlässt, von dem Venturirohr nicht erfasst werden kann, ist eine Abschätzung dieses Verlusts nötig. Abbildung 53 zeigt den relativen Fehler der Massenbilanzierung in Abhängigkeit des Kohlenstoffumsatzes im Brennstoffreaktor. Es zeigt sich, dass der Fehler in der Bilanzierung umso größer ist, je mehr Kohlenstoff im Brennstoffreaktor umgesetzt wird. Die Ergebnisse des Versuchspunktes (vgl. Abbildung 57) zeigen, dass ein Kohlenstoffumsatz von ca. 40 % - 50 % im Brennstoffreaktor realistisch ist. Dadurch würde sich ein Fehler von maximal 7,2 % zwischen der Massenbilanzierung und dem Messwert des Venturirohrs ergeben.

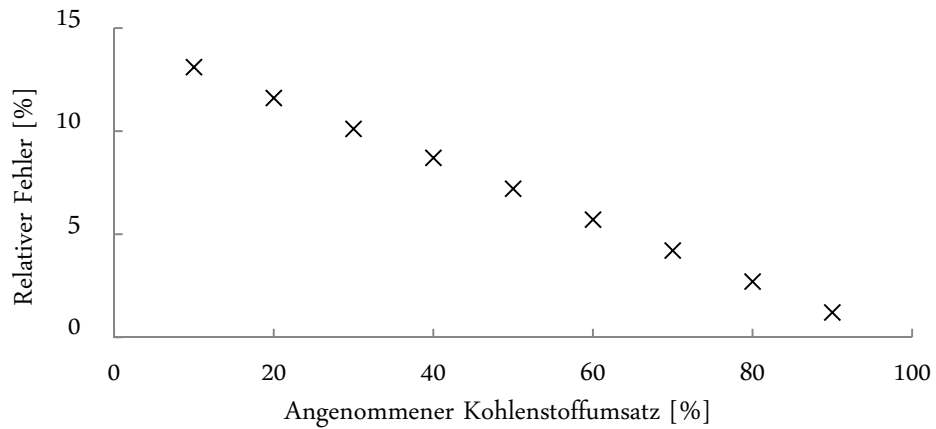


Abbildung 53: Fehler der Massenbilanzierung am Versuchspunkt 18.12.12 in Abhängigkeit des angenommenen Kohlenstoffumsatzes

Die Annahme des Kohlenstoffumsatzes im Brennstoffreaktor wurde lediglich für die Abschätzung des Bilanzierungsfehlers herangezogen. Die im Folgenden präsentierten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die korrigierten Messungen und werden davon nicht tangiert.

7.7.2 Ergebnisse 18.12.12

Abbildung 54 stellt die Versuchsbedingungen während des Versuchs dar. Im oberen Diagramm ist die Temperatur, im mittleren der Bettdruck in beiden Reaktoren aufgetragen. Im unteren Diagramm sind die wichtigsten Massenströme in den Brennstoffreaktor dargestellt.

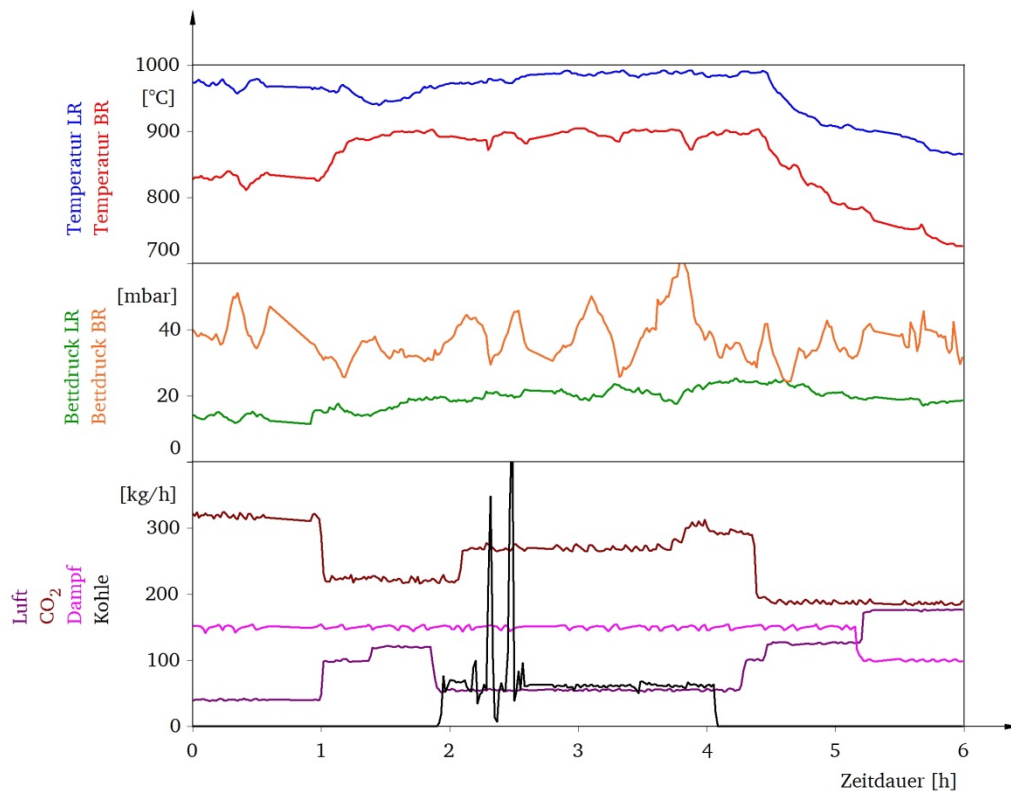


Abbildung 54: Druck und Temperatur in den Reaktoren und wichtige Massenströme zum Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12

Abbildung 54 zeigt einen Versuchszeitraum von sechs Stunden; der Zeitraum der Kohlevergasung, also des Chemical Looping Betriebs betrug aber nur ca. 2,5 Stunden. Die Temperatur lag in diesem Zeitraum im Luftreaktor bei knapp unter 1000°C, im Brennstoffreaktor bei knapp unter 900°C. Der Bettdruck im Luftreaktor betrug 20 – 25 mbar, der Bettdruck im Brennstoffreaktor schwankt zwischen 30 mbar und 50 mbar und lag im Mittel bei ca. 40 mbar. Es ist zu sehen, dass der eigentliche Chemical Looping Betrieb nach ca. zwei Stunden startete. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Primärluft vollständig ausgeschaltet und die Kohlezufuhr zum Reaktor gestartet. Die Fluidisierung des Brennstoffreaktors erfolgte fortan mit einem Gemisch aus CO₂ und Dampf. Zusätzlich dazu wurde der Anfahrbrüner auf Minimallast betrieben um die Temperatur im Reaktor konstant zu halten. Die Feuerung des Anfahrbrüners erfolgte leicht unterstöchiometrisch ($\lambda = 0,8 - 0,9$), um eine vollständige Umsetzung des Luftsauerstoffs zu erreichen. Abgesehen von der Luft, die zur Feuerung des Brüners benötigt wurde, wurde kein zusätzlicher Sauerstoff in den Brennstoffreaktor

gegeben. Die gesamte Feuerungsleistung im Brennstoffreaktor lag bei ca. 500 kW. Davon entfielen ca. 50 kW auf den propangefeuerten Anfahrbrenner und ca. 450 kW auf Kohlefeuerung. Der Anfahrbrenner wurde also nur mit ca. 10 % der Feuerungsleistung als Stützbrenner betrieben um die Reaktortemperatur konstant zu halten.

Abbildung 55 zeigt das stöchiometrische Luftverhältnis λ des Anfahrbrenners sowie das globale Luftverhältnis λ des Brennstoffreaktors.

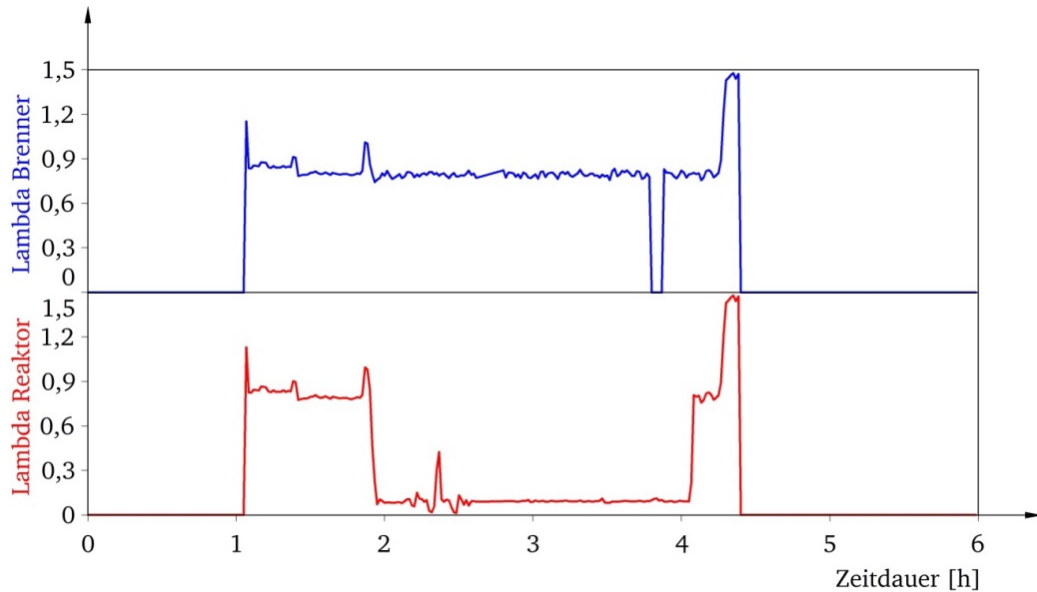


Abbildung 55: Stöchiometrisches Luftverhältnis im Brenner und globales Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12

Zu Beginn des dargestellten Zeitraums wurde dem Brennstoffreaktor weder Propan noch Kohle zugeführt. Der Wärmeverlust des Reaktors wurde ausschließlich über den zirkulierenden Massenstrom des Luftreaktors ausgeglichen. Nach ca. einer Stunde wurde zusätzlich der Anfahrbrenner mit einem stöchiometrischen Luftverhältnis von ca. 0,9 auf Minimallast gestartet um die Temperatur weiter zu erhöhen. Nach ca. zwei Stunden wurde die Kohlezufuhr zum Reaktor gestartet. Dadurch änderte sich das globale Luftverhältnis des Brennstoffreaktors, während das Luftverhältnis des Anfahrbrenners konstant blieb. In den folgenden 2,5 Stunden betrug das Luftverhältnis λ des Anfahrbrenners im Mittel ca. 0,85. Wenn davon ausgegangen wird, dass der Sauerstoff vollständig im Anfahrbrenner umgesetzt wurde, wurde der Brennstoffreaktor theoretisch mit reinem Kohlefeuer und einem Luftverhältnis von $\lambda = 0$ betrieben. Wird umgekehrt davon ausgegangen, dass im Anfahrbrenner kein Luftsauerstoff umgesetzt wird, wäre der Brennstoffreaktor etwa bei $\lambda = 0,09$ betrieben worden. Da der Brenner jedoch von außen auf den Brennstoffreaktor geflanscht ist und sich die Flamme daher schon im Brenner bildet, also bevor die Gase den eigentlichen Reaktionsraum der Kohle erreichen, ist es wahrscheinlich, dass der Großteil

des Sauerstoffes bereits in der Brennerflamme umgesetzt wurde. Das stöchiometrische Luftverhältnis der Kohleverbrennung liegt also zwischen $\lambda = 0$ und $\lambda = 0,09$. Abbildung 56 zeigt die gemessenen Gaskonzentrationen nach dem Zyklon des Brennstoffreaktors.

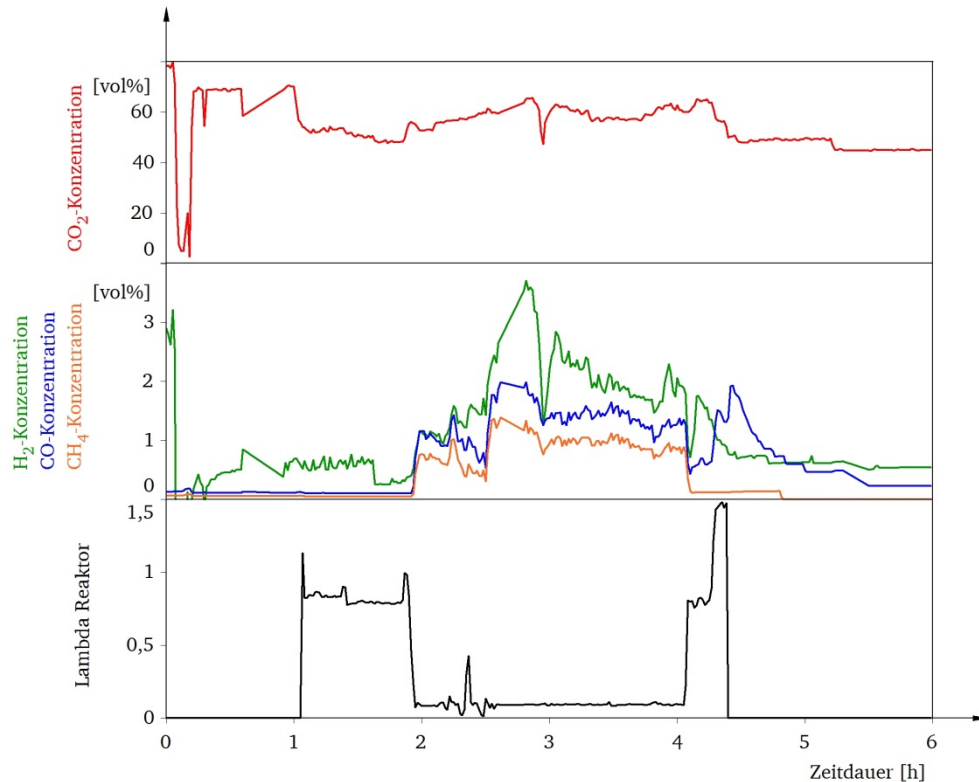


Abbildung 56: Abgaszusammensetzung nach dem Brennstoffreaktor und stöchiometrisches Luftverhältnis am Versuchspunkt 18.12.12

Im obersten Diagramm ist die CO_2 -Konzentration, im mittleren die Konzentrationen an CO , CH_4 und H_2 im trockenen Abgas des Brennstoffreaktors aufgetragen. Zu Beginn des betrachteten Zeitraums lag die CO_2 -Konzentration im trockenen Abgas bei ca. 65 – 70 % und sank innerhalb der ersten beiden Stunden auf knapp unter 60 %. Die Konzentration an unverbrannten Gasen war gering. Nach Starten der Kohlezufuhr stieg die CO_2 -Konzentration im Laufe des Versuchszeitraums wieder auf über 60 % an. Während des Versuchsbetriebs lag die Konzentration von CH_4 bei 1 – 1,5%, von CO zwischen 1,5 und 2 % und von H_2 bei 2 – 3,5 %. Nach dem Stopp der Kohlezufuhr nach ca. vier Stunden sank die CO_2 -Konzentration wieder auf unter 60 %, wobei dies, neben dem Stopp der Kohlezufuhr, auch an dem erhöhten Luftstrom lag. Die Konzentration an unverbrannten Gasen sank in Folge des Kohlestopps nur langsam ab, da sich im Reaktor noch größere Mengen unverbrannter Kohle befanden. Neben den genannten Komponenten befanden sich noch signifikante Mengen Stickstoff im Abgas, das zur Fluidisierung von Loop Seal und L-Valve sowie dem Betrieb des LE-Zyklons eingesetzt wurde. Abbildung 57 zeigt die wesentlichen Ergebnisse der Bilanzierung des Brennstoffreaktors.

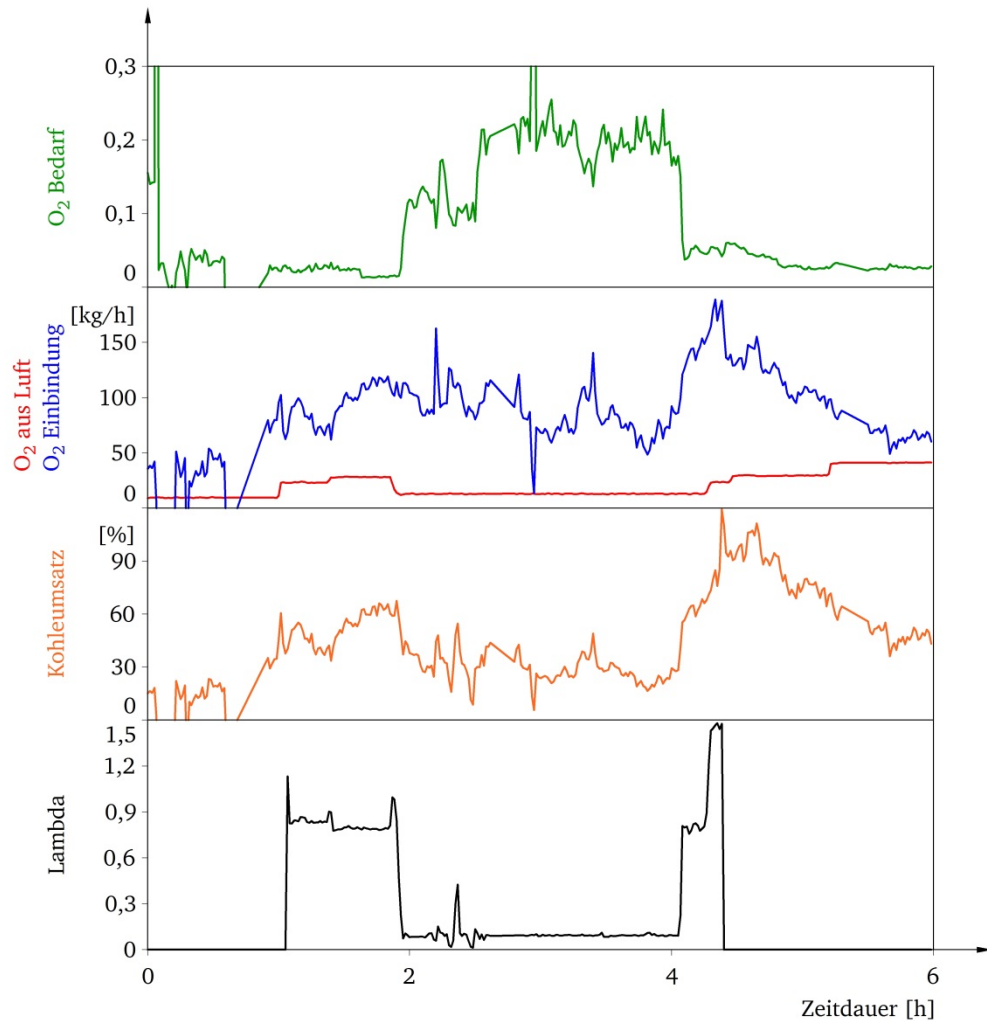


Abbildung 57: Sauerstoffbedarf, Sauerstoffbilanz, Kohlenstoffumsatz und stöchiometrisches Luftverhältnis im Brennstoffreaktor am Versuchspunkt 18.12.12

Im obersten Diagramm ist der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation während der ca. 2,5-stündigen Versuchsdauer bei etwa 20 % lag. Vor und nach der Kohlezufuhr lag der Sauerstoffbedarf bei ca. 5 % der theoretisch benötigten Sauerstoffmenge. Die Bilanzierung des Sauerstoffs im Brennstoffreaktor ist im zweiten Diagramm aufgetragen. Es zeigt den durch den Brenner in den Reaktor eingebrachten Luftsauerstoff (rote Kurve) und den Massenstrom an Sauerstoff, der im Brennstoffreaktor umgesetzt wurde (blaue Kurve). Während des Versuchszeitraums wurden ca. 10 – 15 kg/h Sauerstoff über den Anfahrbrönnner in den Brennstoffreaktor eingebracht, die insgesamt umgesetzte Menge lag im Mittel bei ca. 110 kg/h. Selbst wenn also davon ausgegangen wird, dass der über den Anfahrbrönnner zugegebene Sauerstoff vollständig in den Brennstoffreaktor eingebracht wurde, lag der Anteil des eingebrachten Luftsauerstoffs während der gesamten Versuchsdauer nur bei ca. 10 %. Die

zugegebene Kohle wurde also zu mindestens 90 % durch Reaktionen mit oxidiertem Ilmenit umgesetzt.

Abbildung 57 zeigt weiterhin den umgesetzten Kohlenstoff im Brennstoffreaktor (Diagramm 3). Es fällt auf, dass während des Versuchsbetriebs nur ca. 40 % des in den Reaktor eingebrachten Kohlenstoffs umgesetzt werden. Dies entspräche einem Verlust von ca. 60 %.

Der Luftreaktor wurde während der gesamten Versuchsdauer mit ca. 600 kW Propan gefeuert. Diese Feuerungsleistung war nötig, da der Wärmeverlust der Versuchsanlage deutlich größer war, als im Rahmen der Auslegung angenommen. Im Versuchsbetrieb stellte sich eine Temperaturdifferenz von fast 200°C zwischen dem Carbon Stripper und dem Luftreaktor ein. Diese Temperaturdifferenz ist mehr als doppelt so hoch, als während der Auslegungsphase angenommen. Dadurch, dass die Versuchsanlage zusätzlich in Teillast betrieben wurde, war es nicht möglich, den Luftreaktor autark, also ohne externe Feuerung zu betreiben. Analog zu den übrigen Versuchen bestand das Abgas des Luftreaktors fast ausschließlich aus N₂, CO₂ und O₂. Es konnten keine nennenswerten Konzentrationen an Schadstoffen detektiert werden.

7.8 Diskussion der Ergebnisse

Da die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigten Versuchspunkte unter unterschiedlichen Versuchsbedingungen durchgeführt wurden, ist es schwer, die einzelnen Ergebnisse untereinander zu vergleichen. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur einige, wichtige Kenngrößen miteinander verglichen. Hierfür werden aus den jeweiligen Experimenten einige repräsentative Punkte ausgewählt. Da die Experimente sich vor allem hinsichtlich des Fluidisierungsmediums unterscheiden, werden alle Punkte in Abhängigkeit des stöchiometrischen Luftbedarfs Lambda verglichen.

Abbildung 58 vergleicht den Sauerstoffbedarf der Nachoxidation in Abhängigkeit vom stöchiometrischen Luftbedarf. Die im Diagramm dargestellten Punkte sind den folgenden Versuchen entnommen: 04.06.12, 25.08.12, 26.11.12, 04.12.12, 15.12.12 und 18.12.12. Die Versuchspunkte sind dabei – je nach Fluidisierung des Brennstoffreaktors – unterschiedlich dargestellt. Es wurden jeweils mehrere Versuchspunkte berücksichtigt, in denen der Brennstoffreaktor mit Luft und Dampf fluidisiert wurde sowie je ein Punkt, in dem dieser mit Luft, Dampf und CO₂ oder nur mit Dampf fluidisiert wurde.

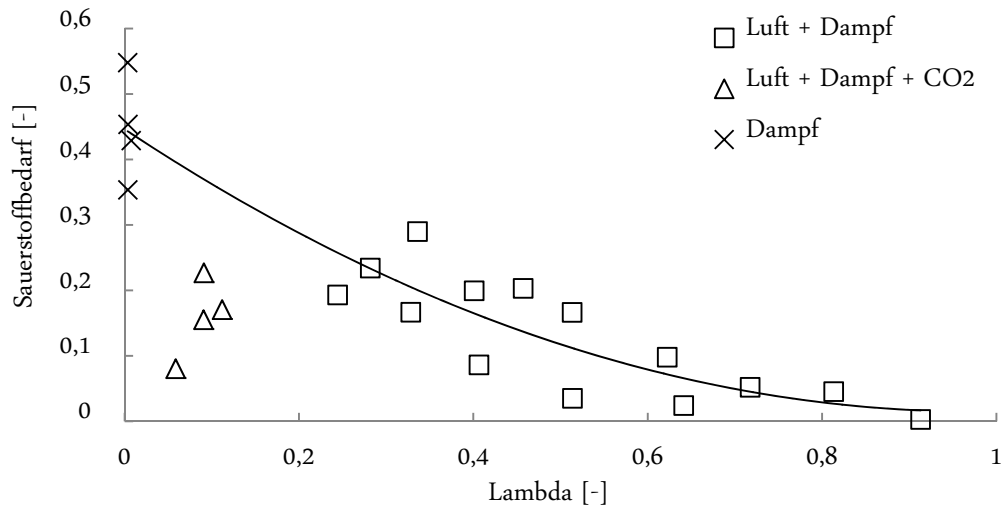


Abbildung 58: Vergleich des Sauerstoffbedarfs der unterschiedlichen Versuchspunkte

Im Diagramm zeigt sich, dass der Sauerstoffbedarf bei hohem Lambda (nahe der stöchiometrischen Verbrennung) nahe Null ist und mit sinkendem Lambda ansteigt. Während der Sauerstoffbedarf sich bei hohem Lambda asymptotisch dem Wert Null annähert, steigt dieser bei sauerstofffreier Vergasung auf ca. 0,45. Bei diesem Wert handelt es sich jedoch um einen Mittelwert des Sauerstoffbedarfs. Wie in Kapitel 7.6 beschrieben, sank der Sauerstoffbedarf mit fortschreitender Versuchsdauer und erreichte nach 20 Minuten einen Wert von 0,35. Es ist davon auszugehen, dass sich der Sauerstoffbedarf bei längerer Versuchsdauer weiter verringern würde. Dieser dennoch verhältnismäßig hohe Wert ist teilweise dem niedrigen Wasserdampfpartialdruck im Reaktor und vor allem den niedrigen Temperaturen und Drücken im Reaktor geschuldet. Das im Diagramm eingezeichnete, quadratische Regressionspolynom berücksichtigt nur diejenigen Punkte, bei denen der Brennstoffreaktor mit Luft und Dampf bzw. reinem Dampf fluidisiert wurde. Der Versuchspunkt, in dem der Brennstoffreaktor zusätzlich mit CO₂ fluidisiert wurde, wird von dem Regressionspolynom nicht mit berücksichtigt. Es fällt auf, dass das Polynom die Versuchspunkte ziemlich genau abbildet, wohingegen der Versuchspunkt, in dem der Brennstoffreaktor mit einem Gemisch aus (sehr wenig) Luft, CO₂ und Dampf fluidisiert wird, deutlich unter dem Polynom liegt. Dieser Versuchspunkt benötigt also im Vergleich weniger Sauerstoff für die Nachoxidation als die übrigen Punkte. Der Grund hierfür könnte in dem geringeren Stickstoffpartialdruck des Fluidisierungsmediums liegen. Während Koks von CO₂ und H₂O aktiv vergast wird, wird die Kinetik der Vergasung durch Stickstoff verlangsamt. Bei der Vergasung mit Luft und Dampf wird dem Prozess also inerte Stickstoff zugeführt, der die Vergasung verlangsamt. Auch bei der Fluidisierung mit reinem Dampf werden größere Mengen an Stickstoff zur Spülung und Kühlung von Aggregaten benötigt. Die Partialdrücke an aktivem Gas, also jenen Gasen, die aktiv zu Vergasung beitragen, ist im Falle der Fluidisierung mit CO₂, H₂O und Luft am größten.

Abbildung 59 vergleicht den Kohlenstoffumsatz bei verschiedenen Versuchspunkten. Der Kohlenstoffumsatz beziffert denjenigen Anteil des in den Brennstoffreaktor eingeleiteten Kohlenstoffs, der im Reaktor vergast wird. Die Differenz zu 100 % ist derjenige Anteil, der in Form von Flugasche über den Zyklon verloren geht ohne vergast zu werden oder der über den Carbon Stripper in den Luftreaktor transportiert wird. Für den Vergleich des Kohlenstoffumsatzes wurden folgende Versuchspunkte berücksichtigt: 04.06.12, 18.12.12.

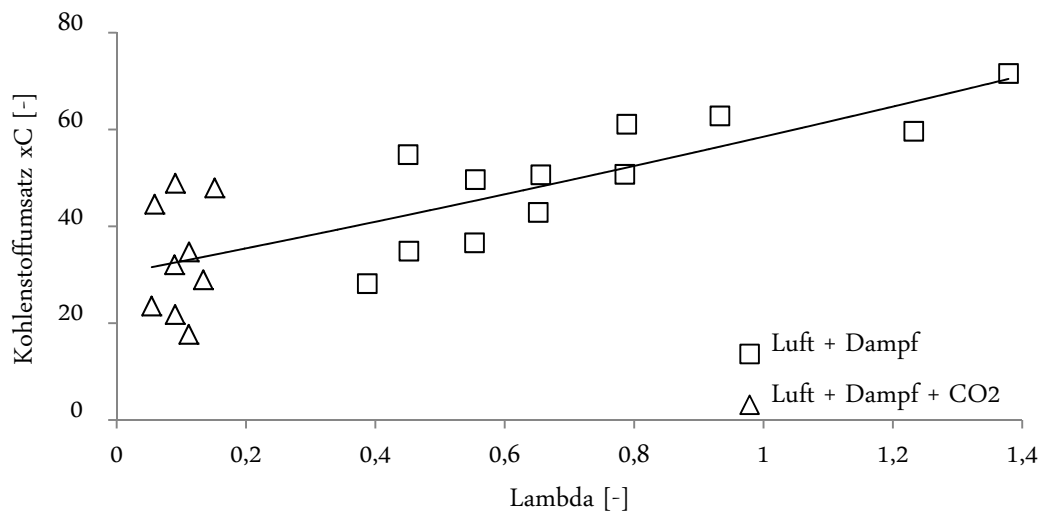


Abbildung 59: Vergleich des Kohlenstoffumsatzes der verschiedenen Versuchspunkte

Es zeigt sich, dass – wie zu erwarten ist – mehr Kohlenstoff umgesetzt werden kann, wenn mehr gasförmiger Sauerstoff in den Brennstoffreaktor eingebracht wird. Der Kohlenstoffumsatz liegt – je nach Lambda der Vergasung – zwischen ca. 30 % und 60 %. Dieser Verlust an Kohlenstoff aus dem CLC System ist deutlich zu hoch um den Prozess effizient zu gestalten. Um ein Chemical Looping Kraftwerk effizient und wettbewerbsfähig gestalten zu können, muss dieser Verlust signifikant gesenkt werden. Ein Ansatz, den Kohlenstoffumsatz deutlich zu steigern, ist die Verwendung von größerer Kohle um den Verlust an Feinanteilen zu reduzieren (vgl. Kapitel 7.10). Interessanterweise liegt der Kohlenstoffumsatz auch bei Sauerstoffüberschuss nur bei ca. 70 %. Dies weist darauf hin, dass die Kontakteffizienz zwischen der Kohle und den anderen Medien im Reaktor deutlich zu gering ist. Ein möglicher Grund könnte auch hier in der geringen Partikelgröße der Kohle liegen. Möglicherweise wird die Kohle so schnell aus dem Reaktor ausgetragen, dass die Kontakteffizienz nicht zur vollständigen Oxidation ausreicht.

In Abbildung 60 wird der Sauerstofftransport x_o (vgl. Kapitel 7.3) für verschiedene Versuchspunkte miteinander verglichen. Der Sauerstofftransport setzt hierbei den im Brennstoffreaktor umgesetzten Sauerstoff (aus Luft und Ilmenit) ins Verhältnis zu dem über Luft eingebrachten Sauerstoff (vgl. Kapitel 7.3). Für den Vergleich der Versuchspunkte wurden folgende Experimente berücksichtigt: 25.08.12, 26.11.12, 15.12.12, 18.12.12.

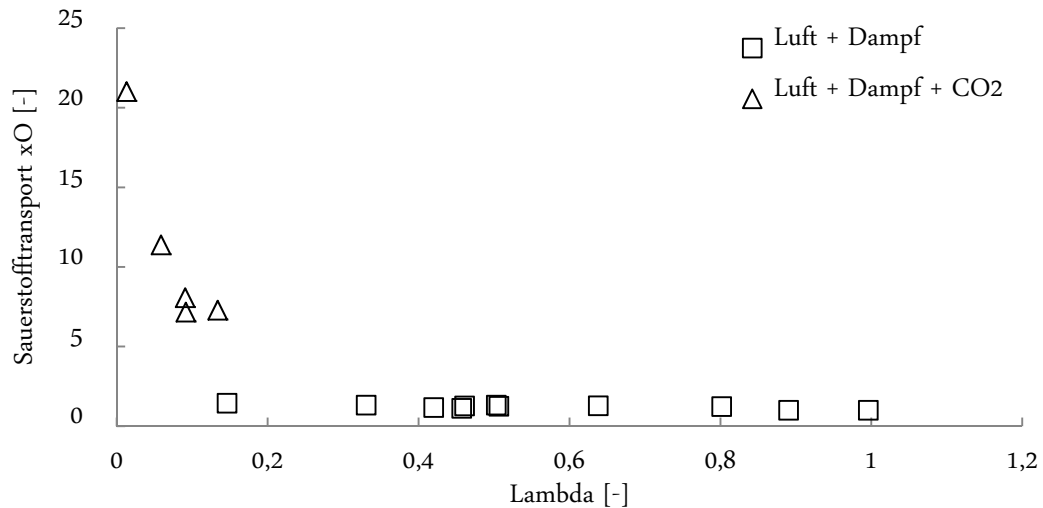


Abbildung 60: Vergleich des Sauerstofftransportes über Ilmenit der verschiedenen Versuchspunkte

Es zeigt sich, dass der Sauerstofftransport über oxidiertes Ilmenit – wie erwartet – deutlich zunimmt, je kleiner das Verbrennungsluftverhältnis Λ ist. Der Grund hierfür liegt in der deutlich schnelleren Kinetik der Kohleverbrennung mit Sauerstoff im Vergleich zur Kohlevergasung mit H_2O oder CO_2 und anschließender Reaktion des Synthesegases mit Ilmenit. Es ist davon auszugehen, dass die Reduktion von Ilmenit im Brennstoffreaktor vor allem dann relevant wird, wenn nur noch sehr wenig molekularer, gasförmiger Sauerstoff vorhanden ist.

Während bei hohem Λ nur ca. 30 % des umgesetzten Sauerstoffs über den Sauerstoffträger zu Verfügung gestellt werden (Kennzahl $x_O = 1,4$), wird bei sehr niedrigem Λ nahezu der komplette Sauerstoff aus dem Luftreaktor in den Brennstoffreaktor transportiert. Bei reiner Vergasung ohne die Zugabe von Sauerstoff (Versuchspunkt vom 04.04.12), würde die Kennzahl x_O gegen unendlich streben, da der Nenner des Terms Null wäre. In diesem Fall wird der komplette Sauerstoff aus dem Luftreaktor übertragen.

7.9 Vergleich der Ergebnisse

Um die gewonnenen Ergebnisse richtig einordnen zu können, sollen diese mit Ergebnissen anderer Versuchsanlagen verglichen werden. Weltweit existiert jedoch nur eine weitere Versuchsanlage in ähnlicher Größenordnung, eine 3 MW Versuchsanlage der Firma Alstom in Windsor (USA). Im Gegensatz zu der Versuchsanlage der TU Darmstadt wird in dieser Anlage jedoch kein Metalloxid als Sauerstoffträger eingesetzt, sondern $CaSO_4$. Der Sauerstoff wird hierbei über die Reaktion von CaS zu $CaSO_4$ übertragen. Die 3 MW Versuchsanlage wurde erfolgreich in Betrieb genommen und erste Tests wurden erfolgreich durchgeführt. Dabei wurden bis zu 355 kg/h Kohle verbrannt und im Brennstoffreaktor wurde autothermer Betrieb erreicht [99]. Detaillierte Ergebnisse bezüglich

Abgaszusammensetzung oder Sauerstoffbedarf der Nachoxidation wurden jedoch bis dato noch nicht veröffentlicht.

Die nächstkleinere Versuchsanlage ist die 100 kW Versuchsanlage der Chalmers University of Technology in Göteborg. Die ersten Versuchsergebnisse dieser Versuchsanlage sind ebenfalls sehr vielversprechend. Der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation lag zwischen 16 % und 26 %, je nach eingesetzter Kohle und Temperatur im Brennstoffreaktor. Die Temperatur im Brennstoffreaktor lag hierbei zwischen 920°C und 950°C [107]. Bei Versuchen mit Ilmenit als Sauerstoffträger konnte allerdings kein autothermer Betrieb im Brennstoffreaktor erreicht werden, da der Brennstoffreaktor während der Versuche elektrisch beheizt wurde.

Es zeigt sich, dass der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation in der 100 kW Versuchsanlage in derselben Größenordnung wie der Sauerstoffbedarf der 1 MW Versuchsanlage liegt. Beide Versuchsanlagen konnten bis jetzt noch nicht vollständig autotherm betrieben werden. In einem Vergleich beider Anlagen ergeben sich jedoch große Unterschiede hinsichtlich Aufbau und Art des Betriebs. Die 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt ist aus kommerziell verfügbarer Wirbelschichttechnologie aufgebaut. Abgesehen von der Partikeltrennung nach dem Brennstoffreaktor handelt es sich in Darmstadt im Wesentlichen um zwei „marktübliche“ Wirbelschichtreaktoren, die miteinander gekoppelt sind. Die 100 kW Versuchsanlage in Göteborg besitzt neben den beiden Reaktoren noch einen weiteren Reaktor, den sogenannten „Circulation Riser“. Ziel dieses zusätzlichen Reaktors ist es, die Zirkulation zwischen den beiden Reaktoren besser kontrollieren zu können. Weiterhin ist der Brennstoffreaktor dieser Versuchsanlage vollständig von einem Ofen umschlossen, der den Reaktor während der Versuche auf Betriebstemperatur hält. Ebenfalls sind die Ansätze zur Partikeltrennung nach dem Brennstoffreaktor sehr unterschiedlich. Während der Versuche wird die Versuchsanlage in Göteborg im Brennstoffreaktor ausschließlich mit Dampf fluidisiert. In Darmstadt fanden Versuche mit verschiedenen Gemischen aus Dampf, Luft und CO₂ statt.

Im Gegensatz zu der Versuchsanlage in Windsor konnte in der 1 MW Versuchsanlage in Darmstadt noch kein autothermer Betrieb erreicht werden. Die Hauptgründe hierfür sind der schlechte Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor und die höheren Wärmeverluste der Versuchsanlage. Beide Probleme werden im Rahmen der Modifikation der Versuchsanlage optimiert werden (vgl. Kapitel 7.10).

Da alle weiteren Versuchsanlagen für Chemical Looping mit festen Brennstoffen deutlich kleiner sind, wird auf weitere Vergleiche an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen.

7.10 Optimierung der 1 MW Versuchsanlage

Die durchgeführten Experimente haben bestätigt, dass das Chemical Looping Verfahren mit kommerziell verfügbarer Wirbelschichttechnologie betrieben werden kann. In mehreren hundert Stunden Betrieb konnte ein stabiler Anlagenbetrieb erreicht werden. Im Rahmen der Versuche wurden jedoch verschiedene Punkte identifiziert, die ein erhebliches Verbesserungspotential hinsichtlich der Effizienz des Prozesses besitzen. Um vor dem Bau einer Demonstrationsanlage noch weitere Betriebserfahrung zu sammeln, sollte die 1 MW Versuchsanlage leicht modifiziert und weitere Experimente durchgeführt werden.

Für die Optimierung der Versuchsanlage wurden zwei Kernpunkte identifiziert. Einerseits sollte die Partikelgröße der Kohle verändert werden um den Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor zu erhöhen. Dadurch ergäben sich auch Änderungen für das Anlagendesign. Andererseits sollte der Massenstrom zwischen den beiden Reaktoren erhöht werden um das Temperaturniveau des Brennstoffreaktors anzuheben. Daneben gibt es noch kleinere Optimierungsmöglichkeiten wie die Vergrößerung des Dampfstroms zum Brennstoffreaktor. Theoretisch könnte auch die Fluidisierung der Loop Seals auf Dampf oder CO₂ umgestellt werden um den Partialdruck an aktivem Gas im Brennstoffreaktor zu erhöhen.

7.10.1 Einsatz größerer Kohlepartikel

Als Hauptverlustquelle des Prozesses wurde der schlechte Kohlenstoffumsatz im Brennstoffreaktor identifiziert. Bei den vergangenen Experimenten lag der Umsatz des Kohlenstoffs im Brennstoffreaktor teilweise bei unter 50 %. Der Grund für den schlechten Kohlenstoffumsatz liegt in der Feinheit der staubförmigen Kohle. Um eine gute Trennung der Koks- und Ilmenitpartikel im Carbon Stripper zu gewährleisten, wurde der Brennstoffreaktor mit sehr fein gemahlenem Kohlenstaub gefeuert. Durch Pyrolyse und Vergasung im Reaktor wurde die Größe der Kokspartikel so weit reduziert, dass die Größe des Grenzkorns des Zyklons unterschritten wurde und ein signifikanter Anteil der Kohle aus dem Brennstoffreaktor ausgetragen wurde. Für folgende Versuche sollte daher Kohle mit einem größeren Partikeldurchmesser eingesetzt werden. In konventionellen Wirbelschichten wird typischerweise Kohle mit einem Durchmesser von ca. 1 mm eingesetzt. Durch den Einsatz einer solchen Kohle ergäben sich für den Anlagenbetrieb mehrere Änderungen. Der wichtigste Effekt wäre, dass die Sinkgeschwindigkeit der Partikel größer ist als die Leerrohrgeschwindigkeit im Reaktor. Dadurch können die Kohlepartikel erst aus dem Reaktor ausgetragen werden, wenn sie zum Teil vergast wurden. Bei der Vergasung der Partikel ändert sich überlicherweise deren Dichte, bei konstantem Partikeldurchmesser. Abbildung 61 zeigt die Sinkgeschwindigkeit von Kohlepartikeln mit einem Durchmesser von 1 mm und variabler Dichte.

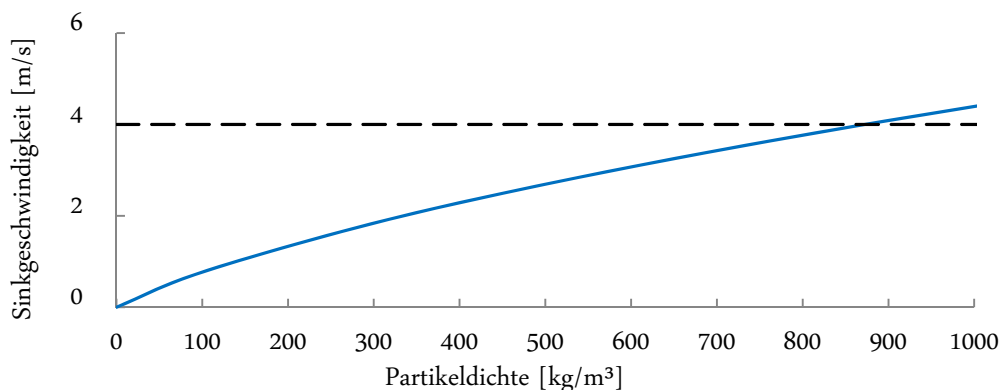


Abbildung 61: Sinkgeschwindigkeit von Kohlepartikeln in Luft in Abhängigkeit der Partikeldichte

Es wird ersichtlich, dass die Sinkgeschwindigkeit der stückigen Wirbelschichtkohle bei der anfänglichen Dichte von ca. 1.300 kg/m^3 größer ist als die angestrebte Fluidisierungsgeschwindigkeit im Brennstoffreaktor von 4 m/s . Dadurch können die groben Kohlepartikel erst aus dem Reaktor ausgetragen werden, wenn sich die Dichte entsprechend reduziert hat. Wenn von einer Leerrohrgeschwindigkeit von 4 m/s ausgegangen wird, können die Kohlepartikel theoretisch frühestens ab einer Dichte von ca. 870 kg/m^3 aus der Wirbelschicht ausgetragen werden. Um die Dichte dementsprechend zu reduzieren, müsste bereits ein Drittel der Kohle vergast worden sein. Da die Kohlepartikel auch bei dieser Dichte noch deutlich schwerer sind als der eingesetzte Sauerstoffträger, ist zudem davon auszugehen, dass auch Kohlepartikel dieser Größe noch eine signifikante Verweilzeit im Brennstoffreaktor besitzen. Durch den Einsatz der groben Wirbelschichtkohle wäre es also möglich, den Kohlestoffumsatz im Brennstoffreaktor deutlich zu steigern. Bevor die Kohle aus dem Brennstoffreaktor ausgetragen wird, konzentriert sich die Kohle im unteren Teil des Reaktors auf und wird dort vergast.

Weiterhin ergäben sich durch den Einsatz von größerer Kohle Änderungen für den Betrieb des Carbon Strippers. In der aktuellen Konfiguration wird der Carbon Stripper dazu eingesetzt, die leichten Kokspartikel von den schweren Ilmenitpartikeln zu trennen. Bei der Verwendung von größerer Kohle ergäbe sich allerdings die Situation, dass die Kokspartikel im Carbon Stripper zwar eine geringere Dichte als Ilmenit hätten, bedingt durch den größeren Durchmesser aber dennoch eine höhere Sinkgeschwindigkeit u_t besitzen. Es ist also mit dem vorhandenen Carbon Stripper nicht sicher möglich, die schweren Kokspartikel von den leichten Ilmenitpartikeln zu trennen. Für den Anlagenbetrieb bieten sich daher zwei Möglichkeiten.

Erstens könnte die Anlage ohne den Einsatz des Carbon Strippers betrieben werden. Diese Variante führt sehr wahrscheinlich zu einem messbaren Verlust von Koks in den Luftreaktor. Dadurch würde sich die CO_2 -Bilanz der Chemical Looping Anlage verschlechtern. Aus energetischer Sicht wäre es jedoch wünschenswert, wenn die Kokspartikel nicht im Brennstoffreaktorzyklon verloren gingen, sondern in den Luftreaktor transportiert würden. Durch die Verbrennung des Koks im Luftreaktor

würde zwar die CO₂-Bilanz verschlechtert, die Wärmebilanz der Anlage bliebe jedoch konstant, da die freiwerdende Wärme des Luftreaktors zur Dampfproduktion genutzt werden könnte.

Zweitens könnte der Carbon Stripper als zusätzlicher Vergasungsreaktor betrieben werden. Die primäre Aufgabe des Carbon Strippers wäre nicht nur die Partikeltrennung, sondern die Erhöhung der Verweilzeit im Brennstoffreaktor-Loop. Da das im Carbon Stripper entstehende Abgas zurück in den Brennstoffreaktor geleitet wird, würde der Carbon Stripper die Reaktionszeit der Kohle mit dem Vergasungsmedium signifikant erhöhen. Der Carbon Stripper kann zudem durch den Einsatz von Keramikplatten in drei Kammern unterteilt werden. Es ist dadurch möglich, die einzelnen Sektionen des Carbon Strippers mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zu fluidisieren und diesen sowohl als Reaktionsraum als auch zur Partikeltrennung zu benutzen. Hierfür könnten die ersten beiden Sektionen des Carbon Strippers mit niedrigen Geschwindigkeiten fluidisiert werden um die Vergasungsreaktionen zu begünstigen; die letzte Sektion könnte entsprechend stärker fluidisiert werden um die Partikeltrennung zu begünstigen. Während der dargestellten Versuche wurde der Carbon Stripper jedoch als homogener Reaktor betrieben, ohne dass verschiedene Sektionen unterschiedlich stark fluidisiert wurden.

Der Einsatz der groben Kohle hätte außerdem weitere Auswirkungen bezüglich des Einsatzes des LE-Zyklons. Die Aufgabe dieses Zyklons ist es, die leichten Kokspartikel von den schweren Ilmenitpartikeln zu trennen. Wie bereits beschrieben, wären die Kokspartikel bei einem Wechsel zu stückiger Kohle aber sehr wahrscheinlich schwerer als die Ilmenitpartikel. Dadurch könnte bei der Verwendung dieser Kohle auf den LE-Zyklon verzichtet werden. Durch die deutlich leichtere Prozessführung ergäben sich signifikante Vorteile im Betrieb der Anlage. Auch im Hinblick auf spätere Großanlagen würde die vereinfachte Prozessführung die Investitionskosten der Anlagen deutlich reduzieren.

Abbildung 62 zeigt die Konfiguration der modifizierten Versuchsanlage.

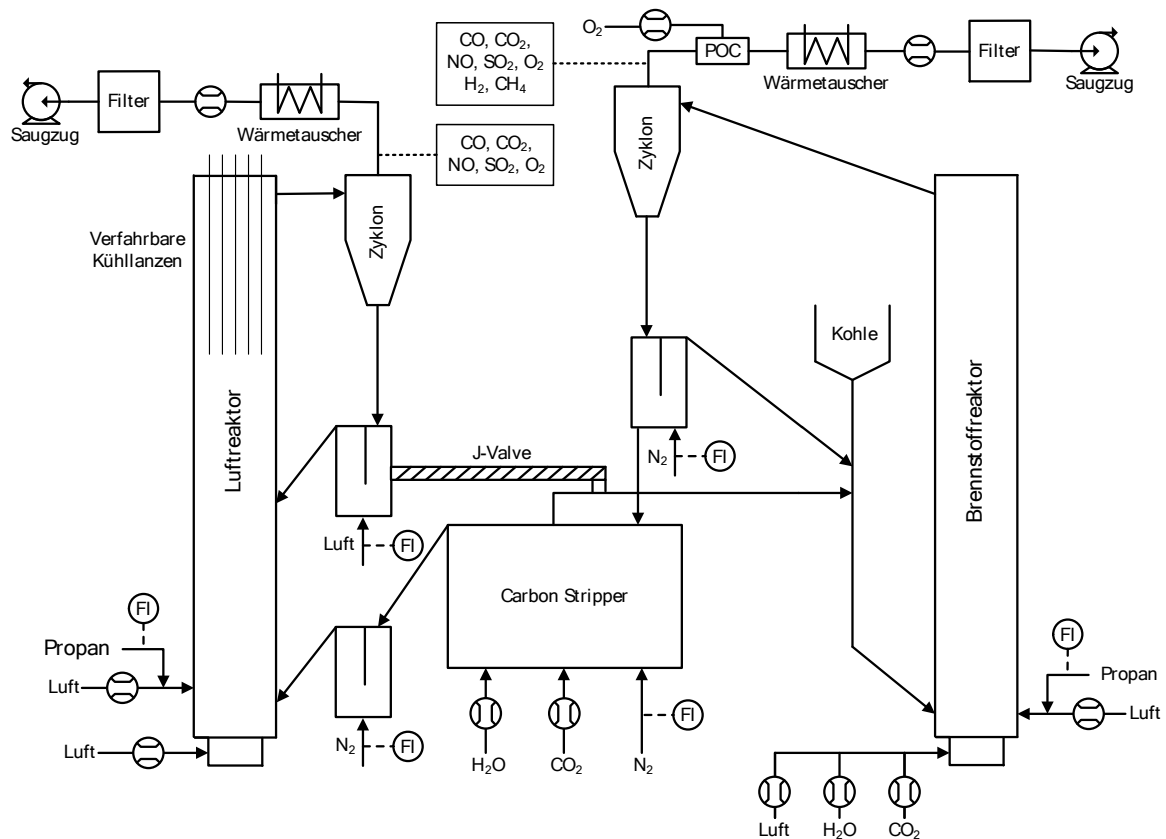


Abbildung 62: Vereinfachtes Schema der modifizierten 1 MW Versuchsanlage

Es ist wahrscheinlich, dass in großtechnischen Anlagen auf den Einsatz eines Carbon Strippers verzichtet werden würde. Der Carbon Stripper benötigt – bedingt durch seinen großen Querschnitt – große Dampfmengen zur Fluidisierung. Weiterhin ergeben sich durch das große Volumen erhebliche Wärmeverluste. Hinsichtlich der Optimierung der Versuchsanlage muss also entschieden werden, ob der Prozess mit dem Einsatz des Carbon Strippers weiter optimiert werden soll oder ob die Anlage ohne Carbon Stripper analog zum Aufbau späterer Großanlagen betrieben werden soll.

7.10.2 Erhöhung des Massenstroms zwischen den Reaktoren

Neben dem Problem des schlechten Kohlenstoffumsatzes wurde ein weiterer Punkt identifiziert, der die Effizienz des Prozesses reduziert. Bedingt durch eine zu geringe Partikelzirkulation zwischen den Reaktoren konnte das Temperaturniveau des Brennstoffreaktors nicht auf der gewünschten Auslegungstemperatur von 970°C gehalten werden. Um die Partikelzirkulation zu erhöhen, können zwei Maßnahmen ergriffen werden.

Einerseits kann das L-Valve modifiziert werden um einen höheren Durchsatz zu gewährleisten. Der Durchfluss durch das L-Valve wurde bis dato durch die geringe Gasgeschwindigkeit im L-Valve limitiert. Durch den Einsatz von größeren Fluidisierungsdüsen kann die Gasgeschwindigkeit und

damit der Feststoffdurchsatz erhöht werden. Wie in Abbildung 62 zu sehen, kann darüber hinaus die innere Rezirkulation des Brennstoffreaktors geöffnet werden. Dann wird – analog zum Luftreaktor – nur ein Teil des Feststoffes nach dem Brennstoffreaktor rezirkuliert und nur ein bestimmter Teil zurück in den Luftreaktor geführt. Die Aufteilung dieser Massenströme könnte beispielsweise durch den Einsatz von Spießern erfolgen. Durch diese beiden Maßnahmen kann der Feststoffaustausch zwischen den Reaktoren deutlich besser kontrolliert werden. Es sollte daher möglich sein, sowohl den Brennstoffreaktor auf einem höheren Temperaturniveau als auch den Luftreaktor ohne den Einsatz von Propan zu betreiben.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt Planung und Aufbau einer 1 MW Versuchsanlage zur CO₂-Abscheidung sowie die Ergebnisse der ersten Chemical Looping Versuche. Ziel dieser Arbeit war einerseits die Demonstration der Technologie im semi-industriellen Maßstab unter Bedingungen die der Technologie späterer Großanlagen gleichkommt. Andererseits sollte der Prozess unter diesen Bedingungen hinsichtlich Effizienz bewertet und mögliche Probleme identifiziert werden.

Anhand der dokumentierten Versuchsergebnisse wird ersichtlich, dass das Chemical Looping Verfahren für den Einsatz in Großanlagen geeignet ist und eine effiziente Alternative zu anderen CO₂-Abscheideprozessen darstellen kann. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die Möglichkeit, Kohle in Großanlagen mit Hilfe von Wasserdampf oder Gemischen an Wasserdampf und CO₂ zu vergasen und die entstehenden Produkte mit Hilfe eines Sauerstoffträgers umzusetzen.

Die durchgeführten Experimente haben weiterhin gezeigt, dass eine gekoppelte Wirbelschichtanlage für den Prozess verwendet werden kann. Der Prozess kann in einer solchen Anlage, die auf kommerziell verfügbarer Wirbelschichttechnologie beruht, sicher beherrscht werden. Im Anfangsstadium der Versuche wurde eine Förderschnecke eingesetzt um die Zirkulation zwischen den beiden Reaktoren zu kontrollieren. Im späteren Stadium wurde diese Schnecke durch ein L-Valve ersetzt um realistischere Bedingungen für spätere Großanlagen zu schaffen. In Großanlagen würde die Zirkulation entweder über L-Valves oder – wahrscheinlicher – über den Einsatz von Spießen reguliert werden.

Im Rahmen der Versuche wurde eine typische kolumbianische Importkohle eingesetzt um realistische Bedingungen für die Auslegung späterer Großanlagen zu schaffen. Die Versuche haben bestätigt, dass der Sauerstoffträger Ilmenit für die Umsetzung dieser Kohle geeignet ist. Kleinere Probleme ergaben sich durch die Partikelgröße des verwendeten Ilmenits. Obwohl ein etwas größerer mittlerer Partikeldurchmesser des Sauerstoffträgers wünschenswert gewesen wäre, konnte diese Körnung von den Lieferanten nicht zur Verfügung gestellt werden. Dadurch gingen Feinanteile des Sauerstoffträgers verloren und mussten während der Versuche ersetzt werden. Da bei Großanlagen deutlich größere Mengen an Ilmenit benötigt würden, sollte eine Anpassung der Körnung durch Lieferanten problemlos möglich sein.

Während der Brennstoffreaktor in den ersten Versuchspunkten mit größeren Mengen an Luft fluidisiert wurde, wurde der Anteil an Luft in späteren Versuchen drastisch reduziert oder ganz auf Luft verzichtet. Für spätere Großanlagen ergeben sich zwei verschiedene Möglichkeiten der Fluidisierung des Brennstoffreaktors. Einerseits könnte dieser mit reinem Niederdruck-Dampf fluidisiert werden, andererseits könnte Abgas nach dem Filter rezirkuliert und zur Fluidisierung eingesetzt werden. Beide Möglichkeiten wurden im Rahmen der Versuche untersucht: Die Fluidisierung mit reinem Dampf (und Stickstoff zur Spülung verschiedener Aggregate) sowie die

Fluidisierung mit Dampf und CO₂ als synthetisches Abgas mit geringen Mengen an Luft. Die Versuche haben bestätigt, dass beide Varianten prinzipiell möglich sind. Welche Variante für die Prozessführung besser ist, müssen weitergehende Experimente zeigen. Da der Brennstoffreaktor nicht mit ausreichend Dampf fluidisiert werden konnte, wurde in dem Versuchspunkt mit reiner Dampf fluidisierung zu viel Stickstoff verwendet um die Ergebnisse hinreichend genau vergleichen zu können.

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen kann konstatiert werden, dass die Fluidisierung mit einem CO₂/Dampf-Gemisch die besten Resultate ergab. Bei einem stöchiometrischen Luftverhältnis von $\lambda < 0,1$ wurden bis zu 95 % des umgesetzten Sauerstoffs über das oxidierte Ilmenit bereitgestellt. Dabei betrug der Sauerstoffbedarf der Nachoxidation ca. 20 %. Entsprechend der Kinetik ist jedoch davon auszugehen, dass eine Fluidisierung mit reinem Dampf noch deutlich bessere Resultate liefern würde. Die Ergebnisse mit reiner Dampf fluidisierung sind nur deshalb schlechter, weil die Dampfmenge zur Fluidisierung des Brennstoffreaktors zu klein war.

Eine Nachoxidationsstufe wurde erfolgreich in Betrieb genommen und betrieben. Mit Hilfe dieser Nachoxidationsstufe ist es möglich, die nur teilweise oxidierten Komponenten im Abgas vollständig zu oxidieren.

Um die Effizienz des Prozesses besser beurteilen zu können, sollten weitere Versuche im semi-industriellen Maßstab durchgeführt werden. Hierfür sind kleinere Modifikationen der Versuchsanlage und Versuchsparameter nötig. Im Wesentlichen betrifft dies die Verwendung größerer Kohlepartikel und die Erhöhung des Massenstroms zwischen den Reaktoren. In folgenden Versuchen sollten wichtige Versuchsparameter gezielt untersucht werden um einen optimalen Betriebspunkt zu erreichen. Die wichtigsten Versuchsparameter sind – aus Sicht des Autors – die Temperaturen in beiden Reaktoren, die Partikelgröße von Kohle und Sauerstoffträger und die Fluidisierung des Brennstoffreaktors. Weiterhin können weitere Brennstoffe untersucht werden. Von besonderem Interesse wären beispielsweise Braunkohle oder Gemische aus Kohle und Biomasse.

Nach Beendigung weiterer Versuche kann das Verfahren auf eine Demonstrationsanlage der Größe 10 – 20 MW appliziert werden. Für gasförmige Brennstoffe wird eine solche Demonstrationsanlage aktuell bereits geplant. In Alberta (Kanada) soll eine 10 MW Chemical Looping Anlage errichtet werden um mit Hilfe von Erdgas Dampf zu erzeugen. Der erzeugte Prozessdampf soll vor Ort zur Ölförderung eingesetzt werden. Die Anlage soll bis zu 16,5 Tonnen Prozessdampf pro Tag bei einem Druck von 100 bar bereitstellen. Das Design der Anlage orientiert sich an der 120 kW Versuchsanlage der TU Wien und soll mit NiO als Sauerstoffträger betrieben werden. Das Detailengineering soll voraussichtlich im Jahr 2014 beendet sein [108]. Es ist damit zu rechnen, dass in naher Zukunft weitere große Versuchsanlagen für Chemical Looping errichtet werden um das Verfahren schnell zur Marktreife zu bringen.





Anhang

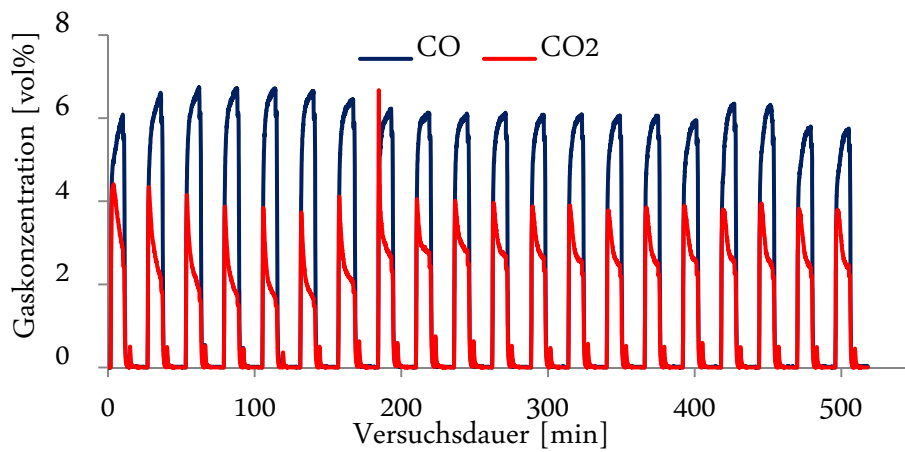


Abbildung 63: Gaskonzentrationen im Abgas der 4 kW Versuchsanlage während der 3. Versuchsreihe

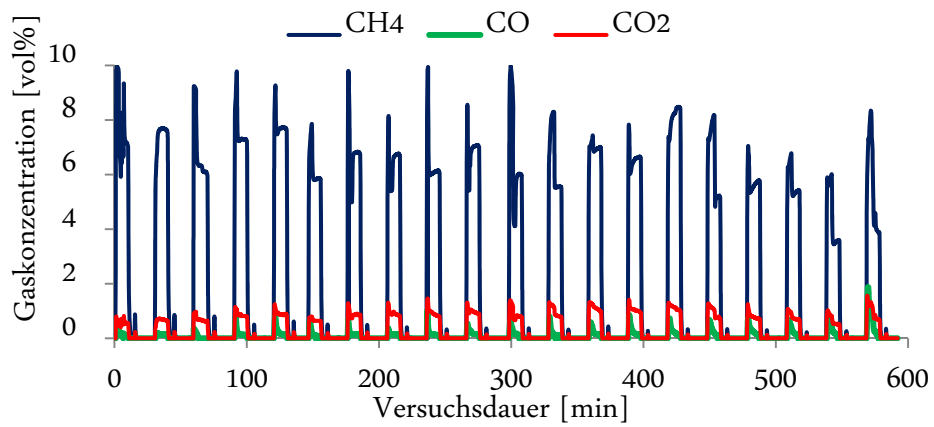


Abbildung 64: Gaskonzentrationen im Abgas der 4 kW Versuchsanlage während der 1. Versuchsreihe

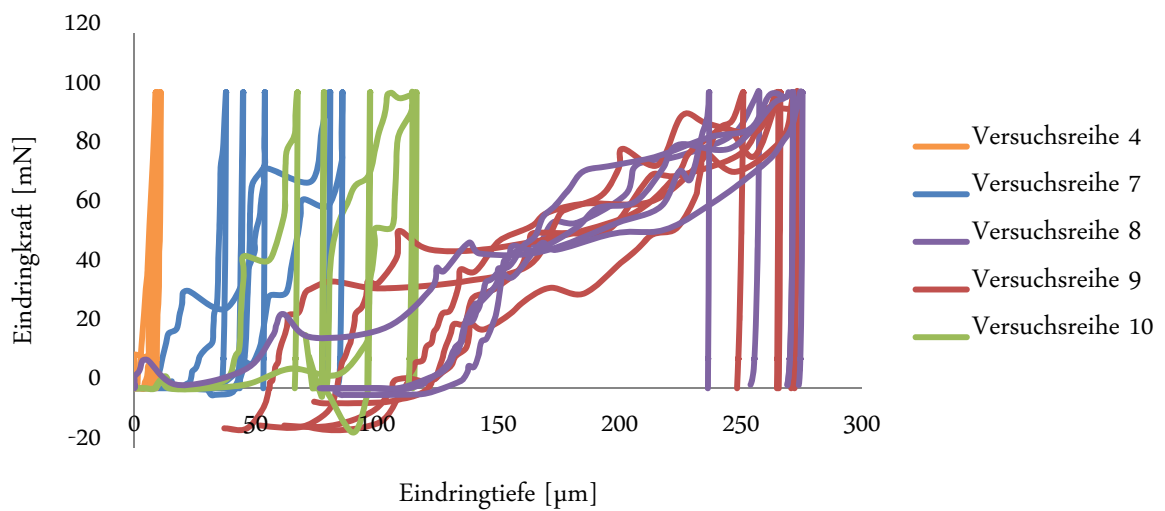


Abbildung 65: Ergebnisse der Härtebestimmung der Agglomerate am 4 kW Versuchsreaktor. Verändert übernommen aus [102].

Tabelle 16: Position der Druckmessungen der 1 MW Versuchsanlage

Position der Druckmessungen	
Luftreaktor	Luftkasten; 0,14 m; 0,61 m; 2,13 m; 4,76 m; 8,08 m
Brennstoffreaktor	Luftkasten; 0,15 m; 0,85 m; 2,15 m; 4,59 m; 5,8 m; 10,11 m
Carbon Stripper	Luftkasten; 0,33 m; 0,53 m; 0,88 m; 1,23 m

Tabelle 17: Position der Temperaturmessungen der 1 MW Versuchsanlage

Position der Temperaturmessungen	
Luftreaktor	Luftkasten; 0,25 m; 1,14 m; 5,1 m; 7,23 m
Brennstoffreaktor	Luftkasten; 0,28 m; 1,78 m; 7,04 m; 9,73 m
Carbon Stripper	Luftkasten; 0,36 m

Tabelle 18: Technische Daten der Gasanalyse des Luftreaktors

Komponente	Hersteller	Typ	Messbereiche
CO ₂	ABB	Uras 26	0 – 20 vol% 0 – 30 vol%
CO	ABB	Uras 26	0 – 1 vol% 0 – 5 vol%
SO ₂	ABB	Uras 26	0 – 1000 ppm 0 – 4000 ppm
NO	ABB	Uras 26	0 – 250 ppm 0 – 1000 ppm
O ₂	ABB	Magnos 206	0 – 5 vol% 0 – 15 vol% 0 – 25 vol% 0 – 100 vol%

Tabelle 19: Technische Daten der Gasanalyse des Brennstoffreaktors

Komponente	Hersteller	Typ	Messbereiche
CO ₂	ABB	Uras 26	0 – 20 vol% 0 – 100 vol%
CO	ABB	Uras 26	0 – 5 vol% 0 – 20 vol%
SO ₂	ABB	Uras 26	0 – 1 vol% 0 – 5 vol%
NO	ABB	Uras 26	0 – 250 ppm 0 – 1000 ppm
CH ₄	ABB	Uras 26	0 – 2 vol% 0 – 5 vol%
H ₂	ABB	Caldos 27	0 – 20 vol%
O ₂	ABB	Magnos 206	0 – 5 vol% 0 – 15 vol% 0 – 25 vol% 0 – 100 vol%

Tabelle 20: Technische Daten der Gasanalyse der Nachoxidation

Komponente	Hersteller	Typ	Messbereiche
CO ₂	ABB	Uras 26	0 – 20 vol% 0 – 100 vol%
CO	ABB	Uras 26	0 – 1 vol% 0 – 5 vol%
SO ₂	ABB	Uras 26	0 – 1 0 – 5 vol%
NO	ABB	Uras 26	0 – 250 ppm 0 – 1000 ppm
O ₂	ABB	Magnos 206	0 – 5 vol% 0 – 15 vol% 0 – 25 vol% 0 – 100 vol%

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung des Ilmenits

Stoff	Anteil
TiO ₂	44,52
P ₂ O ₅	0,03
S	0,15
Cr ₂ O ₃	0,10
Fe	36,57
SiO ₂	2,27
V ₂ O ₃	0,17
CaO	0,33
MgO	3,60
Al ₂ O ₃	0,69

Literaturverzeichnis

1. Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2007 - Synthesis Report*. 2007.
2. United Nations, *Kyoto protocol to the United Nations framework convention on climate change*. 1998.
3. NOAA/ESRL, P.T. *Trends in Carbon dioxide*. 2013 [cited 2013 09.04.2013]; Available from: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>.
4. International Energy Agency., *World Energy Outlook 2012*. 2012.
5. Intergovernmental Panel on Climate Change, *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005, Cambridge Press: Cambridge.
6. Europäischer Rat., *94/69/EG: Beschluß des Rates vom 15. Dezember 1993 über den Abschluß des Rahmenübereinkommens der Vereinten Nationen über Klimaänderungen*. 1993.
7. Auswärtiges Amt der Bundesrepublik Deutschland, *Kyoto-Protokoll als Meilenstein im globalen Klimaschutz*. 2011 [cited 2013 09.09.2013]; Available from: http://www.auswaertigesamt.de/DE/Aussenpolitik/Friedenspolitik/VereinteNationen/Schwerpunkte/VN-Klima-Kyoto_node.html.
8. Europäische Kommission, *Mitteilung vom 10.01.2007: Begrenzung des globalen Klimawandels auf 2°C - Der Weg in die Zukunft bis 2020 und darüber hinaus*. 2007.
9. Europäisches Parlament, *RICHTLINIE 2009/31/EG DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 23. April 2009 über die geologische Speicherung von Kohlendioxid und zur Änderung der Richtlinie 85/337/EWG des Rates sowie der Richtlinien 2000/60/EG, 2001/80/EG, 2004/35/EG, 2006/12/EG und 2008/1/EG des Europäischen Parlaments und des Rates sowie der Verordnung (EG) Nr. 1013/2006*. 2009: Brüssel.
10. Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, *Gesetz zur Demonstration und Anwendung von Technologien zur Abscheidung, zum Transport und zur dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid* 2012.
11. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Weiterentwicklung des internationalen Klimaschutzes – auf dem Weg zu einem Klimaabkommen für das 21. Jahrhundert*. 2013 16.05.2013 [cited 2013 20.10.2013]; Available from: <http://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/klimaschutz-nach-2012/>.
12. Chen, C. and E.S. Rubin, *CO₂ control technology effects on IGCC plant performance and cost*. Energy Policy, 2009. **37**(3): p. 915-924.
13. Sun, L. and R. Smith, *Rectisol wash process simulation and analysis*. Journal of Cleaner Production, 2013. **39**(0): p. 321-328.
14. Merkel, T.C., M. Zhou, and R.W. Baker, *Carbon dioxide capture with membranes at an IGCC power plant*. Journal of Membrane Science, 2012. **389**(0): p. 441-450.
15. Mansouri Majoumerd, M., et al., *An EU initiative for future generation of IGCC power plants using hydrogen-rich syngas: Simulation results for the baseline configuration*. Applied Energy, 2012. **99**(0): p. 280-290.
16. Wang, M., et al., *Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1609-1624.
17. Galindo, P., et al., *Experimental research on the performance of CO₂-loaded solutions of MEA and DEA at regeneration conditions*. Fuel, 2012. **101**(0): p. 2-8.

-
18. Rodríguez, N., S. Mussati, and N. Scenna, *Optimization of post-combustion CO₂ process using DEA–MDEA mixtures*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1763–1773.
 19. Dumée, L., et al., *Purification of aqueous amine solvents used in post combustion CO₂ capture: A review*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **10**(0): p. 443–455.
 20. Artanto, Y., et al., *Performance of MEA and amine-blends in the CSIRO PCC pilot plant at Loy Yang Power in Australia*. Fuel, 2012. **101**(0): p. 264–275.
 21. Moser, P., et al., *Performance of MEA in a long-term test at the post-combustion capture pilot plant in Niederaussem*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(4): p. 620–627.
 22. Oexmann, J. and A. Kather, *Post-combustion CO₂ capture in coal-fired power plants: Comparison of integrated chemical absorption processes with piperazine promoted potassium carbonate and MEA*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 799–806.
 23. Duan, L., M. Zhao, and Y. Yang, *Integration and optimization study on the coal-fired power plant with CO₂ capture using MEA*. Energy, 2012. **45**(1): p. 107–116.
 24. Valenti, G., D. Bonalumi, and E. Macchi, *Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP)*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 1059–1066.
 25. Gal, E., *Ultra cleaning of combustion gas including the removal of CO₂*. 2006, WO Patent 2,006,022,885.
 26. Telikapalli, V., et al., *CCS with the Alstom chilled ammonia process development program—Field pilot results*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 273–281.
 27. Ciferno, J.P., P. DiPietro, and T. Tarka, *An economic scoping study for CO₂ capture using aqueous ammonia*. Final Report, National Energy Technology Laboratory, US Department of Energy, Pittsburgh, PA, 2005.
 28. Galloy, A., J. Ströhle, and B. Epple, *Design and operation of a 1 MW_{th} carbonate and chemical looping CCS test rig*. VGB PowerTech, 2011. **91**: p. 64–68.
 29. Rodríguez, N., et al., *Comparison of experimental results from three dual fluidized bed test facilities capturing CO₂ with CaO*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 393–401.
 30. Ströhle, J., A. Galloy, and B. Epple, *Feasibility study on the carbonate looping process for post-combustion CO₂ capture from coal-fired power plants*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 1313–1320.
 31. Galloy, A., J. Ströhle, and B. Epple, *Post combustion CO₂ capture experiments in a 1 MW_{th} carbonate looping pilot*. VGB PowerTech, 2012. **6**: p. 33–37.
 32. Strömberg, L., et al., *Update on Vattenfall's 30 MW_{th} oxyfuel pilot plant in Schwarze Pumpe*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 581–589.
 33. Vattenfall GmbH, *Die Pilotanlage in Schwarze Pumpe*. 2011 [cited 2013 09.09.13]; Available from: <http://corporate.vattenfall.de/de/die-pilotanlage.htm>.
 34. Scheffknecht, G., et al., *Oxy-fuel coal combustion—A review of the current state-of-the-art*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**, **Supplement 1**(0): p. S16–S35.
 35. Schreiber, A., J. Marx, and P. Zapp, *Environmental assessment of a membrane-based air separation for a coal-fired oxyfuel power plant*. Journal of Membrane Science, (0).
 36. Stadler, H., et al., *Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(1): p. 7–15.
 37. Burdyny, T. and H. Struchtrup, *Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process*. Energy, 2010. **35**(5): p. 1884–1897.
 38. Adanez, J., et al., *Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies*. Progress in Energy and Combustion Science, 2012. **38**(2): p. 215–282.

-
39. Abad, A., et al., *Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(1-2): p. 533-549.
 40. Metz, B., *Special report on carbon dioxide capture and storage*. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005.
 41. Roussanaly, S., G. Bureau-Cauchois, and J. Husebye, *Costs benchmark of CO₂ transport technologies for a group of various size industries*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**(0): p. 341-350.
 42. Knoope, M.M.J., A. Ramírez, and A.P.C. Faaij, *A state-of-the-art review of techno-economic models predicting the costs of CO₂ pipeline transport*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **16**(0): p. 241-270.
 43. Ausfelder, F.B., A.; Dechema e.V., *Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von CO₂*. 2008.
 44. Centi, G. and S. Perathoner, *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*. Catalysis Today, 2009. **148**(3-4): p. 191-205.
 45. Kuckshinrichs, W.M., P.; Linssen, J.; Zapp, P.; Peters, M.; Köhler, B.; Müller, T. E.; Leitner, W., *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, 2010. **60**.
 46. Alnes, H., et al., *Results from Sleipner gravity monitoring: Updated density and temperature distribution of the CO₂ plume*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 5504-5511.
 47. Pamukcu, Y., et al., *Characterizing and predicting short term performance for the In Salah Krechba field CCS joint industry project*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 3371-3378.
 48. Whittaker, S., et al., *A decade of CO₂ injection into depleting oil fields: Monitoring and research activities of the IEA GHG Weyburn-Midale CO₂ Monitoring and Storage Project*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 6069-6076.
 49. Busch, A. and Y. Gensterblum, *CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review*. International Journal of Coal Geology, 2011. **87**(2): p. 49-71.
 50. Lewis W.K., Gilliland E.R., *Production of pure carbon dioxide*. 1954: USA.
 51. Ishida, M. and J. Hongguang, *A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1994. **27**(3): p. 296-301.
 52. Moldenhauer, P., et al., *Chemical-looping combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **9**(0): p. 1-9.
 53. Kolbitsch, P., et al., *Operating experience with chemical looping combustion in a 120 kW dual circulating fluidized bed (DCFB) unit*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 1465-1472.
 54. Song, T., et al., *Evaluation of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion of coal*. Fuel, 2013. **104**(0): p. 244-252.
 55. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion*. Fuel, 2007. **86**(12-13): p. 1947-1958.
 56. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Solid fuels in chemical-looping combustion*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. **2**(2): p. 180-193.
 57. Ekström, C., et al., *Techno-Economic Evaluations and Benchmarking of Pre-combustion CO₂ Capture and Oxy-fuel Processes Developed in the European ENCAP Project*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 4233-4240.

-
58. Mattisson, T., A. Lyngfelt, and H. Leion, *Chemical-looping with oxygen uncoupling for combustion of solid fuels*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009. **3**(1): p. 11-19.
 59. Leion, H., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Using chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) for combustion of six different solid fuels*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 447-453.
 60. Rydén, M., A. Lyngfelt, and T. Mattisson, *CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier for chemical-looping combustion with oxygen uncoupling (CLOU)—Experiments in a continuously operating fluidized-bed reactor system*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011. **5**(2): p. 356-366.
 61. Adánez-Rubio, I., et al., *Performance of CLOU process in the combustion of different types of coal with CO₂ capture*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **12**(0): p. 430-440.
 62. de Diego, L.F., et al., *Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2004. **83**(13): p. 1749-1757.
 63. Gayán, P., et al., *Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion*. Fuel, 2008. **87**(12): p. 2641-2650.
 64. de Diego, L.F., et al., *Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers*. Journal of Power Sources, 2009. **192**(1): p. 27-34.
 65. Adánez, J., et al., *Nickel-Copper Oxygen Carriers To Reach Zero CO and H₂ Emissions in Chemical-Looping Combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(8): p. 2617-2625.
 66. Kuusik, R., et al., *High temperature behavior of NiO-based oxygen carriers for Chemical Looping Combustion*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 3885-3892.
 67. Dueso, C., et al., *Syngas combustion in a chemical-looping combustion system using an impregnated Ni-based oxygen carrier*. Fuel, 2009. **88**(12): p. 2357-2364.
 68. Kolbitsch, P., et al., *Characterization of Chemical Looping Pilot Plant Performance via Experimental Determination of Solids Conversion*. Energy & Fuels, 2009. **23**(3): p. 1450-1455.
 69. de Diego, L.F., et al., *Impregnated CuO/Al₂O₃ Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion: Avoiding Fluidized Bed Agglomeration*. Energy & Fuels, 2005. **19**(5): p. 1850-1856.
 70. Adánez, J., et al., *Chemical Looping Combustion in a 10 kW_{th} Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(17): p. 6075-6080.
 71. de Diego, L.F., et al., *Operation of a 10kW_{th} chemical-looping combustor during 200h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier*. Fuel, 2007. **86**(7-8): p. 1036-1045.
 72. Siriwardane, R., et al., *Chemical-Looping Combustion of Coal with Metal Oxide Oxygen Carriers*. Energy & Fuels, 2009. **23**(8): p. 3885-3892.
 73. Cho, P., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Defluidization Conditions for a Fluidized Bed of Iron Oxide-, Nickel Oxide-, and Manganese Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **45**(3): p. 968-977.
 74. Mattisson, T., M. Johansson, and A. Lyngfelt, *Multicycle Reduction and Oxidation of Different Types of Iron Oxide Particles Application to Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2004. **18**(3): p. 628-637.
 75. Jerndal, E., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Thermal Analysis of Chemical-Looping Combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(9): p. 795-806.

-
76. Cho, P., T. Mattisson, and A. Lyngfelt, *Carbon Formation on Nickel and Iron Oxide-Containing Oxygen Carriers for Chemical-Looping Combustion*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(4): p. 668-676.
 77. Mattisson, T., M. Johansson, and A. Lyngfelt. *CO₂ capture from coal combustion using chemical-looping combustion—reactivity investigation of Fe, Ni and Mn based oxygen carriers using syngas*.
 78. Abad, A., et al., *Chemical-looping combustion in a 300 W continuously operating reactor system using a manganese-based oxygen carrier*. Fuel, 2006. **85**(9): p. 1174-1185.
 79. Linderholm, C., et al., *Chemical-looping combustion of solid fuels – Operation in a 10kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite*. Fuel, 2012. **102**(0): p. 808-822.
 80. Leion, H., et al., *The use of ilmenite as an oxygen carrier in chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Research and Design, 2008. **86**(9): p. 1017-1026.
 81. Adánez, J., et al., *Ilmenite activation during consecutive redox cycles in chemical-looping combustion*. Energy & Fuels, 2010. **24**(2): p. 1402-1413.
 82. Moldenhauer, P., M. Rydén, and A. Lyngfelt, *Testing of minerals and industrial by-products as oxygen carriers for chemical-looping combustion in a circulating fluidized-bed 300W laboratory reactor*. Fuel, 2012. **93**: p. 351-363.
 83. Dueso, C., et al., *Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming*. Chemical Engineering Journal, 2012. **188**(0): p. 142-154.
 84. Xiao, R. and Q. Song, *Characterization and kinetics of reduction of CaSO₄ with carbon monoxide for chemical-looping combustion*. Combustion and Flame, 2011. **158**(12): p. 2524-2539.
 85. Hossain, M.M. and H.I. de Lasa, *Reactivity and stability of Co-Ni/Al₂O₃ oxygen carrier in multicycle CLC*. AIChE Journal, 2007. **53**(7): p. 1817-1829.
 86. Zafar, Q., et al., *Reduction and oxidation kinetics of Mn₃O₄/Mg-ZrO₂ oxygen carrier particles for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2007. **62**(23): p. 6556-6567.
 87. Monazam, E.R., et al., *Kinetics of the reduction of hematite (Fe₂O₃) by methane (CH₄) during chemical looping combustion: A global mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2013. **232**(0): p. 478-487.
 88. Chuang, S.Y., et al., *Kinetics of the chemical looping oxidation of H₂ by a co-precipitated mixture of CuO and Al₂O₃*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1511-1523.
 89. Siriwardane, R.V., et al., *Interaction of iron-copper mixed metal oxide oxygen carriers with simulated synthesis gas derived from steam gasification of coal*. Applied Energy, 2013. **107**(0): p. 111-123.
 90. Azimi, G., et al., *Experimental evaluation and modeling of steam gasification and hydrogen inhibition in Chemical-Looping Combustion with solid fuel*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **11**(0): p. 1-10.
 91. Leion, H., *Capture of CO₂ from solid fuels using Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping Oxygen Uncoupling*, in *Department of Chemical and Biological Engineering, Environmental Inorganic Chemistry*. 2008, Chalmers University of Technology: Göteborg.
 92. Adánez, J., et al., *Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion*. Energy & Fuels, 2010. **24**(2): p. 1402-1413.
 93. Abad, A., et al., *Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(4): p. 689-702.
 94. Bolhàr-Nordenkamp, J., et al., *Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 19-25.

-
95. Abad, A., et al., *Demonstration of chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process in a 1.5kWth continuously operating unit using a Cu-based oxygen-carrier*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2012. **6**(0): p. 189-200.
 96. Berguerand, N. and A. Lyngfelt, *The use of petroleum coke as fuel in a 10kWth chemical-looping combustor*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008. **2**(2): p. 169-179.
 97. Berguerand, N. and A. Lyngfelt, *Operation in a 10 kWth chemical-looping combustor for solid fuel—Testing with a Mexican petroleum coke*. Energy Procedia, 2009. **1**(1): p. 407-414.
 98. Markström, P., C. Linderholm, and A. Lyngfelt, *Chemical-looping combustion of solid fuels – Design and operation of a 100kW unit with bituminous coal*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **15**(0): p. 150-162.
 99. Andrus, H.C., Johna; Thibeault, Paula;, C.T. Edberg, Davida; Kenney, Jamesa;, and I.C. Abdulally, Paula; Kang, Shina; Lani, Bruceb, *ALSTOM'S LIMESTONE-BASED (LCL™) CHEMICAL LOOPINGPROCESS*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2012: Darmstadt, Germany.
 100. S. Bourgeon, T.G., F. Guillou, H. Stainton, *Chemical Looping Combustion: Development status and perspectives*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2012: Darmstadt, Germany.
 101. Holl, M., *Experimentelle Bestimmung des Oxidations- und Reduktionsverhaltens von Ilmenit*, in *Institut für Energiesysteme und Energietechnik*. 2012, TU Darmstadt: Darmstadt.
 102. Hünseler, G., *Experimentelle Bestimmung des Agglomerationsverhaltens von Ilmenit*, in *Institut für Energiesysteme und Energietechnik*. 2013, TU Darmstadt: Darmstadt.
 103. Linderholm, C., A. Cuadrat, and A. Lyngfelt, *Chemical-looping combustion of solid fuels in a 10 kWth pilot-batch tests with five fuels*. Energy Procedia, 2011. **4**(0): p. 385-392.
 104. Kunii, D. and O. Levenspiel, *Circulating fluidized-bed reactors*. Chemical Engineering Science, 1997. **52**(15): p. 2471-2482.
 105. Kunii, D. and O. Levenspiel, *Fluidization engineering*. Vol. 2. 1991: Butterworth-Heinemann Boston.
 106. M. Orth, J.S., B. Epple, *Design and Operation of a 1 MWth chemical looping plant*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2012: Darmstadt, Germany.
 107. Pontus Markström, C.L., Anders Lyngfelt, *Operation of a 100 kW chemical-looping combustor with Mexican petroleum coke and Cerrejón coal*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2012: Darmstadt, Germany.
 108. S. P. Sit, A.R., U. Hohenwarter, V. Horn, K. Marx, T. Pröll, *10 MW CLC Field Pilot*, in *2nd International Conference on Chemical Looping*. 2012: Darmstadt, Germany.