

Energieforschungsprogramm 2015

10. Ausschreibung ERA-NET Bioenergy

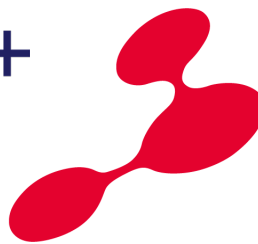
Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)



FFG
Forschung wirkt.

Endbericht

erstellt am
18/06/2020

Projekttitle: OxyCar-FBC

Projektnummer: 857196

Energieforschungsprogramm 2015 - 10. Ausschreibung ERA-NET Bioenergy

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	10. Ausschreibung ERA-NET Bioenergy
Projektstart	01/02/2017
Projektende	30/04/2020
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	39 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Technische Universität Wien, Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische Biowissenschaften
AnsprechpartnerIn	Fleiß Benjamin
Postadresse	Getreidemarkt 9/166 A-1060 Vienna
Telefon	+43 (1) 58801 166372
Fax	+43 (1) 58801 166 99
E-mail	benjamin.fleiss@tuwien.ac.at
Website	https://institute.tuwien.ac.at/chemical_engineering/home/DE/

OxyCar_FBC

Oxygen Carriers in Fluidized Bed Combustion of Biomass for Higher Efficiency,
Reduced Emissions and (or) Negative CO₂

AutorInnen:

Projektass. Dipl.-Ing. Benjamin **Fleiß**¹

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hermann **Hofbauer**¹

Dipl.-Ing. Otmar **Bertsch**²

Dipl.-Ing. Simone **Christa**²

Dipl.-Ing. Thomas **Hausmann**²



¹Technische Universität Wien
Institut für Verfahrenstechnik,
Umwelttechnik
und Technische
Biowissenschaften
www.vt.tuwien.ac.at



²Bertsch Energy GmbH & Co KG

www.bertsch.at

Mit wertschätzendem Dank für die Mitarbeit bei den vorangegangenen Zwischenberichten an Stephan Penthor, Michael Stollhof, Robert Pachler, Karl Mayer, Johannes Schmid, Florian Bendedikt, Josef Fuchs, Anna Mauerhofer.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
1 Einleitung	5
1.1 Oxygen-Carrier Aided Combustion (OCAC).....	5
1.2 Chemical-Looping Combustion mit CO ₂ -Abscheidung.....	6
1.3 Chemical-Looping Combustion ohne CO ₂ -Abscheidung	8
1.4 Sauerstoffträger	8
1.5 Fortschritte über den Stand der Technik hinaus	8
2 Inhaltliche Darstellung.....	9
2.1 Geeignete Bettmaterialien und Brennstoffe	9
2.2 Anlage und Benchmarkversuche	10
2.3 Vergleich der unterschiedlichen Sauerstoffträger	16
2.4 Kaltmodellbasierte Optimierung des Reaktordesigns	19
2.5 Design der Einschnürungen und des unteren Brennstoffreaktors.....	20
2.6 Modellierung und Simulation	22
2.7 Techno-ökonomische Studie für CLC und OCAC	27
3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	30
4 Ausblick und Empfehlungen.....	32
5 Literaturverzeichnis	32
6 Anhang.....	33
6.1 Publikationen.....	33
6.2 Zeichen und Abkürzungen	34
7 Kontaktdaten	35

1 Einleitung

Das Projekt OxyCar-FBC wurde vor dem Hintergrund der Programmziele der 10. Ausschreibung des Energieforschungsprogramms des Klima- und Energiefonds der österreichischen Bundesregierung entwickelt. Das „ERA-NET Bioenergy“ ist ein Netzwerk nationaler Förderstellen und forciert die ökonomisch tragfähige, ökologisch zukunftsorientierte sowie die sozial verträgliche Nutzung von Bioenergie. Die Programmziele umfassten dabei energie-, klima- und technologiepolitische Schwerpunkte sowie die Erhöhung der Leistbarkeit von nachhaltiger Energie- und innovativen Energietechnologien.

Das Projekt OxyCar-FBC setzte auf die Verbesserung der Verbrennungseigenschaften von biogener Brennstoffe in innovativen Wirbelschichttechnologien mit zusätzlicher Emissionsreduktion. Mineralien und Abfallstoffe, die reich an bestimmten Übergangsmetalloxiden (insbesondere Fe und Mn) sind, haben die Fähigkeit, durch Brenngase reduziert und unter bestimmten Bedingungen, die durch ihre thermodynamischen Eigenschaften bestimmt werden, durch Luft oxidiert zu werden. Das Ziel des OxyCar-FBC-Projekts war die Untersuchung solcher fester Sauerstoffträger als Bettmaterial in Technologien für Wirbelschichtverbrennung von Biomasse. Es wurden drei aktuelle und zukunftssträchtige technische Anwendungen behandelt:

- 1) Oxygen-Carrier Aided Combustion (OCAC) beinhaltet die direkte Verwendung von Sauerstoffträgern in bestehenden Wirbelschichtverbrennungsanlagen, um die Emissionen zu reduzieren und den thermischen Wirkungsgrad durch einen geringeren Luftbedarf zu verbessern.
- 2) Chemical-Looping Combustion mit CO₂-Abscheidung (CLC - negatives CO₂) verwendet Sauerstoffträger und ein durchdachtes Verbrennungsprinzip, bei dem CO₂ bei geringem Kostenaufwand abgeschieden werden kann, da keine aktive Gasabtrennung erforderlich ist.
- 3) Chemical-Looping Combustion ohne CO₂-Abscheidung (CLC - ohne Abscheidung) ist ähnlich wie obiges Prinzip, aber die Kosten für die Kompression des CO₂ entfallen. Stattdessen besteht der Zweck dieser Technologie darin, verbesserte Dampfdaten durch verringerte Korrosion und die Reduktion von Emissionen zu erreichen.

1.1 Oxygen-Carrier Aided Combustion (OCAC)

Ein zentrales Thema der Verbrennung von festen Brennstoffen, wie Biomasse, ist die Gewährleistung ausreichend guter Durchmischung von Brennstoff und Sauerstoff. Dieses Thema hat zwei wichtige Aspekte. Die räumliche Verteilung des Brennstoffs variiert aufgrund der punktuellen Brennstoffeinspeisung. Dies führt zu einer hohen Konzentration von brennbaren Stoffen in der Nähe der Brennstoffeinspeisung und geringerem Vorhandensein weiter entfernt davon. Der zweite Aspekt ist die zeitliche Schwankung der Brennstoffversorgung oder der Eigenschaften der Brennstoffzufuhr. Aus diesem Grund wird, um jederzeit eine ausreichende Durchmischung zu gewährleisten, die Verbrennungsreaktion mit erheblichem Luftüberschuss durchgeführt. Typischerweise liegt dieser bei 20%, jedoch muss der

Luftüberschuss für schwierige Brennstoffe wie Siedlungsabfälle weiter erhöht werden. Bei OCAC wird das Bettmaterial, welches in einer Wirbelschicht zum Einsatz kommt, beispielsweise Quarzsand, durch einen Sauerstoffträger ersetzt. Dieser ermöglicht in der Wirbelschicht neue Mechanismen für die Übertragung von Sauerstoff, um die räumliche und zeitliche Durchmischung zu verbessern. Der Sauerstoff, abgegeben von dem Sauerstoffträgermaterial, ist in der Lage, große zeitweilige Schwankungen in Brennstoffversorgung auszugleichen. Darüber hinaus überträgt der Sauerstoffträger Sauerstoff von brennstoffarmen zu brennstoffreichen Zonen. Experimentelle Arbeiten in großen Wirbelschichtkesseln haben gezeigt, dass Sauerstoffträger bei Spitzenwerten in der Brennstoffzufuhr die Emissionen reduzieren [1]. Außerdem haben Messungen des Temperaturprofils in Abhängigkeit der Höhe gezeigt, dass das Vorhandensein von Sauerstoffträgern eine Verschiebung der Wärmeproduktion nach unten in das Bett bewirkt. Dies ist ein deutlicher Hinweis, dass erhebliche Mengen Sauerstoff übertragen werden, was zu einer verbesserten Durchmischung führt. Eine wichtige Konsequenz ist die Möglichkeit, den Luftüberschuss zu senken, der durch unzureichende räumliche und zeitliche Durchmischung sonst benötigt wird. Der geringere Luftüberschuss verringert die mit dem Rauchgasvolumen und der Ventilatorleistung verbundenen Wärme- und Energieverluste. Dadurch wird die thermische Effizienz verbessert und zusätzlich können Emissionen erheblich reduziert werden.

Der vielversprechende Sauerstoffträger Ilmenit (Eisen-Titan-Erz) wird in einigen Publikation erwähnt [1]. Das Ergebnis der Zugabe des Sauerstoffträgers war eine Reduktion von CO und NO um 80% bzw. 30%. Die oben erwähnte Verlagerung der Verbrennung vom Zyklon in das Bett der Wirbelschicht war deutlich im Temperaturprofil zu erkennen. Ilmenit wird darüber hinaus seit über 10 Jahren erfolgreich in der CLC-Forschung mit festen Brennstoffen eingesetzt [2].

1.2 Chemical-Looping Combustion mit CO₂-Abscheidung

Bei Chemical-Looping Combustion sind die Verbrennungsprodukte nicht mit O₂ und N₂ kontaminiert und enthalten dadurch fast ausschließlich CO₂ und H₂O. Dies ist das Ergebnis eines Brennstoffoxidaionsprozesses, bei dem die Verbrennungsluft und der Brennstoff nie gemischt werden. Diese werden in zwei separaten Wirbelschichten, dem Luftreaktor (AR) und dem Brennstoffreaktor (FR), geführt (siehe Abbildung 1). Der Sauerstoff wird vom Luftreaktor zum Brennstoffreaktor über das Bettmaterial der Wirbelschicht transportiert und besteht aus einem Metalloxid (MeO_x), dem Sauerstoffträger (OC). Eine Reaktorordnung ähnlich zu zirkulierenden Wirbelschichten (ZWS) wird verwendet, bei der zwei Wirbelschichten miteinander verbunden sind und der Sauerstoffträger als Bettmaterial fungiert. Auf diese Weise kann CO₂ ohne direkten Gasseparationsschritt abgeschieden werden, um so die hohen Kosten und den Energieverbrauch der Gastrennung zu vermeiden. Daher weist Chemical-Looping Combustion das einzigartige Potenzial einer drastischen Kostenreduktion im Vergleich zu etablierten CO₂-Abscheidungstechnologien auf. Die Kosten für die CO₂-Abscheidung von CLC werden auf 16-26 €/Tonne geschätzt [3]. Dies entspräche Kosten, die 2-10mal geringer als bei herkömmlichen CO₂-Abscheidetechnologien wären.

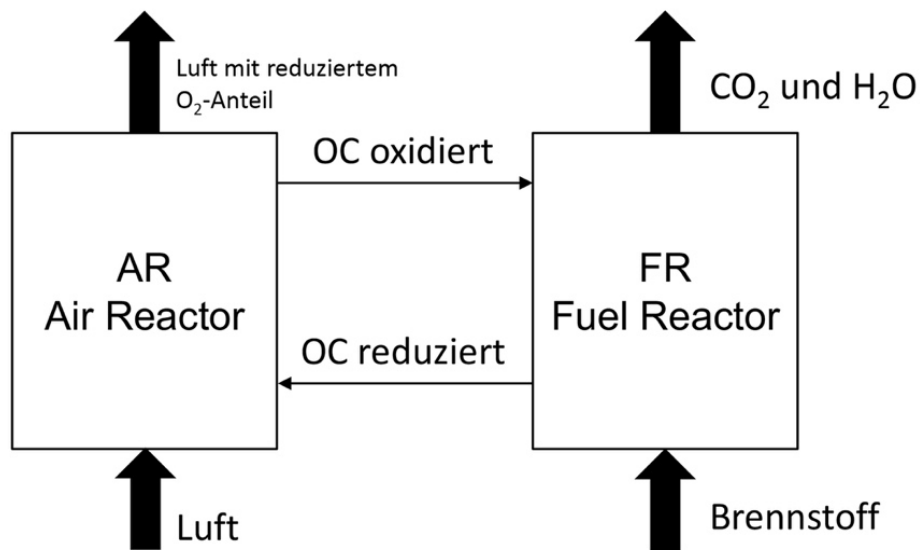


Abbildung 1: Prozessschema des Chemical Looping Combustion Prozesses.

Zusätzliche Bedeutung wird die CO₂-Abscheidung in Zukunft erlangen, weil sich die Welt auf einen globalen maximalen Temperaturanstieg von 1,5-2°C geeinigt hat [4]. Dies entspricht bei den derzeitigen Emissionen von 35 Gton/Jahr einem verbleibenden globalen "CO₂-Budget" von nur 300-900 Gt oder 10-30 Jahren. Deshalb ist es nicht überraschend, dass die Mehrheit der verfügbaren Klimaszenarien ein Einhalten dieser Klimaziele durch reine Reduktion der CO₂-Emissionen als unmöglich einschätzen. Zusätzlich muss auf negative CO₂-Emissionen gesetzt werden [5], welche beispielsweise durch die Kombination von Biomasseverbrennung mit Carbon Capture and Storage (CCS) erreicht werden kann. Dieses technologische Konzept wird oft als BECCS (Bio-Energie CCS) bezeichnet [6]. BECCS entspricht einer Entfernung von Kohlendioxid aus der Atmosphäre durch das Wachsen von Biomasse. Bei der anschließenden Verbrennung der Biomasse wird das entstehende CO₂ abgetrennt und in geeigneten geologischen Formationen gespeichert. Der Nettoeffekt ist neben der Energiegewinnung ein Transfer von CO₂ aus der Atmosphäre in eine geologische Speicherung. Daher wird von negativen Emissionen gesprochen. Aufgrund der niedrigen Kosten und den einzigartigen Eigenschaften ist CLC, angewendet auf Biomasse, eine sehr attraktive Technologie für BECCS.

Weltweit wurde die CLC-Technologie in über 8000 Betriebsstunden in 28 Pilotanlagen bei bis zu 3 MW demonstriert, alleine davon über 4000 h durch Partner im Projekt OxyCar-FBC. Bei Experimenten von Chalmers auf einer 100-kW-Pilotanlage mit Kohle und kostengünstigen Erzen als Sauerstoffträger konnten CO₂-Abscheideraten von über 98% erreicht werden, d.h. geringe Verluste des Brennstoffs zum Luft-Reaktor [7]. Darüber hinaus wurden Gasumsätze von über 90% erreicht. Jedoch sind die gegenwärtig vorhandenen Erfahrungen mit CLC unter Verwendung von Biomasse noch eingeschränkt und benötigen weiteren Versuchsbetrieb.

1.3 Chemical-Looping Combustion ohne CO₂-Abscheidung

Eine technisch-ökonomische Analyse von Chemical-Looping Combustion deutet darauf hin, dass die Kosten der Technologie nicht unbedingt in Zusammenhang mit dem teureren Reaktorsystem stehen, sondern auf CO₂-Kompression und Sauerstoffproduktion für die Nachverbrennung, der nicht vollständig umgewandelten Gase aus dem Brennstoffreaktor, zurückzuführen sind [3]. Eine interessante Option könnte daher der Bau einer Chemical-Looping-Anlage ohne CO₂-Abscheidung sein. Dadurch würden die Kosten gesenkt, die Entwicklung der Technologie erleichtert und die folgende Vorteile generiert werden:

- Wenn Brennstoffkontaminationen wie Alkalien nur im Brennstoffreaktor freigesetzt werden, kann Hochtemperaturkorrosion reduziert oder sogar komplett vermieden werden, da nur im Luftreaktor die hohen Temperaturen vorherrschen. Dadurch können höhere Dampfdaten und eine drastische Verbesserung der Effizienz bei der Stromerzeugung erreicht werden.
- Der Luftreaktor, der etwa drei Viertel des Gasstroms bewältigt, ist im Wesentlichen emissionsfrei. Alle Emissionen wie NO_x, Schwefeldioxid oder Asche werden in dem viel kleineren Gasstrom aus dem Brennstoffreaktor konzentriert, was die Emissionskontrolle erleichtert. Auch die gesamte NO_x-Produktion könnte potenziell erheblich wegen der leicht reduzierenden Bedingungen im Brennstoffreaktor reduziert werden.
- Es wäre möglich, das System in der Zukunft auf CO₂-Abscheidung umzustellen, wenn Bedarf danach herrscht.
- Der Betrieb würde einzigartiges Know-how über die Verbrennung in Chemical-Looping mit sich bringen und die Optimierung eines echten BECCS-Chemical-Looping Systems mit zukünftiger CO₂-Abscheidung bedeuten.

1.4 Sauerstoffträger

Bisherige Arbeiten im Bereich OCAC und CLC für feste Brennstoffe haben sich auf das Mineral Ilmenit konzentriert [1, 2]. Manganerze haben ähnliche Kosten wie Ilmenit, sind aber im Allgemeinen reaktionsfreudiger gegenüber dem Brenngas [8]. Auch der Betrieb in diversen Pilotanlagen zeigte vielversprechende Ergebnisse [9]. Mit Eisenabfällen wird eine ähnliche Reaktivität wie mit Ilmenit erwartet, jedoch bei wesentlich geringeren Kosten. Daher wird sich das Projekt auf Manganerze und Eisenabfälle konzentrieren.

1.5 Fortschritte über den Stand der Technik hinaus

Der Hauptzweck des OxyCar-FBC-Projekts war die Untersuchung neuer kommerziell attraktiver Sauerstoffträgermaterialien für die oben beschriebenen Anwendungen mit Biomasse als Brennstoff. Die Kombination aus Sauerstoffträger und Biomasse kann zu unerwarteten Wechselwirkungen führen und muss genauer erforscht werden. Im Projekt wurden diese Themen experimentell untersucht, wobei die einzigartige Laborinfrastruktur der Projektpartner von großem Nutzen war. Darüber hinaus wurde das vielversprechendste Material im kommerziellen Betrieb für OCAC in einem 10-MW-Kessel mit zirkulierender Wirbelschicht und teilweise auch in einer 100-MW-Wirbelschichtanlage getestet. Damit konnte der Stand der Technik in Bezug auf die Beschaffung und das Verhalten von

Sauerstoffträgerpartikeln im industriellen Maßstab bedeutend erweitert werden. Im Rahmen des Projekts widmeten sich die schwedischen Partner „Göteborg Energi“ und die Technische Hochschule „Chalmers“ der Erforschung von OCAC. Die technische Universität Wien fokussierte sich hingegen auf den CLC-Anteil des Projekts. Abschließend erfolgte eine techno-ökonomische Bewertung der untersuchten Technologien auf Basis der Experimente. Diese wurde von dem in Österreich etablierten Kesselhersteller „Bertsch“ durchgeführt.

Die folgende Darstellung gibt einen kurzen aber ansehnlichen Überblick über die wesentlichsten Arbeiten und Ergebnisse des österreichischen Anteils des Projektes. Darüber hinaus konnten umfassende Ergebnisse im Rahmen zahlreicher Publikationen veröffentlicht werden. Eine detaillierte Auflistung befindet sich im hinteren Teil des Berichtes im Anschluss an das Literaturverzeichnis.

2 Inhaltliche Darstellung

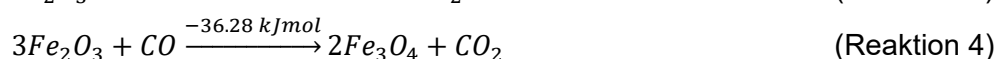
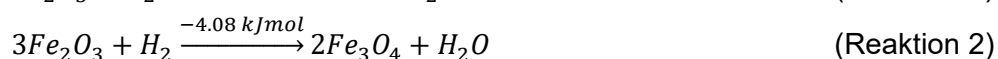
2.1 Geeignete Bettmaterialien und Brennstoffe

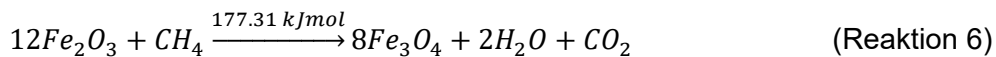
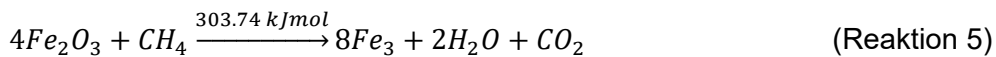
Der Ilmenit, welcher als Benchmark Sauerstoffträger dient, wurde aus Norwegen geliefert und die Partikel hatten einen Durchmesser von $d_{50}=203\ \mu\text{m}$. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 zu sehen. Um Agglomerationen während des CLC-Betriebs zu vermeiden, wurde das Material vor den Experimenten bei $600\ ^\circ\text{C}$ und oxidierenden Bedingungen sechs Stunden lang thermisch behandelt und dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Tabelle 1: Zusammensetzung von norwegischen Ilmenit.

Zusammensetzung [wt%]			
TiO ₂	44.08	MnO	0.30
Fe ²⁺	25.93	CaO	0.32
Fe ³⁺	9.14	V ₂ O ₃	0.17
O bei Fe	11.36	S	0.14
MgO	3.58	Cr ₂ O ₃	0.10
SiO ₂	1.99	Rest	2.25
Al ₂ O ₃	0.64		

Die Reduktionsreaktionen von Ilmenit im FR sind komplex und können nicht auf ein einzelnes Redoxsystem zurückgeführt werden. Abad et al [10] nennt folgende Reduktionsreaktionen (Reaktionsenthalpie berechnet bei $1\ 000\ ^\circ\text{C}$):





Auf der Grundlage von Experimenten in einer Wirbelschicht im Labormaßstab mit einer Brennstoffleistung von 10 kW wurde festgelegt, das Manganerz "Sibelco calcined" als erstes Material nach der Benchmark-Kampagne zu verwenden. Dieses Manganerz wurde von Sibelco, einem Bergbauunternehmen aus Antwerpen, Belgien, bereitgestellt. Das Material hat einen Partikeldurchmesser $d_{50}=193,91 \mu\text{m}$ und eine Schüttdichte $\rho_b=2400 \text{ kg/m}^3$. Als dritter Sauerstoffträger wurde ein weiteres Manganerz verwendet.

Als Hauptbrennstoff wurden bei den Experimenten weiche Holzpellets verwendet, die einen hohen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen sowie einen sehr geringen Asche- und Feuchtigkeitsgehalt aufwiesen. Die Pellets hatten einen Durchmesser von 6 mm und wurden gemäß der Qualitätsklasse A1 der ISO-Norm 17225-2 hergestellt. Die Brennstoffanalyse ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Zusätzliche Versuche wurden mit Rinde, Braunkohle, Hühnermist und Plastikabfällen durchgeführt.

Tabelle 2: Brennstoffanalyse von Holzpellets.

Komponente	Anteil	Parameter	Wert
Asche	0.2 wt%(wf)	Wassergehalt	7.2 wt%
Kohlenstoff (C)	50.7 wt%(wf)	Flüchtige	85.4 wt%(waf)
Wasserstoff (H)	5.9 wt%(wf)	Tiegelkoks	14.6 wt%(waf)
Stickstoff (N)	0.2 wt%(wf)	Heizwert (trocken)	18.9 MJ/kg(wf)
Schwefel (S)	0.005 wt%(wf)	Heizwert (feucht)	17.3 MJ/kg
Chlor (Cl)	0.005 wt%(wf)		
Sauerstoff (O)	43 wt%(wf)		

2.2 Anlage und Benchmarkversuche

Die Pilotanlage basiert auf dem sogenannten Zweibettwirbelschicht (Dual Circulating Fluidized Bed, DCFB) Reaktorkonzept, das einen Ansatz zur Integration von zwei verbundenen Reaktoren darstellt: AR (air reactor) und FR (fuel reactor) (siehe Abbildung 2). Die Pilotanlage (Nennwärmeleistung 80 kW_{th}) besteht aus zwei zirkulierenden Wirbelschichten, die oben und unten jeweils über Dampf-Wirbelschicht-Siphons, sogenannten „Loop Seals“, verbunden sind. Der AR ist als schnelle Wirbelschicht mit einem Innendurchmesser von 125 mm ausgelegt. Die Lufteinführung kann auf drei verschiedenen Ebenen erfolgen. Aus dem AR mitgerissene Feststoffe werden durch einen Schwerkraftabscheider abgeschieden und über das obere Siphon (ULS) in den FR transportiert. Bei diesem Aufbau wird die Feststoffzirkulation zwischen AR und FR nur durch die AR-Fluidisierung bzw. den Feststoffeintrag gesteuert.

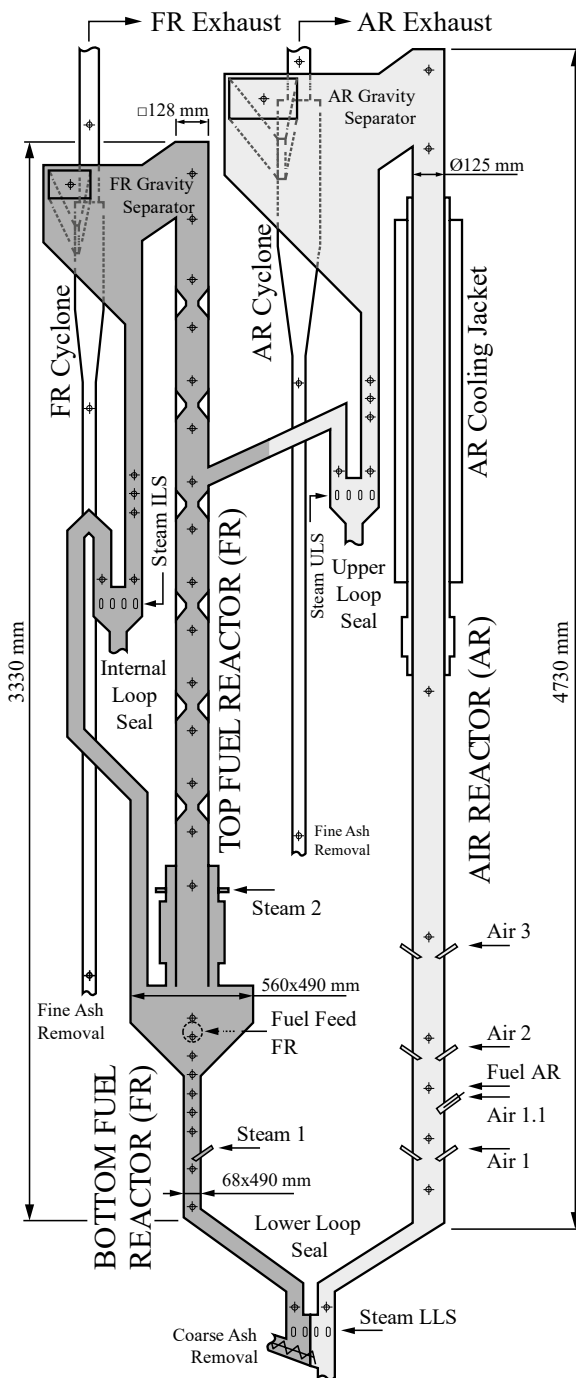


Abbildung 2: 80 kW_{th} Pilotanlage basierend auf dem Zweibettwirbelschichtsystem.

Der FR ist in zwei verschiedene Teile gegliedert: Der untere Teil ist als blasenbildende Wirbelschicht mit hohem Feststoffbestand ausgelegt, um eine angemessene Verweilzeit und Vergasung des Brennstoffes zu gewährleisten. Der daran anschließende obere Teil des FR hat entlang seiner Höhe Einbauten, die den freien Querschnitt des Reaktors reduzieren. Die Einbauten stören die Bildung einer Kern-Ring-Struktur und intensivieren dadurch den Gas-Feststoff-Kontakt, indem sie den Feststoffgehalt erhöhen. Die freie Querschnittsfläche der Einbauten kann zwischen 20,3 und 35,6% eingestellt werden. Durch die Gasgeschwindigkeiten im oberen Teil des FR wird eine Gegenströmung zwischen Gas und Feststoff mit minimalem Feststoffaustrag erreicht. Der FR wird durch Dampf fluidisiert, der am Boden des Reaktors und oberhalb des unteren Teils eingeleitet werden kann. Mitgerissene Feststoffe werden durch einen Schwerkraftabscheider abgetrennt und durch das interne Loop Seal (ILS) in den unteren FR zurückgeführt.

Der Feststoffkreislauf zum AR wird schließlich durch das untere Loop Seal (LLS) geschlossen. Zusätzlich sind AR und FR mit hocheffizienten Zyklonen zur sekundären Feststoffabscheidung feiner Partikel ausgestattet. Der Brennstoff wird über einen Schneckenförderer oberhalb der Bettoberfläche in den unteren FR eingebracht. Hilfsbrennstoff in Form von Heizöl kann in den AR eingebracht werden, um die hohen Wärmeverluste auszugleichen, die durch die große spezifische Oberfläche der Anlage verursacht werden (siehe Fuel AR in Abbildung 2).

Der Abgasstrom der beiden Reaktoren wurde kontinuierlich hinsichtlich O₂, CO₂ und CO (AR) sowie CO₂, CO, CH₄, H₂ und O₂ (FR) mit einem Rosemount NGA 2000 Gasmessgerät (UV/IF, paramagnetisch und Wärmeleitfähigkeit) überwacht. Zusätzlich wurde eine Gaschromatographie zur Bestimmung von C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ und N₂ im FR-Abgas eingesetzt. Die Gasmessungen können an zwei Stellen des FR durchgeführt werden: Im Abgas nach dem Zyklon (Probeentnahmestelle A) und direkt über dem unteren Teil des FR (Probeentnahmestelle B).

Stabilität des Betriebes:

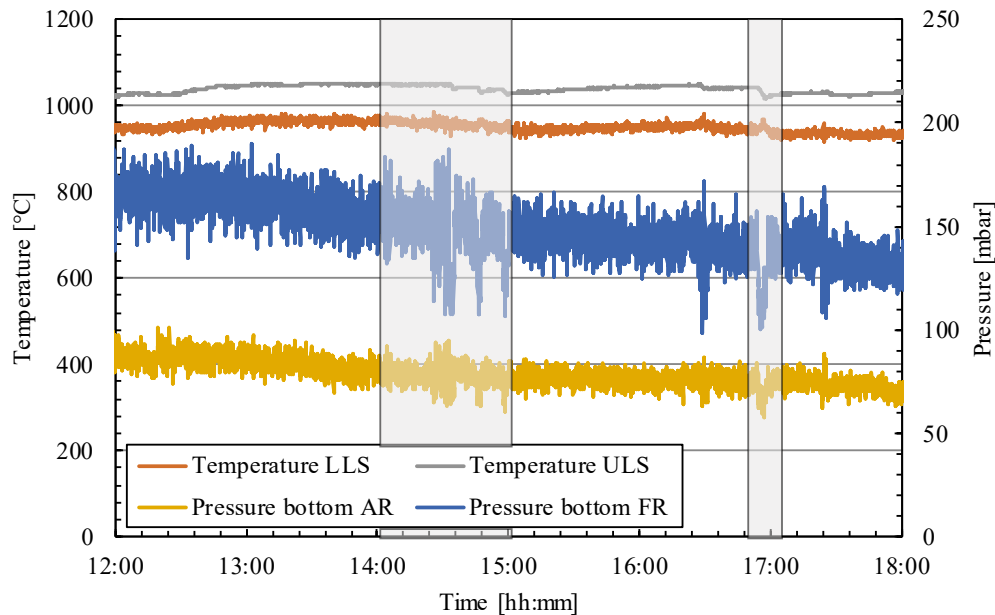


Abbildung 3: Temperatur und Druck des AR und FR während des CLC-Betriebs.

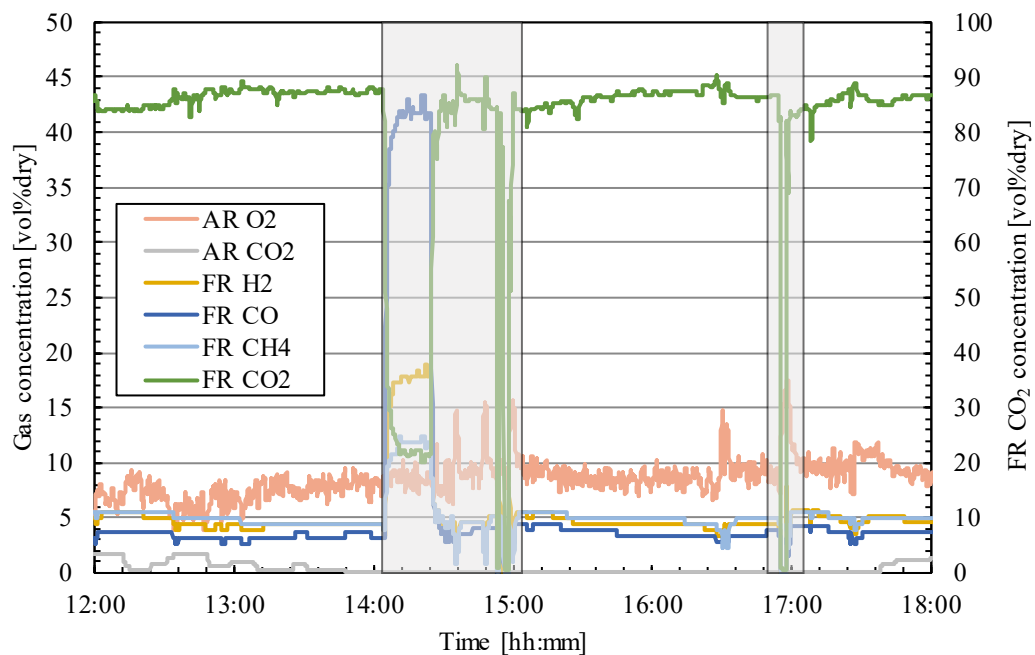


Abbildung 4: Gaskonzentrationen des Abgases von AR und FR während des CLC-Betriebs.

Während der Benchmark-Kampagne traten während des CLC-Betriebs keine signifikanten Probleme auf. Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen Prozessdaten, die während sechs Stunden Dauerbetrieb gewonnen wurden. Der Verlauf der Druckwerte für AR und FR, die eine leichte Abnahme mit der Zeit verzeichneten, weisen darauf hin, dass im Verlauf des Versuchs OC-Material aus der Anlage ausgetragen wurde. Die plötzlichen Änderungen der Gaszusammensetzung (getönte Bereiche) sind nicht auf betriebliche Probleme zurückzuführen, sondern auf den Wechsel der Gasentnahme und die anschließende Messung an verschiedenen Positionen in des FR.

Allgemeiner Überblick über die durchgeführten Messungen:

Um den Zustand der Anlage und des Prozesses zu veranschaulichen, wird ein 50 Minuten langer Zeitraum mit stationärem Betrieb unter Standardbedingungen verwendet. Die wichtigsten Parameter für diesen Betriebszustand sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Da die Materialeigenschaften von Ilmenit hohe Betriebstemperaturen zulassen und schnellere Vergasungsreaktionen ermöglichen, wurde die Temperatur der Anlage so hoch wie möglich gehalten. Jedoch sind 1 050 °C die obere Grenze für einen sicheren Betrieb, die durch die Anlage vorgegeben ist.

Tabelle 3: Prozessparameter während der 50 Minuten stationären Betriebs von Standardbedingungen.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
Brennstoffzugabe	15.9 kg/h	CO ₂ FR exh.	87.42 vol%(db)
Brennstoffleistung	75.5 kW	CO FR exh.	3.42 vol%(db)
Temperatur FR	964.3 °C	CH ₄ FR exh.	4.48 vol%(db)
Temperatur AR	1049.7 °C	H ₂ FR exh.	4.36 vol%(db)
Gesamtluft AR	85.4 Nm ³ /h	N ₂ FR exh.	2.09 vol%(db)
Gesamtdampf FR	55.3 Nm ³ /h	O ₂ AR exh.	7.93 vol%(db)
Sauerstoffbedarf	7.63%	CO ₂ AR exh.	0.26 vol%(db)
Gas Konversion	92.4%		
C-Abscheidung	98.4%		

Um Reaktionsenthalpien der am Prozess beteiligten Reaktionen zu untersuchen wird ein Temperaturprofil für AR und FR gebildet (siehe Abbildung 5). Die Temperatur im AR steigt mit der Höhe, da Sauerstoffträger während des Aufwärtstransports durch Luft oxidiert wird. Das Temperaturprofil des FR ist etwas komplexer: Das heiße Bettmaterial tritt vom ULS kommend in etwa 3,5 m Höhe in den FR ein und wird überwiegend nach unten in den unteren Teil des FR geleitet. Dort findet eine endotherme Vergasung statt und die Temperatur sinkt von 1050 °C im ULS auf 900 °C.

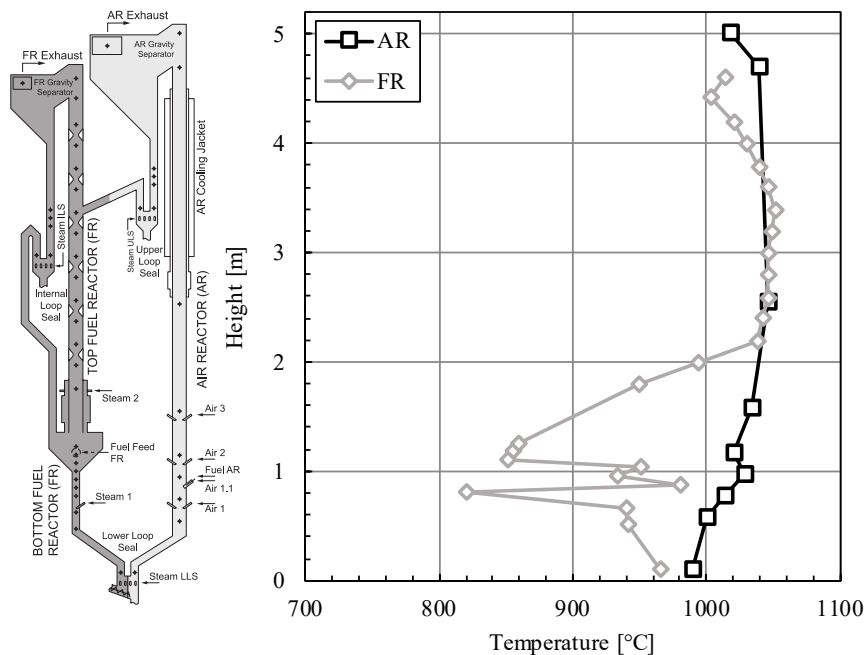


Abbildung 5: Temperaturprofil von AR und FR während dem CLC-Betriebs.

Das Druckprofil der Pilotanlage ist in Abbildung 6 dargestellt. Der AR zeigt ein typisches Druckprofil einer schnellen Wirbelschicht. Im Bodenbereich des Reaktors bildet sich eine dichte Zone, die den größten Teil des Druckabfalls verursacht. Der geringe Druckabfall oberhalb dieser dichten Zone deutet darauf hin, dass sich dort nur wenig Bettmaterial befindet. Die beiden Teile des FR sind auch im Druckprofil sichtbar. Hier verursacht der untere Teil des FR einen großen Druckabfall, der durch die große Menge des dort befindlichen Bettmaterials verursacht wird. Der obere Teil des FR zeigt einen schrittweisen Abfall des Drucks, der durch die entlang seiner Höhe eingebauten Verengungen verursacht wird.

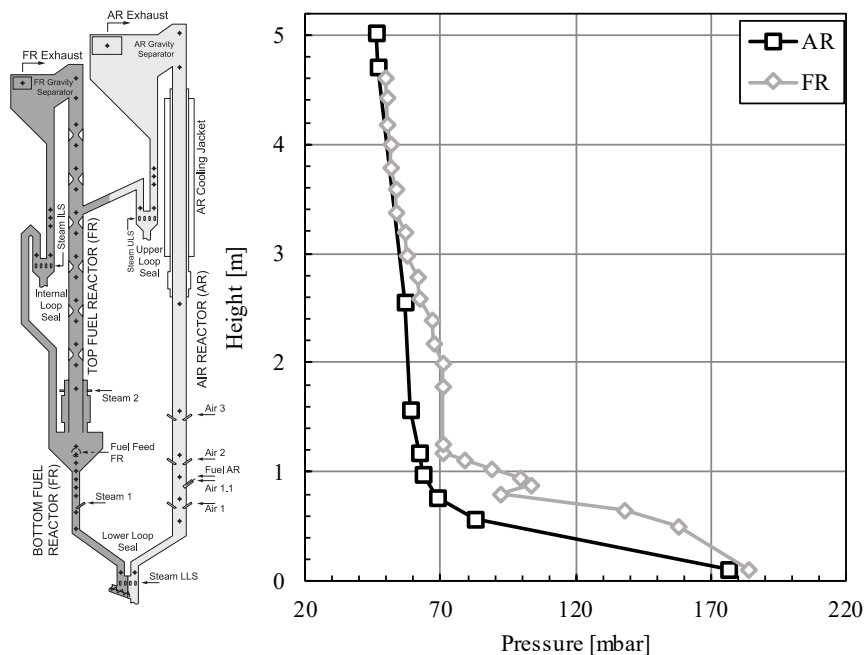


Abbildung 6: Druckprofil von AR und FR während dem CLC-Betriebs.

Einfluss der Gegenstromkolonne:

Der Hauptzweck der Gegenstromkolonne im oberen Teil des FR ist die Erhöhung des Bettmaterialgehalts in diesem Reaktorabschnitt. Dies Maßnahme soll den Gas-Feststoff-Kontakt und somit die Prozessleistung verbessern. Abbildung 7 zeigt den Druckgradienten und das Druckprofil des oberen Teils des FR. Da der Druckabfall durch Reibung zwischen Bettmaterial und Gas verursacht wird, kann der Druckgradient als Hinweis auf Vorhandensein von Bettmaterial gesehen werden. Der in Abbildung 7 gezeigte Druckgradient im oberen Teil der FR deutet darauf hin, dass eine signifikante Menge Bettmaterial im oberen Teil der FR vorhanden ist, was mit früheren Arbeiten an Kaltmodellen gut übereinstimmt.

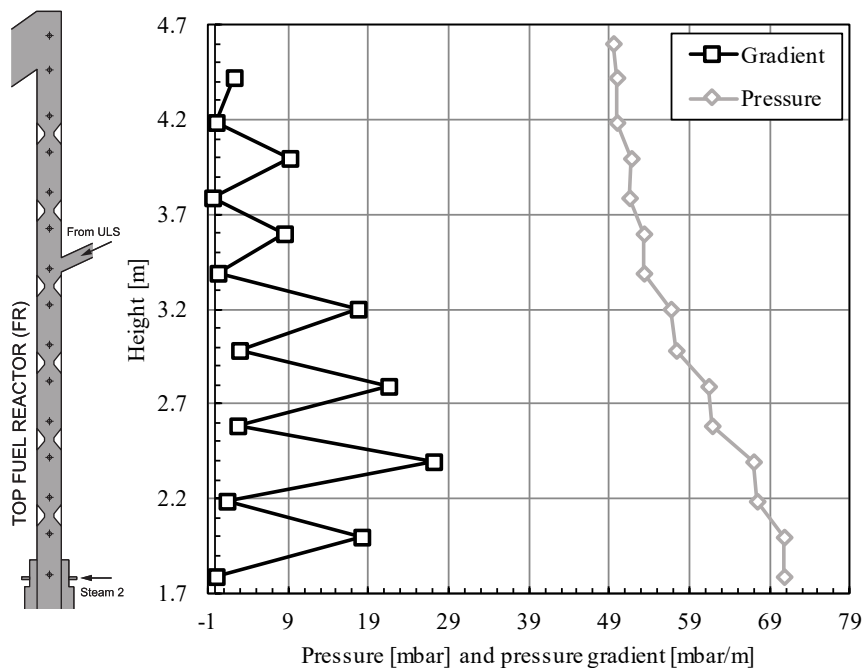


Abbildung 7: Druck und Druckgradient der Gegenstromkolonne.

Neben dem Aspekt der Ausprägung der Fluidisierung ist es ebenso wichtig, ob das zusätzliche Bettmaterial in der Gegenstromkolonne zur Brennstoffumwandlung beiträgt. Die Gasumwandlung im oberen Teil des Brennstoffreaktors wird durch das Temperaturprofil angezeigt (siehe Abbildung 5). Es ist ersichtlich, dass die höchste Temperatur in diesem Teil des Reaktors tatsächlich höher ist als im AR. Dieser Temperaturanstieg wird durch die Oxidation von CO und H₂ durch den Ilmenit verursacht, bei der es sich um eine exotherme Reaktion handelt.

Eine quantitative Bewertung der Gasumwandlung im oberen Teil des FR ist in Abbildung 8 zu sehen, wobei die Gaszusammensetzung im unteren Teil des FR (Probenentnahmestelle B) mit dem Abgas des FR (Probenentnahmestelle A) verglichen wird.

Insbesondere die Umwandlung von CO und H₂ ist signifikant. Die Umwandlung von CH₄ ist hingegen nicht so umfangreich, wofür Ilmenit jedoch bekannt ist. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass eine verbesserte Brennstoffumwandlung durch eine höhere Gegenstromkolonne und den somit zusätzlich vorhandenen Einbauten möglich ist.

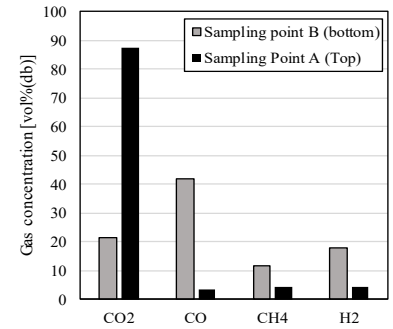


Abbildung 8: Gasumwandlung in der Gegenstromkolonne des FR.

2.3 Vergleich der unterschiedlichen Sauerstoffträger

In dieser Arbeit werden mehrere Leistungsparameter verwendet, um die Brennstoffumwandlungsleistung der Pilotanlage zu vergleichen. Der Sauerstoffbedarf (total O₂ demand) Ω_{OD} beschreibt Sauerstoffmenge, welche für eine vollständige Oxidation des FR-Abgases erforderlich ist im Vergleich zu der Menge, die für die vollständige Oxidation des Brennstoffs erforderlich ist:

$$\Omega_{OD} = \frac{\dot{m}_{O_2,needed,FR,exhaust}}{\dot{m}_{O_2,needed,FR,feed}} \quad \text{Formel 1}$$

Die Kohlenstoffabscheiderate (Carbon Capture rate) η_{CC} beschreibt, wie viel des Kohlenstoffs, welcher in den FR eingebracht wird, in der Gasphase des FR-Abgases zu finden ist:

$$\eta_{CC} = \frac{\dot{n}_{C,FR,exhaust}}{\dot{n}_{C,FR,feed}} \quad \text{Formel 2}$$

Die CO₂-Ausbeute (CO₂-yield) γ_{CO_2} beschreibt, wie viel des Kohlenstoffs, welcher in den FR eingebracht wird, als CO₂ im FR-Abgas enthalten ist. Es handelt sich um einen Maßstab für unvollständige Umwandlung von Kohlenstoff zu CO₂:

$$\gamma_{CO_2} = \frac{\dot{n}_{CO_2,FR,exhaust}}{\dot{n}_{C,FR,feed}} \quad \text{Formel 3}$$

Die Verbrennungseffizienz (combustion efficiency) des FR, $\eta_{comb,FR}$, beschreibt die Brennstoffumwandlung auf der Grundlage des unteren Heizwerts des Brennstoffs und des Abgases:

$$\eta_{comb,FR} = \frac{\dot{V}_{FR,exhaust} \cdot l_{hv,FR,exhaust}}{\dot{m}_{FR,feed} \cdot l_{hv,FR,feed}} \quad \text{Formel 4}$$

Die genannten Brennstoffumwandlungs- und Leistungsparameter Sauerstoffbedarf, CO₂-Ausbeute, Verbrennungseffizienz und Kohlenstoffabscheiderate sind in Abbildung 9 dargestellt. Hier erreichte Ilmenit die besten Werte für alle Parameter, d.h. den niedrigsten O₂-Bedarf und die höchste CO₂-Ausbeute bzw. die höchste Verbrennungseffizienz. Ilmenit und Braunite liegen sehr nahe beieinander, wobei das Mn-Erz deutlich hinter den anderen zurückbleibt, insbesondere beim O₂-Bedarf und der CO₂-Ausbeute.

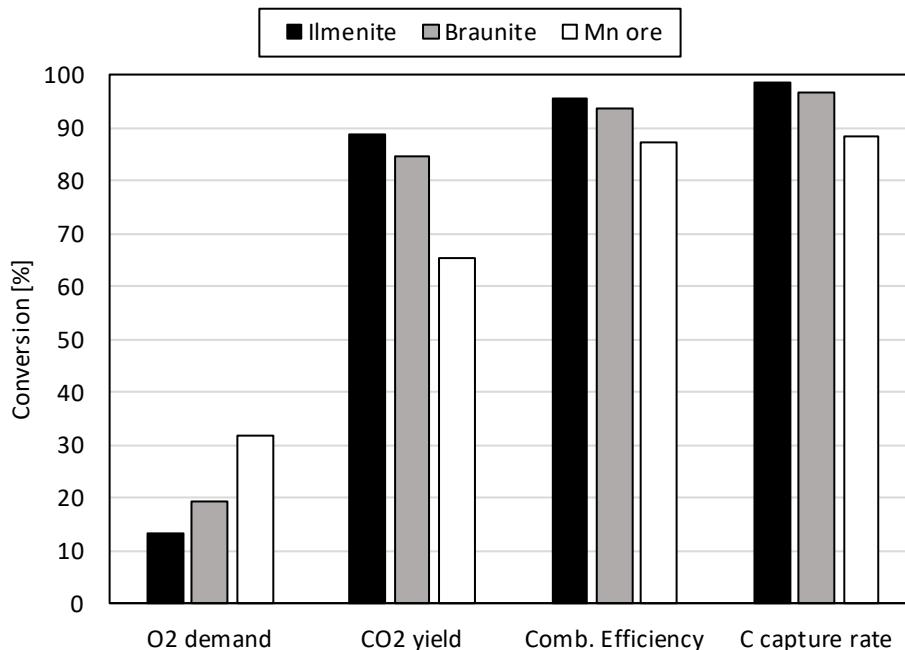


Abbildung 9: Brennstoffumwandlungs- und Leistungsparameter der unterschiedlichen Sauerstoffträger.

Bei einer genaueren Betrachtung der Daten konnten zwei Hauptparameter als kritisch für die Brennstoffumwandlungsleistung in der verwendeten Anordnung identifiziert werden: die Temperatur und das Feststoffinventar bzw. die Zirkulation im oberen Teil des FR. Die Temperaturen von AR, unterer FR und oberer FR sind in Abbildung 10 dargestellt. Es ist wichtig, dass die Temperatur im AR hoch ist, um möglichst viel Wärme für die endothermen Reaktionen im FR zu Verfügung zu stellen. Zusätzlich ist eine hohe Brennstoffumwandlung und damit eine hohe Wärmefreisetzung im oberen Teil des FR von entscheidender Bedeutung, um dadurch dem unteren Teil des FR Wärme zur Vergasung des Brennstoffes zu liefern. Dies scheint bei Ilmenit und Braunit gut zu funktionieren, wo die Temperaturen im oberen Teil des Fr (T_{FR15}) höher sind als im AR (T_{AR4}), was auf eine Wärmefreisetzung durch Brennstoffumwandlung hindeutet. Dadurch wird eine höhere Temperatur im unteren Teil des FR (T_{FR6}) erreicht und fördert somit die endothermen Vergasungs- und Entgasungsreaktionen. Dies führt auch zu besseren Kohlenstoffabscheideraten für Ilmenit und Braunit im Vergleich zum Mn-Erz (siehe Abbildung 9).

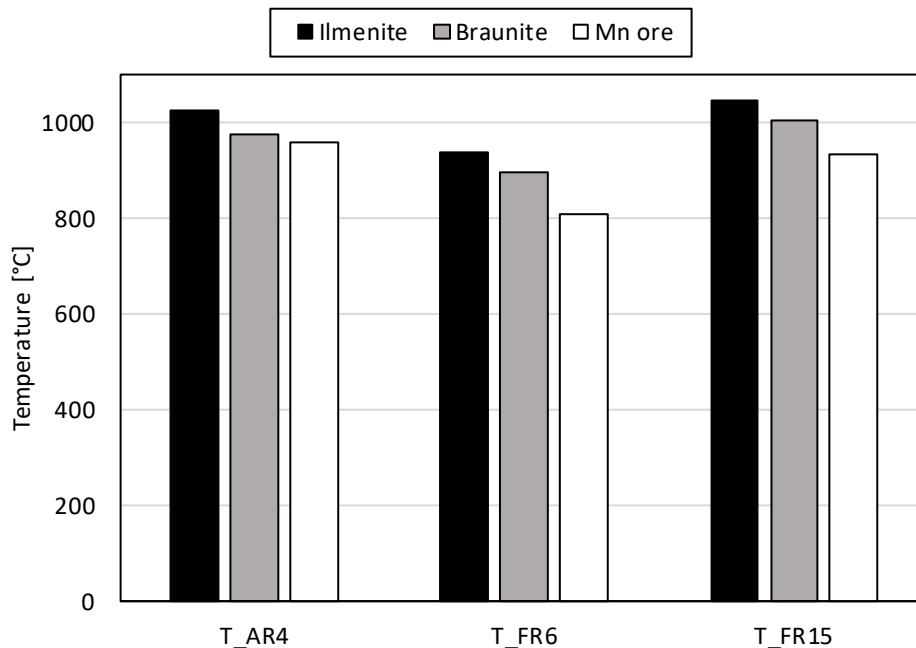


Abbildung 10: Vergleich der Temperaturen von AR (T_AR4), unterer FR (T_FR6) und oberer FR (T_FR15).

Neben der Temperatur ist auch die Verfügbarkeit von heißem oxidiertem Material, das aus dem AR kommt, entscheidend für eine gute Prozessleistung. Abbildung 11 zeigt einen Vergleich des spezifischen Feststoffinventars des oberen Teils des FR und der Feststoffzirkulationsrate zwischen AR und FR. Auch hier erreichten Ilmenit und Braunit höhere Werte als das Mn-Erz. Nach den vorliegenden Daten ist dies auf die geringe Dichte des Materials zurückzuführen.

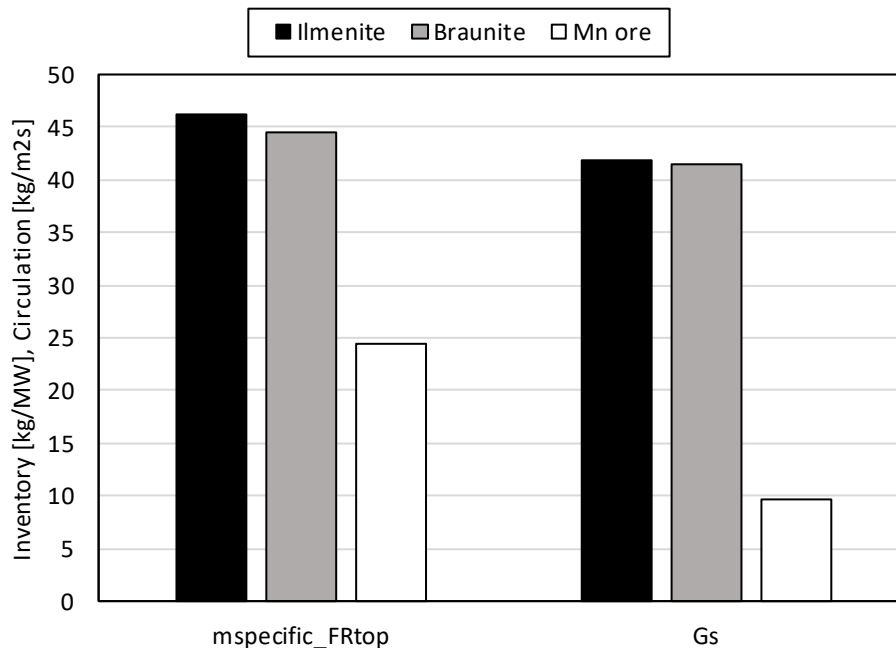


Abbildung 11: Vergleich des spezifischen Feststoffinventars des oberen FR und der Feststoffzirkulationsrate.

Ein Vergleich der Druckprofile der drei Materialien zeigt auch, dass im oberen Teil des FR mit Mn-Erz im Vergleich zu Ilmenit und Braunit deutlich weniger Bettmaterial vorhanden war.

2.4 Kaltmodellbasierte Optimierung des Reaktordesigns

Im Rahmen der Optimierung des Reaktordesigns wurde ein vorhandenes Kaltmodell der Pilotanlage angepasst. Ein Entwurf sah die Umgestaltung der Teile der FR-Geometrie des Kaltmodells vor. Zu den physikalischen Anpassungen gehörte der Austausch des oberen Teils des FR, um die Untersuchung verschiedener FR-Geometrien zu ermöglichen. Außerdem wurden zusätzliche Messöffnungen installiert, um verbesserte Daten für die Auswertung zu erhalten. Bilder der angepassten Teile sind in Abbildung 12 zu finden.

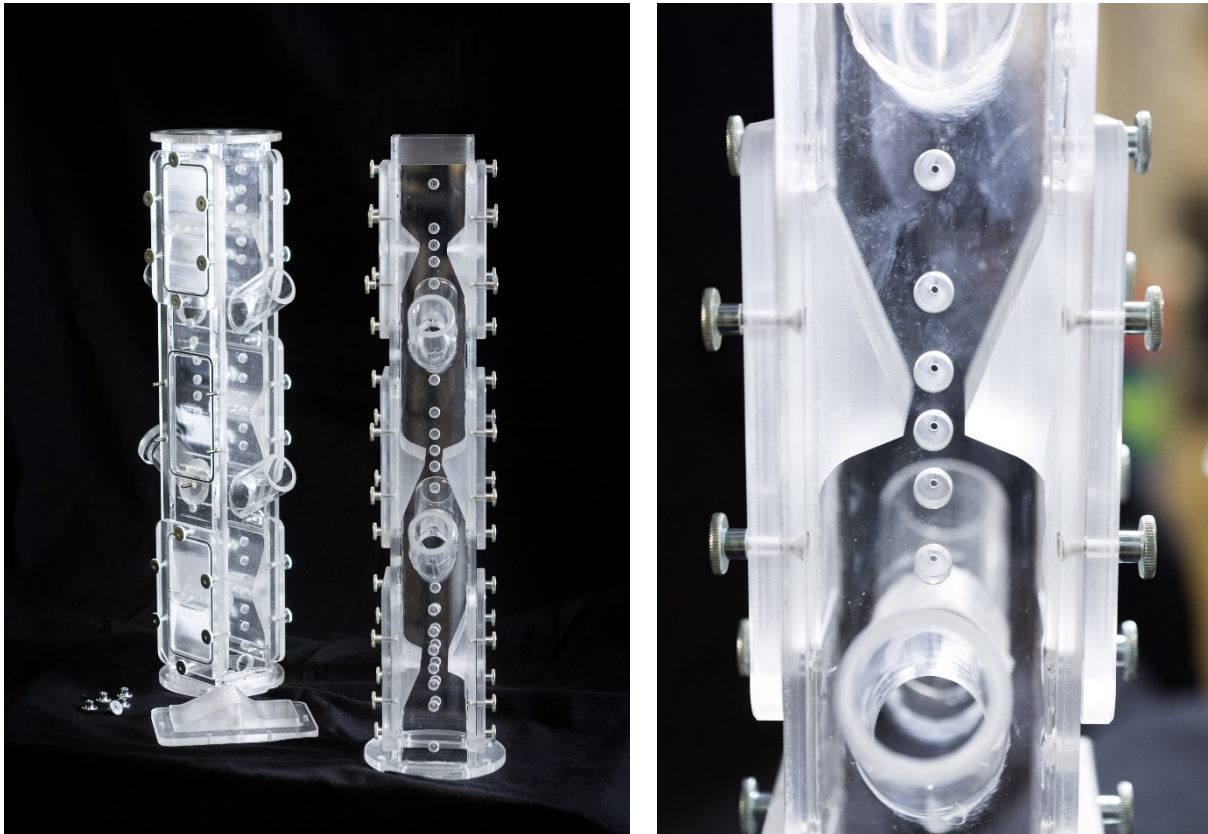


Abbildung 12: Brennstoffreaktor Kaltmodell, angepasste Teile für die Optimierung der Gegenstromkolonne.

Das Kaltmodell (siehe Abbildung 13) war ein maßstabsgetreues physikalisches Modell der Pilotanlage, welche für die Versuchskampagne verwendet wurde. Es bestand aus transparentem Acrylglas, um eine visuelle Beobachtung zu ermöglichen, und ist zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung mit Kupferstreifen umwickelt. Der AR hat einen kreisförmigen Querschnitt (52 mm Durchmesser), während der FR einen rechteckigen Querschnitt hat. Der obere Teil des FR ist so konstruiert, dass Einbauten an sechs gleichmäßig verteilten Positionen (siehe Abbildung 13: ① bis ⑥) angebracht werden konnten. Dabei werden die Einbauten 4 bis 6 um 90° versetzt gegenüber den mit 1 bis 3 gekennzeichneten Einbauten installiert. Die Verengungen sind austauschbar und können daher mit unterschiedlichen Formen realisiert werden, was eine strömungstechnische Untersuchung der Form der Einbauten ermöglicht.

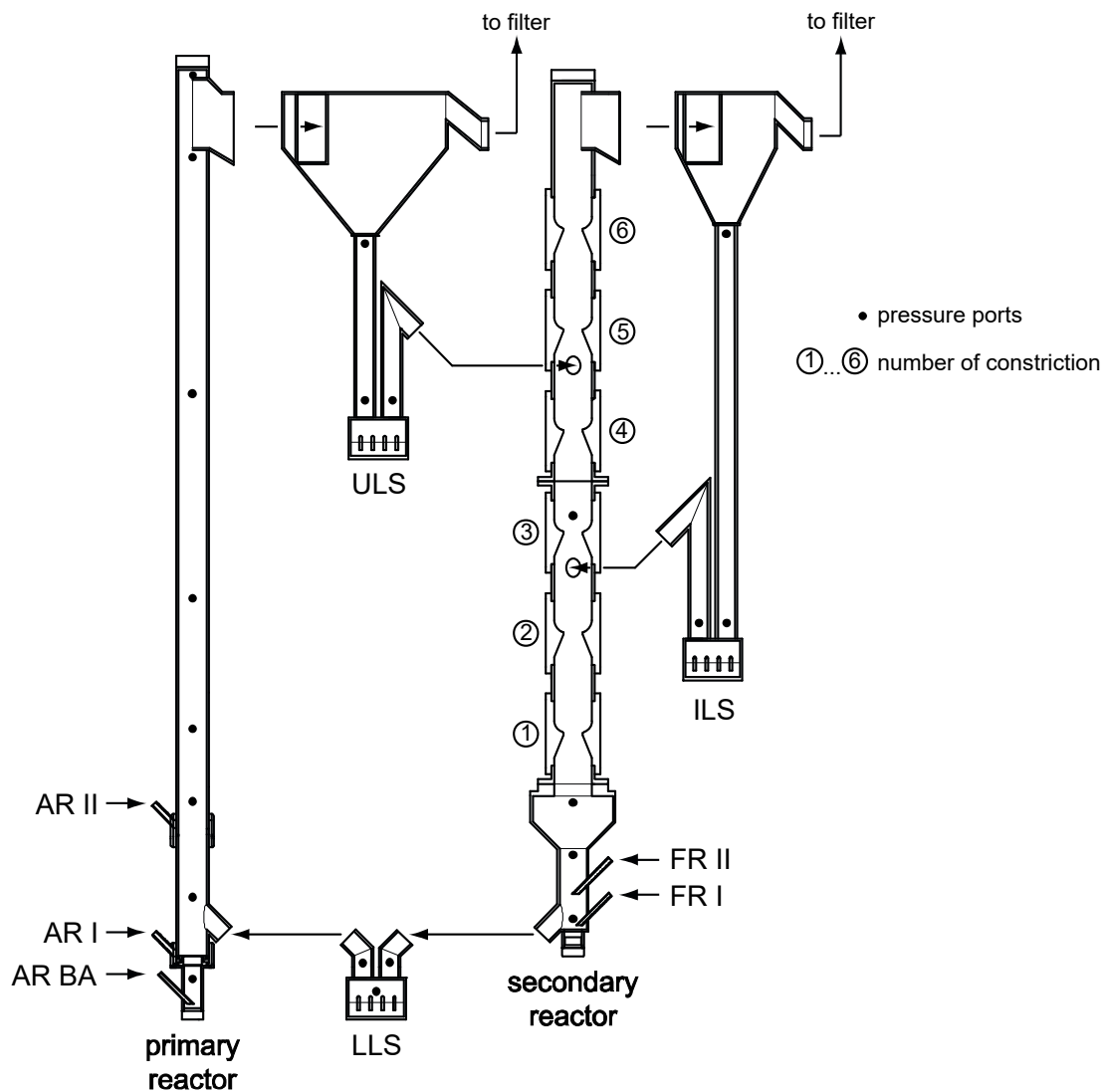


Abbildung 13: Design des Kaltmodells.

2.5 Design der Einschnürungen und des unteren Brennstoffreaktors

Design der Einschnürungen:

Die Versuche haben ergeben, dass die Form der Einbauten, wobei eine beispielhaft in Abbildung 14 A dargestellt ist, sich positiv auf den Betrieb auswirken. Feststoffe, die entlang der Innenwand nach unten rutschen, werden um den Winkel γ umgelenkt, wenn sie den verengten Abschnitt erreichen. Um die Geschwindigkeit der abwärts gleitenden Partikel v_s nicht zu weit zu senken und um eine Ansammlung von Feststoffen in diesem Abschnitt zu vermeiden, sollte der Winkel γ den Schüttwinkel des Bettmaterials deutlich überschreiten. Wenn sich die Feststoffe der engsten Stelle des verengten Abschnitts nähern, wird ihre Bahn sanft durch die Neigung der Verengung verändert. Hier sollte der Übergang vom Winkel γ zu β über eine Krümmung realisiert werden. Der Ausbreitungswinkel β muss niedrig ausgeführt werden, nahe $\beta = 0^\circ$. Dadurch kann eine Vertikalgeschwindigkeit der umgelenkten Teilchen vermieden werden, wodurch sie von hinaufströmenden Gas nach oben gezogen werden können. Die Umlenkung auf eine horizontale Geschwindigkeit erhöht zudem die Wahrscheinlichkeit, hohe Gasgeschwindigkeiten im Kernbereich zu erreichen.

Die Untersuchungen der Abflachung der Einschnürung durch Materialtests ergab, dass der Einschnürungswinkel α im Vergleich zu dem Kaltmodell noch weiter verringert werden kann ($\alpha = 67,5^\circ$). Ein Einschnürungswinkel von $\alpha \approx 55^\circ$ scheint optimal zu sein. Dieser geänderte Wert von α würde zu einer reduzierten Länge des Einschnürungsabschnitts und damit zu einem geringeren Materialverbrauch für die Einschnürungen führen. Die reduzierte Länge des Einschnürungsabschnitts ermöglicht ebenso, mehr Einschnürungen im FR unterzubringen. Das Öffnungsverhältnis der Einschnürungen sollte so angepasst werden, dass der FR nahe an einem instabilen Betrieb für die zu erwartenden Betriebsbedingungen liegt. Ein Öffnungsverhältnis von 40 % hat sich bisher als gut geeignet gezeigt.

Je nach verwendetem Sauerstoffträger sind die chemischen Reaktionen im FR endotherm oder exotherm. Dies beeinflusst die Auslegung des FR in einer Industrieanlage. Im Falle einer endothermen Gesamtreaktion sollte der Querschnitt des FR kreisförmig ausgelegt sein. Hier ist es angebracht, den FR gleichmäßig von der Reaktorwand einzuschnüren. Im Falle einer exothermen Gesamtreaktion im FR muss der Querschnitt des FR jedoch aufgrund benötigter Kühlflächen rechteckig geformt sein. Hier sollte der Reaktor von zwei gegenüberliegenden Reaktorseiten aus eingengt werden, anstatt von allen Reaktorseiten. Dadurch verringert sich der Abstand zwischen zwei eingeschnürten Seiten im Vergleich zu einer Einschnürung von allen Reaktorseiten (vgl. D_{two} zu D_{all} in Abbildung 14 B) bei gleichem Öffnungsverhältnis. Folglich müssen die Feststoffpartikel einen kürzeren Weg zurücklegen, bevor sie die hohen Gasgeschwindigkeiten im Kernbereich erreichen. Außerdem sollten sich die verengten Reaktorwände mit der Höhe des Reaktors abwechseln. Aufgrund dieses Wechsels der eingeschnürten Reaktorseiten werden die Feststoffpartikel, die entlang der Riserwände nach unten gleiten, von allen Reaktorwänden in den Kernbereich überführt.

Der Abstand zwischen zwei verengten Abschnitten sollte so gering wie möglich gehalten werden. Die Einbauten sollten so im FR verbaut sein, dass die Partikel, die über ULS in den FR gelangen, zu den nächsten Umlenkbleichen der Einbauten geleitet werden, die sich direkt unterhalb des ULS-Einlasses befinden (siehe Abbildung 14 A).

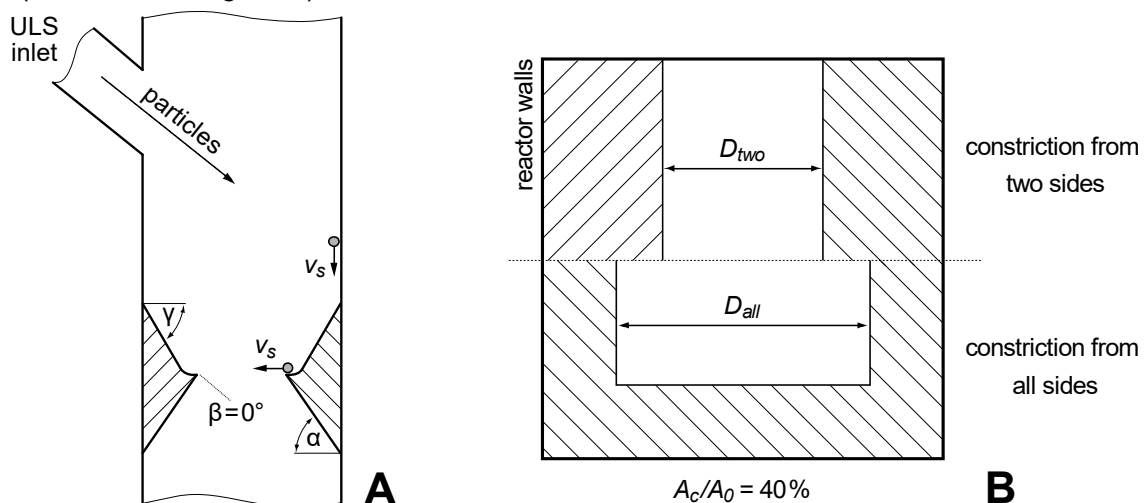


Abbildung 14: Designoptimierung von Einbauten A: Form der Einbauten und B: verengte Seiten.

Unterer Teil des FR- und ILS-Rücklauf:

Der Durchmesser des unteren Teils des FR sollte so gewählt werden, dass die Gasgeschwindigkeit im unteren Teil deutlich unter der Schwebegeschwindigkeit U_t liegt, um eine blasenbildende Wirbelschicht zu gewährleisten. Außerdem sollten die Feststoffe, die am oberen Ende des FR mitgerissen werden, in den unteren Teil des Reaktors zurückgeführt werden können (siehe Position des ILS-Einlass in Abbildung 15). Dadurch wird eine Zirkulation des Feststoffs im Inneren des FR (betrifft insbesondere die Partikelfractionen mit kleinem Durchmesser) vermieden, da es aufgrund der geringen Gasgeschwindigkeit im unteren Teil des FR unwahrscheinlich ist, dass die Feststoffpartikel ausgetragen werden. Aus diesem Grund muss auch der Abstand zwischen dem dichtem Bettmaterial am Boden des Reaktors und der Verengung der Gegenstromkolonne berücksichtigt werden (siehe Abbildung 15: ΔH_{bed}). Außerdem sollte der Spreizwinkel des unteren Teils des Reaktors θ relativ groß gewählt werden, um instabile Betriebsbedingungen zu vermeiden.

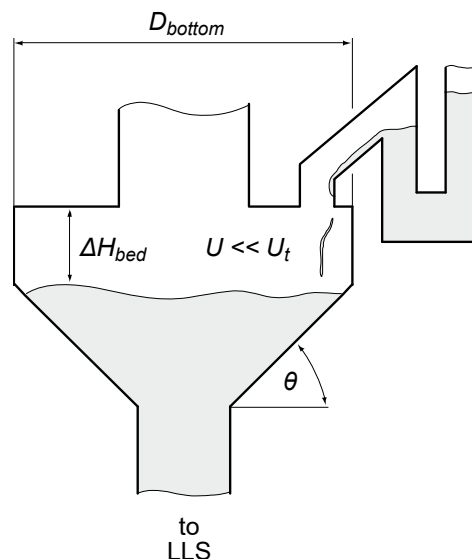


Abbildung 15: Bevorzugtes Design des unteren Teils des FR und des Bettmaterialrücklaufs ILS.

2.6 Modellierung und Simulation

Die Modellierung und Datenauswertung der Massen- und Energiebilanz wurde mit der Simulationssoftware IPSEpro von Simtech Simulation Technology durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine stationäre, gleichungsorientierte Software zur Simulation von Kraftwerks- und Chemieanlagen, die für eine schnelle Prozessevaluierung, Detail-Engineering und Design, Überwachung und Optimierung bestehender Anlagen sowie für die statistische Validierung von Messdaten eingesetzt werden kann. Der große Vorteil von IPSEpro ist der modulare Aufbau (siehe Abbildung 16), der dem Anwender die volle Kontrolle über den gesamten Simulationsprozess ermöglicht. Dazu gehört die vollständige Kenntnis der verwendeten Modelle und Sachdaten ohne Einschränkungen bei der Erweiterung bestehender Modelle und Bibliotheken. Ein solcher Ansatz ist in der Forschung und Entwicklung sehr wertvoll, insbesondere für Prozesse in einem frühen Entwicklungsstadium, wie es bei CLC der Fall ist.

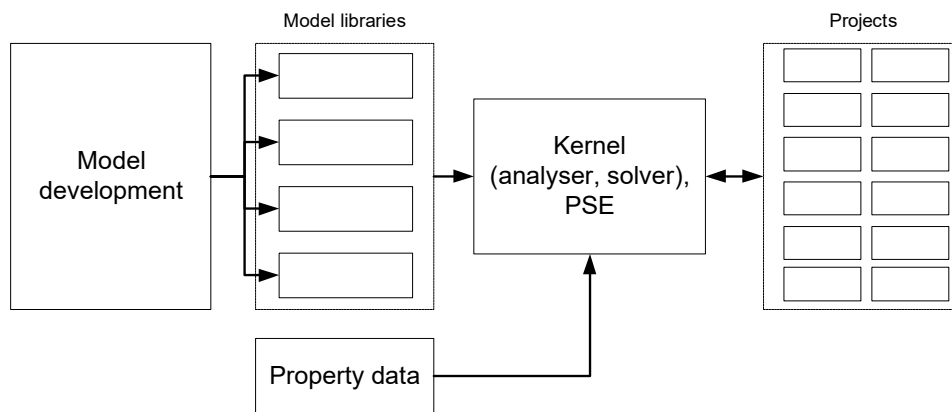


Abbildung 16: Struktur der Prozesssimulationssoftware IPSEpro.

Auf der Grundlage mathematischer Gleichungen und Variablen werden standardisierte Komponenten, so genannte Units, formuliert. Diese Einheiten werden in den verschiedenen Modellbibliotheken gespeichert, und deren Gleichungen werden so formuliert, dass die Massen- und Energiebilanzen für jede Einheit strikt eingehalten wird. Die Benutzeroberfläche von IPSEpro (Process Simulation Environment, PSE) dient dazu, aus den Units das Modell oder das Fließschema eines kompletten Prozesses zu erstellen. Dieses Prozessmodell wird zusammen mit den Eigenschaftsdaten verwendet, um ein einziges System von (nichtlinearen) Gleichungen zu erstellen, das mit der Newton-Raphson-Methode numerisch gelöst wird.

Basierend auf dem durchgeführten Experimenten mit den besten Ergebnissen aus der Pilotanlage wurde ein komplettes Fließschema einer 100MW CLC-Anlage in IPSEpro erstellt. Das Fließschema kann in drei unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden, die einzeln erstellt und anschließend verbunden wurden. Der erste Teil war der CLC-Prozess, der in Abbildung 18, Bereich A, dargestellt ist. Die wichtigsten Units des CLC-Prozesses sind der AR und der FR. Der FR wurde in zwei unterschiedliche Units aufgeteilt, um neben dem oberen Bereich des FR mit den Einschnürungen auch die blasenbildende Wirbelschicht des unteren FR zu simulieren. Die Reaktorsysteme wurden mit Strömen von festem Ilmenit verbunden und eine Zufuhr von Luft, Brennstoff und Wasserdampf wurde eingerichtet. Die Brennstoffmenge wurde durch die 100MW-Leistung festgelegt. Über das Dampf-Kohlenstoff-Verhältnis des Experiments wurde die Dampfmenge fixiert, die benötigt wird. Die während dem Versuch gemessenen Gaszusammensetzungen und die Sauerstoffbeladung des Bettmaterials ergaben die für die Oxidation erforderliche Luftmenge. Über den Druckverlust konnte die Masse des Bettmaterials in den beiden Reaktoren berechnet und damit die Feststoffzirkulationsrate endgültig festgelegt werden. Mit der Annahme, dass Wärmeverluste auftreten, die denen bei anderen Wirbelschichten entsprechen, konnten schließlich die Energie- und Massenbilanzen erstellt werden.

Die Bilanzen wurden für zwei Fälle ausgewertet. Der erste Fall entsprach den Ergebnissen des Versuchs, während der zweite Fall mit optimierter Brennstoffumwandlung berechnet wurde. Dieser wurde aufgrund der Reaktoroptimierungen vorgeschlagen, die aus den Kaltversuchen erhalten wurden. Die Berechnungen ergaben somit alle wichtigen Information über den Prozess und die Abgasmassenströme, um die Wärmetauscherflächen auszulegen.

Teil zwei des Modells beinhaltet die Wärmeübertragung des CLC-Prozesses zur Erzeugung von Prozessdampf, dargestellt in den Bereichen B1 und B2. Im Bereich B1 wurde eine direkte Wärmeabkopplung aus dem CLC-Prozess modelliert. Durch die exotherme Oxidationsreaktion des Sauerstoffträgers im AR wird eine hohe Wärmemenge freigesetzt, die über die Flossenwände des AR abgeführt wird. Zudem wird dadurch eine Regelung der Rauchgas- und Bettmaterialtemperatur ermöglicht. Die übertragene Wärmemenge über die Flossenwände wurde dementsprechend eingestellt, sodass dem Experiment entsprechende Temperaturen von Abgas und Bettmaterial auftreten. Weitere Wärmetauscher wurden zur Kühlung des Sauerstoffträgers im Zirkulationsbypass eingesetzt. Dieser Bypass war erforderlich, um die richtige Betriebstemperatur im FR zu gewährleisten, sowie das Hochfahren und den Teillastbetrieb der Anlage zu ermöglichen. Es wurden zwei Bypasskühler modelliert, einer für Verdampfung und einer für die Erzeugung von überhitztem Dampf.

Der Bereich B2 zeigt die Entkopplung der Energie, die in den beiden Abgasströmen von AR und FR enthalten ist. Es wurden sechs Wärmetauscher modelliert, zwei Überhitzer, zwei Verdampfer und zwei Economiser. In enger Zusammenarbeit mit der Fa. Bertsch wurden Temperaturen, Druckniveaus, Druckabfälle und die Höhe der Wärmeübertragung pro Wärmetauscher bestimmt. Ein Q-T-Diagramm mit der relativen Wärme der Wärmetauscher ist in Abbildung 17 dargestellt. Nach Berücksichtigung von Asche, Staub und der Gaszusammensetzung konnte eine Korrosion im Überhitzer durch FR-Rauchgas nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde beschlossen, auf diesen Überhitzer zu verzichten und die Wärmetauscherflächen auf den AR-Überhitzer zu übertragen. Eine weitere wichtige Unit des Bereichs B2 ist die Dampftrommel, welche eine gleichmäßige Speiswasserversorgung der Verdampfer gewährleistet.

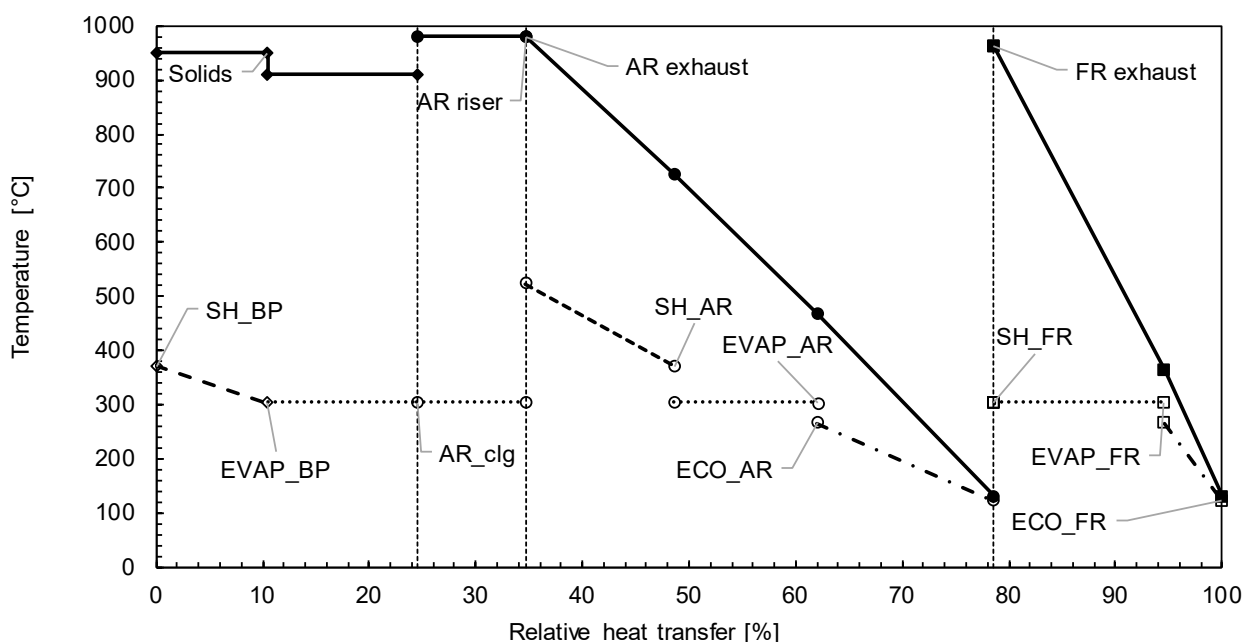


Abbildung 17: Q-T-Diagramm der Wärmetauscher.

Der dritte Teil des Modells umfasst alle Verbraucher des erzeugten Dampfes und wird in Bereich C gezeigt. Als Vorlage diente der Wasserkreislauf einer evaluierten Referenzanlage, eines 100MW Wirbelschichtverbrennungskraftwerks. Der Bereich enthält eine Dampfturbinenanlage, die in fünf Druckstufen unterteilt wird, und zur Stromerzeugung dient. Die restliche Energie wird für ein Fernwärmenetz über zwei Wärmetauscher ausgekoppelt und für zwei Luftvorwärmer verwendet. Da in der vorhandenen Bibliothek keine Speisewassertankeinheit vorhanden war, musste diese programmiert werden. Es wurde zudem beschlossen, den Prozessdampf für die FR-Fluidisierung nach der dritten Turbinenstufe zu entnehmen, da die Dampfparameter den dortigen Anforderungen hinsichtlich Druck und Temperatur entsprachen.

Für die Dimensionierung der Reaktoren wurde ausschließlich der Fall einer optimalen Brennstoffumwandlung in Betracht gezogen. Die Berechnung ergaben einen Gasmassenstrom über beide Reaktoren von etwa 219 t/h. Ein Viertel des Gases machte davon das Rauchgas des FR aus, das nach einer Kondensation von Wasser einen Massenstrom von 35,6 t/h CO₂ erzeugen konnte. Dieses CO₂ wies eine hohe Konzentration von fast 99% auf und könnte daher als Produkt verwendet werden. Um den FR mit ausreichend Sauerstoff und Wärme zu versorgen, war eine Feststoffzirkulationsrate von 4350 t/h an Ilmenit notwendig. Dadurch konnten etwa 25 t/h Holzpellets umgesetzt werden. Beim gegebenen Aschegehalt des Brennstoffes und der Lebenszeit des Sauerstoffträgers ergab sich daraus ein Massenstrom von über 1 t/h zu entsorgenden Feststoff. Insgesamt wurde eine Dampfmenge von 119,6 t/h über die Wärmetauscher erzeugt, welche zur Bereitstellung von 24,8 MW elektrischer Leistung und 64,6 MW in Form von Prozesswärme verwendet werden könnte. Mit der ausgewerteten Massenbilanz des Rauchgases und den Gasgeschwindigkeiten konnte eine Dimensionierung der Reaktoren, Schwerkraftabscheider und Zyklone vorgenommen werden. AR, unterer FR und oberer FR wurden so bemessen, um den Gasgeschwindigkeiten des Experiments zu entsprechen. Höhe und Abmessungen der Einbauten wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kaltmodellstudie für eine optimierte Brennstoffumwandlung ausgelegt.

Bei dem CLC-Prozess ist es unerlässlich, das Abgas vom Sauerstoffträger zu trennen. Aus diesem Grund, mussten beide Reaktoren mit Schwerkraftabscheidern ausgestattet werden. Eine Vergrößerung des Querschnitts senkt die Gasgeschwindigkeit. Die Partikel mit einer gegebenen Sinkgeschwindigkeit haben genug Zeit, sich vom Gasstrom zu trennen. Für die Auslegung der Schwerkraftabscheider wurde die Dissertation von Diem [11] herangezogen, der an der Planung und Errichtung der Pilotanlage beteiligt war. Um die hohen Mengen an Asche und Feinpartikeln nach den Abscheidern zu separieren, wurden vier Zyclone dimensioniert. Als Grundlage für die Auslegung wurde der VDI-Wärmeatlas [12] herangezogen und der Typ A Zyklon ausgewählt.

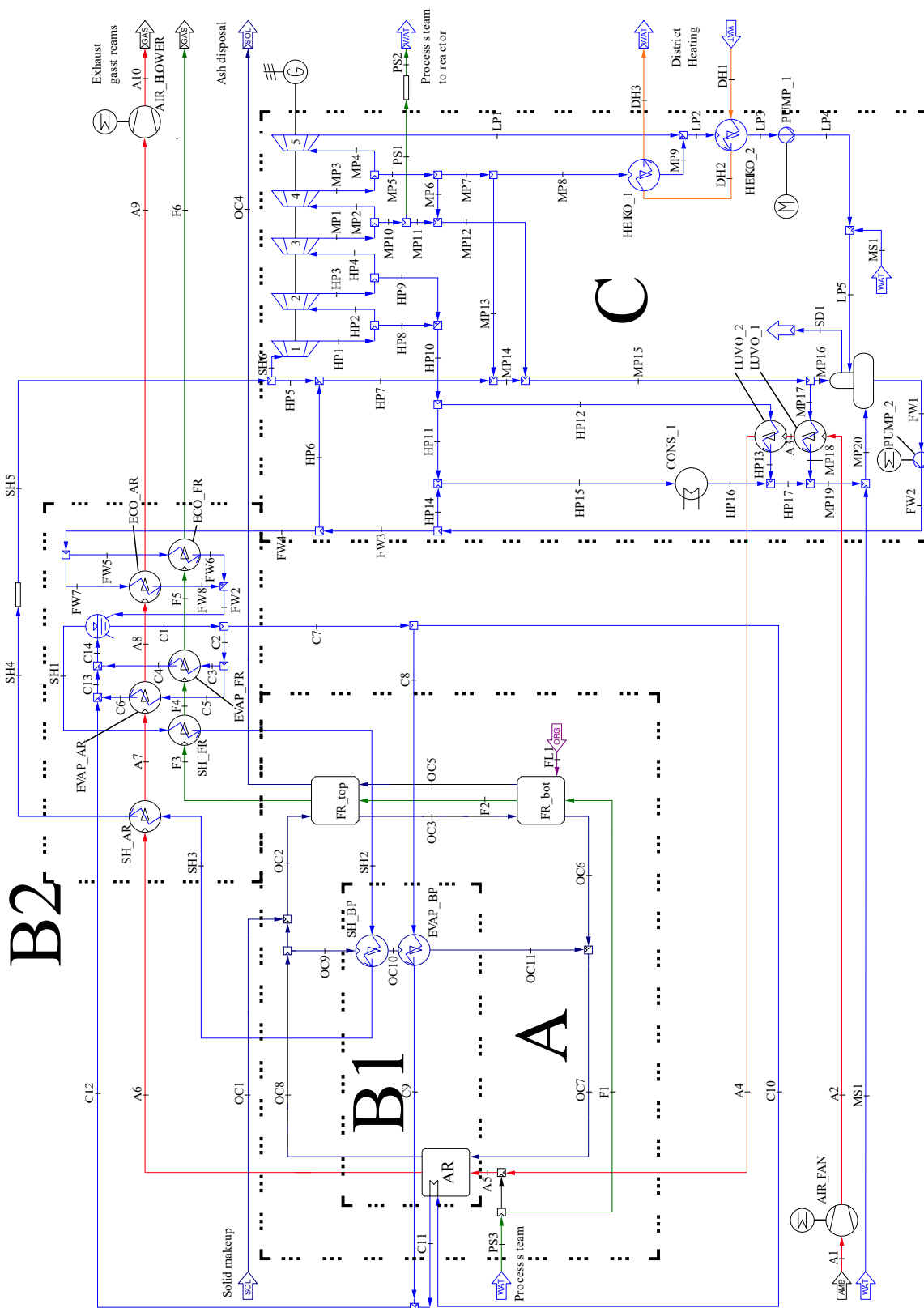


Abbildung 18: Fließschema eines 100MW CLC-Kraftwerks, eingeteilt in drei Bereiche. A: CLC-Prozess, B: Wärmetauscherflächen und C: Wasserkreislauf.

2.7 Techno-ökonomische Studie für CLC und OCAC

Die erste wirtschaftliche Bewertung zeigt die Ergebnisse einer 100MW CLC-Anlage. Basierend auf der Pilotanlage und der Simulation wurde eine Detailkonstruktion der Hauptteile der Dampfanlage und ein 3D-Modell, das zur Abschätzung der Baukosten der CLC-Anlage dient, entwickelt.

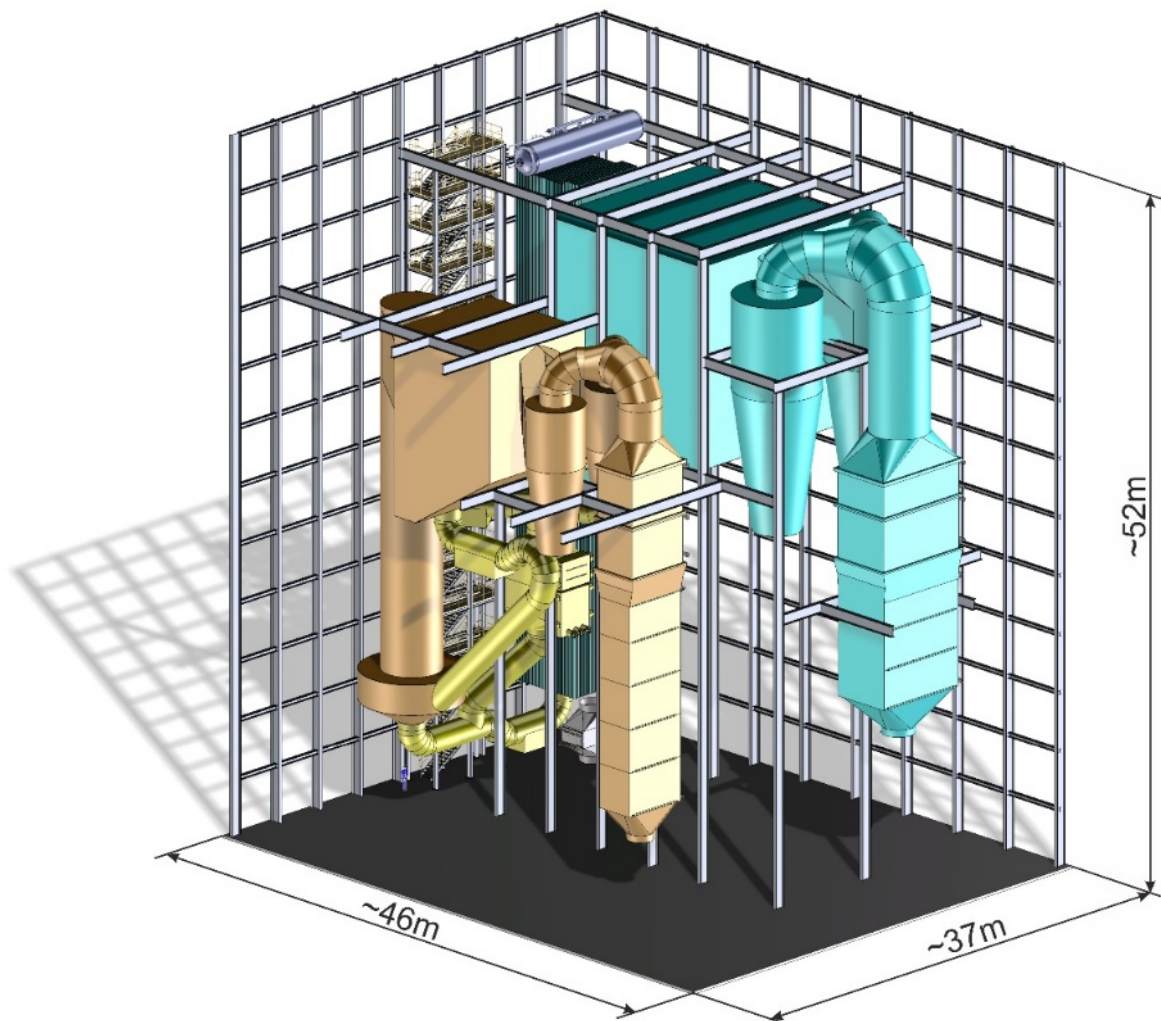


Abbildung 19: Layout einer 100MW CLC-Anlage.

Ein Vorteil der CLC-Technologie besteht unter anderem darin, dass die Trennung der Brennstoff- und Luftreaktionen zu einer besseren Zusammensetzung des Rauchgases führt und somit die Dampftemperaturgrenzen für die Chlorkorrosion nach oben verschoben werden kann. Dies ermöglicht höhere Temperatur- und Druckwerte innerhalb des Wasserdampfkreislaufs (80 bar, 520°C). CLC ist eine Verbrennungstechnologie mit CO₂-Abscheidungs- und Speichermöglichkeit (BECCS), die mit biogenen Brennstoffen negative CO₂-Emissionen erzielen kann. Um den Einfluss der Kohlendioxidabscheidung zu zeigen, werden die Ergebnisse mit und ohne CO₂-Abscheidung verglichen. Der Vergleich des Referenzfalls mit CLC ohne CO₂-Abscheidung zeigt, dass die höheren Dampfparameter zu einer Erhöhung der jährlichen Stromerzeugung und zu einer nahezu gleichen absoluten Menge an jährlicher Wärmeenergieerzeugung führen, auch bei weniger Betriebsstunden pro Jahr. Der ökonomische Parameter NPV (Nettokapitalwert) ist kleiner als jener der Referenzanlage, was hauptsächlich auf die

hohen Investitionskosten (CAPEX) zurückzuführen ist. Dies würde gegen eine Investition in eine CLC-Anlage sprechen. Um bessere wirtschaftliche Ergebnisse zu erzielen, muss der CAPEX niedriger oder der Gewinn höher sein.

Die Ergebnisse der Berechnung von CLC mit CO₂-Abscheidung zeigen eine signifikante Veränderung der ökonomischen Parameter. Der Vergleich des Referenzfalls, OCAC und CLC mit CO₂-Abscheidung ergibt, dass der zusätzliche CAPEX durch einen Handel mit CO₂-Zertifikaten kompensiert werden könnte. Mit einem Zertifikatspreis von 25,15 €/t und einer jährlichen CO₂-Anlagenleistung von 291.000 t/a könnte ein Kapitalwert erreicht werden, der fast 58% über dem des Referenzfalls und 56% über dem Kapitalwert des Referenzfalls mit OCAC liegt. Die nivellierten Produktionskosten für Wärme und Strom sinken im Vergleich zu CLC ohne CO₂-Abscheidung auf 61%, und der Break-even könnte innerhalb von 2 Jahren und 3 Monaten erreicht werden. Zu beachten ist, dass bei den Berechnungen weder eine Nachbehandlung oder etwaig notwendige Nachverbrennung, noch eine Kompression des CO₂ einfließen.

Für die technische Betrachtung von OCAC wird der Sand, der Wirbelschichtverbrennungsanlage vollständig mit einem Sauerstoffträger (Ilmenit) ausgetauscht. Für die Berechnungen bleiben CAPEX, Energie-, Wärme- und Betriebsstoffpreise (mit Ausnahme des Bettmaterials) sowie die Dampfparameter des KWK-Zyklus (66 bar, 450°C) gleich wie bei der Referenzanlage. Als Datenquelle wurde eine aktuelle Veröffentlichung einer Versuchskampagne in einer schwedischen 115-MW-Wirbelschicht herangezogen. [13] Die Reduzierung des Luftüberschusses um 30% und die um 7% geringere Fluidisierung führen zu einer Abnahme des Abgasverlustes und einer leichten Erhöhung des Kesselwirkungsgrades. Folglich ist die jährliche Erzeugungsrate von Elektrizität und Wärme etwas höher, wenn ein Sauerstoffträger als Bettmaterial verwendet wird.

Die techno-ökonomische Auswertung der OCAC-Betrachtung zeigt, dass die Parameter Kapitalwert und interner Zinsfuß eine Investition rechtfertigen würden, aber der Vergleich der gesamtwirtschaftlichen Bilanz zeigt eine leicht negative Abweichung vom Referenzfall. Die positiven Auswirkungen der Verwendung von Ilmenit als Sauerstoffträger kompensieren die hohen Kosten des Materials nicht. Die jährlichen Kosten (OPEX) sind für die OCAC-Technologie höher als für den Referenzfall mit Sand, was hauptsächlich durch die höheren Kosten des Ilmenits verursacht wird.

Abbildung 20 zeigt eine genauere Verteilung der Betriebs- und Instandhaltungskosten (ohne Brennstoff) der Referenzanlage auf der Außenseite und den OCAC-Vergleich auf der Innenseite. Hier ist zu erkennen, dass sich die Kosten des Bettmaterials von 3% auf 11% verändern. Die absoluten Werte der anderen Kategorien sind fast gleich, die Veränderung des Prozentsatzes ist auf die höhere Summe zurückzuführen.

Aus technischer Sicht sind die Wirkungsgrade der drei Technologien alle in der gleichen Größenordnung.

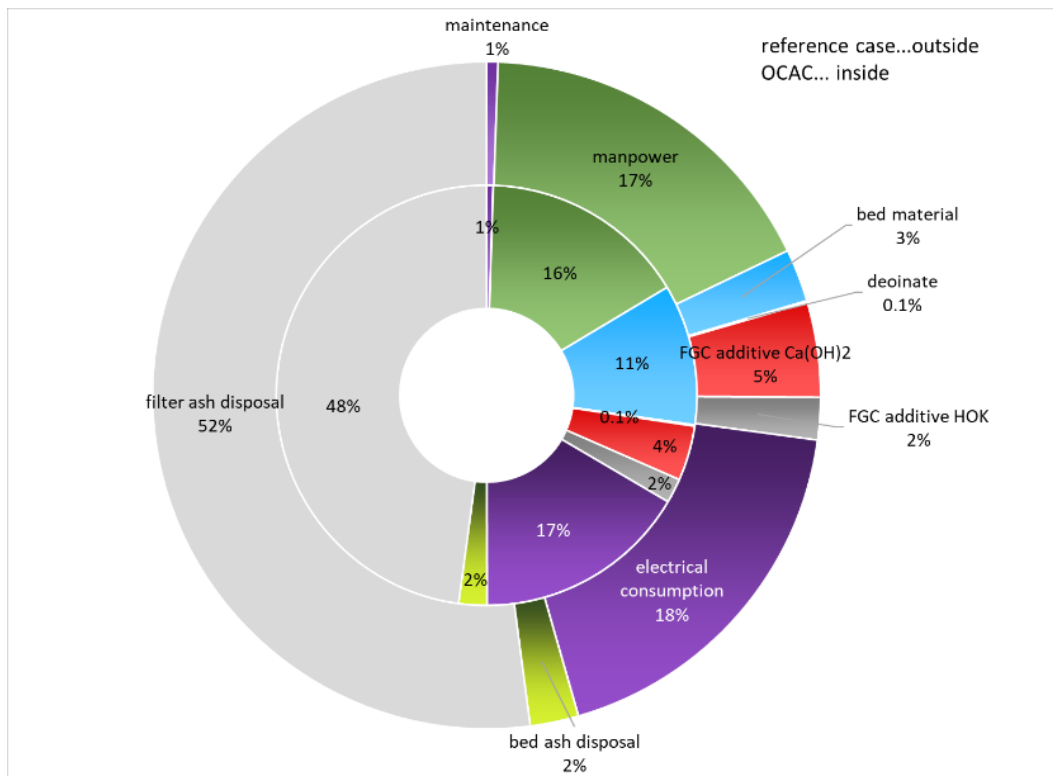


Abbildung 20: Kostenverteilung OCAC und der Vergleich mit dem Referenzkraftwerk.

Mit Wirkungsgraden um 98% verfügen alle über eine ausreichend hohe Performance. Die Kohlenstoffabscheidungsrate von 98,6% der CLC-Technologie ermöglicht eine fast vollständige Vermeidung von CO₂-Emissionen, was einen unschätzbaren Beitrag zum Umweltschutz leisten und damit eine wichtige Rolle bei der Bekämpfung des Klimawandels spielen könnte.

Die Berechnungen zeigen weiters, dass die CLC-Technologie mit negativen CO₂-Emissionen ein hohes Zukunftspotenzial hat. Für zukünftige CLC-Berechnungen sollte die weitere Verarbeitung von CO₂ in der techno-ökonomischen Bewertung mitberücksichtigt werden, sobald hierzu ausreichend Daten vorliegen. Der Einfluss ist derzeit noch nicht vorhersehbar - aber die Zahlen zeigen, dass der finanzielle Spielraum vielversprechend aussieht. Abbildung 21 zeigt einen Vergleich der wirtschaftlichen Parameter aller untersuchten Technologien.

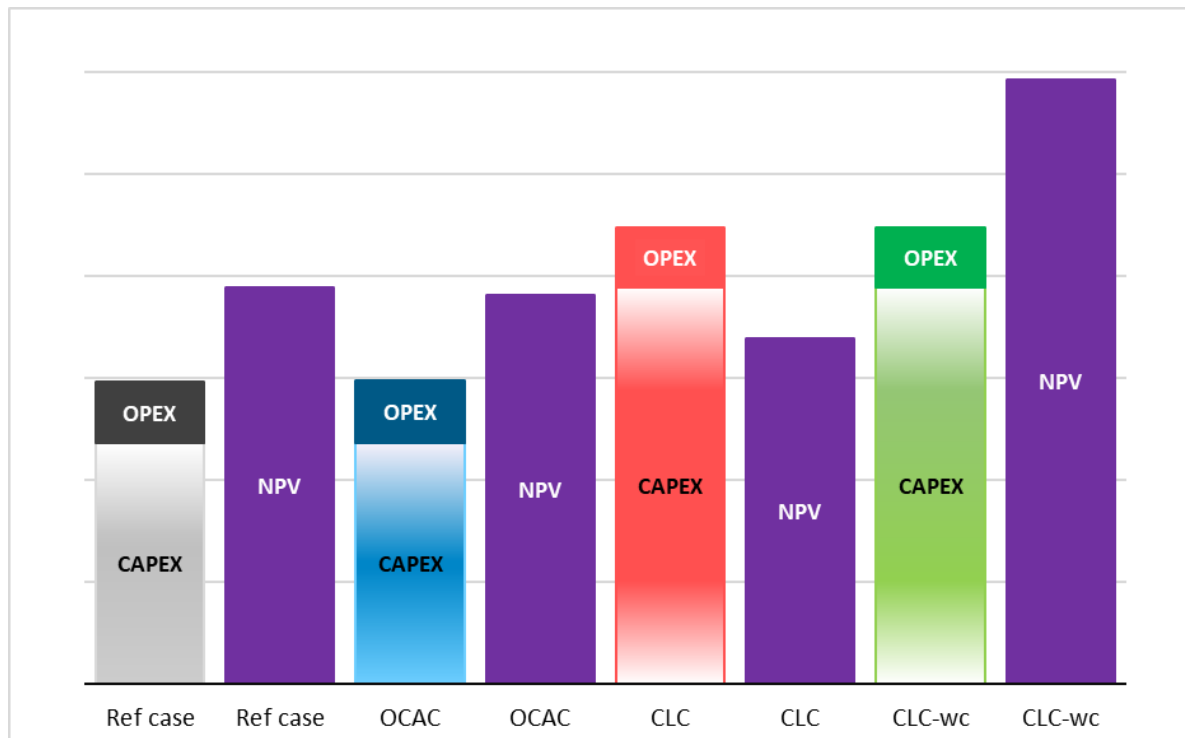


Abbildung 21: Vergleich der ökonomischen Parameter der unterschiedlichen Technologien.

3 Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Es konnte in der erfolgreichen Versuchskampagne weltweit erstmalig ein kontinuierlicher, autothermer CLC-Betrieb über mehrere Stunden in einer 80 kW_{th}-Anlage aufrechterhalten werden. Dabei wurden drei unterschiedliche Sauerstoffträger und fünf unterschiedliche Brennstoffe getestet. Die besten Ergebnisse hat hierbei der Sauerstoffträger Ilmenit erreicht (siehe Abbildung 22). Mit Holzpellets wurden Kohlenstoffabscheideraten von 98% und eine Verbrennungseffizienz von über 95% erreicht.

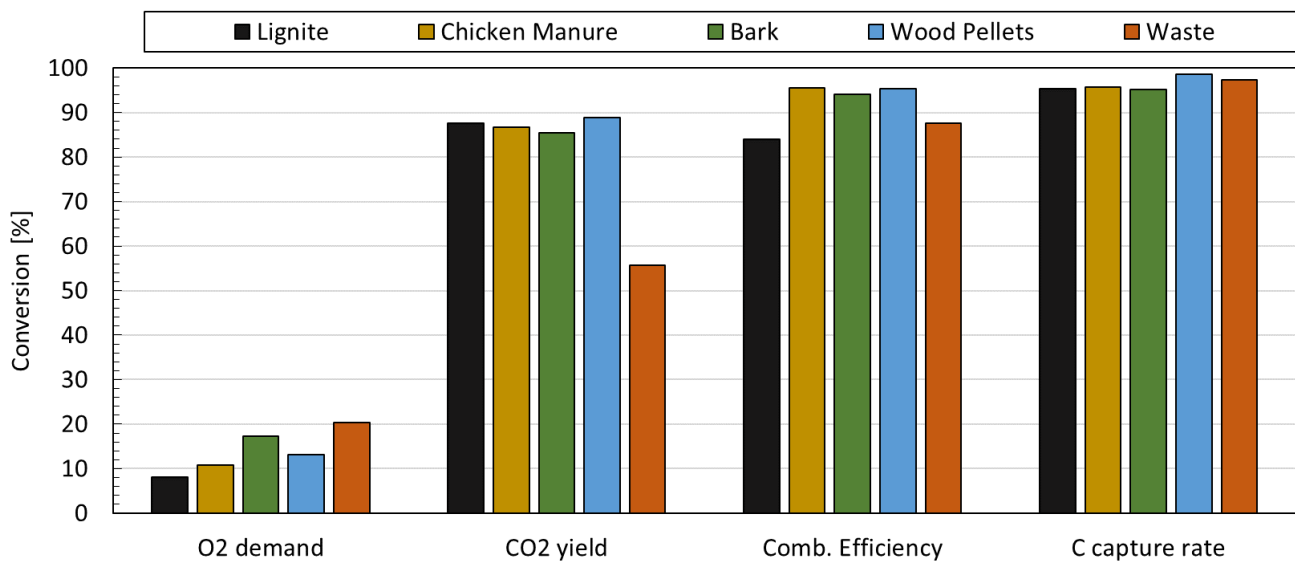


Abbildung 22: Ilmenit-Versuche mit fünf unterschiedlichen Brennstoffen, dargestellt über die wichtigsten Performance Parameter.

Obwohl der Großteil des Brennstoffs zu CO₂ umgesetzt wurde, indiziert das Vorhandensein von Methan und Kohlenmonoxid im Abgas, dass noch keine vollständige Verbrennung durchgeführt wurde. Aus der Kaltmodellstudie ging hervor, dass über Einschnürungen in der Gegenstromkolonne der Gas-Feststoffkontakt und somit auch die Verbrennung verbessert werden kann. Hierbei war es möglich über die bestimmte Form und die Anzahl der Verengungen eine Steigerung der Feststoffkonzentration im oberen Brennstoffreaktor von über 1800% zu erreichen. Weiters konnte durch eine bestimmte Formung des unteren Brennstoffreaktors ein stabilerer Betrieb des Kaltmodells gewährleistet werden. Aus dem Kaltmodelltest ergaben sich direkte Empfehlungen zum Design einer zukünftigen CLC-Anlage. Auf Basis der Versuchskampagne und der Kaltmodellstudie wurde eine techno-ökonomische Studie durchgeführt und mit herkömmlicher Wirbelschichtverbrennung sowie der OCAC-Technologie verglichen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4 dargestellt und zeigen das große Potential der CLC-Technologie. Durch die höheren Temperatur- und Druckbedingungen kann bei CLC trotz geringer Betriebsdauer um 13 GW_{th} mehr Strom pro Jahr produziert werden. Obwohl die Investitionskosten um 30 Millionen € höher sind kann durch den Verkauf von CO₂-Zertifikaten das Kraftwerk nahezu nach der gleichen Zeit wie bei den Vergleichstechnologien, nach zwei Jahren, refinanziert werden.

Tabelle 4: Ergebnisse der Techno-ökonomischen Studie.

Technical and economic data	Unit	Ref case	OCAC	CLC
fuel consumption per year	GWh _{th} /y	847	847	830
operating hours	h/y	8470	8470	8300
annual heat generation	GWh _{th} /y	587.6	590	578.3
annual electricity generation	GWh _{el} /y	193	194	206
efficiency boiler	%	97.6	98	97.5
exhaust gas loss	%	6.9	6.1	n.c.
carbon Capture Rate	%	-	-	98.6
annual CO ₂ plant output	kt/y	-	-	291
CAPEX	Mio €	47.1	47.1	77.8
OPEX including fuel costs (without CO ₂ tax)	Mio €/y	12.1	12.4	11.6
profit through CO ₂ certificate sale	Mio €/y	-	-	7
NPV	Mio €	77.6	76.2	118.5
IRR	%	50.1	49.43	45.3
break even	date	02.2022	03.2022	06.2022
break even	years	2.08	2.17	2.25
electricity production costs LCOE	ct/kWh	6.03	6.12	3.92
heat production costs LCOH	ct/kWh	1.40	1.43	0.99

4 Ausblick und Empfehlungen

Für die OCAC- Technologie ist die Identifikation von billigeren Sauerstoffträgern bzw. Mischungen der Schlüssel für eine effektive Nutzung. Die Kosten könnten mit der Verwendung einer Ilmenit-Quarzsand-Mischung gesenkt werden, jedoch muss sichergestellt werden, dass die KPI's (Key Performance Indicators) nicht negativ beeinflusst werden. Eine weitere interessante Möglichkeit ist die Verwendung anderer Sauerstoffträger, wie beispielsweise LD-Schlacke, die in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Stahlproduktion anfällt. Die Vorteile wären die globale Verfügbarkeit und der niedrige Preis. Um in Zukunft LD-Schlacke als Sauerstoffträger verwenden zu können, müssen das Verhalten und die Auswirkungen auf die KPI's untersucht werden. Wenn diese Überlegungen keine Verschlechterung der Wirkungsgrade oder Emissionswerte zur Folge haben, könnten weitere wirtschaftliche Bewertungen durchgeführt werden.

Für die CLC-Technologie ist es wichtig weitere Prozesserfahrung zu sammeln und die erarbeiteten Optimierungskonzepte des Reaktordesigns auf Versuchsanlagen anzuwenden. Weitere Forschung ist auch bei der Identifikation von Sauerstoffträgern mit höherer Performance notwendig. Ilmenit zeigt zwar von den getesteten Sauerstoffträgern die besten Eigenschaften, jedoch war die Brennstoffumsetzung bei den Versuchen trotzdem nicht vollständig. Bei der Sauerstoffträgerverbesserung gibt es noch einiges an Forschungspotential. Hier gäbe es auch die Möglichkeit synthetische Sauerstoffträger zu verwenden. Diese sind preislich gesehen zwar teurer, können jedoch bei der Brennstoffumsetzung und beim Trennen von der Brennstoffasche Vorteile ermöglichen. Die Möglichkeit Mischungen aus synthetischen und natürlichen Sauerstoffträger zu verwenden, um das Beste aus beiden Welten zu kombinieren, könnte hier ebenso zielführend sein. Die TU Wien sieht hierbei großes Potential und forscht im Rahmen des Projekts BioLoop_COMET weiter an der CLC-Technologie.

5 Literaturverzeichnis

1. Keller, M., et al., Gasification inhibition in chemical-looping combustion with solid fuels. *Combustion and Flame*, 2011. 158(3): p. 393-400.
2. Lyngfelt, A., Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion - 4 000 h of Operational Experience. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, 2011. 66(2): p. 161-172.
3. 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: p. 808-822.
4. 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: p. 150-162.
5. Markström, P., C. Linderholm, and A. Lyngfelt, Analytical model of gas conversion in a 100kW chemical-looping combustor for solid fuels—Comparison with operational results. *Chemical Engineering Science*, 2013. 96: p. 131-141.

6. Lyngfelt, A., Chemical-looping combustion of solid fuels – Status of development. *Applied Energy*, 2014. 113: p. 1869-1873.
7. Rydén, M., et al., Combined oxides as oxygen-carrier material for chemical-looping with oxygen uncoupling. *Applied Energy*, 2014. 113: p. 1924-1932.
8. Markström, P., C. Linderholm, and A. Lyngfelt, Operation of a 100 kW chemical-looping combustor with Mexican petroleum coke and Cerrejón coal. *Applied Energy*, 2014. 113: p. 1830-1835.
9. Rydén, M., et al., Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup. *Powder Technology*, 2014. 256: p. 75-86.
10. Abad, A., et al., Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, 2011. 66(4): p. 689-702.
11. Roland, D., Design, Construction and Startup of an Advanced 100 kW Dual Fluidized Bed System for Thermal Gasification. 2015, TU Vienna.
12. VDI, VDI-Wärmeatlas. 2013, Berlin: Springer Berlin Heidelberg.
13. Moldenhauer, P., Gyllén, A., Thunman, H., & Lind, F., MA Scale-Up Project for Operating a 115 MWth Biomass-Fired CFB boiler with Oxygen Carriers as Bed Material. *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Looping*, 2018.

6 Anhang

6.1 Publikationen

- Stollhof, M., Penthor, S., Mayer, K., Hofbauer, H., "Estimation of the solid circulation rate in circulating fluidized bed systems", *Powder Technology* 2018;336:1-11.
- Stollhof, M., Penthor, S., Piesenberger, S., Hofbauer, H., "Influencing the solid fraction distribution in a circulating fluidized bed system using differently shaped internals", *Chemical Engineering Research and Design* 2019;146:449-463.
- Penthor, S., Fuchs, J., Benedikt, F., Schmid, J.C., Mauerhofer, A., Mayer, K., Hofbauer, H., „First results from a 80 kW dual fluidized bed pilot unit for solid fuels at TU Wien“, in: *Proceedings of the 5th International Conference on Chemical Looping*, September 24-26 2018, Park City, Utah, USA.
- Penthor, S., "Project OxyCar-FBC: Improving Biomass Combustion in Fluidized Beds for higher Efficiency and lower Emissions", *Highlights der Bioenergieforschung* 2020, 24. Jänner 2020, Graz.
- Penthor, S., "Aktive Bettmaterialien zu Effizienzsteigerung in der Wirbelschichtverbrennung – Projekt OxyCar-FBC", 9. Österreichisches IEA Wirbelschichttreffen, 27.-28. April 2017, Bad Blumau.
- Penthor, S., Schöny, G., "Innovative und effiziente CO₂ Abscheidung mittels Wirbelschichttechnik", *Kaleidoskop Biomasse*, 9. November 2018, Wien.
- Energy Innovation Austria 04/2019: Bioenergie im Energiesystem der Zukunft; „OxyCar-FBC – Neue Verfahren für die thermische Biomassenutzung“.

6.2 Zeichen und Abkürzungen

A	Cross-section area, Querschnittsfläche	m^2
G_s	Solids circulation rate, Feststoffzirkulationsrate	$kg/(m^2s)$
η_{gas}	Gas conversion, Gasumwandlung	-
η_{OO}	Oxygen oxide conversion, Sauerstoffträgerumwandlung	-
Ω_{OD}	Total oxygen demand, Sauerstoffbedarf	-
d_{50}	Partikeldurchmesser	μm
ρ_b	Schüttdichte	kg/m^3
D_{two}	Abstand Einschnürung, zweiseitig	m
D_{all}	Abstand Einschnürung, alle Seiten	m
v_s	Geschwindigkeit Partikel	m/s
U_t	Schwebegeschwindigkeit	m/s
η_{comp}	Verbrennungseffizienz	-
γ_{CO_2}	CO ₂ -Yield, CO ₂ -Ausbeute	-
η_{cc}	Carbon capture rate, Kohlenstoffabscheiderate	-

AR	Air reactor, Luftreaktor
BECCS	Bio-Energie CCS
BA	Bottom air, untere Luft
CCS	Carbon Capture and Storage
CLC	Chemical looping combustion
CLOU	Chemical looping combustion with oxygen uncoupling
DCFB	Dual circulating fluidized bed, Zweibettwirbelschicht
Fe	Eisen
FR	Fuel reactor, Brennstoffreaktor
IR	Infrarot
iG-CLC	Integrated gasification chemical looping combustion
ILS	Internal loop seal
CAPEX	Investitionskosten
OPEX	jährliche Betriebskosten
KPI	Key Performance Indicators
LLS	Lower loop seal
Mn	Mangan
MeO _x	Metalloxid
NPV	Nettokapitalwert
OC	Oxygen Carrier, Sauerstoffträger
OCAC	Oxygen-Carrier Aided Combustion
NO _x	Stickoxide
UV	Ultraviolett
ULS	Upper loop seal
ZWS	Zirkulierende Wirbelschicht

7 Kontaktdaten

Hofbauer Hermann, Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr.

hermann.hofbauer@tuwien.ac.at

Fleiß Benjamin, Projektass. Dipl.-Ing.

benjamin.fleiss@tuwien.ac.at

Technische Universität Wien

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik Und Technische Biowissenschaften

Getreidemarkt 9/166 A-1060 Vienna

Bertsch Energy GmbH & Co KG

Chalmers Tekniska Högskola AB

Göteborg Energi AB